

## ДОРОГИЕ КОЛЛЕГИ!

Вы держите в руках необычный номер журнала “Высокомолекулярные соединения”, посвященный его 50-летию. Наш журнал был основан в 1959 году по инициативе академика В.А. Каргина. Это явилось следствием происходившего в те годы бурного развития науки о полимерах в нашей стране и во всем мире. Профиль журнала с самого начала был весьма широким и охватывал фундаментальные и прикладные исследования, физические и химические методы, теорию и эксперимент. Высокие научные стандарты на протяжении полувека поддерживали главные редакторы академики В.А. Каргин (1959–1969), С.С. Медведев (1970), В.В. Коршак (1973–1988), Н.А. Платэ (1988–2007). В журнале печатали свои работы практически все ученые-полимерщики нашей страны, среди них такие выдающиеся исследователи, как А.П. Александров, Ю.Б. Америк, К.А. Андрианов, Ал.Ан. Берлин, С.Е. Бреслер, Г.В. Виноградов, М.В. Волькенштейн, Ю.К. Годовский, С.Н. Данилов, Б.А. Догадкин, Б.А. Долгопоск, Н.С. Ениколопов, А.А. Жданов, С.Н. Журков, В.А. Кабанов, К.С. Казанский, А.И. Китайгородский, П.П. Кобеко, П.В. Козлов, Г.С. Колесников, Г.В. Королев, А.А. Коротков, М.М. Котон, Б.А. Кренцель, Ю.С. Лазуркин, Ю.С. Липатов, К.С. Минскер, Н.С. Наметкин, С.П. Папков, В.А. Пономаренко, А.Н. Праведников, О.Б. Птицын, С.Р. Рафииков, З.А. Роговин, Ю.Е. Светлов, Г.Л. Слонимский, А.А. Тагер, С.Н. Ушаков, С.Я. Френкель, В.Н. Цветков, Н.М. Чирков, Н.М. Эмануэль, С.Г. Энтелис. Многие из этих ученых, которых уже нет с нами, были членами редколлегии журнала и активно способствовали его успешному развитию.

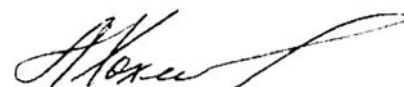
С 1992 года журнал полностью переводится на английский язык и распространяется за рубежом под названием “Polymer Science”.

Редколлегия решила открыть этот номер обзорной статьей, в которой подробно изложена история отечественной науки о полимерах. Эта статья является результатом коллективных усилий. В ней использованы материалы, которые представили ведущие российские ученые – Е.М. Антипов, Е.В. Ануфриева, Г.П. Белов, В.А. Берштейн, Т.М. Бирштейн, П.М. Валецкий, Л.И. Валуев, А.В. Ванников, В.А. Васнев, В.И. Веттегрень, А.Л. Волынский, Я.С. Выгодский, В.Б. Голубев, Ю.Я. Готлиб, Д.Ф. Гришин, А.А. Даринский, С.А. Дубровский, Г.К. Ельяшевич, И.Я. Ерухимович, Г.Е. Заиков, А.Б. Зезин, А.Н. Зеленецкий, В.П. Зубов, В.И. Иржак, Н.А. Касьяненко, В.В. Киреев, А.Л. Коварский, Я.В. Кудрявцев, В.Н. Кулезнев, А.Д. Литманович, К.Л. Маковецкий, А.Я. Малкин, Л.И. Маневич, А.М. Музафаров, И.А. Новаков, А.Н. Озерин, Э.Ф. Олейник, Е.Ф. Панарин, И.М. Паписов, И.И. Потемкин, Э.В. Прут, Б.А. Розенберг, А.Л. Русанов, Е.И. Рюмцев, Ю.Д. Семчиков, В.Г. Сергеев, А.Б. Синани, А.В. Субботин, Р.В. Тальрозе, А.В. Теньковцев, Р.П. Тигер, Н.Ф. Фаткуллин, А.П. Филиппов, А.В. Финкельштейн, Т.Н. Хазанович, П.Г. Халатур, Г.М. Цейтлин, А.Е. Чалых, С.Н. Чвалун, В.П. Шанторович, В.П. Шibaев, Ю.П. Ямпольский. Всем им я очень благодарен.

Конечно, такую масштабную задачу было непросто осуществить, и надо признать, что в редакционной статье некоторые важные направления науки о полимерах представлены недостаточно подробно. Как правило, это связано с тем, что нам не удалось найти автора, который мог бы написать обзор отечественных работ по данной тематике за такой значительный период. Тем не менее мы решили вынести статью на суд читателя в ее теперешнем виде, помня о том, что лучшее – враг хорошего. Мне кажется, что данная статья может быть полезна и с научной точки зрения, и с точки зрения истории науки, и как справочный материал.

В связи с 50-летием журнала редколлегия решила опубликовать обзорные статьи, освещающие настоящее и будущее различных областей химии и физики высокомолекулярных соединений. Мы надеемся, что они будут интересны в первую очередь молодым ученым, помогут им выбрать свой путь в увлекательной науке о полимерах, в которой осталось много интересных, хотя и непростых проблем. В данный номер журнала вошли обзоры, посвященные синтезу и свойствам градиентных сополимеров (авторы М.Ю. Заремский и В.Б. Голубев), реологии полимеров (А.Я. Малкин) и узлам в полимерных цепях (А.Ю. Гросберг). Остальные статьи увидят свет в последующих номерах этого года.

Главный редактор академик



## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Создание в 1958 г. журнала “Высокомолекулярные соединения” отражало реальные потребности в отечественном журнале, посвященном бурно развивающейся в тот момент области химии – высокомолекулярным соединениям. В эти годы уже интенсивно проводились синтетические исследования различных процессов формирования полимеров, многие из которых не утратили своего значения до настоящего времени. В статье рассмотрены основные достижения в области получения высокомолекулярных соединений; трудности, встречающиеся на пути их дальнейшего развития, и основные проблемы этой важнейшей области химии.

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальная гомо- и сополимеризация была и остается одним из основных путей получения синтетических полимеров, что обусловлено ее относительной “неприхотливостью” (в отличие от ионной), возможностью использования широкого ассортимента мономеров. Основным недостатком радикальных процессов – трудность управления ММ образующихся полимеров и их широкое ММР; главной причиной этого является квадратичный обрыв макрорадикалов, скорость которого существенно зависит от условий и, в частности, от конверсии (гель-эффект). В ионной полимеризации активные центры одноименно заряжены, и реакции квадратичного обрыва для них не характерны. В ионных процессах можно очень тонко регулировать молекулярно-массовые характеристики полимеров, получать гомо- и сополимеры с заданной ММ и узким ММР. В связи с этим весьма привлекательна идея снижения роли (вплоть до полной ликвидации) реакций необратимого бимолекулярного обрыва в радикальной полимеризации.

Исторически первая попытка реализации “живой” гомофазной радикальной полимеризации удалась при медленном разогреве  $\gamma$ -облученного при  $-196^\circ\text{C}$  стеклообразного бутилметакрилата [1].

Используя предложенный принцип осуществления “живого” радикального процесса, В.А. Кабанов с соавторами получили не только гомополимеры, но и блок-сополимеры с контролируемой длиной блоков [2]. Кинетический анализ “живых” радикальных процессов был выполнен С.И. Кучановым [3].

Такой подход к уменьшению (в пределе – к исключению) роли квадратичного обрыва макрорадикалов, основанный на ограничении подвижности макрорадикалов, можно назвать структурно-физическим.

Более перспективными с практической точки зрения оказались процессы, в которых уменьшение роли квадратичного обрыва достигается чисто химическими путями, для чего предложено несколько различных подходов. Их общий принцип – замена необратимого обрыва макрорадикалов обратимыми реакциями; это могут быть реакции обратимого обрыва или обратимой передачи цепи.

За время роста цепи макрорадикал многократно обрывается, но в силу обратимости процесса “оживает” вновь; эти процессы в отличие от истинных “живых” называют псевдоживыми.

Один из основных способов проведения псевдоживой радикальной полимеризации – введение в систему добавок, которые способны к реакции обратимого обрыва (ингибирования) с макрорадикалами. Такой подход был реализован в 1983 г. Б.Р. Смирновым и Н.С. Ениколоповым [4]. В качестве обратимых ингибиторов были предложены кобальт-порфириновые комплексы, а также нитроксильные радикалы. В настоящее время этот процесс (в основном – с использованием различных нитроксильных радикалов) является одним из основных способов осуществления псевдоживой полимеризации.

В России исследования механизма и синтетических возможностей полимеризации в присутствии обратимых ингибиторов проводятся на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ

[5], в Институте проблем химической физики РАН (Г.В. Королев), в Нижегородском государственном университете (Д.Ф. Гришин), в Томографическом центре СО РАН (Е.Г. Багрянская).

Важным направлением псевдоживой полимеризации является реакция обратимой передачи цепи через специально вводимые добавки (чаще всего – тиоэфиры). В данном случае квадратичный обрыв макрорадикалов не исключается, но за счет многократной передачи цепи доля макромолекул, образовавшихся путем “мертвого” необратимого обрыва, составляет порядка нескольких процентов, а основная часть макромолекул остается “живой” и способной к дальнейшей полимеризации при введении новой порции того же или другого мономера. В последнем случае образуются блок-сополимеры, получить которые по обычному радикальному механизму невозможно. Этот очень перспективный процесс предложен австралийскими учеными [6], в России механизм и возможности применения этого процесса изучают на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ [7].

Третье направление в исследовании псевдоживых процессов связано с полимеризацией с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP). Здесь роль агентов обратимого обрыва выполняют комплексы металлов переменной валентности, которые обратимо передают атом (чаще всего – галоген) иону металла с изменением его валентности.

В России процесс ATRP активно исследуют в Нижегородском государственном университете. Отличительной особенностью работ нижегородской школы химиков [7] является то, что ими впервые было предложено генерировать активные центры, ответственные за контроль роста полимерной цепи (стабильные радикалы, металлокомплексы и т.п.) непосредственно в процессе синтеза макромолекул (in situ) из доступных прекурсоров. Это дало возможность проводить контролируемый синтез макромолекул в температурных режимах и условиях, максимально приближенных к промышленным, и существенно расширить круг мономеров, которые могут быть заподимеризованы в режиме “живых” цепей [8, 9].

Там же разработаны оригинальные методы синтеза узкодисперсного ПММА и ПС в режиме

ATRP со скоростями, сравнимыми с обычной радикальной полимеризацией с использованием карборановых комплексов рутения и аминов, генерирующих активные металлокомплексные катализаторы in situ [10]. Кроме того, впервые предложено использовать для управления ростом полимерной цепи в условиях радикального иницирования пространственно затрудненные металлосодержащие мономеры, а также никельсодержащие комплексы [11]. Применение последних открыло перспективы одновременного воздействия не только на полидисперсность, но и на стереорегулярность и микроструктуру гомо- и сополимеров и состав последних.

С помощью указанных подходов осуществлен синтез градиентных и блок-сополимеров на основе олефинов и виниловых мономеров. Получены полимерные материалы, содержащие в своем составе частицы металлов наноразмерного уровня [12]. Например, блок-сополимеры акрилатов и других полярных мономеров уже находят применение как полярные термопластические эластомеры. Такие материалы можно использовать в виде клеев и изоляторов; применять как вулканизирующиеся термопласты, во флексографической печати, при разметке дорог, как смазки, гели и покрытия. В то же время такие полимеры перспективны для гораздо более сложных и специфических применений типа специальных хроматографических упаковок или управляемого дозирования препаратов при сердечно-сосудистых заболеваниях. В ряде областей они могут стать альтернативой силикону или гибкому ПВХ. Эти термопластичные эластомеры имеют два основных преимущества: более высокую устойчивость к нагреванию и ультрафиолету и отсутствие набухания в углеводородах.

Управление разветвленностью позволяет осуществлять точный контроль над вязкостью расплавов и обработкой полимеров. Такие полимеры, как и гребне- и звездообразные, можно использовать в качестве повышающих вязкость присадок и смазок. Примером контроля над топологией может быть макромолекулярный “ершик”. Соединения данного типа при условии слабой сшивки приводят к сверхмягким эластомерам. Получены материалы с модулем упругости около ~ 1 кПа, т.е. в диапазоне, характерном для гидрогелей. Контролируемая радикальная полимеризация дает возможность беспрецедентного

контроля над функциональностью концевых групп полимеров. Полиакрилаты с функциональными концевыми группами – превосходные компоненты для изоляторов наружного применения. Возможна разработка систем с двумя типами функциональных групп, вводимых по двум независимым механизмам. Включение распадающихся звеньев в скелет виниловых полимеров способствует осуществлению управляемого распада и разрушения при переработке таких полимеров.

В настоящее время широко исследуются молекулярные гибриды, образованные за счет ковалентного присоединения функционального полимера либо к неорганическому компоненту, либо к природному материалу. Подобные гибриды обеспечивают лучшее диспергирование неорганических добавок, существенно увеличивают стабильность таких дисперсий и позволяют получать молекулярные нанокомпозиты.

Основная цель разработки псевдоживых процессов состоит в превращении удобного, но трудноуправляемого процесса радикальной полимеризации в полностью контролируемый и способный развиваться по заданной программе. Это относится к регулированию ММ и ММР полимеров и возможности синтеза сложных сополимерных структур (статистических, блок-, градиентных, разветвленных). По-видимому, за все время изучения и практического применения радикальной полимеризации такая возможность появилась впервые. Следует отметить, что спустя почти 10 лет после открытия анионной полимеризации виниловых мономеров, протекающей без обрыва растущих цепей [13], аналогичные процессы были обнаружены при катионной полимеризации тетрагидрофурана одновременно в СССР [14], Англии [15] и тремя независимыми группами американских исследователей [16–18].

Свое развитие получила также теория радикальной сополимеризации, весьма подробно разработанная уже в середине XX века. Эта теория исходила из предположения, что реакционная способность радикалов роста в большинстве случаев определяется природой концевой группы. Было предложено уравнение состава сополимера, полученное исходя из предположения о влиянии на рост цепи не только концевой, но и предконцевой группы. Значительно позднее была выдвинута гипотеза о неявном эффекте

предконцевой группы, влияющего лишь на скорость реакции. Заметный вклад в развитие данной теории внес А.Д. Абкин [19], который вывел уравнение скорости сополимеризации и показал его применимость на ряде систем.

В начале 60-х годов XX века практически одновременно в СССР и за рубежом было обнаружено, что ключевые константы сополимеризации – относительные активности мономеров  $r_1$  и  $r_2$ , могут изменяться в широких пределах при введении веществ, образующих комплексы с мономерами и радикалами роста [20]. Фундаментальные исследования по влиянию протонных и апротонных кислот на (со)полимеризацию виниловых и аллиловых мономеров были развернуты в МГУ под руководством В.А. Каргина. Особенно показательны результаты в случае аллиловых мономеров, которые не могут образовывать полимеры вследствие деградиационной передачи цепи. Использование протонных и апротонных кислот позволило получить не известные ранее полимеры, в частности высокомолекулярные полиаллиламины и полиаллиловый спирт. В рамках классической теории сополимеризации был разработан подход к описанию состава многокомпонентного сополимера (в простейшем случае терполимера), исходя из относительных активностей мономеров при их попарной сополимеризации. Однако этот подход был ограничен начальной конверсией. С.И. Кучановым [21] была разработана количественная теория сополимеризации многокомпонентных систем до глубоких конверсий, причем на ее основе была разработана методика предсказания некоторых свойств многокомпонентных сополимеров.

Здесь же, возможно, уместно вкратце остановиться на достижениях в области трехмерной радикальной полимеризации. После открытия К. Душеком и У. Принсом (1969 г.) явления микросинерезиса стало очевидно, что трехмерную радикальную полимеризацию виниловых мономеров следует рассматривать как сложную цепь взаимосвязанных химических и физических явлений. Именно эта идея легла в основу микрогетерогенной модели трехмерной радикальной полимеризации [22, 23]. Большой вклад в развитие представлений о кинетике и механизме формирования сетчатых полимеров внесли Н.С. Ениколопов, Ал.Ал. Берлин, С.И. Кучанов, С.М. Межиковский, Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, С.Г. Энте-

лис [24–26]. К данной проблеме примыкают и сверхразветвленные полимеры. Синтез таких полимеров, по своим свойствам не уступающих дендримерам, может быть осуществлен стандартными методами химии высокомолекулярных соединений. Для описания процессов трехмерной полимеризации обычно используют предложенный У. Штокмайером и М. Гордоном статистический подход. Однако работы по “живой” радикальной трехмерной полимеризации [27] показали, что соотношение, получаемое для критической конверсии методами вероятностных расчетов, не выполняется, хотя осложняющие процесс факторы (реакция циклизации и микрогетерогенный характер) в данном случае не играют существенной роли.

Универсальным методом описания процессов до гель-точки и расчета величины критической концентрации является кинетический подход, сводящийся к решению соответствующей системы дифференциальных уравнений. Это осуществляется интегрированием бесконечной системы для концентрации цепей в зависимости от их степени полимеризации и топологической структуры. В первом случае получают функцию распределения макромолекул по их величине. Трудность заключается в необходимости произвольно обрезать бесконечную систему уравнений, причем результат вычислений существенно зависит от данной операции. Нивелировать это влияние позволила разработанная экстраполяционная процедура. Второй подход, сворачивание бесконечной системы при помощи интегральных преобразований, приводит к сравнительно небольшой системе дифференциальных уравнений для моментов ММР. Именно таким способом удалось решить ряд задач по поликонденсации и полимеризации эпоксидных олигомеров, циклотримеризации ди- и моноизоцианатов, трехмерной полимеризации [28–30].

Кинетический подход способен адекватно описывать предгелевый период формирования полимеров, следовательно, является абсолютным методом для сверхразветвленных полимеров. К сожалению, структуру сетчатых полимеров этим способом анализировать невозможно. В последнем случае используют методы машинного моделирования и вероятностных расчетов.

В качестве альтернативы обоим методам анализа кинетики была предложена концепция блоков связей [28–30], представляющая собой сочетание кинетического и статистического методов. Насущной проблемой, от решения которой в значительной мере зависит эффективность работ по конструированию полимеров с заданной топологической структурой, является создание универсального программного комплекса для решения кинетических задач по формированию сверхразветвленных и сетчатых полимеров. Первые шаги в этом направлении сделаны в Институте проблем химической физики РАН и в Германии.

Многие процессы образования и модификации многокомпонентных реагирующих полимерных систем сопровождаются фазовыми превращениями, приводящими к сегрегации компонентов. Один из таких процессов – модификация эпоксидных полимерных матриц каучуками. При отверждении исходно гомофазная композиция претерпевает микрофазовое расслоение с образованием гетерофазного полимера. При исследовании модификации эпоксидных смол каучуками впервые обнаружено необычное явление образования каучукообразных гетерофазных частиц с уни-, били или даже полимодальным их распределением по размерам [31]. Было установлено, что характер распределения определяется влиянием уже растущих частиц на нуклеацию частиц нового поколения. Условия конкуренции между процессами нуклеации и роста за “строительный материал” полностью определяют характер распределения частиц по размерам и, в конечном счете, эффективность модификации добавками каучука эпоксидных полимерных матриц.

Приблизительно в те же годы было обнаружено, что катионная полимеризация кислородсодержащих гетероциклов сопровождается реакциями межцепного обмена [32–34], хорошо известными в поликонденсации [35]. Открытие таких реакций в полимеризации с последовавшими исследованиями кинетики и термодинамики процессов и структуры образующихся полимеров показало, что способность макромолекул к обменным реакциям характерна для любых процессов образования гетероцепных полимеров и определяется лишь химическим строением и типом активного центра (катиона, аниона или радикала). Указанные работы легли в основу промышленного про-

изводства термостабильного полиоксиметилена на основе сополимеров триоксана и диоксолана.

В рассматриваемый период широко развивались исследования в области металлокомплексного катализа полимеризации и олигомеризации олефинов. Последние (этилен, пропилен, бутен-1 и другие  $\alpha$ -олефины) относятся к наиболее многотоннажным мономерам, из которых получают в мире около 100 млн. тонн в год полиолефинов и олигомеров. В Советском Союзе и затем в России исследования в области металлокомплексного катализа были начаты сразу после появления катализаторов Циглера–Натта. Работы по металлокомплексному катализу полимеризации и олигомеризации олефинов начались в ИХФ РАН [36, 37].

Первым значимым результатом этих работ является синтез изотактического ПП в среде жидкого мономера на Московском нефтеперерабатывающем заводе [38]. Создателями промышленного процесса были Н.М. Чирков и В.И. Цветкова (ИХФ АН СССР), Б.А. Кренцель (ИНХС АН СССР), А.Ф. Попов (ГНИИХТЭОС) и директор Московского нефтеперерабатывающего завода Д.В. Иванюков. В настоящее время полимеризация пропилена в жидком мономере – один из основных процессов для получения различных марок этого полимера. На основе кинетических исследований разработаны математические модели непрерывных процессов синтеза ПП в жидком мономере и сополимеризации этилена и пропилена для создания крупнотоннажных производств изотактического ПП и СКЭПТ.

Огромные возможности для получения на основе полиолефинов новых материалов с уникальными структурой и свойствами появились благодаря разработке У. Каминским и Х. Сином гомогенных катализаторов на основе комплексов металлоценов и метилалюмоксана. В ИХФ РАН и ИПХФ РАН совместно с МГУ и ИНЭОС РАН синтезированы новые металлоцены, позволяющие с высокой активностью направленно получать гомо- и сополимеры пропилена с высшими  $\alpha$ -олефинами в жидком пропилене и органическом растворителе. Определены оптимальные условия синтеза высококристаллического изо-, синдиотактического с повышенной прозрачностью, аморфного гемиизотактического и эластомерного стереоблочного ПП. Показана перспек-

тивность использования комбинированного сокатализатора MAO совместно с  $Al-i-Bu_3$  [39].

В 70–90-е годы ученики Н.М. Чиркова (Л.А. Новокшенова, Г.П. Белов, П.Е. Матковский и другие) продолжили работы в области металлокомплексного катализа полимеризации олефинов, в частности, по проблеме полимеризационного наполнения полиолефинов, впервые поставленной Н.С. Ениколоповым (ИХФ РАН). В свете современных представлений исследования в указанном направлении можно в определенной степени отнести к разработкам нанокатализаторов и нанокompозитов [40, 41]. В эти же годы в ИПХФ РАН был выполнен комплекс исследований по разработке научных основ промышленного процесса низкотемпературной олигомеризации этилена и высокоселективной димеризации этилена в бутен-1 [42], построены и работают по настоящее время промышленные установки синтеза бутена-1 в Буденновске (ОАО “Ставролен”) и Казани (ОАО “Казаньоргсинтез”).

Обоснован теоретически и осуществлен экспериментально способ полимеризации эпоксидов с регулируемой подачей мономера в систему, позволяющий получать бифункциональные олигоэфирдиолы с заданной ММ и узким ММР. Развита количественные основы синтеза олигобутадиенов анионной “живой” полимеризацией под действием литийорганических соединений. Начало этим исследованиям было положено во ВНИИСК им. С.В. Лебедева. В ИПХФ РАН разработаны новые растворимые в углеводородах дилитиевые инициаторы – ди-вторичные и несимметричные первично-вторичные дилитийалканы и с их помощью получены олигодиены с высокой степенью бифункциональности, узким ММР в широком интервале заданных ММ [43].

В середине 80-х годов в ИПХФ РАН были открыты (практически одновременно с фирмой “Shell”) эффективные катализаторы чередующейся сополимеризации монооксида углерода с олефинами (поликетоны) и диенами [44]. Это – новый тип полифункциональных сополимеров с широким спектром ценных свойств: высокой температурой плавления, высокой прочностью, твердостью, хемостойкостью, хорошей адгезией к органическим и неорганическим материалам и т.п.

Еще одним динамично развивающимся направлением синтетической полимерной химии яв-

ляется каталитическая полимеризация циклоолефинов. Первые высокомолекулярные полимеры напряженных циклоолефинов (циклобутена и норборнена) были синтезированы на катализаторах циглеровского типа в начале 60-х годов. Уже эти исследования показали возможность реализации двух направлений полимеризационного превращения циклоолефинов: с раскрытием цикла и образованием ненасыщенного полимера (полиалкенамера) или с раскрытием С=C-связи, приводящим к насыщенному полимеру с циклическими звеньями в цепи (аддиционная полимеризация). Наибольшее развитие впоследствии получило первое направление. Установлено, что полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла – частный случай открытой несколько ранее реакции метатезиса олефинов. Современные представления о механизме этой необычной реакции были впервые сформулированы в начале 70-х годов независимо в работах Y. Chauvin [45]<sup>1</sup> и в ИНХС АН СССР под руководством академика Б.А. Долгопоса [46]. Идея предложенного механизма заключалась в том, что метатезисная полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла (Ring-opening Metathesis Polymerization – ROMP), как и метатезис олефинов в целом, протекают под влиянием нового типа активных центров – карбеновых комплексов переходных металлов (W, Mo, Re и некоторых других). Работы Б.А. Долгопоса с сотрудниками в 70-х годах внесли серьезный вклад в развитие исследований по метатезису олефинов. Ими был предложен механизм метатезиса, получено первое экспериментальное подтверждение участия карбеновых комплексов в иницировании реакции метатезиса и показано, как начальные карбеновые активные центры образуются в реальных системах типа катализаторов Циглера [47].

В 70–80-х годах в ИНХС РАН была изучена полимеризация многих циклоолефинов и разработаны новые оригинальные катализаторы на основе галогенидов вольфрама и необычных сокатализаторов – кремнийорганических и чисто органических соединений. Особое внимание было уделено полимеризации циклопентена с образованием *цис*-полипентенамера, обладающего самой низкой температурой стеклования среди всех углеводородных полимеров и перспективного для

применения в высокоморозостойких резинах. Кроме того, оба стерических изомера полипентенамера показали высокую эффективность в качестве присадок, снижающих сопротивление при транспорте жидких углеводородов по нефтепроводам. Учитывая, что ассортимент моноциклических олефинов весьма ограничен, а их функциональные производные практически недоступны, с конца 80-х годов в ИНХС РАН были начаты исследования ROMP разнообразных производных бициклического олефина – норборнена [48, 49]. В 70-х годах серьезные исследования ROMP циклоолефинов были выполнены также во ВНИИСК им. С.В. Лебедева (Б.Д. Бабицкий, В.А. Кормер) и в НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Позднее, в 90-е годы, несколько работ по ROMP норборнена и некоторых других циклоолефинов были опубликованы Ю.Б. Монаковым (ИОХ УНЦ РАН) и сотрудниками Ярославского политехнического института (Б.С. Туров, В.А. Ефимов).

Полимеризация циклоолефинов ряда норборнена протекает и с раскрытием двойной связи с образованием насыщенных полимеров с бициклическими звеньями в цепи. В ИНХС РАН для полимеризации норборнена предложены простые и эффективные катализаторы на основе комплексов Ni [50, 51]. Такого типа катализаторы позволили получить полимеры 5-триметилсиллнорборнена, перспективные для использования при мембранном разделении газов в связи с их очень высокой проницаемостью и хорошей селективностью при разделении углеводородных газов [52].

За последние 40 лет в мире опубликовано несколько тысяч статей и патентов, посвященных различным аспектам полимеризации циклоолефинов и аддиционной (со)полимеризации норборнена и его производных [53, 54]; недавно появилось сообщение о работах по ROMP циклоолефинов в среде ионных жидкостей [55].

Следует указать и на такие направления исследований, как полимеризация в организованных системах, матричный и псевдоматричный синтез макромолекул и наночастиц. Толчком к началу пионерских исследований в указанной области послужила идея В.А. Каргина (конец 50-х годов) о том, что свойства веществ, включающих малые (коллоидные) частицы, должны существенно от-

<sup>1</sup> В 2005 г. за эту работу Y. Chauvin с двумя другими исследователями был удостоен Нобелевской премии.



личаться от веществ обычных. В частности, такие частицы могли бы оказаться эффективными катализаторами и инициаторами разнообразных химических реакций, включая полимеризацию. Исследовали иницирование полимеризации в системах, полученных одновременной конденсацией мономеров и нетрадиционных инициаторов (металлов, солей) на охлажденную жидким азотом поверхность (метод молекулярных пучков) [56] и при дроблении твердых веществ в присутствии мономеров. В тонких слоях, полученных методом молекулярных пучков, при низких температурах протекает очень быстрая полимеризация. Наиболее благоприятные условия для такой полимеризации возникают при фазовых превращениях, происходящих ниже температуры плавления мономера [57], причем упорядоченное состояние мономерных молекул влияет на строение образующихся полимерных цепей и даже на саму возможность полимеризации вещества [58]. Для объяснения всех этих явлений В.А. Кабановым и В.А. Каргиным была предложена концепция “лабильных заготовок”, в которых упорядоченное состояние мономерных молекул сочетается с их определенной подвижностью [59].

Логическим развитием этих исследований стала полимеризация в системах, в которых молекулы мономера предварительно упорядочены, например, путем адсорбции на поверхности ориентированных волокон или на цепи другого полимера (“матричная” полимеризация). Интерес к такой полимеризации подогревался еще и успехами, достигнутыми в молекулярной биологии (открытие принципа генетического кодирования и матричного синтеза как способа передачи генетической информации). Первые работы в этом направлении опубликованы В.А. Каргиным с соавторами в начале 60-х годов [60]. В дальнейшем ими же были подробно исследованы структурные и кинетические эффекты при матричной полимеризации винилпиридинов и других мономеров. Теоретические представления, развитые в результате исследования интерполимерных взаимодействий и матричных полиреакций, были использованы для разработки концепции взаимодействий между макромолекулами и наночастицами в псевдоматричном синтезе нанокompозитов [61]. Разработаны теоретические основы кооперативных нековалентных взаимодействий между макромолекулами [62], теоретиче-

ски и экспериментально показано, что устойчивость интерполимерных комплексов экспоненциально возрастает с увеличением длины цепей наиболее короткоцепного компонента комплекса (“олигомера”) [63]; обнаружена способность к самоорганизации систем, включающих взаимодействующие друг с другом относительно короткие и длинные полимерные цепи (распределение коротких между длинными по принципу “все или ничего” [64]); экспериментально обнаружена [65] и теоретически обоснована как фундаментальное свойство макромолекул [66] высокая способность к молекулярному узнаванию интерполимерных взаимодействий в отношении строения и длины полимерных цепей; разработаны теоретические основы взаимодействий макромолекул с наночастицами [67, 68]. Можно полагать, что наиболее эффективное развитие в будущем получат дизайн новых активных и высокоселективных каталитических систем на основе наноструктур; разработка систем доставки наноразмерных диагностических, лекарственных и других средств к клеточным мембранам с помощью “умных” полимерных систем; анализ возможных воздействий (в том числе нежелательных) наночастиц и наноструктур на живые организмы.

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ И КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Первым российским ученым, заложившим теоретические основы получения конденсационных полимеров, был Г.С. Петров [69]. Уже в 1913–1915 гг. им было начато фундаментальное исследование каталитических процессов взаимодействия фенолов с формальдегидом. Последующие работы Г.С. Петрова посвящены изучению механизмов реакций замещенных фенолов с альдегидами. В дальнейшем все эти исследования были реализованы при организации крупнотоннажных промышленных производств.

Важнейшим классом конденсационных полимеров на протяжении многих лет остаются полиуретаны, находящие широчайшее применение в самых различных областях техники. Исследования в области полиуретанов, начатые в СССР в 60-х годах XX века, развиваются вплоть до настоящего времени. Фундаментальные работы в этой области проводились в Москве в ИХФ РАН (С.Г. Энтелис) и филиале ИХФ в Черноголовке, впо-

следствии ИПХФ РАН (С.М. Батулин). Прикладные исследования велись в основном в Ленинграде (ВНИИСК им. С.В. Лебедева) и Владимире (ВНИСС).

Особенность работ в области полиуретанов, проводимых в ИХФ и ИПХФ РАН, – количественный подход, основанный на комбинации исследований полимерных и модельных объектов в рамках единой научной программы. Установлен механизм уретанообразования, включая механизм катализа в присутствии наиболее активных оловоорганических катализаторов, выявлены особенности влияния среды и природы олигомерной цепи на скорость процесса [70–72]. Закономерности модельных и целевых реакций рассматривали с учетом самоассоциации гидроксильных групп, их комплексообразования с эфирными группами в полиэфирах или с двойными С=C-связями олигодиенов, что позволило рассчитать вклад каждой из этих форм в кинетику реакции [73, 74]. Количественный подход к учету авто- и гетероассоциации гидроксильных групп и молекулярной организации среды за счет проявления слабых межмолекулярных взаимодействий был впервые развит при изучении именно реакций уретанообразования и впоследствии распространен на другие жидкофазные процессы.

Особое место в химии полиуретанов занимает реакция циклотримеризации NCO-групп [75, 76] как способ введения в систему термостойких изоциануратных циклов, являющихся также дополнительными узлами ветвления. Одна из проблем химии полиуретанов, которая практически не разрабатывалась за рубежом, заключалась в установлении количественной связи между структурой трехмерного эластомера и характеристиками исходного олигомера. Развита кинетическая модель и создан математический аппарат для расчета структуры трехмерного полимера, позволяющий для любых глубин превращения и соотношений исходных компонентов определять концентрации, средние ММ и функции ММР цепей между узлами разветвления, линейных и боковых цепей, учесть возможность циклообразования и проявления разной реакционной способности функциональных групп [77]. Установлено, что механические характеристики эластомера изменяются с температурой отверждения и концентрацией катализатора.

Олигомеры для полиуретанов – особая область исследований, связанная наряду с разработкой регулируемого синтеза с необходимостью установления их молекулярных характеристик, играющих важную роль в дальнейших превращениях. Была создана оригинальная система представлений о функциональности реакционноспособных олигомеров: полидисперсность по функциональности – распределение макромолекул по типам функциональности (РТФ); сходная с функцией ММР функция РТФ – важнейшая характеристика исходного олигомера [78, 79]. Открыто не известное ранее явление разделения олигомеров по типам функциональности и разработаны экспериментальные методы определения РТФ и ММР олигомеров и полимеров [80, 81].

Ряд фундаментальных исследований в области полиуретанов был выполнен в ИХВС АН СССР (с 1991 г. – ИХВС НАН Украины) под руководством Ю.С. Липатова [82, 83]. Установлена связь между строением разнообразных полиуретанов и их физико-химическими свойствами, разработаны методы получения сегментированных полиуретанов, полиуретановых иономеров, полимеров, содержащих специально введенные для последующей модификации функциональные группы, подробно изучены вопросы фазового разделения в полиуретанах в ходе их синтеза. Созданы новые гибридные связующие для композиционных материалов на основе полиуретановых взаимопроникающих сеток, образующихся по разным механизмам, изучено фазовое разделение гибких и жестких блоков в процессах получения взаимопроникающих сеток и механические свойства материалов на их основе.

Большое внимание уделялось разработке новых эффективных методов синтеза линейных конденсационных полимеров [84–87]. На примере акцепторно-каталитической полиэтерификации, которая является типичным примером неравновесной поликонденсации, выявлены многие закономерности этого процесса. В частности, сформулированы основные принципы формирования микроструктуры конденсационных сополимеров и полимеров, полученных на основе мономеров с несимметричным расположением функциональных групп типа “голова–хвост”. Показано влияние гетерогенных полимерных матриц на скорость реакции, молекулярную массу полимеров,

микроструктуру сополимеров и свойства получаемых материалов [84, 85].

Основным стимулом развития такого направления в химии конденсационных полимеров, как синтез ароматических карбо- и гетероциклических полимеров, явилась необходимость создания новых полимерных материалов с повышенной термо-, тепло-, хемо- и радиационной стойкостью в сочетании с высокими деформационно-прочностными, диэлектрическими характеристиками. В качестве основы для подобных материалов, представляющих интерес для авиакосмических технологий и ряда областей специальной техники, были выбраны системы, базирующиеся на ароматических пяти- и шестичленных, изолированных или конденсированных карбо- и гетероциклах, известных своей устойчивостью к действию высоких температур, химических реагентов и радиации. Полимерные материалы из таких полимеров выдерживают и очень низкие (криогенные) температуры.

В Советском Союзе эта область науки о полимерах интенсивно развивалась школами В.В. Коршака (научные основы химии полигетероариленов и отдельных их классов [88, 89]), М.М. Котона (полиимиды [90, 91]), А.Н. Праведникова (физико-химические аспекты синтеза полигетероариленов, новых методов синтеза отдельных классов этих полимеров [92, 93]), С.В. Виноградовой (кардовые полимеры [94, 95]), А.А. Берлина (полисопряженные полигетероарилены [96, 97]), С.Р. Рафикова (полиариленфталиды [98–100]) и других. Работы, проведенные перечисленными выше и другими школами, способствовали синтезу таких классов ароматических конденсационных полимеров, как полифенилены, полиимиды, полиазолы, полибензазолы, полиазины, полиариленбензимидазолы и т.д. В последние 30 лет наряду с интенсивным ростом числа публикаций, связанных с ароматическими полиимидами, появилось большое число сообщений об алкилароматических, адмантансодержащих и других полициклических полиимидах, отличающихся существенно более высокой гидролитической устойчивостью, улучшенными диэлектрическими характеристиками в широком интервале температур (И.А. Новаков [101]). С точки зрения создания полимеров с заданными свойствами представляются также перспективными развиваемые в ИНЭОС РАН в по-

следние годы исследования по полимеризации виниловых циклических мономеров в присутствии растворенных высокотеплостойких полимеров с образованием новых конденсационно-полимеризационных сополимеров [102, 103].

В последнее время наблюдается интенсификация исследований по разработке высокотермо- и теплостойких ароматических конденсационных полимеров для микроэлектроники (полимеры с низкими диэлектрическими постоянными, высокой формоустойчивостью), электрооптики (электролюминесцентные полимеры), энергетики (протонопроводящие мембраны для топливных элементов) [104, 105].

В ближайшие 5–10 лет можно ожидать дальнейшего развития работ по модификации (функционализации) известных полигетероариленов, направленных на решение новых задач, выдвигаемых высокотехнологичными отраслями промышленности. Вероятно, следует ожидать активизации исследований по созданию экологически чистых подходов к синтезу полигетероариленов (сверхкритические реакционные среды [106], ионные жидкости [107, 108] и т.п.) и активации процессов физическими методами, например ультразвуком, микроволновым излучением и т.п., которые весьма активно развиваются в ряде зарубежных стран. Один из разделов химии высокомолекулярных соединений, широко исследуемый за рубежом, но слабо представленный в работах российских ученых, – синтез полигетероариленов с применением металлокомплексных катализаторов. Наряду с синтезом конденсационных гомополимеров в 1973 г. в ИНЭОС РАН совместно с ВНИИСК были начаты исследования в области конденсационных блок-сополимеров [109, 110], а именно, пленкообразующих блок-сополимеров полиарилат-полисилоксанов с высокой газопроницаемостью. ИНЭОС РАН и ВНИИСК разработали технологию получения олиготерефталат-фенолфталеина, олигодиметилсилоксана и на их основе – блок-сополимеров марки “Силар”.

Значительное внимание было уделено также синтезу полиарилат-ариленсульфоноксидных блок-сополимеров [111]. Введение небольшого количества блоков полиариленсульфоноксидов в макромолекулы блок-сополимеров приводит к заметному возрастанию модуля упругости, прочности и разрывного удлинения. Блок-со-

полиарилатариленсульфоноксиды обладают высокой теплостойкостью, близкой к теплостойкости полиарилатов, но значительно более низкой по сравнению с ними вязкостью расплава, существенно облегчая переработку таких блок-сополимеров.

### ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

В ряду элементоорганических полимеров по значению и по “возрасту” первое место, естественно, принадлежит кремнийорганическим полимерам. Эти полимеры были востребованы прежде всего авиакосмическими технологиями; многие из разрабатываемых полимеров рассматривались в качестве материалов, обеспечивающих безопасность страны. Сейчас совершенно очевидно, что ученое сообщество того времени оказалось на уровне стоящих перед ним задач.

Между различными научными центрами существовала четкая координация и раздел сфер влияния. Чл.-корр. СССР Н.С. Наметкин и его школа в ИНХС РАН специализировались на исследовании карбосилоновых полимеров. Школа академика М.Г. Воронкова, развивавшая идеи профессора О.Н. Долгова, внесла огромный вклад в исследование процессов полимеризации органоциклоксанов. Основную координирующую и направляющую функцию осуществлял академик К.А. Андрианов и возглавляемый им координационный совет. Первые публикации К.А. Андрианова с сотрудниками в журнале “Высокомолекулярные соединения” касались полиметаллоорганосилоксанов [112, 113]. На этой основе были созданы десятки термостойких материалов. Впоследствии в данной области были получены уникальные клеткоподобные структуры, и сейчас российские ученые занимают лидирующие позиции в этой перспективной области [114, 115].

Такую же последовательность можно проследить и на примере синтеза линейных, разветвленных и циклолинейных полиорганосилоксанов. До настоящего времени линейные полиэтилсилоксановые жидкости выпускаются только в России, поскольку в других странах нет производства даже соответствующих мономеров. В работах [116–118] была установлена природа колончатой мезофазы на гибкоцепных линейных полидиэтилсилоксанах. Общие закономерности поведения си-

локсановых полимерных систем привели к созданию серии линейных полициклических ЖК-полисилоксанов с удивительной способностью формирования полислоевых структур в ходе сжатия монослоев [119].

Не менее яркие примеры направленного поиска новых полимерных систем, имеющих мировое значение, можно привести для иллюстрации достижений других научных школ. Как уже было отмечено, в ИНХС РАН были сосредоточены исследования по карбосилонам, особенно силациклубутанам [120]. Это направление ознаменовалось и другим важнейшим открытием советских ученых: впервые была показана возможность существования соединений кремния с непределными связями [121].

В области полимеризации органоциклоксанов, изучавшейся в лаборатории К.А. Андрианова [122–124], “центр тяжести” к концу 60-х годов на долгие годы сместился к Ленинградской школе, базировавшейся во ВНИИСКе [125].

Новое качество управления структурой кремнийорганических полимеров обеспечили соли Реброва (натрийоксиорганосилоксаны) – уникальные реагенты с независимыми функциональными группами [126]. В качестве демонстрации возможностей новых реагентов были синтезированы объемнорастущие полиорганосилоксаны, оказавшиеся первыми элементоорганическими дендримерами. Общеполимерное значение новых структур во многом перекрыло чисто кремнийорганический успех. Были синтезированы полностью ациклические полиметилсилсесквиоксаны – не известная до этого разновидность одного из самых распространенных кремнийорганических полимеров [127, 128].

Впоследствии соли Реброва обеспечили и синтез полностью неорганических дендритных систем – сверхразветвленных полиэтоксисилоксанов, а в самое последнее время – получение линейных полиметилсилсесквиоксанов [129]. Переход к направленному синтезу сверхразветвленных полимеров как в регулярном (дендримеры), так и нерегулярном вариантах позволил продемонстрировать уникальные возможности кремнийорганических полимеров. За последние 15 лет было синтезировано множество разнообразных дендримерных структур, позволивших установить особенности проявления полимерной приро-

ды дендримеров, продемонстрировать взаимосвязь структура–свойства на этом новом классе объектов [130], определить основные тенденции дальнейшего развития. Полученные результаты послужили мощным стимулом к дальнейшему развитию полимеров новой архитектуры – были, в частности, синтезированы многолучевые звезды с числом лучей от 12 до 128, получены плотные молекулярные щетки, многочисленные функциональные и нефункциональные производные [131–133].

Фторполимеры представляют еще один важнейший класс элементоорганических полимеров. В последние годы они используются в том числе и в создании материалов с наноразмерными компонентами [134]. Переход к широкому применению полимерных наноматериалов требует разработки новых эффективных технологий для их получения. Одним из путей решения этой задачи является совмещение синтеза макромолекул и формирование наноструктурированного изделия в одну стадию. К ним можно отнести материалы и композиты из отверждающихся олигомеров, получение органического стекла полимеризацией в формах, формирование дисперсий полимеров (латексов) эмульсионной или микросуспензионной полимеризацией [135–138].

Для модификации пористых матриц (материалов) нанослоями полимеров использовали различные макромолекулярные реакции в поверхностных слоях твердых матриц и разные мономеры, олигомеры и активированные полимеры. Для этого применялась привитая полимеризация тетрафторэтилена и трифторстирола на остаточных радикалах, образующихся на поверхности неорганического носителя в результате воздействия  $\gamma$ -излучения или озона, радикальная полимеризация трифторстирола, отверждение олигобутадиена дифторидом ксенона и т.п. [137–139]. Полученные таким образом материалы оказались перспективными сорбентами для эксклюзионной, ионообменной, обращенно-фазовой, аффинной хроматографии биополимеров, для разделения нуклеиновых кислот и белков, матрицами для иммобилизации ферментов.

Интересный в научном и практическом аспектах цикл работ связан с введением в полимеры борорганических соединений общей формулы  $C_2V_nH_{n+2}$ , и, в частности, соединения  $C_2B_{10}H_{12}$

(дикарбокклозододекаборана-12) – карборана, для которого известны три изомерных формы (*орто*-, *мета*- и *пара*-).

Наряду с полимерами, получаемыми поликонденсацией мономеров с функциональными группами, присоединенными непосредственно к карборановому ядру [140–142], на основе ди- и тетрафункциональных ароматических производных *о*- и *м*-карборана синтезированы линейные и сетчатые, гетероцепные и гетероциклические полимеры (полиарилаты, полиамиды, поли-1,3,4-оксадиазолы, полиимиды, фенолформальдегидные, эпоксидные и другие полимеры) [142–148].

Выполнен цикл исследований по изучению термических свойств полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов на воздухе и в инертной атмосфере, в динамическом и изотермическом режимах. Оказалось, что начальная температура деструкции полимеров на 20–60°C выше, чем у “обычных” полиарилатов, и, кроме того, они имеют большие “коксовые” остатки (50–90% при 900°C). Исследование линейных полигетероарилкарборанов также показало, что в отличие от соответствующих органических аналогов они уже при 250–270°C образуют термически устойчивые трехмерные полимеры, в которых неорганические сетки сочетаются с органическими сетчатыми молекулами [144, 145].

Установлено, что при нагревании карборансодержащих резолов и соответствующих им резитов при 50–200°C структурирование карборансодержащего олигомера протекает по обычному для резолов механизму. При более высоких температурах (200–300°C и выше) карборановые группы резитов претерпевают заметные химические превращения, глубина которых существенно зависит от условий нагревания (воздух, вакуум). При нагревании на воздухе карборансодержащий резит при температурах 350°C и выше начинает увеличивать массу, тогда как обычный отвержденный резол при этом полностью разлагается [146, 147].

Радикальными реакциями карборанов-12 получены полимерные карборансодержащие соединения и мономеры, являющиеся стабилизаторами термической деструкции полимеров [148].

Сочетание высоких термических свойств карборансодержащих резитов с улучшенными адге-

зионными характеристиками позволило получить клеевые композиции, прочностные свойства которых практически не изменяются после длительного старения (до 10000 ч) при 500°C. На основе карборанилфенилтрихлорсилана получены высокотермостойкие герметики с непревзойденными свойствами. В ИНЭОС совместно с ГНИ-ИХТЭОС была разработана технология синтеза карборанилфенилтрихлорсилана и на закрытом акционерном обществе “АВИАБОР” создана установка по его производству [144].

В ИПХФ РАН получили успешное развитие исследования в области металлополимеров. Разработан новый класс мономеров – металлодержащие мономеры – соединения, включающие атом металла и ненасыщенную группу [149]. Созданы одностадийные методы получения металлополимерных нанокомпозитов, основанные на полимеризационных превращениях металлодержащих мономеров с последующими термическими превращениями металлополимеров. Процесс протекает в твердой фазе, является экологически чистым; разработана технология получения опытных партий таких полимеров.

#### ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Проблема старения и стабилизации полимеров составляет крупный раздел полимерного материаловедения – науки о создании полимерных материалов, их переработки, сохранения и регулирования их эксплуатационных свойств. А.С. Кузьминский (Научно-исследовательский институт резиновой промышленности, Москва) первым в мире понял важность данной проблемы для продления “времени жизни” полимерных изделий и прогнозирования сроков их надежной эксплуатации.

В конце 1950-х годов работы по старению и стабилизации полимеров в стране начал М.Б. Нейман (ИХФ РАН), который, используя химическую кинетику, придавал этим исследованиям количественный характер. В 1965 г. по просьбе В.А. Каргина работы по старению полимеров возглавил Н.М. Эмануэль. Полученные в его коллективе стабилизаторы внедрены в практику на Московском нефтеперерабатывающем заводе в Капотне (В.В. Ершов), в НИИХимполимере в Тамбове (Э.Г. Розанцев), а также на заводах тон-

кого органического синтеза в Стерлитамаке (Г.А. Никифоров) и Ивано-Франковске (А.А. Володькин).

В ИХФ РАН развита количественная теория процессов деструкции, окисления, озонирования, гидролиза, био-, фотодеструкции и светостабилизации полимеров. Была показана возможность применения деструкции в качестве метода модификации полимерных изделий, в создании новых полимерных материалов с улучшенными свойствами (мембраны, искусственный шелк, новые искусственные волокна, пленки, покрытия и т.д.). Эти процессы были внедрены в производство на предприятиях химкомбината в Дарнице (под Киевом), на текстильной фабрике “Сильва” (Вильнюс), Шосткинском химкомбинате и др.

Работами школы Н.М. Эмануэля были заложены основы прогнозирования времени надежной эксплуатации и хранения полимерных изделий в различных климатических зонах страны. Эти исследования в настоящее время продолжают, и основное внимание перенесено на взаимодействие полимеров с загрязненной атмосферой (окислы азоты, сера и т.п.), биодеструкцию полимеров, прогнозирование времени эксплуатации полимерных изделий в организме (протезы, шовные нити, клеи, эндоваскулярная терапия с применением гидрогелей и др.). Особенно успешно развиваются работы по снижению горючести полимерных материалов, которые проводятся в ИБХФ, ИХФ, ВГТУ и ряде других исследовательских центров страны. Разрабатывается, в частности, новый класс антипиренов с использованием наноструктур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Георгиев Г.С., Каплан А.М., Зубов В.П., Голубев В.Б., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 177.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
3. Поволоцкая Е.С., Кучанов С.И., Шклярова Е.И., Каплан А.М., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1818.

4. *Оганова А.Г., Смирнов Б.Р., Иоффе Н.Т., Ениколопов Н.С.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 917.
5. *Черникова Е.В., Морозов А.В., Казиев М.Б., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1606.
6. *Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H.* // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 993.
7. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
8. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
9. *Grishin D.F., Moikin A.A., Smirnova A.P., Pavlovskaya M.V.* // Mendeleev Commun. 2000. № 5. P. 152.
10. *Гришин Д.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 373.
11. *Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прохорова М.Г., Белецкая И.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 2027.
12. *Braunecker W.A., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 93.
13. *Swarc M., Levy M., Milkovich R.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 2656.
14. *Розенберг Б.А., Людвиг Е.Б., Гантмахер А.Р., Медведев С.С.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2035.
15. *Sims D.J.* // Chem. Soc. 1964. P. 864.
16. *Bawn C.E.H., Bell R.M., Ledwith A.* // Polymer. 1965. V. 6. P. 95.
17. *Dreyfuss M.P., Dreyfuss P.* // Polymer. 1965. V. 6. P. 93.
18. *Vofsi D., Tobolsky A.V.* // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 3261.
19. *Абкин А.Д.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. С. 403.
20. *Рябов А.В., Семчиков Ю.Д., Славницкая Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 4. С. 822.
21. *Yakovlev A., Kuchanov S.* // Macromol. Symp. 2000. V. 160. P. 35.
22. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
23. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В.* Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
24. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
25. *Кучанов С.И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
26. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
27. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
28. *Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 1. С. 62.
29. *Иржак Т.Ф., Малков Г.В., Эстрин Я.И., Иржак В.И., Бадамшина Э.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 91.
30. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 273.
31. *Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
32. *Розенберг Б.А., Людвиг Е.Б., Гантмахер А.Р., Медведев С.С.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 188.
33. *Иванов В.В., Шагинян А.А., Волков В.П., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1830.
34. *Jaakcs V., Kern W.* // Makromol. Chem. 1965. V. 83. S. 71.
35. *Коршаков В.В., Виноградова С.В.* Гетероцепные полиэфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
36. *Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын Д.М., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 4. С. 585.
37. *Фирсов А.П., Мешкова И.Н., Кострова Н.Д., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1860.
38. *Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 595.
39. *Чуканова О.М., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н., Ришина Л.А., Недорезова П.М., Бравая Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1268.
40. *Сухова Т.А., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 420.
41. *Новокишнова Л.А., Мешкова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.

42. Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1585.
43. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурич С.М., Радугин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1273.
44. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1651.
45. Herrison J.-L., Chauvin Y. // Makromol. Chem. 1971. V. 141. S. 161.
46. Долгопоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. С. 871.
47. Долгопоск Б.А., Голенко Т.Г., Маковецкий К.Л., Орешкин И.А., Тинякова Е.И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 807.
48. Makovetsky K.L., Finkelshtein E.Sh., Ostrovskaya I.Ya., Portnykh E.B., Gorbacheva L.I., Golberg A.I., Ushakov N.V., Yampolsky Yu.P. // J. Molec. Catal. 1992. V. 76. P. 107.
49. Финкельштейн Е.Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 718.
50. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1525.
51. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 435.
52. Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Грингольц М.Л., Роган Ю.В., Голенко Т.Г., Ямпольский Ю.П., Старанникова Л.Э. // Докл. РАН. 2006. Т. 407. № 4. С. 496.
53. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
54. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1525.
55. Vygodskii Ya.S., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Filiprov O.A., Shubina E.S., Vandari R., Buchmeiser M.R. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 7821.
56. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 3. С. 426.
57. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П., Паписов И.М. // Докл. АН СССР. 1961. № 141. С. 389.
58. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П., Паписов И.М. // Докл. АН СССР. 1960. № 134. С. 1098.
59. Кабанов В.А., Паписов И.М., Гвоздецкий А.Н., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1787.
60. Каргин В.А., Кабанов В.А., Каргина О.В. // Докл. АН СССР. 1965. № 161. С. 1131.
61. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
62. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
63. Осада Е., Антипина А.Д., Паписов И.М., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1970. № 191. С. 399.
64. Паписов И.М., Барановский В.Ю., Черняк В.Я., Антипина А.Д., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1971. № 199. С. 1364.
65. Паписов И.М., Недялкова Ц.И., Аврамчук Н.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
66. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 139.
67. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A. 1999. V. 151. P. 399.
68. Литманович О.Е., Паписов И.М., Елисеева Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 10. С. 1783.
69. Профессор Григорий Семенович Петров – основоположник промышленности пластмасс России / Под ред. П.Д. Саркисова, В.В. Киреева. Орехово-Зуево, 2006.
70. Тигер Р.П., Нестеров О.В., Энтелис С.Г. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 8. С. 661.
71. Берлин П.А., Тигер Р.П., Чирков Ю.Н., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1448.
72. Григорьева В.А., Батурич С.М., Энтелис С.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1974. № 4. С. 508.
73. Тигер Р.П. // Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976. С. 177.
74. Бадаמיшина Э.Р., Григорьева В.А., Горбушина Г.А., Доронина И.В., Лодыгина В.П., Стовбун Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1321.
75. Панкратов В.А., Виноградова С.В. // Успехи химии. 1972. Т. 42. С. 117.
76. Коршак В.В., Виноградова С.В., Панкратов В.А., Пучин А.Г. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. С. 347.
77. Евреинов В.В., Ткач Ю.Г., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 936.
78. Евреинов В.В., Еремеева Т.В., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1884.



79. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
80. *Горшков А.В., Евреинов В.В.* // 100 лет хроматографии. М.: Наука, 2003. С. 136.
81. *Горшков А.В., Роздина И.Г., Филатова Н.Н., Евреинов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 657.
82. *Липатов Ю.С., Керча Ю.С., Сергеева Л.М.* Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970.
83. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
84. *Виноградова С.В., Васнев В.А.* Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
85. *Васнев В.А., Виноградова С.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 565.
86. *Коршак В.В., Казакова Г.В., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 5.
87. *Русанов А.Л., Хотина И.А.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 9. С. 852.
88. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
89. *Коршак В.В., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.
90. *Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. / Под ред. М.М. Котона. Л.: Наука, 1968.
91. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
92. *Васильева И.В., Телешов Э.Н., Праведников А.Н., Дерюгина И.Д.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 4. С. 850.
93. *Кардаш И.Е., Телешов Э.Н.* // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1971. Т. 1.
94. *Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S.* // J. Macromol. Sci. С. 1974. V. 11. P. 45.
95. *Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266.
96. *Берлин А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 276.
97. *Берлин А.А., Черкашин М.И.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2298.
98. *Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
99. *Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Рафиков С.Р., Салазкин С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1212.
100. *Салазкин С.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1244.
101. *Новаков И.А., Орлинсон Б.С.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1302.
102. *Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
103. *Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Баталова Т.Л., Сапожников Д.А., Дубовик И.И., Чекулаева Л.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 188.
104. *Русанов А.Л., Комарова Л.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 88.
105. *Лейкин А.Ю., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1031.
106. *Саид-Галиев Э.Е., Потоцкая И.В., Выгодский Я.С.* // Высокомолек. соед. С. 2004. Т. 46. № 12. С. 2124.
107. *Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2350.
108. *Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S.* // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. P. 676.
109. *Валецкий П.М., Сторожук И.П.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 75.
110. *Долгопоск С.Б., Милешкевич В.П., Валецкий П.М., Коршак В.В., Виноградова С.В., Пачагина Е.Ю., Свиридова Н.Г., Грязнова Г.В., Левин Е.И., Широкова Л.Б., Еремина Л.К.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 748.
111. *Сторожук И.П., Широкова Л.Б., Валецкий П.М., Роговина Л.З., Никифорова Г.Г., Виноградова С.В., Коршак В.В., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 152.
112. *Андреанов К.А., Слонимский Г.Л., Дикарева Т.А., Аснович Э.З.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 244.
113. *Андреанов К.А., Жданов А.А.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 6. С. 894.
114. *Levitski M.M., Schegolihina O.I., Zhdanov A.A., Ignin V.A., Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 401. P. 199.

115. *Игонин В.И., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т., Щеголихина О.И., Молодцова Ю.А., Позднякова Ю.А., Жданов А.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 184.
116. *Папков В.С., Годовский Ю.К., Свистунов В.С., Жданов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1577.
117. *Papkov V.S., Turetski A., Out G.J., Moeller M.* // Int. J. Polym. Mater. 2002. V. 51. P. 369.
118. *Godovsky Yu.K., Papkov V.S., Magonov S.N.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 976.
119. *Белоусов С.И., Бузин А.И., Годовский Ю.К.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.
120. *Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Завьялов В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1448.
121. *Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Гусельников Л.Е., Завьялов В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 584.
122. *Андрианов К.А.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 6. С. 1362.
123. *Андрианов К.А., Завин Б.Г., Саблина Г.И.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1156.
124. *Борисов С.Н., Курлова Т.В., Южелевский Ю.Я., Чернышев Е.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 332.
125. *Андрианов К.А., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 360.
126. *Ребров Е.А., Музафаров А.М., Жданов А.А.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 346.
127. *Музафаров А.М., Горбачевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатъева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
128. *Игнатъева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
129. *Обрезкова М.В., Рогоуль Г.С., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Музафаров А.М.* // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 3. С. 1.
130. *Красовский В.Г., Садовский Н.А., Горбачевич О.Б., Музафаров А.М., Мякушев В.Д., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Стрелкова Т.В., Папков В.С.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 714.
131. *Гетманова Е.В., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Кгирерс М.Л., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 943.
132. *Агина Е.В., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шибеев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1757.
133. *Бузин А.И., Василенко Н.Г., Черникова Е.А., Mourran A., Moeller M., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1461.
134. *Иванов А.Е., Сабуров В.В., Зубов В.П.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. № 3. С. 368.
135. *Ivanov A.E., Saburov V.V., Zubov V.P.* // Adv. Polym. Sci. Berlin; Heidelberg: Springer, 1992. V. 104. P. 35.
136. *Сабуров В.В., Муйдинов М.Р.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 10. С. 2692.
137. *Kataev A.D., Reznicova O.A.* // J. Chromatogr. A. 1994. V. 660. P. 131.
138. *Капустин Д.В., Сабуров В.В.* // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24. № 11. С. 868.
139. *Иванов А.Е., Белов С.В., Зубов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 334.
140. *Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И.* Бор-органические полимеры. М.: Наука, 1975.
141. *Бекасова Н.И.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 107.
142. *Vinogradova S.V., Valetskii P.M., Bekasova N.I.* // Chem. Revs. 1993. V. 18. P. 847.
143. *Коршак В.В., Жигач А.Ф., Соболевский М.В.* // Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1969. С. 321.
144. *Виноградова С.В., Васнев В.А., Валецкий П.М.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 885.
145. *Калачев А.И., Комарова Л.И., Курьякова Н.И., Валецкий П.М., Виноградова С.В.* // Пласт. массы. 1990. № 4. С. 10.
146. *Коломоец Г.А., Комарова Л.И., Блюменфельд А.Б., Голубенкова Л.И., Коварская Б.М., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1386.
147. *Аксенов А.И., Коломоец Г.А., Голубенкова Л.И., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Станко В.И., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 603.
148. *Виноградова С.В., Валецкий П.М., Кабачий Ю.А.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 390.
149. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 48. № 3. С. 437.

## РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ ПОЛИМЕРОВ

### ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В РАСТВОРАХ

Современные представления о молекулярных свойствах полимеров основываются на результатах изучения их поведения в разбавленных растворах. Конформационные, динамические, оптические и электрооптические характеристики отдельной макромолекулы в значительной мере определяют свойства более сложных полимерных систем – полуразбавленных и концентрированных растворов, расплавов полимеров в высокоэластическом состоянии, полимерных гелей и сетчатых систем.

Изучение молекулярных свойств полимеров в России было начато еще в 40-х годах XX века в Ленинградском государственном университете. Уже в первых работах по изучению оптических свойств растворов синтетического каучука научная группа под руководством В.Н. Цветкова обнаружила и интерпретировала оптический эффект формы [1]. В дальнейшем В.Н. Цветковым был разработан метод изучения диффузии полимеров в растворах при помощи поляризационного интерферометра, исследованы свойства полимерных жидких кристаллов, созданы экспериментальные и теоретические основы метода динамического двойного лучепреломления. Ему и сотрудникам принадлежит разработка теории эффекта формы – учета вклада анизотропной поляризуемости молекулярного клубка в оптическую анизотропию макромолекул в растворах. Блестящие работы на эту тему были написаны в соавторстве с Э.В. Фрисман, в частности, явление ближнего ориентационного порядка растворителя в растворах полимеров известно в научной литературе как эффект Фрисман–Дадиваняна. В опубликованных Э.В. Фрисман еще в середине 60-х гг. работах, в том числе и в журнале “Высокомолекулярные соединения”, были определены важнейшие конформационные параметры молекулы ДНК. В частности, ее оценка равновесной жесткости молекулы ДНК (значение персистентной длины  $a = 50$  нм) в настоящее время является общепризнанной [2–7].

К середине 60-х годов сложилась общая и в значительной степени завершенная картина поведения гибких цепных молекул в разбавленных растворах, согласно которой полимерная цепь в условиях идеального раствора имеет форму статистического клубка, характеризуемого набором конформаций, распределение которых соответствует гауссовой статистике. На обширном экспериментальном материале было показано, что оптическая анизотропия цепной молекулы весьма чувствительна к тонким деталям ее строения и может быть использована для изучения структуры и конформации макромолекул. Были получены важные представления о конформационных и оптических свойствах молекул синтетических и биологических полиэлектролитов [1]. Существенный вклад в эти исследования внесли также В.Е. Эскин, С.И. Кленин, С.Я. Френкель, В.П. Будтов.

В 60–70-е годы прогресс в теории молекулярных свойств полимеров был связан с применением поворотной-изомерной концепции и конформационной статистики, разработанной М.В. Волькенштейном, Т.М. Бирштейн и О.Б. Птицыным, а также с фундаментальными работами П. Флори по статистической механике полимеров. В эти годы в значительной степени были сформированы и основы теории полиэлектролитов.

В 60–90-е годы развитие химии высокомолекулярных соединений привело к появлению новых полимеров, таких как полиизоцианаты, ароматические полиамиды и полиимиды, лестничные полисилоксаны, ароматические полиэфиры, гребнеобразные полимеры с мезогенными боковыми фрагментами и другие, которые преимущественно растворяются в полярных органических растворителях или в концентрированной серной кислоте. Усилиями В.Н. Цветкова, И.П. Коломийца, А.В. Лезова и Н.В. Цветкова разработан высокочувствительный метод измерения равновесных электрооптических свойств и динамики двойного лучепреломления в полярных органических средах. Были развиты теории поступательного и

вращательного трения молекул, основанные на модели червеобразного ожерелья и сфероцилиндра, а также теория динамического и равновесного электрического двойного лучепреломления в растворах кинетически жестких полимеров [8], что позволило разработать методы количественного определения конформационных характеристик макромолекул и установить молекулярные механизмы, влияющие на их равновесную жесткость [9]. Один из важнейших результатов таких исследований – вывод о возможности образования гребнеобразными макромолекулами с мезогенными боковыми группами полимерного жидкого кристалла. Существенный вклад в эти работы внесли И.Н. Штенникова, Е.И. Рюмцев, П.Н. Лавренко, Л.Н. Андреева, С.В. Бушин и Н.В. Погодина.

В конце XX века химия высокомолекулярных соединений совершила качественный скачок. Были синтезированы соединения нового типа, такие как сферические и цилиндрические дендримеры, сверхразветвленные полимеры, многолучевые звезды и молекулярные щетки.

Анализ гидродинамических и электрооптических свойств карбосилановых дендримеров в разбавленных растворах, проведенный под руководством Е.И. Рюмцева и А.В. Лезова, позволил установить связь между номером генерации и размерами молекул дендримеров, выявить молекулярные механизмы, ответственные за организацию термотропных мезофаз в расплавах этих соединений [10].

Сравнительно недавно был синтезирован новый класс разветвленных полимеров, содержащих в качестве боковых фрагментов дендроны. Анализ конформационных, оптических и электрооптических свойств дендронизированных полимеров выполнен в работах Е.И. Рюмцева, А.В. Лезова и Н.В. Цветкова с сотрудниками [11–14]. Показано, что изменение номера генерации и химической структуры дендрона существенно влияет на динамику ориентации молекул во внешних полях, оптическую анизотропию и электрооптическую постоянную полимера.

В работах А.П. Филиппова с сотрудниками [15–17] установлено, что поведение сверхразветвленных полимеров в растворах заметно отличается от свойств и сферических частиц, и линейных полимеров. Так, форма макромолекул сверх-

разветвленного полиметилаллилкарбосилана отличается от сферической – фактор асимметрии  $p \leq 1.5$ , при этом его макромолекулы в растворах характеризуются компактной структурой. Удлинение ветвей сопровождается увеличением размеров и асимметрии формы макромолекул.

Исключительно важную роль при исследовании конформации индивидуальных макромолекул сыграл метод поляризованной люминесценции, разработанный в 60–70-х г. Е.В. Ануфриевой с сотрудниками [18–25]. С помощью этого метода получена уникальная информация о внутримолекулярном переходе клубок–глобула в молекулах синтетических полимеров в зависимости от химического строения полимеров и сополимеров, ММ и факторов, инициирующих переходы. Изучены переходы клубок–глобула в макромолекулах термочувствительных полимеров в воде и в водно-солевых растворах с участием ионов поливалентных металлов и получены данные о влиянии подобных условий на компактизацию макромолекул ДНК.

#### ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ГЕЛИ

Огромные возможности для создания “умных” полимерных систем заложены в реакциях, в которые вступают полиэлектролиты с образованием интерполимерных солей.

Систематические исследования интерполиэлектролитных реакций, строения и свойств их продуктов, развившиеся к настоящему времени в мощное современное научное направление, зародились на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, созданной в 1955 г. академиком В.А. Каргиным. Это направление выросло из фундаментальных идей В.А. Каргина о решающем значении процессов ассоциации полимерных цепей и структурообразования, наблюдавшихся уже в разбавленных растворах макромолекул, для формирования полимерных материалов [26]. Его постоянный интерес к полиэлектролитам и биополимерам, в первую очередь связанный с процессами самоорганизации, играющими ключевую роль в поведении таких систем, привели к постановке первых экспериментов по синтезу ПЭК из пар противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов [27]. Первые работы в этой области, а также ос-

новые результаты дальнейших исследований, выполненных В.А. Кабановым, А.Б. Зезиным с сотрудниками, были опубликованы именно в журнале “Высокомолекулярные соединения”.

Оказалось, что взаимодействие в растворах между электростатически комплементарными полиэлектролитами, имеющими высокую плотность заряда, приводит к образованию ПЭК, которые выделяются из раствора в виде мелкодисперсных сравнительно мало гидратированных осадков [28, 29]. Соотношение между противоположно заряженными группами в них близко к 1 : 1, они получили название стехиометричных ПЭК. Стехиометричные ПЭК, как правило, не растворимы ни в одном из известных растворителей, способны ограниченно набухать в воде и по некоторым свойствам напоминают сшитые гидрогели. Огромную роль в постановке и развитии исследований таких ПЭК и в создании общих методологических подходов к их изучению сыграли работы В.Б. Рогачевой [30, 31]. Стехиометричные ПЭК были успешно применены в качестве уникальных по эффективности связующих для загрязненных радионуклеотидами почв и грунтов с целью предотвращения их ветровой и водной эрозии при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС.

Новый этап в развитии исследований ПЭК и комплексов полиэлектролит–ПАВ связан с обнаружением В.А. Кабановым, А.Б. Зезиным, В.А. Касаикиным и сотрудниками в 70-х годах водорастворимых нестехиометричных ПЭК, которые могут быть получены из практически любых пар известных противоположно заряженных полиэлектролитов, при соблюдении определенных условий [32–34]. Нестехиометричные ПЭК были отнесены к новому классу водорастворимых амфифильных полимеров блочного строения, в которых более или менее длинные последовательности пар звеньев, связанных друг с другом солевыми связями, чередуются с петлями, составленными из последовательности разобщенных звеньев. Принципиальное отличие таких блочных структур от традиционных блок-сополимеров заключается в том, что двутяжные относительно гидрофобные блоки (собственно интерполиэлектролитный комплекс) и одנותяжные гидрофильные блоки (свободные участки цепей полиэлектролита, включенного в комплексную частицу в избытке) могут в водной среде изме-

нять относительное расположение в пределах комплексной частицы. Это явление было обнаружено в пионерских работах В.А. Кабанова и В.Б. Рогачевой при изучении конформационных переходов типа клубок–глобула в частицах нестехиометричных ПЭК [35]. Такие полимеры откликаются на изменение рН и концентрации солей обратимым изменением конформации и растворимости, т.е. обладают рядом уникальных свойств, что позволяет выделить их в особый класс водорастворимых полимеров. Данная область впоследствии стала любимой областью исследований В.А. Кабанова и осталась таковой до последних дней его жизни [36, 37].

Одно из важнейших свойств нестехиометричных ПЭК заключается в их способности участвовать в реакциях переноса полиионов. Кинетика и механизм реакций полиионного обмена и замещения в линейных комплексных полиэлектролитных системах были изучены в работах В.А. Кабанова с сотрудниками [36]. Эти реакции заключаются в переносе полиионов из одних комплексных частиц в другие. При исследовании интерполиэлектролитных реакций замещения было установлено, что полиионы способны безошибочно выбирать среди смеси химически комплементарных им макромолекул те, с которыми они образуют наиболее устойчивые соединения [38]. Такое безошибочное узнавание является прямым следствием кооперативного характера взаимодействия химически комплементарных макромолекул. Эти результаты играют решающую роль для понимания явлений самосборки при взаимодействии комплементарных биополимеров.

Параллельно с интерполиэлектролитными реакциями В.А. Кабановым, А.Б. Зезиным и В.А. Касаикиным были начаты исследования взаимодействия полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ [39]. Исключительно важную роль в понимании интерполиэлектролитных взаимодействий сыграли работы А.Р. Хохлова и сотрудников, посвященные процессам самоорганизации в системах полиэлектролит–противоположно заряженное ПАВ [40]. В указанных работах была вскрыта ключевая роль контрионов полиэлектролитов и мицелл ПАВ, принимающих непосредственное участие в процессах самосборки.

В то же время В.А. Кабанов и И.М. Паписов энергично развивали исследования комплексов, стабилизированных кооперативной системой интерполимерных водородных связей и гидрофобными взаимодействиями в водных растворах. Образование устойчивых комплексов возможно лишь при достижении некоторой критической молекулярной массы компонентов, соответствующей так называемой критической длине кооперативного участка. Эти комплексы возникают и распадаются в узких интервалах изменения рН водных растворов [41].

Исключительно важная роль принадлежит отечественным ученым в постановке и развитии исследований взаимодействия сильно набухающих полиэлектролитных сеток различного химического строения с противоположно заряженными линейными полиионами. В одной из первых работ [42] В.А. Кабановым, В.Б. Рогачевой и А.Б. Зезиным было установлено, что поглощение заряженных частиц слабо сшитым полиэлектролитным гелем протекает как фронтальная гетерогенная реакция и сопровождается локализованным коллапсом геля. Процесс начинается с поверхности образца геля, приводя к возникновению структуры типа ядро–оболочка, в которой ядро (сильно набухший исходный гидрогель) отделено резкой границей от оболочки (слабо набухший интерполиэлектролитный комплекс). Для макроскопических образцов эти процессы видны невооруженным глазом. Такая двухфазная система сохраняется в течение всего процесса вплоть до полного превращения гидрогеля в компактный поликомплекс. Продукты неполного превращения, имеющие структуру ядро–оболочка, оказываются устойчивыми в водной фазе при исчерпании в окружающей среде частиц, способных образовывать с гелем интерполиэлектролитный комплекс. В работе [43] была изучена кинетика таких процессов и установлен их механизм. Оказалось, что перенос заряженных частиц в полиэлектролитных гелях можно описать в терминах макромолекулярного обмена и замещения, протекающих на внутренней границе между поликомплексной оболочкой и непревращенным исходным гелем.

Исследования суперабсорбентов – слабо сшитых полиэлектролитных гидрогелей, способных удерживать в набухшем состоянии до нескольких литров воды на 1 грамм полимера, начались в

СССР в начале 80-х годов XX века. Суперабсорбентные полимерные гидрогели представляют значительный интерес как новые материалы для медицины, санитарии, мелиорации, растениеводства и некоторых областей техники. Это направление активно развивалось в Москве в Институте химической физики АН СССР под руководством К.С. Казанского и в Ленинграде в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР в лаборатории Г.А. Петропавловского.

В синтезе гидрогелей использовали методы радиационного сшивания линейных полимеров и трехмерной радикальной полимеризации в водной среде. Получено несколько модификаций полиэлектролитных гидрогелей на основе акриламида, которые имели максимальную степень набухания в интервале 200–7000 и приемлемые упругие свойства [44, 45]. Особенностью работ, проводившихся в ИХФ, является рассмотрение в рамках общего подхода всего комплекса проблем от синтеза “агротехнических” гидрогелей до прогнозирования их эффективности в условиях применения. В основу подхода положено экспериментальное исследование ключевых характеристик гидрогеля (зависимостей степени набухания от ионной силы, рН и внешнего давления и зависимостей модуля упругости от степени набухания) и их анализ в терминах теорий набухания и упругости полимерных сеток. В результате установлены закономерности равновесного набухания нейтральных и слабо заряженных слабо сшитых гидрогелей в растворах ряда простых солей и кислот, оценен масштаб влияния на набухание внешних сил и пространственных ограничений, количественно охарактеризованы негауссовы эффекты в набухании и упругости таких гелей [44, 46]. На этой основе разработан метод определения длины цепей сетки и степени ее несовершенства, с его помощью оценен вклад дефектов сетки и зацеплений цепей в структуру и свойства полиакриламидных гидрогелей, полученных в избытке растворителя. Попутно были выявлены особенности кинетики набухания слабо сшитых полиэлектролитных гидрогелей, установлен механизм явления образования регулярного узора на поверхности геля при сильном набухании [47].

Другое направление – слабосшитые полимерные гидрогели из макромономеров ПЭО – появилось в середине 90-х также в ИХФ РАН. Интерес к гидрогелям, получаемым из макромономеров

ПЭО, возник в связи с разработкой новых биосенсоров на основе дисперсии ЖК-частиц ДНК. Работы, выполненные совместно с Институтом молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, показали [48], что, полимеризуя макромономер ПЭО в предварительно сформированной “растворной” дисперсии, можно получить “твердые” дисперсии, в которых частицы жидкокристаллической ДНК, фиксированные в матрице прозрачного гидрогеля, полностью сохраняют свою аномальную оптическую активность и чувствительность к взаимодействию с биологически активными веществами. В дальнейшем обнаружено, что аномальная оптическая активность частиц ДНК однозначно зависит от осмотического давления, оказываемого на них дисперсионной средой, будь то полимерный раствор или гель [49].

Полимакромономерные гидрогели характеризуются необычно упругим поведением по сравнению с гелями, получаемыми другими методами. Было установлено, что эти особенности связаны с необычной структурой узлов сетки (их роль играют цепи, возникающие в результате полимеризации концевых звеньев макромономера) и их очень высокой функциональностью [50]. Исследования в области синтеза продемонстрировали возможность получения широкого спектра полимерных сеток – ионных, гидрофобно модифицированных, способных к образованию интерполимерных комплексов – путем сополимеризации макромономеров ПЭО с “малыми” мономерами [51]. К настоящему времени научные проблемы в области описания свойств слабо сшитых гидрогелей в значительной мере решены. Наблюдаемые эффекты в большинстве случаев могут быть качественно объяснены в рамках существующих теорий. Вместе с тем количественное предсказание набухания и упругости заряженного гидрогеля в зависимости от внешних условий и условий приготовления геля пока невозможно. Перспективы развития области связаны с разработкой новых композиционных материалов на основе гидрогелей. Так, гели из макромономеров биосовместимого ПЭО представляют интерес для медицины и биологии.

Интенсивное развитие получили работы, связанные с супрамолекулярными структурами. В работах, выполненных под руководством В.А. Кабанова и А.Б. Зезина, было показано, что син-

тезированные в водной среде стехиометрические комплексы полиэлектролит–противоположно заряженное ПАВ способны растворяться в некоторых малополярных органических растворителях, что позволило впервые исследовать их конформационное состояние и свойства в растворах [52]. Используя реакции обмена между стехиометрическими комплексами и полиэлектролитами, удалось синтезировать и изучить растворимые в малополярных растворителях нестехиометрические комплексы, представляющие собой новый тип “иономеров” – амфифильные сополимеры. Эти пионерские исследования заложили основу целого цикла работ, которые имеют принципиальное значение для понимания поведения полиэлектролитов, в том числе нуклеиновых кислот непосредственно во внутриклеточной среде.

В те же годы на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ В.Г. Сергеевым совместно с проф. К. Иошикавой (Япония) были начаты работы по прямому наблюдению в поле флуоресцентного микроскопа за отдельными изолированными гигантскими молекулами ДНК фага T4 в режиме реального времени. Было показано, что в разбавленных водных растворах комплексообразование молекул ДНК с противоположно заряженными амфифильными ионами и поликатионами сопровождается резкой компактизацией отдельных молекул ДНК.

В дальнейшем удалось убедительно показать, что комплексы ДНК–ПАВ хорошо растворяются в неполярных органических растворителях. Было установлено, что в результате переноса таких комплексов в органический растворитель с низкой полярностью включенная в их состав ДНК в отличие от обычных гибких линейных полиионов приобретает компактную конформацию, сохраняя двухспиральную структуру. Эти исследования, проведенные при непосредственном участии В.А. Кабанова и В.Г. Сергеева, дали ключ к пониманию процесса компактизации ДНК, обусловленного двутяжной структурой молекул и не связанного со структурой и свойствами взаимодействующих с ней компонентов [53, 54]. Полученные результаты легли в основу новых подходов к сборке необычных амфифильных комплексных структур в малополярных органических средах [55]. Так, используя способность комплексов ДНК–ПАВ растворяться в малополярных органических растворителях, оказалось

возможным синтезировать электропроводящий интерполиэлектролитный комплекс полианилин–ДНК.

В последние годы повышенное внимание ученых всего мира уделяется синтезу макромолекул сложной архитектуры. Здесь и полимерные (полиэлектролитные) звезды, и макромолекулярные щетки, и, конечно, амфифильные блок-сополимеры, в частности двухблочные. Интерес к таким структурам связан с их ярко выраженной способностью к самоорганизации, в частности, к формированию в водных средах сложных мицеллярных структур, включающих неполярное ядро и гидрофильную корону, образованную полярными (водорастворимыми) блоками. Такие мицеллы могут служить в качестве строительных блоков для более сложных макромолекулярных систем, например, образовывать комплексы с противоположно заряженными полиионами различной природы. Развиваются также новые подходы к реализации процессов самосборки амфифильных комплексных структур из блок-сополимеров с использованием органических сред [56].

Сегодня мы, по-видимому, находимся в начале пути по исследованию процессов самоорганизации с участием синтетических и природных полиэлектролитов и амфифильных молекул как в водных, так и в малополярных средах, приводящих к образованию полимерных материалов, которые обладают свойствами металлов: электропроводностью и магнетизмом. В дальнейшем можно рассчитывать на создание современных функциональных устройств и технологии для диагностических систем, сенсоров, химических клапанов, изделий для микро- и наноэлектроники и т.д. Уже сегодня ясно, что биология и медицина в высшей степени заинтересованы в широком использовании процессов интерполимерной самосборки для развития принципиально новых направлений, в первую очередь наномедицины.

### БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Насущные проблемы медицины и развитие химии высокомолекулярных соединений привели к возникновению в конце 50-х годов XX века новой области науки – химии биомедицинских полимеров [57]. С момента возникновения этой области в ней сформировалось два направления. Первое связано с созданием полимерных биоматериалов,

используемых прежде всего в хирургии в качестве имплантантов для замены и выполнения функций частично или полностью утраченного органа, а также с изучением взаимодействия таких материалов с тканями и жидкостями организма.

Второе направление связано с синтезом и изучением биологически активных полимерных систем, проявляющих лекарственные функции и биологическую активность. С целью координации работ в СССР в этой области и использования их в практическом здравоохранении в 1968 г. по инициативе В.А. Каргина при Государственном комитете по науке и технике был создан Научный Совет по синтетическим полимерам медицинского назначения, председателем которого с 1974 г. стал Н.А. Платэ. Большой толчок развитию исследований по полимерным биоматериалам дала программа по созданию искусственного сердца (академик В.И. Шумаков). В ходе ее выполнения на основе природных и синтетических полимеров было организовано производство разнообразных одно- и многослойных пленочных и тканых перевязочных материалов, модифицированных различными лекарственными веществами. Были созданы хирургические медицинские клеи на основе полиуретанов и цианакрилатов для склеивания костных и мягких тканей, быстротвердевающие полимеры для стоматологии, гемосорбенты и энтеросорбенты для удаления токсичных веществ из организма, а также полимерные иммунореагенты, диагностические тест-системы и биочипы для выявления патогенов и биологического контроля. Важную роль в технологиях, связанных с жизнедеятельностью человека, играют полимерные материалы для мембранных и сорбционных методов выделения и очистки биологически активных веществ и продуктов биотехнологического производства (антибиотиков, гормонов, ферментов и т.п.), используемых в медицинских целях.

Особо интересно создание гибридных материалов, представляющих собой биодеградируемую биосовместимую полимерную матрицу, на которой растут клетки поврежденного органа или ткани. В качестве полимерных матриц используются синтетические (полилактид, полигликолид) и природные полимеры (хитин, коллаген). Успешная реализация этих работ позволит решить проблемы трансплантологии, связанные с



поиском подходящих для большого донорских органов и уменьшением вероятности их отторжения.

Исследования по созданию полимерных лекарственных веществ стали развиваться в нашей стране в конце 50-х годов XX века. Родоначальником данного направления был С.Н. Ушаков, использовавший синтетические водорастворимые полимеры (поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и их сополимеры) в качестве модификаторов лекарственных веществ с целью увеличения продолжительности их циркулирования в кровяном русле. З.А. Роговин начал применять в качестве полимеров-носителей водорастворимые полисахариды.

К середине 70-х годов определились такие направления исследований:

- модификация известных лекарственных веществ синтетическими и природными полимерами с целью улучшения их терапевтических свойств, целевого транспорта и т.п.;

- создание новых лекарственных форм известных лекарственных веществ на основе полимеров для контролируемого поступления лекарственного вещества в организм;

- синтез функциональных полимеров, обладающих собственной биологической активностью;

- создание на основе водорастворимых полимеров синтетических вакцин, антигенов и адъювантов;

- разработка полимеров для получения плазмо- и кровезаменителей с улучшенными гемодинамическими свойствами, в том числе обладающих газотранспортными функциями.

Наиболее широко велись исследования по модификации полимерами различных классов лекарственных веществ: противотуберкулезных (С.Н. Ушаков, В.А. Кропачев) [58], антибиотиков (А.Д. Вирник, Б.В. Москвичев, Е.Ф. Панарин, М.В. Соловский), тромболитиков (А.В. Березин), пептидных гормонов (Н.А. Платэ, Г.В. Самсонов, Г.П. Власов, Л.И. Валуев и другие [59]), антисептиков иодофоров (С.Н. Ушаков, В.О. Мохнач) – препараты иодопирон, иодиол и другие, анестетиков (Н.А. Кашнина, Ю.Э. Кириш) – препараты целновокаин, морфолонг, различных противоопухолевых препаратов и т.д. С использованием

гидрофильных полимеров были созданы пленочные формы (асеплен, асеплен-К и другие) лекарственных веществ, обладающие полифункциональной биологической активностью (В.Я. Богомольный), трансдермальные терапевтические системы (А.Е. Васильев, М.М. Фельдштейн) [60]. Широко проводились исследования по присоединению антимикробных и противогрибковых препаратов к волокнистым материалам на основе синтетических материалов (Л.А. Вольф) и природных полимеров (З.А. Роговин, А.Д. Вирник, Х.У. Усманов и другие).

Большое значение имеют работы по созданию систем целевого транспорта, в которых полимер выполняет функции носителя различных объектов, например антител. Н.А. Платэ и Л.И. Валуев предложили для направленного транспорта использовать термочувствительные полимеры с НКТС [61]. Большой интерес представляют полимеры, способные связываться со слизистой оболочкой кишечника. На базе таких полимеров был создан полимерный пероральный препарат длительного действия “Рансулин” (Н.А. Платэ и Л.И. Валуев), а также противоопухолевый препарат пролонгированного действия “Поглюкар” (Е.Ф. Панарин, Г.Б. Плисс) для профилактики и лечения опухолей мочевого пузыря.

В последнее время как за рубежом, так и в России широко ведутся исследования по доставке ДНК в клетки с помощью поликатионов различного химического строения и архитектуры (В.А. Кабанов, Г.П. Власов, Е.Ф. Панарин). Оптимизация химического строения и ММ полимеров, образующих комплексы с ДНК и защищающих ее от внешних воздействий, позволит осуществлять целевой транспорт генетического материала в клетки мишени для решения задач генотерапии и генной инженерии.

Исследование биологических свойств полимеров-носителей привело к обнаружению и некоторых функциональных полимеров с собственной биологической активностью – противоопухолевой и интерфероногенной (Б.А. Кренцель, Л.Л. Стоцкая), мембраноактивной и антимикробной, противовирусной, антигипоксической, иммуностимулирующей и т.д. (Е.Ф. Панарин, В.В. Копейкин), что открыло перспективу создания собственно полимерных препаратов, а также препаратов с полифункциональной биологиче-

ской активностью путем включения в структуру биологически активного полимера-носителя целевого биологически активного вещества.

В 80-х годах XX века в разных научных центрах страны интенсивно велись работы по модификации водорастворимых полимеров различными гаптенами, антигенами, иммуногенами с целью создания высокоспецифичных вакцин для профилактики бактериальных и вирусных инфекций и в диагностических целях. В результате этих исследований была создана антигриппозная вакцина “Гриппол” (В.А. Кабанов, Р.В. Петров, А.В. Некрасов и другие).

В связи с дефицитом донорской крови и ограниченным сроком ее хранения всегда остро стояла проблема кровезаменителей и плазмозамещающих препаратов. Особенно сложной была задача по разработке кровезаменителя, выполняющего газотранспортную и гемодинамическую функции. Работы велись в двух направлениях: первое – создание моделей эритроцита в виде микрочастиц с использованием сетчатых полимеров (Г.В. Самсонов), второе – сшивка молекул гемоглобина (Н.П. Кузнецова) с образованием наноразмерных частиц, способных проникать во все капилляры. В итоге многолетних исследований получены плазмозаменители “Поливинол” на основе ПВС (В.Я. Сорокин) и “Полиоксидин” на основе ПЭГ (Н.М. Геллер, В.А. Кропачев), а также кровезаменитель “Геленпол” с функцией переноса кислорода (Н.П. Кузнецова, Е.Ф. Панарин и другие).

В конце 70-х – начале 80-х годов Е.Ф. Панариным была начата разработка полимерных лекарств на основе наночастиц биогенных элементов и наноструктурированных полимерных систем. Один из подходов основан на использовании комплексообразования или ковалентного связывания дифильных ионов ПАВ с водорастворимым полимером. Были созданы системы с размером частиц 30–60 нм и разработан антисептик “Катапол” (Е.Ф. Панарин, М.В. Соловский) с широким спектром действия в отношении бактерий и вирусов и стимулятор роста сельскохозяйственных животных “Доксан М” (Е.Ф. Панарин, В.В. Копейкин) [62]. В последнем случае наноструктурирование системы привело к появлению новых видов биологической активности, отличных от активности исходных веществ. Другой подход состоял в получении наночастиц биоген-

ных элементов серебра, селена (Е.Ф. Панарин, В.В. Копейкин) [63], меди (И.М. Паписов) [64] путем восстановления их ионов в присутствии водорастворимых полимеров. Таким образом был создан препарат “Повиаргол”, выпускаемый в опытно-промышленном масштабе. В настоящее время синтезированы наноконпозиты серебра, меди, никеля, кобальта с целлюлозными материалами. Исследование наноструктурированных полимерных систем открывает новые перспективы для поиска эффективных лекарственных средств и катализаторов химических реакций.

## БЕЛКИ

Физика белка возникла на стыке физики, молекулярной биологии и химии в 1960-е годы, когда опыты Анфинсен [65] и Мерифилд [66] с сотр. принципиально отделили физический процесс (спонтанную самоорганизацию, или “сворачивание”, белка) от биохимического синтеза белковой цепи. Физика белка появилась в попытке сначала поставить, а потом и решить следующие фундаментальные вопросы: как белковая цепь находит свою уникальную “рабочую” архитектуру; какие пространственные структуры присущи белкам; как предсказать пространственное строение белка, зная лишь химическую структуру его гена; как “работают” белки.

За сорок лет своего существования физика белка не только наметила ответы на эти вопросы, но и поставила ряд новых. Она также внесла весомый вклад в другие науки (биохимию, биофизику, наноматериаловедение, вычислительную математику, молекулярную биологию, энзимологию и фармакологию), способствовала появлению новых научных направлений (белковой инженерии, биоинформатики, протеомики, нанотехнологии), новых методов конструирования лекарств и т.д.

Российская школа физики белка основана О.Б. Птицыным, одним из организаторов Института белка АН СССР. К середине 60-х годов он успел (вместе со своим учителем М.В. Волькенштейном и Т.М. Бирштейн) заложить основы современной теоретической физики полимеров [67], послужившей фундаментом физики белка, этого сложнейшего “живого” полимера. Важнейший вклад в рождение физики белка внес и П.Л. Привалов. Он доказал, что плавление белков, несмотря на всю их сложность и неоднород-

ность, сходно с плавлением простых кристаллов [68].

В 80-е годы XX века появились автоматизированные методы определения аминокислотных и кодирующих их нуклеотидных последовательностей ДНК. Накопленная информация пополняла быстро растущие банки компьютерных данных по структурам биологических макромолекул; потребность в эффективном использовании этой огромной массы данных привела к появлению новой области науки – биоинформатики.

Выяснилось, что белки, совсем разные и по биохимической функции, и по аминокислотной последовательности, часто имеют близкие пространственные структуры, а сходная работа совершается порой белками с совсем разной архитектурой. Из этого было сделано два важных вывода: 1) функция белка обычно определяется не всей его архитектурой, а устройством небольшого фрагмента – активного центра; дело остальной части белка – быть для этого функционального участка надежным, твердым фундаментом; 2) набор типичных белковых архитектур ограничен, причем физическими причинами, поскольку наиболее “обычными” для белков оказываются те конфигурации, которые не имеют “структурных дефектов”, делающих их нестабильными для всех аминокислотных последовательностей, кроме крайне малого числа очень точно к ним “подогнанных” [69, 70]. В результате в физике белка возникло представление о физическом отборе белковых структур и была построена современная, так называемая рациональная их классификация, напоминающая таблицу Менделеева тем, что она способна успешно предсказывать еще не обнаруженные в природе белковые архитектуры.

Однако, несмотря на некоторые успехи, предсказать пространственное строение каждого конкретного белка, зная лишь его аминокислотную последовательность, не удалось. Также все еще оставался открытым и вопрос о том, как белковая цепь ухитряется найти свою уникальную пространственную структуру среди массы других возможных вариантов. В попытке проследить пути самоорганизации белков велся интенсивный поиск промежуточных состояний (“интермедиа-тов”), возникающих по ходу самоорганизации белков. Важнейшим научным событием стало открытие нового физического состояния белковой

цепи, ныне известного как “расплавленная глобула”. Выведенная О.Б. Птицыным “на кончике пера” еще в 1973 г. [71], расплавленная глобула в начале 80-х годов была экспериментально обнаружена [72] в Лаборатории физики белка в Институте белка АН СССР, а затем и в других, рассеянных по всему миру лабораториях: расплавленная глобула оказалась типичным промежуточным состоянием при самоорганизации большинства белков [73]. Необычные физические свойства этого “флуктуирующего компактного состояния белковой цепи без уникальной пространственной структуры” были объяснены Е.И. Шахновичем и А.В. Финкельштейном [74]. Затем появились свидетельства об участии расплавленной глобулы в ряде важных биологических процессов, а потом и в некоторых генетических заболеваниях, при которых имеющий мутацию белок, пытаясь свернуться, “застревает” в состоянии расплавленной глобулы и никак не может обрести свою рабочую, “нативную” структуру.

Фундамент наиболее значительных работ настоящего времени был заложен в 90-е годы, в ходе исследований сравнительно небольших белков, представляющих собой одну глобулу-“домен” из 50–200 аминокислот. Именно тогда сформировалась концепция “энергетической щели”, отделяющей единственную “правильную” стабильную укладку белковой цепи от миллиардов “неправильных”, которая и придает структуре белковой молекулы характеристики, нужные для ее эффективной биохимической работы: уникальность, устойчивость и твердость одновременно. Тогда же из компьютерных экспериментов Е.И. Шахновича и из развитой А.В. Финкельштейном общей физической теории сворачивания белков стало ясно, что повышенная стабильность структуры белка сама по себе, автоматически, обеспечивает его быструю и безошибочную самоорганизацию [75, 76]. Одновременно на стыке теории и основанного на белковой инженерии эксперимента была сформирована концепция “ядра сворачивания” белка. “Ядро” напоминает зародыш кристаллизации – это та часть пространственной структуры белка, после флуктуационного образования которой дальнейшая самоорганизация белка уже идет быстро, практически без перебора вариантов. На прочной основе данных концепций ныне строятся теории, позволяющие предсказывать скорость сворачивания бел-

ков, очерчивать ядра сворачивания в их пространственных структурах и т.д.

Получены первые результаты в области практического конструирования белков, в том числе в работах российских ученых. Так, сконструированный А.В. Финкельштейном в сотрудничестве с М.П. Кирпичниковым и Д.А. Долгих “искусственный” белок “альбиферон” [77, 78] активирует реакцию бласт-трансформации тимоцитов и обладает антивирусной активностью.

Расшифровка пространственных структур быстро автоматизируется, но все же научное сообщество пока больше доверяет не автоматической классификации, а той, что делает А.Г. Мурзин, ученик О.Б. Птицына и А.В. Финкельштейна, работающий в эпицентре структурной биологии в Кембридже. Он – единственный в мире – держит в своей голове все (десятки тысяч!) расшифрованные белковые структуры; это позволило ему создать и, постоянно обновляя, поддерживать знаменитый классификатор белковых структур SCOP (Structural Classification of Proteins) [79].

Параллельно развивается протеомика – наука о взаимодействии белков в клетке во время ее жизненного цикла. В частности, накапливаются данные об образовании “неправильных” белковых структур, приводящих к разным болезням [80–82]. Среди них прионные болезни, такие как “бешенство коров” и старческий маразм (болезнь Альцгеймера), убивающие медленно, но верно. Такие болезни связаны с процессом появления в клетке амилоидов – фибрилл из “неправильно свернутых” белковых молекул. Эти губительные для клетки белковые образования заразны – они втягивают в себя не только “неправильные”, мутантные, но и “здоровые” белки, перехватывая их сворачивание на стадии расплавленной глобулы и перестраивая их по-своему. Физические основы этих явлений уже просматриваются, но они еще до конца не поняты.

Сегодня физика небольших, “однодоменных”, растворимых в воде белков близится к завершению [83]. Зарождается физика крупных белковых молекул, их комплексов и комплексов белков с другими макромолекулами (амилоидов, вирусов и т.д.). Видимо, она и будет более всего актуальна в ближайшие 20 лет. Скорость развития белковой инженерии, особенно дизайна новых белков и ле-

карств и бионанотехнологии вообще, прямо зависит от того, сможет ли исследование физики молекулярных взаимодействий обеспечить их надежными теоретическими расчетами силовых полей для оценки стабильности разнообразных белковых структур и комплексов. Если сможет, то инженерия и дизайн будут развиваться большими шагами и начнут производить высокоэффективные молекулы для самых разных прикладных целей.

## РАСПЛАВЫ И СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Первые экспериментальные работы в области реологии растворов и затем расплавов полимеров были выполнены в СССР в самом конце 50 – начале 60-х годов независимо Г.В. Виноградовым, П.А. Ребиндером, А.А. Трапезниковым и их учениками. В то же время в Казанском государственном университете под руководством А.И. Маклакова были начаты всесторонние экспериментальные исследования методами импульсной ЯМР-спектроскопии различных физико-химических явлений в полимерных системах: пластификации, кристаллизации, молекулярных движений в термостойких полимерах [84–86]. В конце 70-х годов В.Д. Скирда сконструировал оригинальный импульсный диффузомер, разрешающая способность которого до сих пор остается рекордной. Это позволило экспериментально установить универсальные концентрационные и молекулярно-массовые зависимости коэффициентов самодиффузии в расплавах и растворах гибкоцепных линейных полимеров, а также нахождение аналогичных закономерностей для белков и дендримеров в широком диапазоне концентраций и молекулярных масс. Были получены экспериментальные данные о подвижности участков полимерных цепей на масштабах, сравнимых с размером макромолекул, а также в трехмерных сетках (гелях) [87, 88].

Развитие реологии полимерных материалов (растворов и расплавов) получило огромный толчок в связи с созданием Г.В. Виноградовым в 1962 г. первой в СССР лаборатории реологии полимеров в Институте нефтехимического синтеза АН СССР. В этой лаборатории получила образование и начинала исследования в области реологии большая группа будущих докторов наук (А.И. Леонов, А.Я. Малкин, Ю.Я. Подольский, Ю.Г. Яновский, В.Г. Куличихин, М.Л. Фридман,

А.Н. Прокунин, В.Ф. Шумский, В.С. Волков) и многочисленные кандидаты наук. Результаты работ школы Г.В. Виноградова по реологии полимеров обобщены в монографии [89].

Кроме Москвы работы в области реологии полимеров успешно развивались в Санкт-Петербурге (С.Я. Френкель), Свердловске (А.А. Тагер), Риге (Л.А. Файтельсон), Киеве и в других научных центрах.

Основные отечественные достижения мирового уровня в области реологии полимеров, начиная с 60-х годов XX века – это открытие принципа подобия неньютоновских свойств полимерных систем; формулировка универсального критерия неустойчивости при течении вязкоупругих жидкостей (впоследствии названного критерием Вайссенберга); открытие явления перехода из текучего в вынужденное высокоэластическое состояние при высоких скоростях деформации (эффект “срыва”) [90]; установление основных закономерностей одноосного растяжения расплавов полимеров; открытие эффекта реологического перехода – экстремального изменения вязкости при образовании ЖК-состояния [91]; обнаружение фазовых переходов, обусловленных как растяжением [92], так и сдвигом [93] многокомпонентных полимерных систем; оригинальные исследования анизотропии вязкости и вязкоупругости полимеров при течении.

В настоящее время работы в области реологии полимеров продолжают в лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН, возглавляемой В.Г. Куличихиным, ряде других академических институтов (Институт физической химии и электрохимии, ИХФ, ИВС), а также университетах Москвы, Екатеринбурга и других городов). Проводятся исследования в области реологии композиций, содержащих наноразмерные компоненты, изучаются электро(магнито-)реологические эффекты с использованием наноструктур. В связи с расширением применения наноматериалов в различных областях техники основной интерес в ближайшем будущем будет связан с исследованием взаимосвязи их реологических свойств со структурой как основы технологии получения конечных изделий. Актуальной представляется разработка математических методов моделирования свойств таких материалов.

Особое и важное место при создании новых полимерных материалов занимают смеси полимеров, так как большинство полимеров несовместимы друг с другом. Принудительное смешение приводит к образованию термодинамически неустойчивой дисперсии полимера в полимере. Г.Л. Слонимский [94] экспериментально показал, что при смешении неполярных полимеров образование термодинамически неустойчивых смесей полимеров является скорее правилом, чем исключением. В результате широкое применение смесей полимеров началось лишь в 70-е годы.

Однако Б.А. Догадкиным с сотрудниками [95] в 1958 г. был обнаружен эффект так называемого “взаимоусиления полимеров” в виде значительного повышения динамической выносливости смеси каучуков по сравнению с индивидуальными компонентами. Следовательно, преимущества смесей полимеров могут возникать не вопреки их микро неоднородности, а благодаря ей. Это сделало не столь перспективным поиск “совместимых” пар полимеров.

В работе [95] было также установлено, что привитые и блок-сополимеры повышают прочность связи (адгезию) на границе раздела несовместимых полимеров. Ограниченные возможности синтеза указанных сополимеров в то время не позволили широко подтвердить эффект на разных полимерных парах. Сегодня так называемые “межфазные добавки” (компатибилизаторы) получили повсеместное распространение, обеспечив создание высокодисперсных полимерных сплавов.

Среди достижений отечественных ученых можно выделить установление механизма диспергирования полимера в полимере в процессе смешения с использованием теории устойчивости жидкого цилиндра. Оказалось, что минимальный размер частиц в процессе смешения достигается при равном соотношении вязкости фазы и матрицы, что совпадает с минимумом длины стоячей волны в жидком цилиндре [96]. Это легло в основу проектирования промышленных технологий. В.Н. Кулезневым и Ю.П. Мирошниковым [97] были проведены первые работы по систематическому изучению тройных смесей полимеров. Для ряда систем было обнаружено повышение растворимости полимера в другом полимере при добавлении третьего. Сформулированы общие за-

кономерности формирования комплекса механических свойств тройных смесях по сравнению с бинарными.

Основой ранних работ по смесям полимеров было применение различных методов (механических, релаксационных, термохимических, сорбционных, рентгеновского микроанализа, электронной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии) главным образом для изучения фазовой структуры конкретных полимерных композиций, полученных в тех или иных условиях. Для оценки совместимости полимерных пар, помимо измерений термодинамических потенциалов смешения [98, 99], часто использовались косвенные данные (например, отклонение плотности, прочности, температуры стеклования реальных смесей от аддитивных значений указанных параметров [100–102]). Попытки осмыслить и обобщить накопившейся экспериментальный материал предпринимались неоднократно [100–107]. Постепенно стала очевидной необходимость количественного исследования связи параметров фазовой структуры смеси полимеров с ее свойствами, закономерностей ее релаксационных и диффузионных процессов.

В настоящее время наибольшее внимание уделяется построению диаграмм фазового состояния в широком диапазоне температур, составов, ММ компонентов. Ю.С. Липатов [101] и А.Е. Чалых [106] с сотрудниками показали, что интерпретация пограничных кривых на диаграммах фазового состояния играет важнейшую роль для понимания процесса смешения полимеров в растворах и расплавах.

Так, увеличение ММ одного из компонентов в системах с ВКТР, как правило, приводит к росту критической температуры, смещению положения критической точки в среднюю область составов и расширению области двухфазности. Для систем с НКТР эти закономерности несколько иные – с повышением ММ критическая температура уменьшается, а область двухфазности расширяется. Для смесей статистических сополимеров с гомополимерами изменение параметров диаграмм состояния с изменением состава сополимера подчиняется единому правилу: чем ближе состав сополимера к составу гомополимера, тем ниже критическая температура смешения (для систем с ВКТР) и меньше область гетерогенного со-

стояния. Наиболее ярко эта тенденция проявляется при построении изотермических сечений бинарных кривых [108].

При формировании в одном из компонентов сетки пространственных связей область двухфазного состояния увеличивается, ветвь бинарности, соответствующая растворимости золь-фракции, смещается к оси линейного гомополимера и при высоких степенях конверсии вырождается. При этом ВКТР, как правило, оказывается в области термодеструкции компонентов [109].

Поскольку разнообразие в фазовом поведении смесей полимеров является скорее правилом, чем исключением, возникает вопрос – возможно ли в данном случае получение сбалансированной общей картины фазовых равновесий в рамках существующих физико-химических представлений, и какие методические требования и(или) условия необходимо ввести дополнительно, чтобы разделить равновесную и неравновесную информацию о составах сосуществующих фаз. Ответ может быть получен в результате детального исследования неравновесных и метастабильных состояний смесей полимеров [108].

Важным аспектом является также изучение особенностей формирования межфазных слоев на границе раздела полимер–полимер. В.Н. Кулезнев [100] разработал концепцию сегментальной растворимости на границе контакта полимеров, опирающуюся на дуализм молекулярной структуры полимеров, состоящей из элементов двух типов – макромолекул и их сегментов: “...большинство полимеров оказываются несовместимыми относительно макромолекул, при наличии совместимости (взаимной растворимости) их сегментов” [110]. Теория, сформулированная с учетом малого межфазного натяжения на границе полимер–полимер и резкого увеличения взаимной растворимости полимеров при уменьшении ММ ниже  $10^4$ , впоследствии получила количественную трактовку в работах Е. Гельфанда с сотрудниками [111]. Ограниченная взаимная растворимость полимеров предполагает возможность ее реализации в межфазном слое в результате взаимодиффузии макромолекул, что делает структуру межфазного слоя сложной, зависящей от предыстории формирования полимер–полимерного контакта [106, 108].

Наличие протяженных, значительных по объему слоев сегментальной растворимости обеспечивает высокую стабильность полимер-полимерной эмульсии. Это особенно ярко проявляется в метастабильной области фазовой диаграммы, в которой могут возникать стабильные, высокодисперсные критические эмульсии с размером частиц в пределах 100 нм. Данное обстоятельство обеспечивает значительную протяженность интервала составов между бинодалию и спинодалию фазовой диаграммы смесей полимеров в отличие от низкомолекулярных систем. В этой области был обнаружен эффект сильного (в 2–10 раз) падения вязкости системы даже при добавлении более вязкого полимера [112, 113] или малых количеств некоторых олигомерных добавок [114].

Образование частиц новой фазы при расслаивании смесей полимеров в растворе или расплаве является следствием увеличения степени ассоциации макромолекул каждого полимера (“гетерофазные флуктуации” по Я.И. Френкелю). В потоке такие ассоциаты могут либо распадаться, что увеличивает однофазную область составов [115], либо, наоборот, увеличиваться в результате дополнительной укладки макромолекул и развития ассоциации. Состояние проблемы фазовых переходов в полимерных системах при наложении деформации обсуждается в монографии [107].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. *Фрисман Э.В., Ан Бао Чжуб* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1564.
3. *Фрисман Э.В., Андрейченко В.Я.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1559.
4. *Сюй Мао, Фрисман Э.В.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 12. С. 1839.
5. *Фрисман Э.В., Яновская Н.К., Будтов В.П.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 560.
6. *Фрисман Э.В., Воробьев В.И., Шагина Л.В., Яновская Н.К.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 5. С. 762.
7. *Фрисман Э.В., Воробьев В.И., Шагина Л.В.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 5. С. 884.
8. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
9. *Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Погодина Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2141.
10. *Цветков Н.В., Филиппов С.К., Кудрявцева Т.М., Иванова В.О., Шифрина З.Б., Аверина М.С., Фирсова Н.В., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 692.
11. *Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1158.
12. *Лезов А.В., Полушина Г.Е., Ковшик С.А., Михайлова М.Е., Семенихина Т.Е., Ковшик А.П., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1115.
13. *Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Билибин А.Ю., Цветков Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1516.
14. *Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Мухина И.В., Гирбасова Н.В., Егорова Г.Г., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 815.
15. *Власов Г.П., Тарасенко И.И., Валуева С.В., Киппер А.И., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., Авдеева Е.В., Воробьев В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 731.
16. *Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2157.
17. *Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Филиппов А.П., Шумилкина Н.А., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1655.
18. *Бирштейн Т.М., Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Птицын О.Б., Шевелева Т.В.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 2. С. 372.
19. *Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Фрейдзон Я.С., Шibaев В.П., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 586.
20. *Ануфриева Е.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Паутов В.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2740.
21. *Ануфриева Е.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Паутов В.Д., Шелехов Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2488.
22. *Ануфриева Е.В., Паутов В.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 41.

23. Ануфриева Е.В., Черкасская О.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Луцник В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 67.
24. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Громова Р.А., Луцник В.Б., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 994.
25. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В., Луцник В.Б., Громова Р.А., Паутов В.Д., Кири Ю.Э., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1837.
26. Бакеев Н.Ф., Каргин В.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1964. С. 9.
27. Бакеев Н.Ф., Пшежецкий В.С., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 12. С. 1812.
28. Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 5. С. 327.
29. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 772.
30. Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 11. С. 826.
31. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973.
32. Харенко О.А., Харенко А.В., Калюжная Р.И., Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
33. Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 400.
34. Харенко О.А., Харенко А.В., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2726.
35. Рогачева В.Б., Рыжиков С.В., Щорс Т.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 24. № 11. С. 2417.
36. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
37. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 759.
38. Гуляева Ж.Г., Зансохова М.Ф., Разводовский Е.Ф., Ефимов В.С., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1238.
39. Ибрагимова З.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
40. Крамаренко Е.Ю., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1216.
41. Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 329.
42. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
43. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 241.
44. Дубровский С.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1709.
45. Буянов А.Г., Ревельская Л.Г., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 8. С. 1854.
46. Dubrovskii S.A., Rakova G.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7478.
47. Дубровский С.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1163.
48. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
49. Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 816.
50. Дубровский С.А., Харитонов Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1505.
51. Лагутина М.А., Ракова Г.В., Ярыгина Н.В., Дубровский С.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1295.
52. Бакеев К.Н., Чугунов С.А., Ларина Г.А., Макнайт В.Дж., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 247.
53. Сергеев В.Г., Пышкина О.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 17.
54. Сергеев В.Г., Пышкина О.А., Зинченко А.А., Зезин С.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 814.
55. Сергеев В.Г., Локшин Н.А., Голубев В.Б., Зезин А.Б., Левон К., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. С. 66.
56. Pergushev D.V., Remizova E.V., Feldthusen J., Zezin A.B., Miller A.H.E., Kabanov V.A. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 8093.



57. *Каргин В.А., Платэ Н.А.* // Вестн. АН СССР. 1969. № 6. С. 74.
58. *Ушаков С.Н., Кропачев В.А., Трухманов Л.Б., Маркелова Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2023.
59. *Самсонов Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 723.
60. *Платэ Н.А., Васильев А.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 675.
61. *Валуев И.Л., Талызенков Ю.А., Обыденнова И.В., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 6. С. 1131.
62. *Панарин Е.Ф., Копейкин В.В.* // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2340.
63. *Копейкин В.В., Панарин Е.Ф.* // Докл. РАН. 2001. Т. 380. № 4. С. 497.
64. *Литманович О.Е., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 44. № 11. С. 1824.
65. *Anfinsen C.B., Haber E., Sela M., White F.H.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1961. V. 47. P. 1309.
66. *Gutte B., Merrifield R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 501.
67. *Бирштейн Т.М., Птицын О.Б.* Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
68. *Privalov P.L., Khechinashvili N.N.* // J. Mol. Biol. 1974. V. 86. P. 665.
69. *Finkelstein A.V., Ptitsyn O.B.* // Progr. Biophys. Mol. Biol. 1987. V. 50. P. 171.
70. *Finkelstein A.V., Badretdinov A.Ya., Gutin A.M.* // Proteins. 1995. V. 23. P. 142.
71. *Птицын О.Б.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 1213.
72. *Dolgikh D.A., Gilmanshin R.I., Brazhnikov V.E., Bychkova V.E., Semisotnov G.V., Venyaminov S.Yu., Ptitsyn O.B.* // FEBS Lett. 1981. V. 36. P. 311.
73. *Ptitsyn O.B.* // Adv. Prot. Chem. 1995. V. 47. P. 83.
74. *Shakhnovich E.I., Finkelstein A.V.* // Biopolymers. 1989. V. 28. P. 1667.
75. *Šali A., Shakhnovich E.I., Karplus M.* // J. Mol. Biol. 1994. V. 235. P. 1614.
76. *Finkelstein A.V., Badretdinov A.Ya.* // Fold. Des. 1997. P. 115.
77. *Fedorov A.N., Dolgikh D.A., Chemeris V.V., Chernov B.K., Finkelstein A.V., Schulga A.A., Alakhov Yu.B., Kirpichnikov M.P., Ptitsyn O.B.* // J. Mol. Biol. 1992. V. 225. P. 927.
78. *Афасижева И.Ю., Долгих Д.А., Абдуллаев З.Х., Латыпов Р.Ф., Тиктопуло Е.И., Уверский В.Н., Птицын О.Б., Кирпичников М.П.* // Биофизика. 1998. Т. 32. С. 384.
79. *Murzin A.G., Brenner S.E., Hubbard T., Chothia C.* // J. Mol. Biol. 1995. V. 247. P. 536.
80. *Bychkova V.E., Ptitsyn O.B.* // FEBS Lett. 1995. V. 359. P. 6.
81. *Prusiner S.B.* // N. Engl. J. Med. 2001. V. 344. P. 1516.
82. *Dobson C.M.* // Trans. Roy Soc. London. B. 2001. V. 356. P. 133.
83. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* Физика белка. М.: Книжный дом Университет, 2005.
84. *Пименов Г.Г., Маклаков А.И., Гейдерих М.А., Давыдов Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 7. С. 535.
85. *Пименов Г.Г., Стежко А.Г., Азанчеев Н.М., Скирда В.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 3. С. 180.
86. *Двояшкин Н.К., Маклаков А.И., Смирнов В.С.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2702.
87. *Пестряев Е.М., Скирда В.Д., Маклаков А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 3.
88. *Скирда В.Д., Сундуков В.И., Маклаков А.И., Васильев Г.И.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1063.
89. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
90. *Виноградов Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 294.
91. *Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П., Королькова О.Н., Калмыкова В.Д., Волохина А.В., Семенов О.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 169.
92. *Френкель С.Я., Баранов В.Г., Бельникевич Н.Г., Панов Ю.Н.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 10. С. 1917.
93. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Кожина В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1403.
94. *Слонимский Г.Л., Струминский Г.В.* // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 9. С. 1941.
95. *Догадкин Б.А., Кулезнев В.Н., Тарасова З.Н.* // Коллоид. журн. 1958. Т. 20. № 1. С. 43.

96. Кулезнев В.Н., Грачев А.В., Мирошников Ю.П. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 2. С. 249.
97. Мирошников Ю.П., Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 6. С. 884.
98. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
99. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Цилипоткина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1423.
100. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
101. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
102. Межиковский С.М. Физико-химия реакционно-способных олигомеров. М.: Наука, 1998.
103. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972.
104. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
105. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
106. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
107. Вишневков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
108. Чалых А.Е., Герасимов В.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 63.
109. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтев А.Е., Шапугин А.В., Кудрякова Г.Х., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1148.
110. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Догадкин Б.А. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. № 1. С. 170.
111. Helfand E., Tagami Y. // J. Polym. Sci. B. 1971. V. 9. № 10. P. 741.
112. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Крохина Л.С., Буканова Е.Ф. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 4. С. 539.
113. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Клыкова В.Д. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 2. С. 231.
114. Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1564.
115. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 2. С. 245.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

### ПОЛИМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

#### *Цепные кристаллы и кристаллизация*

Основопологающие представления о структуре цепных кристаллов органических полимеров были впервые сформулированы А.И. Китайгородским в трех его классических книгах [1–3]. Было показано, что макромолекулы в кристаллическом и стеклообразном состояниях укладываются по принципу “плотной упаковки”. Оказалось, что “...структуру органического кристалла можно представить плотной упаковкой (выступ к впадине) молекул, окаймленных межмолекулярными радиусами” [1, 2].

Было введено понятие “коэффициента молекулярной упаковки” как характеристики совершенства структуры твердого тела, а также представления о ротационно-кристаллическом состоянии в молекулах цепных парафинов и полимеров [3]. Эти идеи были в дальнейшем обобщены Б. Вундерлих [4]. Идеи о плотной упаковке цепей в органических кристаллах оказались крайне плодотворными. На их основе удалось предсказывать симметрию и структуру полимерных решеток [4, 5].

Следствием плотной упаковки являются большие координационные числа (обычно 12) в органических кристаллах, а также возможность применения схемы атом-атомных потенциалов и анализ структуры и свойств твердых тел на основе “метода инкрементов”, объемов различных химических групп. В работе [6] дана схема таких расчетов (плотности упаковки, температур фазовых и релаксационных переходов) для широкого круга полимерных материалов.

Для описания структуры частично кристаллических полимеров первоначально широко использовали модель бахромчатой мицеллы Германа [7], основанную на данных о размерах мелких кристаллитов, полученных из уширения профиля рентгеновских рефлексов и факте существования аморфных областей большого размера. Полученные таким образом размеры кристаллитов или

мицелл (5–50 нм) оказались значительно меньше длины макромолекул, что привело к идее о прохождении макромолекул без складывания через мицеллы (кристаллиты) и аморфные области.

С. Келлер и Е. Фишер обнаружили складывание макромолекул при кристаллизации полимеров [8, 9]. На основании этих результатов к 1960 г. были сформированы новые представления о кристаллизации цепных структур. Открытие складчатых кристаллов привело к созданию разных моделей кристаллизации, основанных либо на термодинамическом, либо на кинетическом подходах.

Термодинамическая теория кристаллизации получила наиболее полное развитие в работах А. Петерлин, Е. Фишер и Ч. Рейнголд [10]. В этой теории размер полимерного кристалла в направлении цепей определяется условием минимума плотности свободной энергии при данной температуре. Ограничение размера кристалла обусловлено некогерентностью продольных колебаний решетки при превышении критического для данной температуры размера кристалла вдоль оси цепи. Складывание макромолекул в теории постулируется. Из термодинамической теории кристаллизации следовало, что свободная энергия кристалла зависит от его размера. Теория, к сожалению, не объясняет экспериментально наблюдаемое увеличение размера кристалла при изотермической кристаллизации расплава, так называемое “изотермическое утолщение” [11].

Кинетическое рассмотрение кристаллизации развито в работах Дж. Хофман и др. [12–14]. Рост кристалла в этой модели сопровождается образованием поверхностных зародышей, размер которых зависит от переохлаждения системы. Зарождение может возникать на инородной частице (гетерогенное зародышеобразование) или на молекулярном слое, образованном ранее (гомогенное зародышеобразование). Было показано, что скорость роста кристаллов определяется и величиной торцевой поверхностной энергии растущих зародышей кристаллической фазы. Установлено,

что она минимальна для регулярной складчатой поверхности зародыша, в силу чего зародыши растут максимально быстро, что и обуславливает складывание макромолекул.

Термообработка полимерных кристаллов ниже  $T_{пл}$  (отжиг) приводит к рекристаллизации, что проявляется в изменении степени кристалличности материала и размеров кристаллов. Рекристаллизация может протекать с частичным [11] или граничным [12–15] плавлением либо без образования расплава в твердой фазе (изотермическое утолщение кристаллов) [11].

Если размер цепных кристаллов становится сопоставимым с длиной вытянутой макромолекулы, то образуются кристаллы с выпрямленными цепями (**КВЦ**). Впервые о получении КВЦ сообщено в работах [16–18]. Позднее было обнаружено, что КВЦ полиэтилена образуются и при отжиге [19, 20]. КВЦ послужили прекрасными модельными объектами для изучения тонких деталей кристаллического состояния полимеров. К концу 80-х годов XX века теория кристаллического состояния линейных полимеров была в основном сформирована. Заметный вклад в становление современных представлений о структуре, механических и термодинамических свойствах полимеров и их растворов внесли советские и российские исследователи [5, 21–23].

В 1974 г. впервые было показано [24], что при деформировании некоторых способных к кристаллизации твердых полимеров в условиях плоской деформации сжатия с боковым стеснением (plane strain compression) возникают необычные структуры, так называемые текстурированные квазимонокристаллы. Эти объекты состоят из вытянутых макромолекул. Их структура близка к монокристаллической. Сейчас получены и охарактеризованы квазимонокристаллы из различных полимеров, из ПЭ и ПА-6 в первую очередь [25]. Цепи в квазимонокристаллах полностью вытянуты, плотно упакованы и хорошо прилегают друг к другу на масштабе образца. Аморфная компонента (хотя ее содержание очень мало), тоже высоко ориентирована [26].

#### *Деформация цепных кристаллов и частично кристаллических полимеров*

Исследования деформации твердых полимеров, кристаллов и стекол, привлекают внимание с

начала зарождения полимерной науки. Понимание механизмов пластической деформации этих материалов представляет интерес с технической и фундаментальной точек зрения. Опыт изучения деформации кристаллических металлов показал, что создание новых конструкционных материалов с требуемым современной техникой уровнем свойств возможно лишь на основе знаний о деформационных процессах в них [27, 28]. За последние три десятилетия в области наблюдается значительный прогресс во всех трех линиях ее развития, в изучении стеклообразных и частично кристаллических полимеров, а также цепных кристаллов. К настоящему моменту наибольшие успехи достигнуты в понимании деформационных процессов в складчатых цепных кристаллах [24, 25, 29, 30].

В отечественной литературе в 1950–1980 гг. по деформации полимерных кристаллов выделялись полимерные особенности процесса. Выделяли три из них: разворачивание цепей, плавление–рекристаллизация кристаллитов в частично кристаллических полимерах и роль надмолекулярных структур в деформации [21, 31–34]. Большой вклад внесли работы по низкотемпературной (вплоть до температур жидкого азота) деформации ПП [35]. Новые результаты были получены при изучении перехода в шейку (в высокоориентированное состояние). Сформулирована модель такого перехода [36].

Недавно предложены новые подходы к объяснению автоколебательного режима распространения шейки [37].

Однако в те же годы ряд зарубежных исследователей уделял серьезное внимание деформационным событиям неполимерного типа, а именно, подобно деформационным процессам в низкомолекулярных, прежде всего металлических, и цепных кристаллах. В основе подхода лежала идея о зарождении и движении дислокаций в низкомолекулярных кристаллах и дисклинаций в цепных. В 1974 г. П. Боуден и Р. Ян [24] привели убедительные аргументы в пользу кристаллографического характера пластической деформации в цепных кристаллах. Авторы исчерпывающе обосновали общность зарождения и развития дислокационных процессов в обоих классах материалов. Оказалось, что цепное и складчатое строение макромолекулярных кристаллов не препят-

ствует возникновению и скольжению в них дислокаций по кристаллографическим плоскостям легкого скольжения. Жесткость макромолекул не препятствует деформации по дислокационным механизмам. С этого момента наступил современный этап в развитии физики деформации кристаллических и частично кристаллических полимеров [25, 30]. Дальнейшие исследования показали, что процесс зарождения дислокаций в полимерных системах в большинстве случаев контролирует кинетику пластичности кристаллов. В частично кристаллических полимерах кристаллиты также деформируются по кристаллографическим законам, а мягкая (при нагружении выше  $T_c$ ) аморфная фаза (например, в ПЭ, ПП) подстраивается к движению дислокаций [24–26, 29, 30]. В 1963–1964 гг. дислокации в полимерных кристаллах были обнаружены прямыми микроскопическими методами [38, 39].

Общий с неполимерными кристаллами характер деформации полимеров не исключает, тем не менее, особенностей процесса, связанных с цепным строением кристаллов. Наиболее важная черта дислокационной пластичности в полимерных кристаллах – это уменьшенное число доступных систем скольжения по сравнению с нецепными кристаллами. В макромолекулярных кристаллах невозможно скольжение, приводящее к разрывам цепей. Дислокации при своем движении не должны пересекать оси цепей, и поэтому они скользят только по плоскостям, в которых находятся оси цепей. Иными словами, в полимерных кристаллах реально существует только продольное и поперечное скольжение по отношению к осям цепей. Другие плоскости цепного кристалла недоступны для скольжения. Это обуславливает кинематическую дефицитность деформации полимерных решеток. В них существуют лишь три вместо пяти необходимых систем скольжения [25]. Нерастяжимость цепей вдоль их осей усиливает такую дефицитность. Кинематическая дефицитность деформации цепных кристаллов ведет к ограниченной аккомодации деформации, протекающей в разных системах скольжения. Это повышает склонность содержащего полимерные кристаллы материала к разрушению за счет возникновения трещин и кавитаций [30].

Цепное строение кристаллов отчетливо проявляется в экспериментах по деформации и учитывается в современных теориях. Так, специфич-

еский характер зарождения винтовых дислокаций в ПЭ (зарождение дислокаций идет на боковых гранях складчатых кристаллов ПЭ) приводит к зависимости макроскопического предела текучести частично кристаллического образца от толщины кристаллитов [40]. Другое цепное ограничение деформации обусловлено складчатой морфологией полимерных кристаллов. Складки не должны разрываться при макродеформации. Механизм движения дислокаций в складках пока не ясен.

В ламелярных кристаллах реализуются две моды перемещения элементов кристаллитов: тонкое скольжение, в котором каждая цепь сдвигается относительно соседней, и грубое скольжение, когда перемещаются группы цепей в нескольких плоскостях кристаллита [24, 25, 30].

Важную роль в деформации кристаллов играет их морфология. Например, из-за относительно малой толщины кристаллов ПЭ пластические процессы в них становятся неустойчивыми при больших деформациях. Кристаллиты изгибаются и расщепляются на мелкие фрагменты. Завершение фрагментации ведет к полной аморфизации материала. В этот момент процесс полностью утрачивает кристаллографический характер, и разворачивание цепей начинает доминировать.

Для пластичности частично кристаллических полимеров важны особенности деформации аморфной фазы. На деформацию сильно влияет тесная, гораздо более сильная, чем в низкомолекулярных соединениях, связь механического поведения аморфной и кристаллической фаз. Деформация обеих фаз протекает в условиях сильного взаимного стеснения. Это обусловлено существованием в аморфной фазе проходных межкристаллитных цепей. В частично кристаллических полимерах с каучукоподобной аморфной фазой макроскопическая деформация материала начинается именно с последней. Однако ее деформационные возможности быстро исчерпываются за счет сильного натяжения коротких проходных цепей.

Существующие в аморфной фазе молекулярные циклы и зацепления не допускают дальнейшего растяжения цепей и быстро “передают” трансляционные моды деформации кристаллитам. С этого момента и до пластического разрушения кристаллитов кинетикой деформации

управляет кристаллическая фаза. В ПЭ кристаллиты вступают в деформацию при достижении образцом макроскопического предела текучести. Ситуация оказывается более сложной, если аморфная фаза стеклообразна. Обычно деформация в таких системах начинается с аморфного материала частично кристаллического полимера, и лишь на поздних стадиях процесса, заметно превышающих деформацию в пределе текучести материала, в процесс вступают кристаллиты.

Особенностью мягкой аморфной фазы ПЭ является перестройка ее структуры в ходе пластической деформации. Под действием напряжения фаза приобретает близкую к кристаллической структуру, способную пропускать через себя дислокации [26, 41]. Пластическая деформация полимерных кристаллов требует совместного привлечения структурных, механических и калориметрических методов, что усложняет исследования.

В последние годы стало очевидно, что возможности дислокационных подходов к деформации кристаллов себя исчерпали. Необходим переход на новый уровень рассмотрения, в который дислокационные представления входили бы как его составная часть. Такие представления сегодня уже появились [42], однако пока не применялись в деформации цепных кристаллов.

#### *Нелинейные механические явления в твердых полимерах*

В конце 1970–1980 гг. стало ясно, что понимание молекулярных механизмов многих различных динамических процессов в твердых полимерах невозможно без привлечения арсенала методов физики нелинейных явлений, физики солитонов в первую очередь. Недавние публикации на эту тему [43] показывают, что новая, синтетическая область “нелинейной науки” содержит в себе много неизвестных ранее возможностей, позволяющих по-новому взглянуть на ряд разделов физики твердых полимеров.

В цепных структурах с высокой анизотропией жесткости использование представлений механики нелинейных процессов более важно, чем для анализа поведения неполимерных структур [44, 45]. В последние годы в российской науке был разработан новый теоретический подход к описанию механизмов молекулярной подвижности в цепях кристаллических и стеклообразных поли-

меров [46]. В его основе лежит понимание того, что для правильного описания динамических процессов в синтетических и биологических макромолекулах на молекулярном уровне необходимо знание спектра их нелинейных возбуждений [47–57]. На основе предложенных теоретических подходов уже получено явное представление топологических солитонов и локализованных нелинейных возбуждений (бризеров) в цепях непрямолинейной конформации. Оказалось, что распространение солитонного возбуждения в макромолекулярных системах имеет двустадийный характер, и даже была предсказана возможность возникновения структур нового типа – “солитонных молекул”, т.е. связанных состояний солитонов. Теория позволила описать распространение солитонных возбуждений в растянутых полимерных цепях.

Для частично кристаллических полимеров разработана молекулярная модель диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами, а также модель топомеханической полимеризации кристаллического диацетиленов. Построена теория топологических солитонов в молекулярных цепях с невырожденным бистабильным потенциалом взаимодействия для описания конформационных переходов в ДНК. Выполнено моделирование локализованных нелинейных возбуждений в неоднородной двойной спирали ДНК и обнаружено, что топологические солитоны и бризеры должны формироваться и распространяться преимущественно вдоль одной цепи двойной спирали. Впервые проведено энергетическое сопоставление возможных механизмов раскрытия двойной спирали ДНК.

Не вызывает сомнения, что применение подходов нелинейной физики приведет к открытию новых явлений и решению задач, остающихся вызовом современной полимерной науке.

#### **ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ (МЕЗОМОРФНОЕ) СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ**

Область ЖК-полимеров интенсивно развивалась в последние десятилетия. Возможность образования анизотропных ЖК-фаз в растворах полимеров была предсказана в 50-х годах XX века [58], и они были обнаружены экспериментально в растворах полипептидов, полиизоцианитов, эфи-

ров целлюлозы и их производных, макромолекулы которых представляют собой жесткие стержни. В растворах цепи ЖК-полимеров образовывали нематические или холестерические жидкие кристаллы. Изучение таких лиотропных ЖК-систем носило академический характер и никак не предвещало возможности их практического использования.

Ситуация во многом напоминает путь, пройденный в изучении низкомолекулярных жидких кристаллов, которые лишь спустя сто лет с момента их открытия (1888 г.) нашли разнообразное и широкое практическое применение и стали сейчас незаменимыми материалами для электроники и электрооптики, различных систем отображения информации и телекоммуникации, аудио- и видеотехники (ЖК-мониторы, дисплеи микрокалькуляторов, мобильных телефонов и т.п.).

Активное развитие прикладных работ в этой области полимерной науки приходится на 60–70-е годы XX века, когда были получены новые ароматические полиамиды (поли-*n*-бензамид, поли-*n*-фенилентерефталамид), жесткие стержнеобразные макромолекулы которых спонтанно образовывали лиотропные жидкие кристаллы в ряде агрессивных растворителей. На основе указанных полимеров фирмой “DuPont” было создано промышленное производство высокопрочных, высокомодульных волокон Кевлар, а фирма “Акзо” начала производство волокна Таврон. В СССР исследователями из Научно-исследовательского института “Химволокно” (С.П. Папков, В.Г. Куличихин, М.М. Иовлева, Г.И. Кудрявцев, А.В. Волохина и другие) были получены высокомодульные волокна Терлон и Вниивлон при прядении из лиотропных растворов ароматических сополиамидов [59–64].

Важнейшим преимуществом формования высокопрочных волокон из анизотропных ЖК-растворов полимеров оказалась возможность достижения высокой ориентации макромолекул без дополнительной ориентационной вытяжки. Успешное использование лиотропных ЖК-систем для получения суперпрочных высокомодульных арамидных волокон стимулировало поиски термотропных ЖК-полимеров, формование которых можно было бы вести из расплавов без использования растворителей. Такие термотропные системы были получены на основе аро-

матических полиэфиров. Оказался возможным синтез не только волокнообразующих полимеров, но и так называемых самоармирующихся литевых пластиков Vectra (США, “Cellanese Co.”) и Хыдар (США, “Dartco Co.”).

Характерной особенностью макромолекул жесткоцепных полиамидов и полиэфиров является наличие в них нескольких ароматических мезогенных фрагментов, связанных между собой эфирными, амидными или алифатическими группами-развязками различной длины ( $n = 2–10$ ). Эти полимеры были названы LC mesogenic main-chain polymers. Впервые такие термотропные ЖК-полимеры получили итальянские ученые [62]. В СССР пионерами в разработке методов синтеза и изучения термотропных ЖК-сополиэфиров были С.С. Скороходов, С.Я. Френкель, А.Ю. Билибин, Е.В. Ануфриева, Б.З. Волчек и другие [63] (Институт высокомолекулярных соединений РАН).

К сожалению, несмотря на весомый вклад российских ученых, связанный с развитием теории ЖК-упорядочения лиотропных и термотропных полимерных систем (А.Р. Хохлов, А.Н. Семенов, Т.М. Бирштейн и Ю.А. Готтлиб с сотрудниками [64]), а также экспериментальных исследований фазовых равновесий и реологии полимерных ЖК-систем (С.П. Папков, В.Г. Куличихин [59]), промышленное получение ЖК-полимеров в России было практически свернуто к началу 90-х годов.

Другое важное направление в области мезофазных полимеров связано с получением функциональных термотропных ЖК-систем на основе гребнеобразных макромолекул, содержащих длинные алифатические боковые разветвления [65, 66]. Специфическое строение гребнеобразных цепей, сочетающих автономный характер поведения боковых ответвлений с их тенденцией к упорядочению позволили использовать такие полимеры в качестве самоорганизующихся систем. Длинные алифатические развязки-спейсеры, химически связанные с мезогенными группами, обеспечивают достаточную автономию боковых разветвлений для формирования различных типов ЖК-фаз. Концепция спейсера в полимерных ЖК-системах впервые была предложена в работах Н.А. Платэ, В.П. Шibaева и Я.С. Фрейдзона в середине 70-х годов [67, 68]. В 1977 г. В.П. Шibaев и Н.А. Платэ публикуют в журнале “Высокомолекулярные соединения”

первый большой обзор по термотропным ЖК-полимерам [69], в котором детально обосновывают концепцию спейсера, описывают различные принципы получения ЖК-полимеров, анализируют неудачные попытки синтеза такого рода систем в работах зарубежных коллег. Впервые отмеченная в перечисленных работах возможность управления супрамолекулярной структурой ЖК-полимеров в мезофазе под действием внешних (электрических и магнитных) полей при сохранении заданной этим воздействием ЖК-структуры ниже температуры стеклования [70] в дальнейшем открыла путь к созданию новых полимерных материалов с необычными термо-, электро- и фотоуправляемыми оптическими свойствами [71, 72].

80–90-е годы XX века можно назвать периодом “жидкокристаллического полимерного бума”. В России и за рубежом получают сотни новых ЖК-полимеров с необычными оптическими свойствами и разными типами мезофаз, разрабатывают методы управления их структурой и свойствами под действием внешних электрических и магнитных полей, получают ЖК-сегнетоэлектрики и холестерики, ЖК-эластомеры и ЖК-композиты, представляющие собой жидкие кристаллы, диспергированные в полимерной матрице. Значительный вклад в развитие фундаментальных исследований в этой области внесли монографии С.П. Папкина и В.Г. Куличихина [59], Н.А. Платэ и В.П. Шибаяева [67, 69], Ю.Б. Америка и Б.А. Кренцеля [73], а также В.Н. Цветкова, И.Н. Штенниковой и Е.И. Рюмцева с сотрудниками [74].

Обнаруженная повышенная склонность боковых групп гребнеобразных полимеров к внутримолекулярной агрегации даже в разбавленных растворах позволила применительно к мезогенсодержащим гребнеобразным полимерам ввести новый термин – “кристаллоподобная макромолекула” [74]. За цикл работ, посвященных физической химии синтетических жидкокристаллических полимеров, группа ученых в составе А.В. Волохиной, В.Г. Куличихина, С.П. Папкина, Н.А. Платэ, В.П. Шибаяева, С.Я. Френкеля и И.Н. Штенниковой в 1985 г. была удостоена Государственной премии СССР.

С 1982 по 1999 г. состоялось четыре Всероссийских конференции по ЖК-полимерам, неиз-

менным организатором и председателем которых был Н.А. Платэ. Появляются ЖК-полимеры сложной молекулярной архитектуры, с продольно и поперечно расположенными мезогенами относительно основной и боковой цепей. В состав макромолекул вводят дискообразные, бананоподобные и крестообразные мезогены, разрабатываются подходы к получению металлосодержащих и ионогенных ЖК-полимеров.

Несомненный интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения представляет получение ЖК-дендримеров и содендримеров, типичных наноструктурированных систем, разрабатываемых в совместных исследованиях ряда российских ученых (А.М. Музафаров, В.П. Шибаяев). Сформулированные в этих работах принципы получения сегнетоэлектрических и фотохромных дендримеров являются основой для создания новых саморганизованных материалов для электроники и фотоники [75, 76]. Сейчас предложены новые подходы к методам синтеза гребнеобразных ЖК-полимеров, основанные на использовании нековалентного связывания мезогенных групп с полимерной цепочкой за счет водородных или ионных связей (Р.В. Тальрозе, Н.А. Платэ с сотрудниками [77, 78]), что позволяет существенно менять температурную область существования мезофаз и их тип. Использование водородно-связанных ЖК-полимеров в качестве матриц для наполнения наночастицами селенида кадмия и серебра открывает интересные возможности для создания сэндвичевых структур с чередованием квантовых точек и анизотропных ЖК-слоев образованных мезогенными группами [79].

В последние годы интерес вызывает создание смешанных многофункциональных ЖК-полимеров, содержащих в составе макромолекул помимо мезогенных групп (определяющих формирование мезофазы) одновременно фотохромные, электроактивные и функциональные, например, ионофорные группы, способные к формированию комплексов с ионами металлов и образованию ионных связей. Такие самоорганизованные функционально-интегрированные системы могут быть использованы в самых разнообразных областях применения – в качестве материалов для тонкопленочных оптических элементов, поляризаторов, селективных отражателей для ИК-, УФ- и видимой областей спектра, а также для разработ-



ки новых регистрирующих сред в системах записи, хранения и отображения информации [80].

Новые возможности в фотонике открывают фотохромные ЖК-полимеры для получения “самоориентирующихся” под действием света покрытий, получения лазерных сред на основе полимерных холестериков, “командных” поверхностей, обеспечивающих ориентацию низкомолекулярных жидких кристаллов, создание “молекулярных моторов” и других фотоуправляемых супрамолекулярных структур для голографии [81].

Интерес к голографической записи информации несомненно имеет прямой практический интерес. По оценкам научного вестника “Research” немецкой фирмы “Bayer” запись трехмерного изображения на голографическом компакт-диске с использованием азобензолсодержащего ЖК-полимера может достигать  $10^3$  Гигабайт. Весьма перспективным является введение малых добавок (0.2–0.3%) фотоизомеризующихся гребнеобразных ЖК-полимеров в обычные жидкие кристаллы, существенно (почти на порядок) увеличивающих нелинейно оптические характеристики последних [82].

В полимерной литературе большое внимание уделяется созданию и изучению ЖК-эластомеров и ЖК-гелей, используемых в качестве актюаторов, роботов и различных биомиметических систем и молекулярных переключателей. Впервые ЖК-эластомеры были описаны в работах немецких исследователей (Х. Финкельман с сотрудниками [81]), разработка теории высокоэластичности применительно к анизотропным полимерным ЖК-сеткам принадлежит М. Ворнер и Е. Терентьев [83]. К сожалению, в России такие работы практически не проводятся.

К числу другого типа ЖК-соединений, не содержащих мезогенных групп и называемых обычно мезоморфными, относятся органические и элементоорганические полимеры, такие как сополиэфироамиды, полиорганофосфазены, полиорганосилоксаны, полисиланы и даже полиолефины. Исследования таких систем были начаты В.С. Папковым и Ю.К. Годовским на примере полидиэтилсилоксана, проявляющего мезоморфные свойства [84]. В последующих работах российских ученых Е.М. Антипова, В.Г. Куличихина и Н.А. Платэ [85] показано, что мезофазное

состояние для указанных полимеров является скорее правилом, чем исключением. Экспериментальные и теоретические исследования таких полимеров, часто называемых конформационно-разупорядоченными кристаллами (кондис), направлены прежде всего на разработку так называемой структурной реологии анизотропных полимерных систем.

### СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Застекловывание жидкостей или газов, т.е. затвердевание их без кристаллизации, характерно для любых веществ, построенных из атомов и молекул, включая благородные газы и металлы. Очень быстрое охлаждение образца из жидкой или газообразной фазы ведет к образованию твердого аморфного стекла. Так получены стеклообразные металлы, стеклообразная вода, стеклообразный аргон и другие. Легко в стеклообразное состояние переходят макромолекулярные вещества со сложной химической структурой.

Процесс застекловывания является более общим, чем кристаллизация, поскольку в природе имеются вещества, не способные кристаллизоваться ни при каких условиях, т.е. по термодинамическим причинам. В первую очередь это полимерные вещества, построенные из макромолекул, не обладающих внутримолекулярной трансляционной стереохимической симметрией вдоль оси цепи (например, атактический ПС или ПММА). Изучение структуры и свойств стеклообразных полимеров, как и природа процесса стеклования продолжают оставаться актуальными в мировой полимерной науке. Ученые СССР и России внесли заметный вклад в эту важную область полимерной науки [86–89].

Структура и свойства стеклообразных тел демонстрируют ряд особенностей, отличающих их от кристаллов. Хорошо известны такие характеристики поведения стекол, как нелинейность релаксационных процессов (не экспоненциальная кинетика релаксации даже при малых отклонениях от равновесия), гистерезис теплоемкости при нагревании и охлаждении образцов в интервале стеклования, асимметрия релаксации (разная форма кинетических кривых подхода тела к равновесию при изменении знака отклонения от равновесия), эффекты памяти [90, 91]. Эти явления существуют в любых стеклах (полимерных и не-

полимерных) и не зависят от химической природы вещества. Такая общность в кинетическом поведении разных стекол пока остается не понятой. Однако М.В. Волькенштейн и О.Б. Птицын еще в конце 50-х годов дали первое объяснение явлению гистерезиса теплоемкости [89]. Недавно из представлений о существовании низкочастотных локализованных колебательных мод в полимерных стеклах количественно оценен предел текучести таких материалов [44, 47, 54].

*Диффузионный механизм релаксации свободного объема в стеклообразных полимерах*

Механизм изменения плотности стеклообразных полимеров при отжиге за счет “выхода” избыточного свободного объема из аморфного материала является предметом оживленных дискуссий в полимерной науке в течение длительного времени. Новые аргументы к дискуссии добавили работы [92–95]. Были измерены макроскопическая плотность тонких пленок (менее 100 мкм) и скорость их отжига (уменьшение количества свободного объема) в зависимости от толщины пленки. Результаты показали, что наблюдается ярко выраженный масштабный эффект плотности, не зависящий от способа приготовления пленок. Был обнаружен также масштабный эффект механических свойств и степени упорядоченности цепей в поверхностных слоях оксидных полимеров [93, 94].

Эксперимент по изменению плотности пленок в ходе отжига хорошо описывается в диффузионных координатах ( $Dt/l^2$ , где  $D$ ,  $t$  и  $l$  – коэффициент диффузии, время отжига и толщина пленки соответственно). Это позволило авторам предположить, что и в стеклообразных, и в кристаллических полимерах количество свободного объема может уменьшаться за счет его диффузии к поверхности образца или внутренних пор, что ранее считалось невозможным.

Прогресс в физической интерпретации различных видов молекулярных движений в блоке гибкоцепных полимеров в стеклообразном состоянии, в частности движений, ответственных за перенос свободного объема, достигнут в 80-х годах российскими исследователями [96–98]. Основной итог – экспериментальное доказательство общности сегментальной природы цепных  $\alpha$ - и  $\beta$ -движений в гибкоцепных полимерах. Оба вида дви-

жений представляют собой повороты участков цепей, соответствующих по размеру примерно статистическому сегменту Куна цепи [99–104]. При этом актом перехода стеклования ( $\alpha$ -движения) является межмолекулярно-кооперированное перемещение соседних сегментов с параметром кооперативности при низких частотах  $Z = Q_\alpha/Q_\beta \approx V_\alpha/V_\beta \approx 4 \pm 1$  (где  $Q_\alpha$ ,  $Q_\beta$ ,  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$  – энергии активации и активационные объемы обоих переходов), а  $\beta$ -движение реализуется как квазинезависимая, не кооперативная подвижность тех же сегментов в местах с менее плотной упаковкой цепей в блоке. Сегментальная подвижность цепей в широкой температурной области – от  $\beta$ -перехода до расплава полимера различается для движений разных типов степенью межмолекулярной кооперации подвижных сегментов и общего числа актов движения. Удалось получить соотношения между кинетическими параметрами  $\alpha$ - и  $\beta$ -движений и молекулярными характеристиками цепей – размером подвижных сегментов, энергией когезии и барьером внутрлицепного вращения [99–104].

Изучение динамики и динамической гетерогенности  $\alpha$ -переходов в сложных полимерных системах [98–104] показало, что важнейшие особенности их динамики обусловлены тремя сосуществующими явлениями: сегментальная подвижность в стеклообразном материале тормозится за счет взаимодействия движущихся сегментов с жестким компонентом блока (constrained segmental dynamics); движение сегментов ускоряется в местах с пониженной плотностью упаковки полимерного блока, а также единством природы движений  $\alpha$ - и  $\beta$ -типов.

Изучение подвижности спиновых меток в твердых полимерах [105] позволило получить информацию об активационных объемах ( $V^*$ )  $\alpha$ - и  $\beta$ -движений. Объем активации обоих процессов заметно различается: 150–400 см<sup>3</sup>/моль для  $\alpha$ -процесса и 10–70 см<sup>3</sup>/моль для  $\beta$ -процесса. Данные по вращательной динамике низкомолекулярных частиц в полимерных матрицах показали, что объем активации, т.е. минимальный размер флуктуации свободного объема, необходимый для переориентации (вращения) частицы, составляет 10–30% от ее ван-дер-ваальсова объема [105, 106]. Частота движений низкомолекулярных частиц в полимерах экспоненциально зависит от их размера. Для движений  $\beta$ -типа оказалось, что предельный угол поворота диполей равен 5°–20°.

*Механические свойства и неупругая деформация стеклообразных полимеров*

**Низкотемпературная ( $T_{\text{деф}} \leq 0.7T_g$ ) пластиче-ская деформация.** Систематические экспериментальные исследования в области вязкоупругого поведения стеклообразных полимеров были проведены в отечественной полимерной науке впервые П.П. Кобеко [86], Е.В. Кувшинским и Г.И. Гуревичем [107]. А.П. Александров в 1937–1938 гг. и Ю.С. Лазуркин в 1939 г. [108] впервые в мировой литературе сформулировали фундаментальный принцип температурно-частотной суперпозиции. В 1940–1950-е годы это направление исследований было независимо развито в работах Ф. Бики, Дж. Ферри и А. Тобольского. Значительный вклад в науку о стеклообразных полимерах внесли докторские диссертации Е.В. Кувшинского и Ю.С. Лазуркина [109, 110], на которых учились несколько поколений советских ученых.

Из теоретических исследований механической модели макромолекулярной цепи [111] возникла концепция релаксационного спектра цепочки как совокупности взаимосвязанных времен релаксации. Советские ученые в эти годы впервые сформулировали и развили представления об основных релаксационных состояниях аморфных полимеров, характеризующихся величинами податливости, что привело к разработке термомеханического метода характеристики полимеров [21, 111, 112].

Первую модель деформации стеклообразных полимеров предложил А.П. Александров в 1940 г. [113]. В ней цепи в полимерном стекле деформируются так же, как цепи в каучуках, но в условиях существенной механической активации перемещений сегментов (конформационных перестроек) внешней силой, т.е. деформация "...идет за счет распутывания цепей...", так же, как в каучуках [21]. Эти перестройки ведут к появлению в стеклообразном полимере надравновесных для данной температуры деформации концентраций вытянутых конформеров. Модель получила в отечественной литературе название вынужденной высокоэластичности (ВВЭ) [21, 110]. Эта модель была успешно развита Ю.С. Лазуркиным и Р.Л. Фогельсоном [114] и получила широкое распространение в мировой полимерной литературе. Теория такой деформации (распутывание клубков за счет накопления в них "flexed" конформе-

ров) была создана в 1966 г. Р. Робертсон [115]. Большинство учебников по физике и механике полимеров рассматривают сегодня деформацию стеклообразных полимеров в терминах модели ВВЭ.

Однако результаты по термодинамике деформации стеклообразных полимеров [116, 117] показали, что данная модель не описывает слишком многие экспериментальные результаты и не способна объяснить важные для деформации стеклообразных полимеров явления (например, локализацию деформации в полосах сдвига, зуб текучести, эффект Баушингера и др. [118]). Сегодня стало ясно, что от модели ВВЭ необходимо отказаться [118–121].

Оказалось, что при деформации в стеклообразных полимерах запасается избыточная внутренняя энергия, которая составляет значительную долю затраченной на деформирование механической работы. В начале неупругой деформации практически вся работа внешних сил сохраняется в стеклообразном образце [117–121]. Оказалось также, что эта энергия не идет на конформационные превращения в цепях, т.е. возникло кардинальное расхождение экспериментальных результатов с моделью ВВЭ. Поэтому вопрос о природе запаса энергии в отличном от ВВЭ механизме неупругой деформации стеклообразных полимеров стал ключевым.

Было обнаружено, что рост внутренней энергии стекла при нагружении связан с возникновением в нем локальных механически возбужденных состояний (перестроек структуры), несущих в себе неупругую деформацию. Сначала, на ранних стадиях деформации (до 25–30% при комнатной температуре [117]) такие механические возбуждения накапливаются в образце, затем рост их концентрации прекращается. Полимер переходит в стационарную стадию развития процесса.

Указанные явления не укладываются в рамки представлений о разворачивании цепей (ВВЭ) как лимитирующей стадии деформации. Объяснение новых экспериментальных результатов было найдено в рамках представления о том, что лимитирующей стадией процесса является зарождение локальных мелкомасштабных, а потому неполимерных структур с высоким уровнем возбуждения. Идущее после этого конформационное разворачивание клубков (полимерная ста-

дия деформации) идет легко. Клубки подстраиваются к возникшим в блоке стекла возбужденным деформационным дефектам и разворачиваются при их слиянии. Это значит, что механизм ВВЭ реализуется в стеклообразных полимерах как вторичная, не определяющая макрокинетику деформации стадия процесса [117–124]. Возбужденные деформационные состояния существуют лишь в стеклообразном полимере и полностью исчезают при нагревании материала в температурную область его стеклования. Высокотемпературная (выше  $T_g$ ) деформация не ведет к заметному запасанию энергии в материале.

В 1971 г. С.А. Аржаковым и В.А. Кабановым был обнаружен низкотемпературный (гораздо ниже  $T_g$ ) частичный возврат  $\epsilon_{\text{ост}}$  в стеклообразных полимерах [122], что также трудно было объяснить в терминах ВВЭ. Позже выяснилось [117, 118], что именно эта компонента деформации несет в себе избыточную, запасаемую стеклом энергию деформации. Данная особенность деформационного поведения полимеров (низкотемпературный возврат  $\epsilon_{\text{ост}}$ ) оказалась принципиальной. Пластическая деформация стеклообразного полимера идет через возникновение нового, возбужденного состояния материала. И только в таком состоянии полимера реализуется макроскопическое пластическое течение. Поэтому поиск корреляций деформационного отклика стеклообразных полимеров с их химическим строением не является корректным исследовательским путем. Лишь соотнесение деформации полимерного стекла со структурой и свойствами механически возбужденного состояния стекла позволяют получить представления о склонности материала к пластической деформации, т.е. о его деформационном сопротивлении.

Сегодня не вызывает сомнения факт, что пластическая деформация стеклообразных полимеров начинается с зарождения локальных, неполимерных по структуре и масштабу локализованных носителей неупругой деформации. При достижении критической концентрации таких носителей процесс становится стационарным по запасенной энергии. Стационарность обусловлена равенством скоростей зарождения и гибели носителей. Повторение актов зарождения носителей – их гибель во время слияния или движения носителей ведет к разворачиванию цепей и накоплению в образце пластических (связанных с повы-

шением концентрации вытянутых конформеров в цепях) деформаций [117–121]. Однако эксперимент показывает, что разворачивание протекает легко.

Интересный пример деформации стеклообразных полимеров дают ароматические в основной цепи ЖК-сополиэфиры, которые оказались лучшими на сегодня конструкционными пластиками как с точки зрения механических и тепловых свойств, так и с точки зрения перерабатываемости, чему, вероятно, способствует существующий в них ЖК-мезоморфизм. Цепи сополиэфиров достаточно жесткие. В рамках модели ВВЭ можно ожидать, что их пластичность при комнатной температуре будет реализовываться лишь при высоких по сравнению с гибкоцепными полимерами уровнях напряжений. Однако эксперимент противоречит таким ожиданиям [122, 123]. Слабо ориентированные сополиэфиры деформируются заметно легче, чем общераспространенные полимерные стекла. Модули сжатия и напряжения текучести в них ниже, чем в стеклообразных полимерах с более гибкими цепями. Возникновение пластического течения в сополиэфирах при пониженном уровне напряжений свидетельствует о легкости локальных молекулярных сдвигов в материале, чему, возможно, способствует ЖК-упорядоченность в них.

Механизм неупругой деформации стеклообразных ЖК-сополиэфиров оказался качественно таким же, как в обычных полимерных стеклах. Лишь кинетические характеристики процесса, в частности энергия активации зарождения носителей пластичности, оказались другими. Носители легче зарождаются в ЖК-полиэфирах, чем в карбоцепных стеклах. Ни мезоморфизм их структуры, ни высокая жесткость цепей не нарушает общий для гибко- и жесткоцепных стеклообразных полимеров механизм процесса. Это прямо свидетельствует о независимости характера деформации стеклообразных полимеров от гибкости их цепей.

Новый интересный метод исследования деформационных процессов в полимерах был создан в Физико-техническом институте (Санкт-Петербург) [125]. Измерение скорости крипа с помощью лазерного доплеровского интерферометра (лазерно-интерферометрическая спектроскопия по скоростям ползучести (Creep Rate Spec-

troscopy)) при малом постоянном напряжении и на базе деформации в сотни нанометров в функции температуры фактически является методом дискретного анализа деформационной молекулярной динамики и превосходит по разрешению и чувствительности все известные до сих пор методы. Этот подход позволил исследовать микропластичность многих полимерных материалов, проанализировать особенности поведения цепей и динамику граничных слоев в полимерных композициях, проследить за изменениями релаксационных спектров, вызванных механическим и термическими воздействиями на материал. Важным результатом является обнаружение прямой связи между скачкообразным характером деформации и морфологией полимерной системы.

**Пластическая деформация по механизму крейзинга.** В твердых стеклообразных и частично кристаллических полимерах существует специфическая мода деформации, называемая крейзингом. Развитие этого вида деформации сопровождается возникновением в полимерном блоке особых зон ориентированного полимера – крейзов, т.е. пор с пониженной по сравнению с не вовлеченным в крейзы полимерным материалом плотностью. Крейзы пронизаны тонкими полимерными фибриллами с высокой степенью ориентации. Диаметр фибрилл составляет единицы–десятки нанометров. Образование фибрилл в крейзе возможно лишь для полимеров, макромолекулы которых способны к высоким ориентациям без разрывов цепей [126–128].

Крейзы возникают при растяжении образца, где дилатация играет важную роль. При развитии деформации происходит коллапс возникшей структуры полимерного блока и закрытие (схлопывание) образовавшихся микропустот (крейзов). Известны два режима появления крейзов в полимерах: при растяжении образцов на воздухе и в адсорбционно-активных средах [129–131].

Деформация полимеров в адсорбционно-активных жидких средах является способом диспергирования полимера и присутствующего низкомолекулярного вещества (адсорбционно-активный растворитель) до наноразмеров. Крейзованный в таких условиях материал представляет собой нанокомпозит, в матрице которого диспергированы крейзы. Именно так удается получать пористые полимерные сорбенты, поли-

мерные разделительные мембраны, полимер-полимерные смеси, негорючие и электропроводящие полимерные материалы, металлополимеры и другие материалы [129–131].

**Деформация полимерных пленок с нанесенным тонким жестким покрытием.** В последние годы удалось наблюдать другой вид потери устойчивости деформации твердых полимеров. Речь идет о деформировании пленок с нанесенным на их поверхность тонкими твердыми покрытиями нанометровой толщины [131]. Было обнаружено, что в условиях одноосного сжатия на поверхности образца возникает регулярный периодический микрорельеф и покрытие фрагментируется. Возникновение регулярных структур на поверхности полимера – один из видов механической неустойчивости по Эйлеру. Обнаружение микрорельефа позволяет по-новому изучать деформационно-прочностные свойства материалов на нанометровых масштабах, а также открывает возможность визуализации структурных перестроек при деформации полимеров.

#### СТРУКТУРА СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

Упаковка макромолекул в твердом полимере является важной характеристикой структуры материала, которая существенно влияет на его свойства. Принципы упаковки органических молекул в твердом состоянии были сформулированы А.И. Китайгородским [1–3]. Оказалось, что по “принципу плотной упаковки” укладываются макромолекулы и в стеклообразных полимерах. Коэффициенты молекулярной упаковки в стеклообразных полимерах достигают величин 0.68 [6] и не могут быть меньше, чем 0.60 [1, 2].

Для стеклообразных полимеров, не имеющих регулярной решетки, молекулярная упаковка и распределение не занятого атомами объема по размерам несовершенств упаковки – “дырок” (пор) или их пространственному распределению по образцу являются одними из важнейших структурных характеристик материала. Эта характеристика важна и для кристаллов, в которых так удается следить за дефектами решетки. Экспериментальную информацию о не занятом объеме дает метод аннигиляции позитрония. Метод основан на наблюдении характеристик аннигиляционных квантов атома позитрония. В полимер-

ном блоке вследствие отталкивательного обменного взаимодействия атом позитрония имеет тенденцию локализоваться в наноразмерных элементарных не занятых атомами объемах вещества, порах. По времени жизни позитрония в поре, укороченному по сравнению с собственным временем жизни позитрония в вакууме, можно судить о размерах пор. Подобные сведения полезны с теоретической и практической точек зрения, поскольку поры ответственны за проницаемость и селективность мембранных материалов, сорбционную способность твердых тел и позволяют судить о процессах старения, механизмах деформации, степени гетерогенности и других физико-химических свойствах полимерных материалов.

Исследования в области химии позитрония начались в России в начале 60-х годов XX века. К концу 70-х годов относятся первые попытки анализа структуры наполненных полимеров [132, 133]. Также изучали структуру пограничных с наполнителем слоев в композитах с полимерной матрицей [134].

В 1988 г. возникает новая идея – сопоставить сведения об элементарных порах в полимерах с коэффициентами диффузии и растворимостью газов в них [135], и эта идея привела к множеству интересных результатов. Недавно были выполнены исследования полимерных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола с экстремально большой удельной поверхностью (до 1600 м<sup>2</sup>/г) и столь большими порами, что впервые удалось провести прямое сопоставление данных позитронных и сорбционных экспериментов. Оказалось, что диапазоны применения и результаты обоих методов частично перекрываются и дополняют друг друга.

Кроме того, метод дает возможность наблюдать поры и их эволюцию в пластически деформированных стеклообразных полимерах [136–138]. Развита методика количественной оценки концентрации пор и их распределения по размерам. Для полимеров с большими порами предложены новые соотношения для процесса захвата позитрона в пору.

Удалось проверить правильность различных модельных подходов. Обнаруженный в дальнейшем эффект дополнительного низкотемпературного образования позитрония в полимерах позволил установить общность природы процессов анниги-

ляции позитрония и радиотермолюминесценции. Современное состояние проблемы рассмотрено в обзорных работах [139, 140].

## ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРЫ

### *Высокопрочные волокна и пленки из гибкоцепных полимеров*

В начале 60-х годов XX века важным направлением полимерного материаловедения стало получение высокопрочных ориентированных пленок и волокон из гибкоцепных полимеров, прежде всего ПЭ и ПП. Данной проблеме было посвящено много работ в СССР и за рубежом. Две отечественные исследовательские школы внесли вклад в эту область – ленинградские школы под руководством С.Я. Френкеля и С.Н. Журкова.

Работа началась с изучения структуры и структурных переходов в растворах синтетического полипептида – поли- $\gamma$ -бензил-*L*-глутамата в спирализующих и деспирализующих растворителях методом малоуглового рассеяния поляризованного света [141]. Теория перехода жестких цепей в упорядоченное состояние была разработана Флори и ДиМарцио. Было показано, что если гибкость молекул ниже некоторого критериального значения, то система спонтанно переходит в упорядоченное состояние, в котором направления цепей скоррелированы. Модель соответствовала нематическому ЖК-состоянию, но в этом рассмотрении не учитывались межмолекулярные взаимодействия. Однако опыты с поли- $\gamma$ -бензил-*L*-глутаматом показали, что в присутствии растворителя переход в ЖК-фазу может быть термодинамически выгодным и для гибких макромолекул. Теория такого перехода разработана С.Я. Френкелем [142, 143]. Эти работы вошли в цикл исследований, удостоенный Государственной премии СССР в 1985 г. Упорядочение цепей и разделение фаз в растворах полимеров под действием одноосного деформирующего механического поля были в дальнейшем экспериментально подтверждены в работах А.А. Тагер и С.А. Вшивкова [144, 145]).

Работы С.Я. Френкеля с сотрудниками послужили фундаментом для развития новых подходов к проблеме волокнообразования в блочных полимерах. В структурном отношении рассмотренный

переход в ЖК-состояние является моделью перехода струя–волокно при продольном течении полимерного раствора. При формировании волокон из жесткоцепных полимеров, образующихся в процессе течения раствора, одномерно упорядоченная нематическая фаза термодинамически стабильная, и переход струя–волокно сопровождается кристаллизацией развернутых цепей. Дефектами в такой структуре являются только стыки цепей, и поэтому возникающие волокна обладают высокими прочностью и модулями упругости на растяжение. Следовательно, для получения материалов с высоким уровнем механических свойств из полимеров с гибкими макромолекулами первой стадией процесса должно быть разворачивание цепей под действием внешнего механического поля. В данном случае повышение жесткости развернутых цепей обеспечивает их переход в ориентированное состояние с последующей кристаллизацией.

Проведенные В.Г. Барановым [146] исследования процессов кристаллизации гибкоцепных полимеров в условиях молекулярной ориентации показали, что основной причиной, ограничивающей увеличение прочности волокон, является кристаллизация со складыванием цепей. С этого момента стало ясно, что для получения высокопрочных волокон из гибкоцепных полимеров, прежде всего ПЭ, необходимо обеспечить возможность кристаллизации макромолекул с развернутыми цепями. Поиск технологий такой ориентации привел к важным практическим результатам.

Известно, что с помощью процедуры ориентационной вытяжки можно реализовать ориентационно-морфологический переход сферолит–макрофибрилла. Однако при такой перестройке структуры ориентация всегда сопровождается разрушением. Стало понятно, что ориентацию лучше начинать с бесструктурной системы, т.е. не перестраивать сложившуюся надмолекулярную структуру, а формировать ее прямо в процессе ориентации. Бесструктурной полимерная система может существовать в двух температурных областях, лежащих по температурной шкале выше (расплав) и ниже максимума колоколообразной кривой зависимости скорости кристаллизации от температуры, каучукоподобного состояния или стекла [147]. Процесс ориентационной вытяжки из слабо структурированной мелкокристаллит-

ной переохлажденной системы впервые был реализован В.А. Марихиным и Л.П. Мясниковой [148].

С.Я. Френкель с сотрудниками разработали процесс ориентационной кристаллизации в высокотемпературной области существования полимера, т.е. на “горячей” ветви зависимости скорости кристаллизации–температура, при котором ориентации подвергался расплав, находящийся в высокоэластическом состоянии. Ориентация в таких условиях приводила к разворачиванию цепей при растяжении расплава и их последующей кристаллизации. Было показано [149], что при малых величинах молекулярной ориентации более выгодной является кристаллизация со складыванием цепей, а при некоторой критической степени разворачивания кристаллизация с развернутыми цепями оказывается предпочтительной. Высокопрочные волокна из ПЭ из растворов и гелей [150, 151] получили А. Пеннинг с учениками и И. Ворд [152].

Метод ориентационной кристаллизации, предложенный и экспериментально реализованный В.Г. Барановым [146], позволил достичь увеличения прочности волокон и пленок из гибкоцепных полимеров в 10 раз и модуля упругости в 7–8 раз. Важным фактором было то, что аппаратура для реализации такого метода достаточно проста. Именно благодаря этому стало возможным промышленное производство высокопрочных волокон из гибкоцепных полимеров.

#### *Ориентированные пористые пленки из гибкоцепных полимеров*

С.Я. Френкелем частные задачи об ориентации полимерных цепей были подняты на уровень более широкой научной проблемы – ориентированного состояния и ориентационных явлений в полимерах [153]. В рамках разработанного научного подхода также была решена практическая задача получения прочных волокон и пленок из гибкоцепных полимеров.

Формирование пространственно-непрерывного трехмерного каркаса (сетки) из развернутых цепей – основной принцип получения высокопрочных высокоориентированных материалов из гибкоцепных полимеров, включая и сверхвысокомолекулярный ПЭ, волокна из которого, полученные реализацией ориентационных процессов

в гель-фазе полимера, имеют рекордно высокие значения модуля и прочности, достигающие 50% от теоретических значений [154]. Развитие этого подхода привело к рождению нового направления – получению микропористых пленок из ПЭ в процессе, основанном на ориентации и формировании специфической структуры [154], в которой складчатые кристаллы соединены минимальным числом проходных цепей, благодаря чему при ее одноосном растяжении между кристаллами могут возникать разрывы сплошности – поры. Увеличение степени ориентации в данном случае приводит к росту числа и размеров пор, а при достаточно высоких степенях ориентации в образце возникают сквозные каналы, обеспечивающие протекание жидкости, т.е. реализацию мембранных эффектов [155, 156]. Предложенный подход был использован и для получения пористых пленок из поливинилиденфторида.

Пленки имеют сильно развитый поверхностный рельеф, что обеспечивает их высокую адгезию к покрытиям. На основе этих пленок разработаны новые композиционные материалы. Пористая подложка таких материалов является эффективной упрочняющей матрицей и удобным “молекулярным контейнером”, позволяющим вводить в материал высоко- и низкомолекулярные соединения, придающие материалу новые свойства. Так были получены электропроводящие композиты из полианилина и полипиррола, которые полимеризовали на поверхности пористого ПЭ [157, 158]. Пористая структура подложки обеспечивает в новых материалах формирование трехмерной пространственной фазы электропроводящего компонента, причем проводящий слой, как и пористая подложка, имеет анизотропную структуру, и проводимость слоя увеличивается со степенью ориентации подложки. Был предложен также процесс получения таких микропористых пленок с высоким модулем упругости [156].

Нанесением электропроводящего полипиррола на пористый поливинилиденфторид был создан полимерный пьезоэлемент с высоким пьезомодулем. Слои полипиррола играли в таком композите роль электрических контактов. Пористые пленки являются также микро- и наноразмерными контейнерами для жидких кристаллов, допированных красителями [159, 160], способных работать как светоуправляемые материалы для

опто-, фотоэлектронных и сенсорных устройств. Пленочные ЖК-композиты пригодны для широкого применения в качестве фотоактивных материалов, в качестве модуляторов и затворов световых потоков, для получения фотоуправляемых панелей и дисплеев, в системах записи и отображения информации, а также в голографии.

## РАЗРУШЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

Реальная прочность даже высокоориентированных полимерных материалов обычно на один–три порядка ниже прочности химических связей в скелете макромолекул. Принято считать, что в силу дефектности структуры полимеров приложенная к телу нагрузка распределяется по цепям неравномерно и достигает на некоторых участках цепей прочности химических связей [161, 162].

К настоящему времени такие связи были обнаружены на большом числе линейных полимеров. Установлено, что они образуются не только из-за неравномерности распределения приложенной к телу нагрузки, но и под влиянием атомной динамики и поэтому существуют и в ненагруженных полимерах. Внешнее напряжение, нагрев и воздействие лазерного излучения увеличивают концентрацию таких связей и степень их деформации. Перенапряженные связи локализуются главным образом в аморфных областях полимеров, около свободной поверхности и в граничных слоях надмолекулярных образований. Величина напряжений на них достигает теоретической прочности макромолекул полимеров [162, 164].

Наиболее перенапряженные связи разрываются под действием не только термических флуктуаций [162, 163], но и туннельных переходов [163, 165]. Это ведет к появлению свободных радикалов, ионов или ион-радикалов, которые были обнаружены в нагруженных полимерах в 1959 г. [162, 163, 166]. Одновременно из полимеров выделяются свет и электроны [162, 163, 167].

Свободные радикалы и ионы, существующие в полимерном образце, вступают в химические реакции [162, 163]. При этом образуются новые химические группы, в том числе расположенные на концах “разорванных” полимерных молекул. Такие группы были обнаружены в 1964 г. [168].



Установлено, что концентрация разорванных связей на свободной поверхности пленок полимеров обычно на 1–3 порядка больше, чем в объеме образца. При разрыве химических связей в нагруженных полимерах появляются субмикронные трещины, что было обнаружено в работах [162, 163, 169, 170]. Макроскопическая трещина, рассекающая образец, образуется, когда концентрация субмикронных трещин достигает критического размера, при котором расстояние между ними в ~3 раза больше их среднего размера [162, 170].

В полимерной литературе до конца 80-х годов отсутствовали экспериментальные данные о деформации скелета полимерных молекул под влиянием тепловых и нулевых колебаний. Российскими учеными [171, 172] был разработан метод измерения коэффициента скелета молекул полимеров по их колебательным спектрам. Обнаружен “струнный” эффект [172], заключающийся в том, что “поперечные” крутильные и деформационные колебания скелета цепи вызывают его “продольную деформацию”. Одновременно был развит метод определения амплитуды нулевых колебаний скелета макромолекул и оценен их вклад в деформацию скелета макромолекул.

### ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Исследования в области органических твердых полимерных полупроводников с электронной проводимостью начались в России в конце 50-х годов. У истоков работ стояли такие признанные ученые, как А.Ф. Иоффе, Н.Н. Семенов, В.А. Каргин, А.В. Топчиев, А.Н. Теренин, А.Н. Фрумкин. Первый полупроводниковый полимер в СССР был получен термической обработкой полиакрилонитрила [174]. В дальнейшем [175] был разработан метод радиационно-термического модифицирования карбоцепных полимеров, что привело к получению пленочных и порошкообразных полимерных продуктов с полупроводниковыми свойствами.

Химический синтез полимерных полупроводниковых полимеров с развитой системой сопряженных связей, в частности полифенилвиниленов, проводился в Институте химической физики РАН [176]. Ранние работы советских исследователей по органическим полупроводникам собраны в монографии “Органические полупроводники” (1963 г.) [177].

В 60-е годы в СССР основное внимание уделяли полимерным полупроводникам, тогда как западные исследователи изучали преимущественно низкомолекулярные соединения. Вскоре были получены полимерные материалы с электропроводностью, охватывающей весь диапазон проводимостей неорганических полупроводников. Впервые были изготовлены полимеры с *p*- и *n*-типом проводимости и реализован *p*–*n*-переход с диодной вольтамперной характеристикой, разработаны тонкопленочные нелинейные сопротивления (варисторы), термисторы, фотопроводники. В эти годы при изучении электрофизических свойств полимерных полупроводников получены результаты, во многом определившие пути их дальнейшего исследования. Впервые были проведены измерения подвижности носителей заряда в полимерных полупроводниках, ее температурные и концентрационные зависимости прямым времяпролетным методом. Разработан метод допирования полисопряженных систем электронным акцептором – йодом, что привело к фундаментальному увеличению электропроводности этих материалов. Выявлена связь между электрическими и парамагнитными свойствами полисопряженных полимеров с ростом длины системы сопряжения. В частности, показано, что в хорошо проводящих полимерных полупроводниках парамагнетизм определяется свободными носителями заряда [176].

Полученные в 60-е годы результаты опубликованы преимущественно в отечественных журналах и обобщены в монографии Н.А. Бах с соавторами [178]. В последующие годы интенсивно изучались полимерные комплексы с переносом заряда. Особое внимание привлекали фотофизические и фотохимические процессы, а также природа возбужденных состояний в этих комплексах [178]. Было изучено влияние магнитного поля на электронные переходы с изменением спинового состояния при фотовозбуждении полисопряженных систем, в частности, ПВК и полифенилвиниленов. Результатом такого влияния являются изменения в параметрах фотопроводности, спектрах поглощения и люминесценции [178–180]. Несмотря на практическую важность полученных в те годы результатов, они оказались невостребованными промышленностью, возможно, по причине выдающихся успехов микроэлектроники на основе германия и кремния.

Между тем существует важное техническое направление, где полимерные полупроводники занимают лидирующее положение, сохраняющееся до сих пор. Речь идет об информационных технологиях, о современных устройствах печати. В абсолютном большинстве современных аналоговых (ксероксы, копиры) и цифровых (цветные и монохромные лазерные принтеры, цифровые печатные машины) печатающих устройств основным рабочим элементом является фоторецептор [181]. Последний состоит из фотогенерационного и транспортного слоев, нанесенных последовательно на металлический барабан. Фотогенерационный слой представляет полимерное связующее, например, поливинилбутираль, в котором распределены микрокристаллы металлофталоцианинов или полисопряженных производных скварилиевой кислоты, а слой, предназначенный для транспорта дырок, состоит из полимерной матрицы (полистирол, поликарбонат и т.д.), допированной ароматическими аминами или диаминами.

В 80–90-е годы основное развитие в рассматриваемом направлении связано с синтезом и исследованием свойств полисопряженных систем, полиацетилена, полианилина, политиофена, полифениленвинилена и их производных. Замечательные результаты были получены методом допирования полисопряженных систем йодом. Электропроводность допированного полиацетилена сравнялась с электропроводностью металлов [182]. В дальнейшем были использованы и другие донорные и акцепторные допанты.

В настоящее время развитие этого научного направления идет в перспективных областях практического применения полимеров с электронной проводимостью, в том числе полимеров, обладающих высокой фотоэлектрической чувствительностью. Основополагающие работы в этом направлении были отмечены Нобелевской премией 2000 г. (A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa) в связи с нанотехнологиями. Речь идет о тонкослойных полимерных слоях (от нескольких нанометров до 100 нм) в электролюминесцентных диодах, полевых транзисторах и переключателях для ячеек памяти, работающих в режимах однократная запись–многократное считывание и многократная запись–многократное считывание. Кроме миниатюризации устройств, использование полимерных нанослоев имеет принципиальные преимущества по сравнению с

неорганическими системами или низкомолекулярными органическими слоями. Технологическая простота получения таких слоев центрифугированием (spin-coating) и низкая стоимость процесса делают этот путь привлекательным для создания гибких дисплеев и электронных схем, а также прозрачных, бесцветных слоев с высокой электронной и дырочной проводимостью. Малая толщина слоев позволяет уменьшить энергопотребление устройств и повысить их коэффициент полезного действия.

Новым нанотехнологическим направлением является создание систем, состоящих из полимерных матриц с включенными супрамолекулярными частицами, ряд полезных свойств (например, оптических, нелинейно-оптических и т.д.) которых существенно отличаются от свойств индивидуальных молекул. В несколько более отдаленной перспективе можно увидеть использование отдельных полимерных полисопряженных молекул с донорно-акцепторными заместителями в качестве проводников электрического тока и активных элементов в наноэлектронике и нанофотонике. Другое направление в области нанотехнологий – совмещение отдельных полимерных элементов в одном устройстве. Например, в дисплеях с изображением высокого качества применяется активная матрица, где каждый светодиод связан с полевым транзистором, управляющим работой этого светодиода. Другим примером может служить комбинация в одном устройстве полимерного преобразователя света в электричество, полимерного аккумулятора электроэнергии и дисплея [183].

В настоящее время можно назвать следующие наиболее перспективные области будущих применений полимеров с электронной проводимостью в качестве активных элементов в электронике и оптоэлектронике: светодиоды и дисплеи на их основе [184], преобразователи солнечного света в электрическую энергию [185], электронные переключатели и ячейки памяти [186], полевые транзисторы [187], фоторефрактивные устройства для усиления информационных лазерных лучей и подавления оптических помех при передаче оптической информации [188].

В области создания органических полупроводников огромную роль играли и продолжают играть полисопряженные полимерные системы

(ПСС), в получении и изучении которых выдающуюся роль сыграли работы А.А. Берлина [176]. Им предложены и реализованы новые методы синтеза этих соединений. Получены неизвестные ранее типы ПСС [190]. В процессе их исследований были обнаружены новые явления, такие как наличие интенсивного сигнала ЭПР, оптическое поглощение в видимой и ИК-области, полупроводниковые и каталитические свойства [196].

Эти результаты привели к новым научным представлениям о свойствах ПСС. К числу новых относятся сильные (особые) межмолекулярные взаимодействия, обусловленные перекрыванием  $\pi$ -орбиталей атомов углерода в  $sp^2$ -гибридизации основной цепи сопряжения полимера; объяснение природы парамагнетизма в ПСС; обнаружение корреляции в интенсивностях сигнала ЭПР и длинноволнового оптического поглощения и ряд других [194]. Важную роль в создании этих представлений о ПСС сыграло сотрудничество А.А. Берлина с А.А. Овчинниковым.

На основе упомянутых выше работ возникла новаторская идея о существовании комплексов с переносом спина [180]. Только десятилетие спустя была создана теория переноса спина и показано, что такой перенос действительно существует. Сейчас сформировалась новое направление в физике – спинтроника, в котором основными физическими процессами являются перенос спина (с носителем спина или без него) и возможности управления и регистрации спинового момента. В 80–90-е годы приоритет в области синтеза и исследования полимеров с сопряженными связями перешел к зарубежным ученым (Япония, США, Германия). Развитие науки о ПСС [190–197] привело сначала к появлению синтетических металлов, где допирование полимеров донорами/акцепторами приводит к возникновению носителей заряда электронов/дырок соответственно с высокой удельной электропроводностью, соизмеримой с электропроводностью обычных металлов. Дальнейший прогресс в данной области обеспечил открытие нуль-размерных систем с сопряженными связями – фуллеренов, одномерных углеродных нанотрубок и двумерных графенов. В настоящее время эти системы являются важной составной частью элементной базы для нанотехнологий.

## ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Область мембранного материаловедения активно развивается в отечественной полимерной науке в тесной связи с химией и физикой полимеров, неорганической и другими разделами химии. Область включает исследование процессов растворения, разделения и переноса вещества, изучение структуры и свойств мембранных материалов и формование мембран. Мембранное материаловедение – почти ровесник журнала “Высокомолекулярные соединения”. Процессы разделения, поиск и изучение материалов для мембран начали активно развиваться с 60-х годов XX века. Однако сначала для изготовления мембран применяли полимеры, созданные совсем для других целей, например, полиолефины [198].

Первым полимерным стеклообразным мембранным материалом с высоким уровнем газопроницаемости был поливинилтриметилсилан [198]. На его основе в СССР впервые в мире было создано промышленное производство мембран для разделения газов, а затем мембранные установки на основе поливинилтриметилсилана. Изучение свойств этого материала заметно повлияло на дальнейшее становление области.

В 70-е годы было создано Европейское мембранное общество. Развитие научного мембранного материаловедения пришлось на 80-е годы. Т. Масудой [200] был получен политриметилсилипропин, полимер, уже более 20 лет являющийся рекордсменом среди мембранных материалов по многим техническим характеристикам. В дальнейшем были получены другие полиацетилены, и сегодня этот класс стеклообразных полимеров интенсивно изучается [201]. Также быстро развиваются мембранные исследования полиимидов. В 70-е годы был достигнут прорыв в изучении термодинамики сорбции газов полимерами. Важную роль сыграла полуэмпирическая модель двойной сорбции Д. Пола, У. Короса и А. Стерна [202], хотя сегодня она уступила место более строгим и совершенным моделям. Теории способствовали накоплению огромного массива информации о растворимости газов в полимерах, что крайне важно при выборе мембранных материалов.

В 80-е годы начали использовать зондовые методы для характеристики свободного объема в полимерах. Современные работы по мембранам используют спектроскопию времени жизни пози-

трония, обращенную газовую хроматографию (В.П. Шантарович, Ю.П. Ямпольский, Г. Длубек, И. Джин) [203].

Вскоре появились работы по компьютерному моделированию структуры свободного объема и транспортных и сорбционных параметров мембранных материалов. Наиболее значительный вклад в этой области был сделан У. Сютером, Д. Теодороу, Д. Хофманном, А. Санчесом [204]. Сегодня методы молекулярной динамики и механики, метод Монте-Карло позволяют предсказать коэффициенты растворимости газов с точностью до 30% и коэффициенты диффузии. В ближайшие 10–20 лет методы компьютерного моделирования, по-видимому, будут всерьез конкурировать с экспериментальными методами. К сожалению, следует отметить, что методы компьютерного моделирования мембранных материалов (особенно метод молекулярной динамики), быстро развивающиеся в Европе и США, практически отсутствуют в работах, проводимых в России.

Серьезной мотивацией исследований в области мембранных материалов в течение долгих лет служил поиск связи между структурой исходных полимеров и свойствами мембранных материалов на их основе. Сегодня накоплена информация для многих сотен полимеров разной структуры и на этой основе возможно достаточно точное предсказание транспортных параметров по химической структуре с использованием метода групповых вкладов [205]. В то же время поток публикаций по испытанию полимеров разной структуры пошел на убыль: максимум пришелся на середину 90-х годов. Сейчас идет поиск новых подходов для управления мембранными свойствами.

Популярное направление последних лет – введение добавок наночастиц с целью увеличения селективности и(или) проницаемости мембранных материалов. Однако теории или модели происходящих явлений пока не существует.

## ХИМИЧЕСКИЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### *Твердофазная полимеризация*

Интерес к процессам полимеризации в твердых мономерах возник в 50-х годах (Шапиро, Мага и другие [206]). Первым был заподimerизован

кристаллический акриламид под действием излучения высокой энергии. Стоял вопрос о влиянии упорядоченности в фазе мономера на способность вещества к полимеризации. Интерес представляла также стереохимия образующихся полимерных цепей. Оказалось, что полимеризация протекает в твердом мономере. Однако из-за несоответствия геометрических параметров кристаллических решеток мономера и полимера скорость полимеризации была низкой, процесс сопровождается аморфизацией мономеров, и образовывались аморфные, атактические полимеры.

Новый шаг был сделан в конце 50-х годов В.А. Каргиным, В.А. Кабановым и В.П. Зубовым [207]. Было обнаружено, что в пленках замороженных мономеров (акрилонитрил, метилметакрилат, стирол и т.д.) при совместной конденсации паров (молекулярных пучков) мономеров с парами металлов (Na, K, Ca) или солей (NaCl, BaCl<sub>2</sub>) при низких температурах (ниже –100°C) идет “взрывная” полимеризация. В этих условиях удалось заподimerизовать альдегиды (формальдегид, ацетальдегид) и даже ацетон [208–210]. Было установлено [207, 210–214], что необходимые для полимеризации условия возникают в момент фазового перехода твердого мономера, в частности при кристаллизации исходно аморфных мономеров. Быстрый рост цепей обеспечивается образованием “лабильных заготовок” молекул мономера, в которых сочетаются повышенная подвижность и упорядоченность. Изучение кинетических закономерностей таких процессов позволило рассматривать явление как своеобразный “тепловой взрыв” [214–217].

Активными центрами взрывной низкотемпературной полимеризации являются анион-радикалы [208, 209, 215]. Несольватированный анион-радикал оказался активным возбудителем полимеризации, вероятно, по свободноанионному механизму, а неспаренный электрон анион-радикала остается на конце цепи в виде долгоживущего стабилизированного матрицей состояния. Этот цикл работ сыграл важную роль в становлении и развитии представления о механизмах химических реакций в твердой фазе и при низких температурах и в 1980 г. был удостоен Ленинской премии.

В 30-х годах XX века было установлено, что кристаллический триоксан способен полимеризоваться с образованием полиоксиметилена. Оси цепей полимера ориентированы вдоль одной из кристаллографических осей мономера [218]. Кинетика полимеризации в твердом состоянии зависит от физических процессов, происходящих в кристаллах. При полимеризации триоксана реакция протекает гомогенно в массе кристалла вдоль или под углом к направлениям кристаллографических осей мономера. Поэтому скорость реакции уменьшается из-за разупорядочения кристаллической решетки мономера и увеличения числа дефектов, т.е. прекращение реакции при малых степенях превращения, что обусловлено сильными искажениями решетки мономера. Иначе происходит полимеризация кристаллического акриламида. Реакция протекает гетерогенно на границе раздела полимер–мономер и ускоряется с увеличением количества дефектов, которые появляются в ходе процесса вследствие разрушения кристаллической решетки мономера [218–220].

Механизм анизотропной полимеризации кристаллических мономеров предложен Ал.Ал. Берлиным [218–220]. В его основе лежат следующие представления.

1. Существует несколько констант скорости начального акта присоединения первого мономера к активированному излучением или катализатором инициирующему центру.

2. При росте материальной цепи на активном центре возникает кристаллографическая анизотропия цепей полимера, которая обусловлена существованием кристаллической решетки мономера. Иными словами, скорость роста макромолекулярных цепей гораздо больше в одном из направлений решетки мономера, чем в других.

3. Активные центры полимеризации, имеющие одну и ту же химическую структуру, но находящиеся в различном окружении, обладают разной реакционной способностью.

Оказалось, что ММ полимеров, полученных катионной полимеризацией триоксана в твердом состоянии, значительно выше, чем полимеров, синтезированных в растворе. Это связано с низкой подвижностью в твердой фазе примесей, ограничивающих рост цепей. Исследование ядерной спин-решеточной релаксации в твердофаз-

ной системе полиоксиметилена в матрице триоксана указывает на гомогенный характер реакции полимеризации [220].

Геометрия решетки триоксана определяет не только направление роста полимерной цепи и скорость процесса, но и свойства образующегося полимера. При полимеризации в твердом состоянии получается ориентированный кристаллический полиоксиметилена. Полученные в твердом состоянии полимеры по степени кристаллическости превышают полиоксиметилены, синтезированные другими методами.

Для объяснения кинетических особенностей полимеризации в твердом состоянии в 1960 г. Нобелевский лауреат Н.Н. Семенов предложил гипотезу об “энергетических цепях” [222]. Предположено, что молекулы мономера в решетке образуют “заготовки” будущей полимерной молекулы. В этих “заготовках” упорядоченное расположение молекул мономера сочетается с их удобной для полимеризации ориентацией. В “заготовке” создаются благоприятные условия для передачи энергии, выделившейся в элементарном акте присоединения, к соседней молекуле, что приводит к ее активации без дополнительного подвода тепловой энергии; таким образом, вся “заготовка” почти мгновенно, за время  $10^{-13} \bar{P}$  ( $\bar{P}$  – средняя степень полимеризации), в результате осуществления такой энергетической цепи превращается в полимерную молекулу. При встрече растущей цепи с дефектом решетки, нарушающим благоприятное расположение молекул мономера, рост цепи прекращается. Модель оказала серьезное влияние на представления ученых-полимерщиков о твердофазных реакциях.

*Химические реакции в твердых телах  
в условиях внешнего давления  
и деформации сдвига*

Реакции в твердой фазе имеют долгую историю в органической и неорганической химии. Хорошо известно, что химические реакции в твердой фазе без растворения или плавления реагентов зачастую протекают быстро и эффективно. В твердофазных процессах были синтезированы тугоплавкие вещества и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, молекулярные комплексы, модифицированы полимеры

и фармацевтические препараты, созданы полимерные композиты [223–226].

Химические твердофазные процессы в полимерной науке часто проводят на наковальнях Бриджмена и в экструдерах, переоборудованных для медленного деформирования твердых тел. Более 30 лет назад Н.С. Ениколопов опубликовал первое сообщение о полимеризации ряда твердых виниловых мономеров в наковальнях Бриджмена при действии высокого давления и деформации сдвига. С тех пор в таких условиях было исследовано превращение сотен органических веществ и десятки типов химических реакций [226]. Были проведены реакции полимеризации различных соединений, поликонденсации, полимераналогичные превращения, циклизация, полиприсоединение и другие. Удалось запolyмеризовать даже химические соединения, неспособные к полимеризации в обычных условиях, такие как бензол. Эти пионерские работы в области полимеров являются сегодня наиболее полными и широкими. Однако следует напомнить, что первым процессы образования полимеров на наковальнях наблюдал П. Бриджмен в 30–40-е годы [228].

Под гидростатическим давлением, в отсутствие деформирования, реакции в наковальнях не происходит. Кроме того, существует пороговое давление, ниже которого реакции не идут даже при деформации. Было показано, что в зоне деформирования и при давлениях выше критического реакции протекают в твердой фазе, отсутствует плавление, которое может возникать при трении поверхности наковален о деформируемое вещество. Чаще всего продукты таких твердофазных реакций отличаются по своему химическому строению от продуктов, полученных в жидкой фазе. Было обнаружено, что реакции с образованием полимеров на наковальнях имеют низкие значения энергии активации. Однако повышенная температура зачастую необходима для облегчения деформируемости материала.

Большинство органических веществ (мономеров) кристаллизуются при повышении давления. Иными словами, твердофазные реакции происходят в кристаллическом состоянии реагентов. Однако вода и некоторые вещества с большей плотностью в жидком состоянии не кристаллизуются под давлением. Под давлением молекулы воды поляризуются и возникают дополнительные воз-

можности кислотного катализа реакций за счет переноса протонов воды.

Поляризация компонентов, участвующих в процессе деформирования, приводит к необычным явлениям рекристаллизации полимеров, зависящим от химического строения компонентов (проводящий, диэлектрик, ионный кристалл и т.д.). Физико-химическое состояние участников реакции при этом ближе к тому, которое формируется при деформировании [229]. При повороте наковален (сдвиговое деформирование) смежные монослои вещества смещаются, возникают напряжения, приводящие к активизации колебательных процессов и повышению электронных уровней молекул реагентов. Все это способствует переносу электронов и протонов, которые способны инициировать химические реакции.

Активация твердых веществ при действии высоких давлений и сдвиговых деформаций создает возможность целенаправленного химического превращения с образованием неплавких и плохо растворимых веществ. Сегодня метод оказался эффективным для химической модификации полисахаридов, широко распространенных в природе, биосовместимых и биоразлагаемых полимеров. Интересны и важны процессы превращения полисахаридов в их производные, например реакции карбоксиметилирования целлюлозы, дезацетилирования хитина, модификации ПЭ и ПП и т.п.

Твердофазные реакции зачастую характеризуются высокой селективностью. Например, синтез хитозана из хитина дает степень дезацетилирования более 90% при очень низком по сравнению с жидкофазным методом соотношением щелочь : полисахарид. Реакция прививки малеинового ангидрида к ПП не сопровождается деформацией полиолефина.

Совместным деформированием твердых тел различной химической природы получены привитые сополимеры, например хитозана и поливинилового спирта, которые представляют собой особый вид полимерных носителей, способных образовывать интерполимерные комплексы в нейтральных водных средах и органических растворителях, мембраны, микрокапсулы, пленки и волокна, а также стабилизировать неорганические наночастицы, терапевтические агенты различной природы.

Влияние внешнего гидростатического давления на кинетику реакций макрорадикалов в твердых полимерах было исследовано А.Л. Бучаченко и А.Л. Коварским [230] в 80-х годах. Изучение молекулярной подвижности в полимерах в условиях высоких давлений позволило определить объем и энергию активации в радикальных реакциях. В 70–80-х годах были исследованы объемные эффекты в кинетике рекомбинации макрорадикалов, сегментальной динамике и молекулярной подвижности.

Результаты по кинетике реакций в условиях гидростатического сжатия позволили получить новые данные о факторах, определяющих скорость радикальных реакций. Спиновыми зондами в этих исследованиях служили парамагнитные частицы – стабильные нитроксильные радикалы, синтезированные впервые в 60-х годах Э.Г. Розанцевым и М.Б. Нейманом [231]. Анализ вращательной подвижности стабильных радикалов, внедренных в исследуемую среду, дал информацию о динамике зондов и окружающих их макромолекул [232]. Метод позволил изучать физические превращения в полимерах, дефекты упаковки, фазовый состав и структуру межфазных областей в композитах с полимерной матрицей [232–236].

Для большого числа полимерных систем была получена зависимость между константой скорости  $k$  и временами релаксации сегментальных движений  $\tau$ . Единая зависимость  $\lg k = f(\lg \tau)$  выполняется для макрорадикалов различной структуры: концевых, срединных, содержащих бензольные кольца, ординарные и двойные связи. Таким образом, специфика полимерной матрицы как релаксационно-затрудненной системы состоит в нивелировке реакционной способности частиц; молекулярная динамика становится свойством материала, характеризующим его реакционную способность.

Две особенности барических зависимостей являются общими как для реакций рекомбинации радикалов, так и для молекулярной подвижности. Первая из них – высокие положительные значения объемов активации (резкое торможение реакции давлением); вторая – нелинейность барических зависимостей. Объемы активации реакций  $V^*$  меняются в интервале 10–80 см<sup>3</sup>/моль в зависимости от физического состояния полимера, тем-

пературы, давления и слабо зависят от структуры макрорадикала. Таким образом, значения  $V^*$  бимолекулярных реакций в полимерах положительны, а не отрицательны, как в жидкофазных реакциях. Кроме того, они близки к величине  $V^*$  для мелкомасштабных  $\beta$ -релаксационных процессов и значительно меньше, чем  $V^*$  для  $\alpha$ -процессов.

Было установлено, что причина нелинейности барических зависимостей констант скоростей  $k$  и времен корреляции заключается в изменении с давлением объемного модуля (сжимаемости). Вклад изменений объема системы в константу скорости  $k$  является определяющим. Подтверждает это положение линейная зависимость  $V^*$  от сжимаемости. Следствием такой зависимости являются результаты по изменению объема активации с температурой и давлением.

Таким образом, объемы активации реакций в полимерах имеют иной физический смысл, чем для жидкофазных реакций – они характеризуют не изменение объема молекул при образовании активированного комплекса, а минимальный размер флуктуаций свободного объема, необходимых для его формирования.

#### *Образование стеклообразных полимерных сеток*

В 70–80-х годах XX века заметный прогресс был достигнут в исследованиях кинетики процессов формирования сетчатых полимеров как в цепной, так и в ступенчатой полимеризации. После открытия К. Дусек [237–239] явления микросинерезиса в ходе химической реакции стало очевидным, что процесс трехмерной радикальной полимеризации виниловых мономеров следует рассматривать как сложную цепь взаимосвязанных химических и физических превращений. Эта идея легла в основу микрогетерогенной модели трехмерной радикальной полимеризации [240, 241]. В указанных работах последовательно выявлено влияние микрогетерогенного характера формирования сетки на кинетику всех элементарных актов полимеризации и свойства образующегося полимера.

Тогда же впервые в мировой литературе был систематизирован и обобщен обширный экспериментальный и теоретический материал по кинетике различных процессов синтеза полимерных сеток, формировании их структуры и физико-ме-

ханических свойств в ходе их образования [241–245]. Результаты и представления о молекулярной, топологической и надмолекулярной структуре эпоксиаминных полимеров по существу заложили основы химии и физики густосетчатых полимерных систем [241–245].

Важную роль в области сетчатых полимеров сыграли работы по развитию методов характеристики химической неоднородности исходных реакционноспособных олигомеров [246]. В них впервые было введено понятие распределения макромолекул по типам функциональности, которое сегодня широко используется исследователями.

Во многих случаях полимеризация или поликонденсация жидких мономеров (олигомеров) в блоке ведет (при постоянной температуре процесса) к изотермическому переходу реагирующей системы из жидкого в твердое состояние. При образовании эпоксидных сеток такой процесс был назван “стеклованием в процессе химического сшивания” [245] (например, при образовании эпоксидных и полиэфиракрилатных сеток [240]). Обычно процесс сшивания завершается из-за прекращения взаимодиффузии реагентов при переходе системы в твердое стеклообразное состояние. В тех случаях, когда образующийся полимер не растворяется в жидком мономере, образующиеся цепи выпадают из жидкого мономера и образуют фазу твердого полимера, кристаллическую (полиоксиметилен) или стеклообразную (атактический полистирол). Как правило, в таких системах все активные центры роста цепей остаются в жидкой фазе, а реакция продолжения цепи в твердом полимере не идет.

Однако во многих случаях жидкая реагирующая система, в которой происходит рост цепей, при достижении определенной их длины целиком переходит в твердое состояние, где реакция завершается. Примером таких процессов являются поликонденсационные реакции отверждения эпоксидных смол [242–245] и вторая стадия образования полиимидов [246], а также реакции полимеризации олигоэфиракрилатов [240, 241].

Хотя рост цепи продолжается в стеклообразной фазе материала, реакция переходит в диффузионный режим, существенно замедляется и вскоре прекращается совсем в полимерно-олигомерном стекле. При этом в системе могут оставаться

значительные количества способного к реакциям роста цепи мономера (олигомера) [248]. Чем ниже температура реакции, тем при меньшей длине цепи и меньшей конверсии процесса происходит переход системы в твердое состояние. Описанное явление получило название “химического стеклования” и впервые было понято и интерпретировано отечественными [245, 250] и американскими исследователями [247].

Образующиеся полимеры имеют, как правило, необычные структуру и свойства. Небольшое повышение температуры системы приводит к продолжению процесса роста цепей вплоть до следующего ее химического застекловывания и остановки реакции. Такой ступенчатый процесс химического стеклования ведет к разной топологической структуре конечных продуктов. В системах наряду с диффузионным пределом реакции обязательно существует “топологический предел”, когда в системе остаются реакционноспособные группы, но реакция между ними не идет из-за топологических молекулярных ограничений [248]. Необычны свойства рассматриваемых систем. Температура стеклования конечного стеклообразного полимерного материала, образовавшегося в таком процессе, всегда очень близка к температуре отверждения (в пределе – совпадает), т.е.  $T_c \cong T_{\text{реакц}}$ . Отверждение эпоксидов при низких температурах (40–50°C) ведет к образованию полимеров с низкой конверсией, но очень высоким уровнем механических свойств (особенно модулей сжатия, достигающих при комнатной температуре 5–6 ГПа [245, 250]), что указывает на плотно упакованную структуру образующихся при низкой температуре эпоксидных стеклообразных сеток. Столь совершенной структуры и упаковки эпоксидных полимеров никогда не удается достичь при длительном отжиге. Аналогичные явления наблюдали в ходе имидизации при синтезе полиимидов [247].

В ряде процессов образования и модификации многокомпонентных реагирующих полимерных систем химические реакции сопровождаются фазовыми превращениями компонентов системы. Примером служит модификация эпоксидных сетчатых полимеров добавками каучуков в отверждаемую систему. Целью является повышение пластичности, вязкости разрушения и ударной прочности отвержденных эпоксиполимеров. В ходе отверждения исходно гомофазная компо-



зияция претерпевает микрофазовое расслоение с образованием гетерофазного полимера. При исследовании этого процесса впервые было обнаружено необычное явление образования каучукообразных гетерофазных частиц с уни-, би- или даже полимодальным распределением по размерам [250], зависящее от условий реакции отверждения и, в частности, от кинетики реакции. Было установлено, что характер распределения определяется влиянием уже растущих частиц на нуклеацию частиц нового поколения [251, 252]. Условия конкуренции между процессами нуклеации и роста за “строительный материал” полностью определяют характер распределения частиц по размерам и, в конечном счете, эффективность модификации добавками каучука эпоксидных полимерных матриц. Результаты исследований суммированы в ряде обзоров и монографии [252–254] и отмечены премией им. акад. В.А. Каргина Академии наук России в 2005 г.

Теоретический анализ кинетики фазового разделения бинарных полимерных смесей выявил принципиально новую схему процесса, обусловленную его торможением в окрестностях неустойчивых релаксационных мод. В работах [255–258] исследована термодинамика микрофазного разделения марковских сополимеров с учетом их сжимаемости и полидисперсности. Разработана модель фазового разделения, инициированного реакцией отверждения полимерной смеси, теоретически объяснена аномальная температурная зависимость вязкости бинарной полимерной смеси вблизи границы термодинамической устойчивости ее однородного состояния [259, 260].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
2. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
3. *Китайгородский А.И.* Порядок и беспорядок в мире атомов. М.: Физматгиз, 1959.
4. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1976–1984. Т. 1–3.
5. *Вайнштейн Б.К.* Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
6. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
7. *Hermann K., Gerngross O., Abitz W.* // *Z. Phys. Chem.* 1930. V. 10. P. 371.
8. *Keller S.* // *Phys. Mag.* 1957. V. 2. P. 1171.
9. *Fischer E.W.* // *Z. Naturforsch.* 1957. V. 12a. P. 753.
10. *Peterlin A., Fischer E.W., Reinhold Chr.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 1403.
11. *Hoffman J.D., Weeks J.J.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 4301.
12. *Hoffman J.D.* // *SPE Trans.* 1964. V. 4. P. 4315.
13. *Hoffman J.D., Lauritzen J.I., Jr., Passaglia E., Ross G.S., Frolen L.J., Weeks J.J.* // *Kolloid. Zh.* 1969. V. 231. P. 564.
14. *Hoffman J.D., Frolen L.J., Ross G.S., Lauritzen J.I., Jr.* // *J. Res. Natl. Bur. Standt. A.* 1975. V. 79. P. 671.
15. *Anderson F.R.* // *J. Appl. Phys.* 1964. V. 35. P. 64.
16. *Wunderlich B., Arakawa T.* // *J. Polym. Sci. A-2.* 1964. V. 2. P. 3697.
17. *Bassett D.C.* // *Polymer.* 1976. V. 17. № 6. P. 460.
18. *Bassett D.C., Block S., Piermarini G.J.* // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. P. 4146.
19. *Зубов Ю.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф., Котов Н.М., Селихова В.И., Щирец В.С., Белов Г.П.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 1118.
20. *Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
21. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
22. *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1972–1977. Т. 1–3.
23. *Щербина М.А., Чвалун С.Н., Унгар Г.* // *Кристаллография.* 2007. Т. 52. № 4. С. 723.
24. *Bowden P.B., Young R.J.* // *J. Mater. Sci.* 1974. V. 9. P. 2034.
25. *Олейник Э.Ф.* // *Высокомолек. соед. С.* 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
26. *Bartczack Z.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. P. 1396.
27. *Бернштейн М.Л., Займовский В.А.* Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
28. *Chen W.F., Han D.J.* *Plasticity for Structural Engineers.* New York: Springer-Verlag, 1988.
29. *Lin L., Argon A.S.* // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. № 2. P. 294.

30. *Galeski A.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 12. P. 1643.
31. *Каргин В.А., Соголова Т.И.* // Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. № 5. С. 867.
32. *Каргин В.А., Соголова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 7. С. 1039.
33. *Каргин В.А., Соголова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 7. С. 1208.
34. *Каргин В.А., Соголова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 9. С. 1325.
35. *Каргин В.А., Андрианова Г.П., Кардаш Г.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 267.
36. *Андрианова Г.П., Каргин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
37. *Баженов С.Л., Ковальчук Е.П.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 501.
38. *Джейл Ф.Х.* Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.
39. *Holland V.F.* // *J. Appl. Phys.* 1954. V. 35. P. 1351.
40. *Argon A.S., Galeski A., Kazimierzczek T.* // *Polymer.* 2005. V. 46. № 25. P. 1178.
41. *Bartczack Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E.* // *Polymer.* 1996. V. 37. № 11. P. 2113.
42. Физическая мезомеханика. 1998. Т. 1. № 1.
43. *Скотт Э.* Нелинейная наука. М.: Физматлит, 2007.
44. *Маневич Л.И., Михлин Ю.В., Пилипчук В.В.* Метод нормальных колебаний для существенно нелинейных систем. М.: Физматгиз, 1989.
45. *Vakakis A.F., Manevitch L.I., Mikhlin Yu.V., Pilipchuk V.V., Zevin A.A.* Normal Modes and Localization in Nonlinear Systems. New York: Wiley, 1996.
46. *Zubova E.A., Balabaev N.K., Manevitch L.I.* // *Polymer.* 2007. V. 48. № 6. P. 1802.
47. *Balabaev N.K., Gendelman O.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. E.* 2001. V. 64. № 3. P. 036702.
48. *Savin A.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 144 302.
49. *Маневич Л.И., Савин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1209.
50. *Manevitch L.I., Savin A.V.* // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 4. P. 4713.
51. *Savin A.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. № 17. P. 11338.
52. *Manevitch L.I., Savin A.V., Lamarque C.-H.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 014305.
53. *Yakushevich L.I., Savin A.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 66. P. 016614.
54. *Маневич Л.И.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2215.
55. *Мусяенко А.И., Балабаев Н.К., Маневич Л.И.* // Докл. АН. 2002. Т. 384. № 2. С. 213.
56. *Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 644.
57. *Enikolopyan N.N., Manevitch L.I., Zarkhin L.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 39. P. 431.
58. *Flory P.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1956. V. 234. P. 73.
59. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Знание, 1977.
60. *Волохина А.В., Кудрявцев Г.И.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 372.
61. *Папков С.П.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 43.
62. *Roviello A., Sirigu A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1975. V. 13. P. 455.
63. *Скорородов С.С.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 161.
64. *Хохлов А.Р.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 7.
65. *Платэ Н.А., Шибаев В.П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
66. *Plate N., Shibaev V.* Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum Press, 1987.
67. *Шибаев В.П., Фрейдзон Я.С., Платэ Н.А.* // Труды II Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1975. Т. 2. С. 164.
68. *Шибаев В.П., Фрейдзон Я.С., Платэ Н.А.* А. с. 525709 СССР. 1976.
69. *Шибаев В.П., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. № 5. С. 923.
70. *Shibaev V.P., Plate N.A.* // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 60/61. P. 175.
71. *Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Voiko N.I.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 5. P. 729.
72. *Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media* / Ed. by V.P. Shibaev. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1996.
73. *Америк Ю.Б., Кренцель Б.А.* Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
74. *Tsvetkov V.N., Rjuntsev E.I., Shtennikova I.N.* // *Liquid Crystalline Order in Polymers* / Ed. by A. Blumstein. New York: Acad. Press, 1978. P. 44.

75. Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибяев В.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601.
76. Shibaev V.P., Boiko N.I. // Silicon-containing Dendritic Polymers / Ed. by P. Dvornik, M. Owen. London: Springer, 2008.
77. Шандрюк Г.А., Коваль М.В., Купцов С.А., Сосновский Г.М., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 434.
78. Шандрюк Г.А., Ребров А.В., Васильев Р.В., Дорофеев С.Г., Мерекалов А.С., Гаськов А.М., Тальрозе Р.В. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1879.
79. Пибалк Д.А., Барматов Е.Б., Шибяев В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 610.
80. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I. // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 5. P. 729.
81. Roges D., Brandt H., Finkelmann H., Martinoty P. // Makromol. Chem. Phys. 2006. V. 207. P. 735.
82. Шибяев В.П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Т. 3. № 17. С. 12.
83. Warner M., Terentij E. // Liquid Crystal Elastomers. Oxford: Oxford Univ. Press, 2007. P. 424.
84. Папков В.С., Годовский Ю.К. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 124.
85. Куличихин В.Г., Антипов Е.М., Волков В.С., Терешин А.Л., Лебедев Ю.А., Платэ Н.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Т. 3. № 17. С. 69.
86. Кобеко П.П. Аморфные вещества. Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
87. Кувшинский Е.В., Сидорович А.В. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 3403.
88. Кувшинский Е.В., Сидорович А.В. // Завод. лаб. 1959. Т. 25. С. 1124.
89. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. С. 2204.
90. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
91. Kovacs A.J. // Adv. Polym. Sci. 1963. V. 3. P. 394.
92. Kovacs A.I. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1984. 0077/8923/81/0371-0038. P. 38.
93. Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1139.
94. Богданова Л.М., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1400.
95. Александров В.Н., Богданова Л.М., Найдовская В.И., Тарасов В.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 914.
96. Богданова Л.М., Грищенко А.Е., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Композиционные полимерные материалы. 1985. № 24. С. 14.
97. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990.
98. Нехода А.Р., Ростиашвили В.Г., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 768.
99. Bershtein V.A., Egorov V.M., Egorova L.M., Ryzkov V.A. // Thermochim. Acta. 1994. V. 238. P. 41.
100. Bershtein V.A., David L., Egorov V.M., Pissis P., Sysel P., Yakushev P.N. // Polyimides and Other High Temperature Polymers / Ed. by K. Mittal. Utrecht–Boston: VSP, 2005. V. 3. P. 353.
101. Bershtein V.A., Yakushev P.N., Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Pissis P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1999. V. 37. P. 429.
102. Bershtein V.A., Egorova L.M., David L., Kanapitsas A., Meszaros O., Pissis P., Sysel P., Yakushev P.N. // J. Macromol. Sci., Phys. 2002. V. 41. P. 419.
103. Bershtein V.A., David L., Egorov V.M., Egorova L.M., Yakushev P.N., Pissis P., Sysel P., Sindelar V. // Polymer. 2002. V. 43. P. 6943.
104. Bershtein V.A., David L., Egorov V.M., Fainleib A.M., Grigorieva O., Bey I., Yakushev P.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 3261.
105. Kovarskii A.L. // High Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by A.L. Kovarskii. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 117.
106. Коварский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
107. Кобеко П.П., Кувшинский Е.В., Гуревич Г.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. Т. 6. С. 329.
108. Александров А.П., Лазуркин Ю.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1939. Т. 9. С. 249.
109. Кувшинский Е.В. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1939.
110. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ФТИ им. В.Л. Карпова, 1954.
111. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. С. 239.
112. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

113. Александров А.П. // Сб. тр. Первой и Второй конференции по высокомолекулярным соединениям. Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
114. Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Л. // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 3.
115. Robertson R.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 10. P. 3950.
116. Oleinik E.F. // High Performance Polymers / Ed. by E. Baer, S. Moet. Munich: Hauser, 1990. P. 79.
117. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
118. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котелянский М.И. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 5. С. 773.
119. Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Shenogin S.V., Kotelianskii M.I., Paramzina T.V., Nazarenko S.I. // e-Polymers. 2006. № 029.
120. Shenogin V.V., Hoehne G.W.H., Oleinik E.F. // Thermochim. Acta. 2002. V. 391. P. 13.
121. Олейник Э.Ф., Рудник С.Н., Саламатина О.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2107.
122. Аржаков С.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 318.
123. Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Парамзина Т.В., Кравченко М.А., Шантарович В.П., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1815.
124. Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котомин С.В., Жиженков В.В., Егоров Е.А., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1927.
125. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Sinani A.B., Bershtein V.A. // Thermochim. Acta. 1994. V. 238. P. 429.
126. Argon A.S. // Encyclopedia Material Science and Technology / Ed. by R.W. Cahn, VCH Publ., 1993. V. 6. P. 461.
127. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
128. Donald A. // Encyclopedia Materials Science and Technology / Ed. by R.W. Cahn, VCH Publ., 1993. V. 6.
129. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
130. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: 1995.
131. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
132. Шантарович В.П., Быков Г.П., Мусаелян И.Н., Татур Ф.О., Шишкин А.В. // Пласт. массы. 1977. № 10. С. 50.
133. Шантарович В.П., Кевдина И.Б., Филимонов М.К., Михайлов В.И. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 5. С. 616.
134. Гольданский В.И., Шантарович В.П., Онищук В.А., Акутин М.С., Ениколопов Н.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 3. С. 636.
135. Гольданский А.В., Онищук В.А., Шантарович В.П., Волков В.В., Ямпольский Ю.П. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 8. С. 149.
136. Шантарович В.П., Кевдина И.Б., Аржаков М.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 703.
137. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.Л., Rakula T., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
138. Шантарович В.П., Новиков Ю.А., Олейник Э.Ф., Аржаков М.С., Ступель З.К., Саламатина О.Б., Кевдина И.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1338.
139. Шантарович В.П., Suzuki T., Ямпольский Ю.П., Budd P., Густов В.В., Пастухов А.В., Бердонос С.С., Божевольнов В.Е. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 4. С. 423.
140. Shantarovich V.P. // J. Nuclear Radiochem. Sci. 2006. V. 7. № 1. P. R37.
141. Frenkel S.Ya., Shaltyko L.G., Elyashevich G.K. // J. Polym. Sci. C. 1970. № 30. P. 47.
142. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 323.
143. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 12. С. 920.
144. Вишневков С.А., Тагер А.А. // Физико-химическая гидродинамика. Свердловск, 1985. С. 51.
145. Русинова Е.В., Вишневков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1602.
146. Баранов В.Г. // Химические волокна. 1977. № 3. С. 14.
147. Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2129.
148. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
149. Elyashevich G.K., Baranov V.G., Frenkel S.Ya. // J. Macromol. Sci. B. 1977. V. 13. № 22. P. 255.
150. Pennings A.J., Menninger K.E. // Ultra High Modulus Polymers / Ed. by A. Cifery, I.M. Ward. London: Appl. Sci. Publ., 1979. P. 117.

151. *Smith P., Lemstra P.J., Pennings A.J.* // Polym. Bull. 1979. V. 1. P. 733.
152. *Yan R.J., Hine P.Y., Ward I.M., Olly P.H., Basset D.C.* // J. Mater. Sci. 1997. T. 32. № 18. P. 4821.
153. *Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я.* Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкина. М.: Химия, 1980. С. 9.
154. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2380.
155. *Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 723.
156. *Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
157. *Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А.* Пат. 2140936. Россия. Приоритет от 15.04.97.
158. *Ельяшевич Г.К., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Господинова Н.П.* Пат. 97116641/28(17368). Россия. Приоритет от 01.10.97.
159. *Смирнов М.А., Боброва Н.В., Pientka Z., Ельяшевич Г.К.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1231.
160. *Шибяев В.П., Бобровский А.Ю., Ельяшевич Г.К.* // Жидкокристаллические и фотохромные композиции на основе пористых пленок полиэтилена. Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 4(18). С. 107.
161. *Zhurkov S.N., Vettegren V.I., Novak I.I.* // Proc. Int. Conf. on Fracture. London: Chapman and Hall, 1969.
162. *Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования прочности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993.
163. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский А.Э.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
164. *Vettegren V.I., Prokopchuk N.R., Korzavin I.N., Koton M.M., Frenkel S.Ja.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1979. V. 16. № 2. P. 163.
165. *Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362.
166. *Бреслер С.Е., Журков С.Н., Казбеков Е.Н., Саминский Е.М., Томашевский Э.Е.* // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 3. С. 358.
167. *Tomashevski E.Je., Misrov S.* // Plaste Kautsch. 1972. V. 19. № 1. S. 11.
168. *Журков С.Н., Новак И.И., Веттегрень В.И.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 6. С. 1431.
169. *Куксенко В.С., Слуцкер А.И., Ястребинский А.А.* // Физика твердого тела. 1967. Т. 9. № 8. С. 2390.
170. *Тамуж В.П., Куксенко В.С.* Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978.
171. *Бронников С.В., Титенков Л.С., Веттегрень В.И., Кулик В.Б.* // Хим. волокна. 2002. № 2. С. 54.
172. *Слуцкер А.И., Веттегрень В.И., Гиляров В.Л., Додобаев Г., Кулик В.Б., Титенков Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1168.
173. *Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Титенков Л.С., Кулик В.Б., Гиляров В.Л.* // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 2. С. 227.
174. *Топчиев А.В., Гейдерих М.А., Каргин В.А., Кренцель Б.А., Давыдов Б.Э., Полак Л.С., Кустанович И.М.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. С. 312.
175. *Бах Н.А., Битюков В.Д., Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. С. 135.
176. *Берлин А.А.* Избранные труды. Воспоминания современников. М.: Наука, 2002.
177. *Органические полупроводники* / Отв. ред. А.В. Топчиев. М.: Наука, 1963.
178. *Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
179. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1811.
180. *Frankevich E.L., Chaban A.N., Tribel M.M., Blumstengel S., Kobryanskii V.M.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 261. № 4–5. P. 545.
181. *Borsenberger P.M., Weiss D.S.* Organic Photoreceptors for Xerography. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1998.
182. *Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J.* // Chem. Commun. 1977. V. 16. P. 578.
183. *Handbook on Conducting Polymers* / Ed. by T. Skotheim, J. Reynolds. New York: CRC Press, 2007.
184. *Dennler G., Bereznev S., Fichou D. et al.* // Solar Energy. 2007. V. 81. P. 947.
185. *Sirringhaus H., Tessler N., Friend R.H.* // Science. 1998. V. 280. P. 1741.
186. *Kim J.Y., Lee K., Coates N.E., Moses D., Nguyen T.-Q., Dante M., Heeger A.J.* // Science. 2007. V. 317. P. 222.
187. *Yang Y., Ouyang J., Ma L., Tseng R.J.-H., Chu Ch.-W.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 1001.
188. *Lee M.S., Kang H.S., Joo J., Epstein A.J., Lee J.Y.* // Thin Solid Films. 2005. V. 477. P. 169.

189. Ванников А.В., Гришина А.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 531.
190. Берлин А.А., Черкашин М.Г., Сельская О.Г., Ли-манов В.В. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 12. С. 1817.
191. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Парини В.П. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 5. С. 689.
192. Дулов А.А., Гуров А.А., Лиогонький Б.И., Бер-лин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 74.
193. Берлин А.А., Дранкин И.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 6. С. 1339.
194. Берлин А.А., Парини В.П., Тальрозе В.Л., Фран-кевич Б.Л., Черкашин М.Г. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 1123.
195. Берлин А.А., Матвеева Н.Г. // Высокомолек. со-ед. 1966. Т. 8. № 4. С. 736.
196. Берлин А.А., Блюменфельд Л.А., Семенов Н.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1959. № 9. С. 1689.
197. Берлин А.А., Блюменфельд Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 9. С. 1720.
198. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разде-ления жидких смесей. М.: Химия, 1975.
199. Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г., Хотим-ский В.С. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 184.
200. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7473.
201. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Re-brov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 2133.
202. Paul D.R. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 294.
203. Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66.
204. Hofmann D., Fritz L., Ulbrich J., Schepers C., Böh-ning M. // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 6. P. 293.
205. Matteucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pin-нау I. // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnaу, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. P. 1.
206. Fadaer T.A., Mozawets H. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 475.
207. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П. // Высоко-молек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 265.
208. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П., Папи-сов И.М. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 1098.
209. Панасенко А.А., Паписов И.М., Зубов В.П., Каба-нов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 12. С. 890.
210. Каргин В.А., Кабанов В.А., Паписов И.М., Зу-бов В.П. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. С. 389.
211. Kargin V.A., Kabanov V.A., Papisov I.M. // J. Polym. Sci. C. 1964. V. 4. P. 767.
212. Кабанов В.А., Паписов И.М., Гвоздецкий А.Н., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1787.
213. Паписов И.М., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высо-комолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1779.
214. Гвоздецкий А.Н., Азизов А.Г., Горбунова Н.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 9. № 8. С. 1817.
215. Георгиев Г.С., Панасенко А.А., Юн Э., Голу-бев В.Б., Зубов В.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 7. С. 478.
216. Kohlschutter H.W., Sprenger L. // Z. Phys. Chem. 1932. V. 16. P. 282.
217. Трофимова Г.М., Берлин Ал.Ал., Карюхина Г.А., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Ениколо-пян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2329.
218. Berlin A.A., Trofimova G.M., Pachomova L.K., Prut E.V., Barkalov I.M., Kuz'mina S.S., Enikolopy-an N.S., Gol'danskii V.I. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1967. V. 4(1). № 16. P. 2323.
219. Берлин Ал.Ал., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 5. С. 1104.
220. Урман Я.Г., Прут Э.В., Слоним И.Я., Ениколо-пян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 10. С. 770.
221. Семенов Н.Н. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7–8. С. 196.
222. High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by A.L. Kovarskii. London; Tokyo: CRC Press, 1994.
223. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
224. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 81.
225. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.
226. Ениколопов Н.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 586.
227. Bridgmen P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. P. 825.
228. Бутягин П.Ю. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 581.

229. Kovarskii A.L. // High Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by A.L. Kovarskii. Boca Raton: CRC-Press, 1994. P. 117.
230. Rozantsev E.G. Free Nitroxyl Radicals. New York: Plenum Press, 1970.
231. Kovarskii A.L. Molecular Dynamics of Additives in Polymers. Utrecht: VSP, 1998.
232. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
233. Kovarskii A.L. // Polymer Yearbook. Chur; New York: Harwood Acad. Publ., 1996. V. 13. P. 113.
234. Коварский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
235. Kovarskii A.L. // Polymer Yearbook. Chur; New York: Harwood Acad. Publ., 1992. V. 9. P. 107.
236. Dusek K. // J. Polym. Sci. B. 1965. V. 3. P. 209.
237. Dusek K. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 104.
238. Dusek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. P. 1.
239. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
240. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
241. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
242. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
243. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. P. 113.
244. Oleinik E.F. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
245. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
246. Бессонов М.И., Котон М.М. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
247. Берлин Ал.Ал., Ошмян В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2282.
248. Gillham J.K. // Development in Polymer Characterisation / Ed. by J.V. Dawkins. London: Appl. Sci. Publ., 1982. V. 3. Ch. 5.
249. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Акоюян Е.Л., Руднев С.Н., Назаренко С.И., Ениколопян Н.С. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 6. С. 885.
250. Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
251. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 128. P. 95.
252. Rozenberg B.A., Sigalov G.M. // Wiley Polymer Networks Group Review Series, Managing Series / Ed. by R.F.T. Stepto. The Netherlands: Wiley, 1998. V. 1. P. 209.
253. Heterophase Network Polymers: Synthesis, Characterization, Properties / Ed. by B.A. Rozenberg, G.M. Sigalov. London; New York: Taylor and Francis, 2002.
254. Митлин В.С., Маневич Л.И., Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
255. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 597.
256. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
257. Mitlin V.S., Manevitch L.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 1. P. 1.
258. Маневич Л.И., Митлин В.С., Шагинян Ш.А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 283.
259. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 409.

## ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

### КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

Развитие теории полимеров в СССР можно разделить на два этапа. Первый из них, который продолжался примерно до середины 60-х годов XX века, связан с изучением тех свойств полимеров, которые определяются конформационным поведением индивидуальных макромолекул. Возможно, первым классическим исследованием в этой области явилась работа С.Е. Бреслера и Я.И. Френкеля [1] о флуктуациях изгиба длинных молекул, результаты которой вошли в известный курс теоретической физики Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [2]. Следует также отметить динамическую модель<sup>1</sup> полимерной цепи В.А. Каргина и Г.Л. Слонимского [3, 4], которая была использована М.В. Волькенштейном и Ю.Я. Готлибом [6, 7] для описания сегментального движения макромолекул в растворах или расплавах полимеров с учетом внутреннего трения. Отметим, что влияние броуновского движения на поведение цепочки осцилляторов исследовал еще в начале 30-х годов впоследствии репрессированный физик Ю.А. Крутков [8], идеи которого и легли в основу работы [6].

Важнейшим достижением науки о полимерах в СССР в 50-е годы явилась разработка количественной теории гибкости или теории конформаций макромолекул. основополагающие работы, фактически создавшие этот раздел науки о полимерах, были выполнены М.В. Волькенштейном и его учениками Т.М. Бирштейн, Ю.Я. Готлибом и О.Б. Птицыным и суммированы в монографиях [9, 10].

М.В. Волькенштейн начал заниматься физикой полимеров с конца 40-х годов XX века, возглавив лабораторию структуры полимеров в организованном в эти годы в Ленинграде Институте высокомолекулярных соединений (ИВС) АН СССР. Он был крупным специалистом по моле-

кулярной физике и молекулярной спектроскопии и известен не только своими теоретическими исследованиями, но и целым рядом монографий, дающих полный обзор состояния соответствующей области науки. Одна из них еще в “дополимерный” период [11] содержала специальную главу “Строение и физические свойства больших молекул” и подготавливала развитие теории полимеров.

Задачей небольшой теоретической группы, входившей в лабораторию структуры полимеров, стало установление количественной связи между гибкостью полимерных цепей, их химической структурой и физическими свойствами. Главной физической идеей, позволившей решить данную проблему, была концепция поворотного-изомерного механизма гибкости полимерных цепей, выдвинутая М.В. Волькенштейном [11]. Опираясь на спектроскопические данные о поворотной изомерии в низкомолекулярных соединениях, он предположил, что мгновенная конформация полимерной цепи представляется последовательностью поворотных изомеров относительно всех связей главной цепи. Усредненные характеристики молекулярного клубка должны определяться усреднением по совокупности всех мгновенных конформаций.

Для расчета геометрии и энергий поворотных изомеров в макромолекулах различной химической структуры был использован начавший развиваться в это же время метод полуэмпирических межатомных потенциалов. Ряд таких потенциалов был предложен А.И. Китайгородским и его учениками [12]. Дополнительным и крайне важным источником информации о структуре наиболее выгодных поворотных изомеров послужили экспериментальные данные о кристаллических структурах ряда стереорегулярных полиолефинов. Начало управляемого синтеза на основе катализаторов Циглера–Натта и исследований указанных полимеров относится к тому же периоду (см. монографию [10] и ссылки в ней).

Важной задачей была разработка метода усреднения характеристик полимерного клубка.

<sup>1</sup> В мировой литературе название этой стандартной, до сих пор широко используемой модели связано с именем П. Рауза [5].



Конформационные расчеты и простые оценки показали, что спецификой полимеров является корреляция поворотных-изомерных состояний соседних по цепи связей. Это делает изолированный гауссов клубок одномерной кооперативной системой с дискретным набором состояний и позволяет использовать аппарат одномерной модели Изинга, ранее разработанной для описания магнетиков. На основе матричного метода этой модели был предложен способ построения суперматриц, представляющих собой комбинации матриц статистических весов и обычных матриц вращения. В монографии [10] показано, что характеристики такой линейной кооперативной системы, как полимерная цепь, могут быть исследованы также на основе аппарата цепей Маркова.

Работы Ленинградской полимерной школы [9, 10] были высоко оценены П. Флори в его известной монографии [13].

Расширение класса синтезируемых и исследуемых полимеров привело в дальнейшем к необходимости теоретического изучения гибкости макромолекул различной структуры. Была построена теория гибкости полужестких макромолекул с колебательным механизмом гибкости [14], а также плоскими циклическими группировками в цепи (полиимиды, полиамидокислоты) [15]. В последнем случае показано, что увеличение длины эффективных связей приводит к практически свободному вращению около этих связей.

Появление новых разделов науки (молекулярной биологии и молекулярной биофизики) инициировало расширение области теоретических исследований. Монография М.В. Волькенштейна [16] была направлена, в частности, на осознание роли индивидуальных макромолекул в живых системах. Необходимо было исследовать не только конформации макромолекул, но и конформационные переходы. Работы Зимма и Брега (см. подробное изложение в монографии [10]) показали, что модельные теории переходов спираль-клубок в синтетических гомополипептидах и ДНК описываются на основе модели Изинга для линейных кооперативных систем. В 60-е годы был рассмотрен целый ряд вопросов, связанных с вторичной структурой в таких цепях, развита теория переходов спираль-клубок в полипептидах под нагрузкой [17], разработаны методы определения стабильности спирали полипептидов и ДНК по

данным эксперимента [18], развита теория перехода  $\beta$ -структура-клубок в полипептидах [19].

Обширный ряд работ О.Б. Птицына по теории индивидуальных макромолекул посвящен изучению объемных (“дальних”) взаимодействий в полимерах. Отметим здесь лишь одну из первых работ [20] по построению простейшей теории перехода глобула-клубок. В завершенном виде такая теория была опубликована позднее [21].

### ТЕОРИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГЛОБУЛ И ПЕРЕХОДОВ КЛУБОК-ГЛОБУЛА

Второй этап развития теории полимеров в нашей стране характеризуется широким использованием методов теоретической физики. Важную роль при этом сыграли работы академика И.М. Лифшица и его учеников.

И.М. Лифшиц вошел в новую для него область полимеров, начиная примерно с середины 1960-х годов, уже имея выдающиеся достижения в теоретической физике металлов, кристаллов и неупорядоченных систем. Его интерес к полимерам возник в значительной степени под влиянием молекулярной биологии. И.М. Лифшиц пришел к выводу, совершенно в ту пору нетривиальному, что именно с биополимеров может начаться построение настоящей биофизики, в частности теоретической физики биологических систем, живой материи. Идея состояла в том, что молекула биополимера, хоть и с огромным трудом, но может допустить строгое понимание на уровне физики, и в то же время она является носителем информации и, следовательно, наделена тем, что несколько туманно можно назвать биологической спецификой.

Идеи И.М. Лифшица, а также семинар по теории полимеров, основанный им на физическом факультете МГУ осенью 1979 г. и проходивший до осени 1982 г. под его руководством, а после смерти И.М. Лифшица – под руководством его учеников А.Ю. Гросберга и А.Р. Хохлова, сыграли огромную роль в последующем развитии теории полимеров. Практически все важные результаты теоретиков Москвы, Ленинграда, Черноголовки, Пущина, Казани, Горького и других городов докладывались на этом семинаре.

С технической точки зрения центральным пунктом первой работы И.М. Лифшица [22] было

установление математической аналогии между статистической механикой полимерной цепочки и квантовой механикой частицы во внешнем потенциальном поле. Незадолго до И.М. Лифшица эта аналогия была впервые отмечена С. Эдвардсом [23], показавшим, что статистическая сумма по всем возможным формам контура полимера в пространстве может быть истолкована по аналогии с интегралом по траекториям Фейнмана. Независимо переоткрыв саму аналогию, И.М. Лифшиц уделил большее внимание уравнению на собственные значения, похожему на уравнение Шредингера. Идея состояла в том, что полимерная цепочка находится в состоянии свободно флуктуирующего клубка или плотно сжатой глобулы в зависимости от того, имеется дискретный энергетический уровень или нет.

Сама возможность относительно сжатых состояний полимерной цепочки отмечалась в литературе и ранее [20, 24], но в работе [22] речь впервые зашла о том, что в одной полимерной молекуле могут быть фазовые переходы. Впервые состояния флуктуирующего клубка и сжатой глобулы были поняты как две различные фазы.

Традиционно, со времен Флори [25], в физике полимеров предполагается, что перемена знака второго вириального коэффициента происходит при такой температуре (или таком состоянии растворителя), когда все старшие вириальные коэффициенты положительны: попарно мономеры могут притягиваться или прилипать друг к другу, но в больших группах мономеров доминирует отталкивание. Сложилось так, что в своей работе [22] И.М. Лифшиц рассмотрел противоположный случай именно многочастичного притяжения. Кажущееся противоречие между результатами этой работы и ее предшественников было в конце концов полностью разъяснено И.М. Лифшицем, А.Ю. Гросбергом и А.Р. Хохловым [26–28], сформулировавшими концепцию перехода клубок–глобула как фазового перехода в конденсированную фазу. Впоследствии были исследованы нелинейные самосогласованные уравнения для глобулы с более традиционным попарным притяжением, и многие аспекты теории сравнивались с экспериментом количественно [29].

Режим многочастичного притяжения позже рассмотрел и П. де Жен, предложивший так называемую  $p$ -кластерную модель [30] для объяснения

определенных аномалий поведения ряда полимеров, таких как полиэтиленоксид. В недавней работе [31] было найдено, что переход клубок–глобула с доминированием многочастичного притяжения наблюдается при компьютерном моделировании цепочки на кубической пространственной решетке, причем коллапс полимера оказывается связан с кристаллизацией и внутри глобулы.

При переходе клубок–глобула за счет многочастичного притяжения, т.е. “сильном” переходе первого рода, локальная плотность мономеров на поверхности глобулы меняется почти скачком. В работе И.М. Лифшица и А.Ю. Гросберга [32] был поставлен вопрос о возможности поддержания механического равновесия границы глобулы за счет нелокальной передачи сил на значительное расстояние натянутой полимерной цепью. Оказалось [33] (см. также обзор [27]), что в гомополимерной глобуле нелокальной передачи сил нет: как в толще металла в равновесии не может быть (макроскопического) электрического поля, потому что оно бы вызвало ток, так и в гомополимерной глобуле не может быть растянутых (на макроскопической длине) кусков цепи, потому что растяжение вызвало бы рептацию.

Одна из фундаментальных идей И.М. Лифшица состояла в том, что свойства полимера могут быть выражены в терминах соответствующих свойств “системы разорванных звеньев” – модельной низкомолекулярной системы, частицы которой взаимодействуют так же, как и звенья полимера. Важными шагами в развитии этой идеи было введение концепции “квазимономеров”, позволяющей учесть взаимодействия ближнего порядка [34], и построение на ее основе общей теории статических [35, 36] и динамических [37–39] корреляционных свойств гибкоцепных полимерных систем произвольной архитектуры и концентрации в приближении случайных фаз. В частности, результат С. Эдвардса [23] об экранировке взаимодействия в полуразбавленном растворе гибкоцепного полимера в хорошем растворителе был обобщен на случай произвольной температуры и концентрации [40] и на случай полиэлектролитов [41].

Концепция перехода клубок–глобула играет важную роль для понимания компактных состояний двухспиральной ДНК как *in vivo*, в вирусах,

прокариотических клетках и хромосомах, так и *in vitro*, в системах, где ДНК коллапсирует в присутствии различных конденсирующих агентов, таких как мультивалентные катионы, органические растворители, водно-солевые растворы нейтральных полимеров, ПАВ и т.д. Коллапс ДНК трудно понять, потому что нелегко вообразить механизм притяжения сегментов ДНК друг к другу, несмотря на их значительный отрицательный заряд. Природа притяжения между сегментами ДНК в присутствии многозарядных катионов (практически это наиболее важный случай) была выяснена в работе [42]. Добавление нейтрального полимера имеет более скромный эффект и может привести к коллапсу ДНК только в присутствии достаточного количества соли, экранирующей (по Дебаю) заряды самой ДНК [43, 44]. В 1992 г. А.Р. Хохлов и К. Йошикава предложили изучать явление конденсации ДНК методом флуоресцентной микроскопии, позволяющей следить за отдельной макромолекулой. Оказалось, что при компактизации ДНК есть переходная (по концентрации осаждающего агента) область, где сосуществуют состояния сильно флуктуирующего клубка и сжатой глобулы [45–47], диаграмма состояний в этой области бимодальна, а, значит, сам переход клубок–глобула является фазовым переходом первого рода.

Удивительная особенность “глобулы” двухспиральной ДНК – ее тороидальная форма, что было теоретически предсказано еще в работе [48]. Впоследствии несколько работ было посвящено поиску равновесных размеров тороидальной ДНК [49, 50].

Еще один тип переходов клубок–глобула наблюдается для слабо заряженных полиэлектролитов. А.Р. Хохловым было выяснено [51], что в плохом (для незаряженных звеньев) растворителе такая макромолекула образует вытянутую “глобулу”, которая, как оказалось впоследствии [52], представляет собой “ожерелье” из небольших шарообразных субглобул, соединенных участками растянутого полимера, подобно описанной Рэлеем неустойчивой заряженной жидкой капле.

Совсем недавно был найден и еще один своеобразный переход типа клубок–глобула [53–57]. Речь идет о весьма обычной для полимеров ситуации, когда каждый мономер является амфи-

фильным – имеет гидрофобную группу в основной цепи и гидрофильную в боковой. Большинство полиаминокислот устроено именно таким образом. Число возможных конформаций в таких макромолекулах много больше, чем следует из общепринятых моделей гомополимерных цепей. Глобула гибкой макромолекулы с амфифильными звеньями имеет цилиндрическую форму, а глобула полугибкой макромолекулы – форму тора. Переходы, происходящие с ухудшением качества растворителя, в амфифильных макромолекулах могут также реализовываться через фазу ожерелья и дискообразной глобулы. Подобно многим водорастворимым глобулярным белкам, сополимеры, содержащие амфифильные звенья, способны образовывать в растворе стабильные глобулы, устойчивые к агрегации [54].

Вопросы формообразования глобулы гребнеобразной амфифильной макромолекулы, состоящей из длинной гидрофобной основной цепи и гидрофильных боковых фрагментов, исследовались в работах [58, 59]. В селективном растворителе такая глобула имеет структуру типа ядро–оболочка, причем при избытке гидрофильных групп ее поверхность оказывается декорированной ожерельями из дочерних глобул или “пальцеобразными выростами”.

Наблюдать экспериментально коллапс отдельных полимерных цепей трудно, потому что одновременно с коллапсом появляется тенденция к слипанию цепочек и выпадению осадка. Зато очень просто – невооруженным глазом! – можно видеть коллапс и набухание макроскопической полимерной сетки, т.е. геля. Это явление традиционно интерпретируется как макроскопическое проявление перехода клубок–глобула, оно было подробно исследовано А.Р. Хохловым с сотрудниками [60]. Наиболее резкие изменения в процессе коллапса способны претерпевать полиэлектролитные гели. Здесь изменения в линейных размерах измеряются десятками и даже сотнями раз. Интересно, что собственно электростатические взаимодействия в таких гелях чрезвычайно малы, и основным действующим фактором является осмотическое давление противоионов, образовавшихся в результате диссоциации ионогенных групп полимерной сетки и “запертых” внутри нее в силу необходимости выполнения условия полной электронейтральности образца [60].

Переходы типа клубок–глобула были рассмотрены не только в обычном пространстве, но и в пространстве ориентаций мономерных звеньев, где, как показали А.Р. Хохлов и А.Н. Семенов, такой переход эквивалентен нематическому ЖК-упорядочению [61, 62]. Этот подход привел к разработке теории ЖК-упорядочения в растворах полужестких макромолекул [63, 64].

### ТЕОРИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК

В конце 70–начале 80-х годов XX века пионерские работы С. Александра [65] и П. де Жена [66] положили начало теории полимерных щеток – слоев макромолекул, привитых одним концом к поверхности субстрата. Основой модели Александра–де Жена послужили идеи скейлинговой теории полуразбавленных растворов полимеров (концепции блобов), развитой к тому времени во Франции.

В нашей стране скейлинговая теория щеток развивалась в работах Т.М. Бирштейн, Е.Б. Жулиной и О.В. Борисова. Учет жесткости привитых макромолекул, термодинамического качества растворителя, а также неплоской геометрии субстрата [67–70] дал возможность вплотную подойти к созданию скейлинговой теории растворов разветвленных (звездообразных и гребнеобразных) макромолекул. В неплоских щетках корреляционный радиус полимерной плотности (размер концентрационного блока) зависит от расстояния до поверхности пришивки. Эта идея была использована в пионерских работах М. Дауда и П. Коттона [71] по звездообразным полимерам и российских авторов [72] по гребнеобразным макромолекулам. Конформации и размеры звездообразных и гребнеобразных макромолекул в полуразбавленных растворах были исследованы методом скейлинга в работах [73–76].

Блобная модель полимерных щеток позволила также изучить закономерности мицеллообразования в растворах амфифильных полимеров в селективном растворителе. Идейной основой модели послужила ранняя работа П. де Жена [77], посвященная блок-сополимерам, где были выделены две определяющие компоненты свободной энергии мицеллы (поверхностная энергия ядра из нерастворимого блока и свободная энергия квазиплоской щетки, образованной растворимыми блоками). Такая картина соответствует сополи-

меру с короткими растворимыми и длинными нерастворимыми блоками. Первая скейлинговая теория сферических мицелл из диблок-сополимеров произвольного состава была сформулирована в работе Е.Б. Жулиной и Т.М. Бирштейн [78]. Полученные степенные законы, связавшие агрегационное число и размеры мицелл с молекулярными параметрами (степенью полимеризации блоков и термодинамическим качеством растворителя) позволили впоследствии классифицировать сферические полимерные мицеллы, приняв в качестве критерия соотношение размеров растворимой опушки (короны мицеллы) и нерастворимого ядра. Разделение мицелл на “star-like” (толщина короны много больше радиуса ядра) и “crew-cut” (толщина короны много меньше радиуса ядра) в настоящее время общепринято и широко используется в трактовке экспериментальных данных.

Важнейшим шагом в развитии теории щеток явилась работа А.Н. Семенова [79], в которой был использован метод самосогласованного поля. Введение “траектории” как способа описания растянутой полимерной цепи дало возможность предсказать параболический вид самосогласованного потенциала, действующего на полимерное звено, и проанализировать распределение свободных концов макромолекул в плотных (расплавленных) полимерных щетках разной геометрии (плоской, цилиндрической и сферической).

Несколькими годами позже идеи А.Н. Семенова были обобщены на случай набухающих щеток, независимо в США [80] и в нашей стране [81, 82]. В этих исследованиях впервые аналитически была предсказана параболическая форма профиля полимерной плотности для плоской щетки в хорошем растворителе. Щеточная теория самосогласованного поля позволила также рассмотреть вопрос о переходе клубок–глобула в привитых полимерных слоях. Нетривиальной чертой коллапса плоской щетки, вызванного ухудшением качества растворителя (ростом бинарного притяжения между мономерами), является его плавность, сохраняющаяся при любой, сколь угодно большой степени полимеризации привитых цепей [82, 83]. Впоследствии особенности поведения (коллапса) щеток в сложных по составу растворителях были дополнительно изучены в работах Т.М. Бирштейн с соавторами [84–90]. Особое внимание было уделено локально амфифильным

щетка в бинарных растворителях с ограниченно совместимыми компонентами. В этом случае смена растворителя в щетке сопряжена с ее коллапсом, осуществляющимся путем фазового перехода.

Щеточная теория самосогласованного поля дала возможность детально исследовать взаимодействие двух полимерных щеток в растворителях разного термодинамического качества и сформулировать критерии устойчивости коллоидных дисперсий, стабилизированных привитым полимером [91]. Важным для реологических исследований параметром является степень проникновения щеток друг в друга. Оказалось [92, 93], что параболический вид самосогласованного потенциала внутри щетки приводит к иной, чем в блобной модели, степенной зависимости характерной длины взаимопроникновения как функции степени полимеризации привитых цепей и расстояния между щетками, при этом показатели степеней не зависят от качества растворителя и сохраняются также для расплавленных щеток.

Важным этапом в развитии теории щеток было включение в рассмотрение дальнедействующих электростатических взаимодействий между мономерами. В основополагающей работе П. Пинкуса [94] показано наличие трех основных режимов поведения ионизованной полимерной щетки: осмотического, заряженного и солевого. Российскими авторами [95] был предсказан скачкообразный характер коллапса в густо привитых ионизованных щетках, обусловленный дальнедействием электростатического отталкивания между заряженными мономерами. Добавление низкомолекулярной соли приводит к возникновению эффективного второго вириального коэффициента взаимодействия между звеньями цепи и сглаживанию перехода в коллапсированное состояние.

Обобщение аналитической модели самосогласованного поля на случай заряженных щеток, а также применение численных методов в рамках модели Схойтенса–Флира позволило детально исследовать внутреннюю структуру полиэлектролитных щеток при произвольных густоте пришивки цепей и степени их ионизации [96–98]. Были выявлены также существенные различия в поведении щеток из слабых и сильных полиэлектролитов [99–102]. В отличие от сильных полиэлектролитов с постоянным зарядом

слабые (рН-зависимые) полиэлектролиты изменяют степень своей ионизации в густо привитой щетке и демонстрируют немонокотонное изменение свойств при варьировании внешних условий. Это приводит к целому ряду интересных эффектов в области малых ионных сил, включая рост размеров (набухание) щетки при добавлении соли, специфическую чувствительность к валентности добавленных ионов [101], особенности поведения амфифильных щеток из гидрофобизированного полиэлектролита в водно-органических смесях [103], а также инверсии морфологических переходов в блок-сополимерах со слабо полиэлектролитным блоком [104, 105].

Большая группа работ посвящена теории полимерных щеток, образованных полимерами, содержащими мезогенные группы, т.е. способными к ЖК-упорядочению [106–112]. Было показано, что при переходе набухшей в растворителе полимерной щетки в ЖК-состояние (при понижении температуры, сжатии щетки или действии потока) всегда происходит ее коллапс в виде фазового перехода. Обнаружено, что в отличие от “обычных” щеток встречные ЖК-щеточки могут сильно проникать друг в друга и “склеиваться”. Изучено формирование гомеотропной, планарной и наклонной фазы в ЖК-щетках.

Большое внимание было уделено закономерностям коллапса полимерных щеток, вызываемого изменением температуры и качества растворителя, наличием многочастичных взаимодействий, ЖК-упорядочением. Оказалось, что неоднородность щеток и возможность перераспределения свободных концов цепей приводят к своеобразию фазовых переходов (микрофазное разделение, затянутасть и редукция перехода). При фазовом переходе первого рода коллапсирует лишь малая часть цепей, а остальные сохраняют набухшее состояние. Переход в целом приобретает особенности фазового перехода более высокого порядка [113–117].

Интенсивное развитие современных численных методов самосогласованного поля позволяет выйти на качественно новый уровень теоретических исследований и приступить к анализу биополимерных (протеиновых) щеток. Первые шаги в исследовании структуры нейрофиламентов (структурных компонентов аксонов) с сохранением аминокислотной последовательности в не-

структурированных доменах составляющих их белков [118, 119] уже показали возможность применения теории полимерных щеток к исследованию биологических объектов.

Благодаря развитию методов атомно-силовой микроскопии чрезвычайно востребованным становится изучение конформационных свойств адсорбированных полимеров на основе двумерных моделей. Пионерские исследования в области теории адсорбированных гребнеобразных макромолекул выполнены российскими учеными. Фазовый переход типа стержень–глобула [120], закручивание макромолекул в спираль [121, 122], оценка зависимости персистентной длины от длины боковых цепей [122, 123] и спонтанное искривление макромолекул, вызванное равновесным распределением боковых цепей по отношению к основной [124–128] – это тот круг решенных задач и предсказанных эффектов, которые нашли экспериментальное подтверждение.

#### ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ

Систематические теоретические исследования релаксационных свойств полимеров начались в нашей стране в 1952 г. под руководством М.В. Волькенштейна в ИВС АН СССР. Им совместно с учениками О.Б. Птицыным и Ю.Я. Готлибом в 1953–1961 гг. [129–131] была развита теория релаксационных процессов в высокоэластическом и стеклообразном состоянии, включая описание кинетики стеклования как кооперативного процесса в рамках модели Изинга. К.М. Салихов и Ю.Я. Готлиб [132] использовали модель Каргина–Слонимского [3, 4] для описания поглощения ультразвука в концентрированных полимерных растворах. Развитый математический аппарат в дальнейшем применялся при анализе динамики полимерных сеток.

Одновременно в работах А.А. Даринского, Ф.П. Григорьевой, Ю.Я. Готлиба и др. [133–140] были начаты теоретические исследования широкого круга более мелкомасштабных релаксационных процессов с использованием поворотных изомерных моделей полимерной цепи. Общие закономерности динамики таких моделей с учетом структуры кинетических единиц рассматривали в связи с локальными релаксационными процессами, проявляющимися в диэлектрической релакса-

ции в ПММА и других полимерах. Изучали взаимосвязь конформаций и возможных типов движений, в том числе крутильно-колебательных.

В связи с развитием методов поляризованной люминесценции в ИВС был проведен расчет динамических свойств люминесцентных меток, включенных в основную цепь или в боковые участки полимерных цепей в растворах. Оценки теоретиков способствовали интерпретации экспериментальных данных по зависимости времен релаксации от температуры и структуры меток с учетом наличия нескольких типов движений [141–144]. Ряд работ [145–149] был посвящен проблеме взаимодействия процессов  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации в полимерах в области температуры стеклования и слияния этих процессов при высоких температурах, наблюдаемого методом диэлектрической релаксации.

Релаксационные свойства, проявляющиеся в кинетике биосинтеза, были рассмотрены в работе [150], а динамические свойства несшитых полимерных цепей в ЖК-состоянии при ориентации в сильных полях – в работах [151–154]. Предложена теория и проведено компьютерное моделирование релаксационного спектра цепи из жестких элементов в ориентирующем квадрупольном поле [155], изучено влияние внутреннего трения на локальную динамику макромолекул [156].

Исследованы особенности динамики густых полимерных щеток из длинных цепей, приводящие к более сильной зависимости больших времен релаксации от ММ по сравнению с цепями в расплаве [157].

С 1994 г. возобновились теоретические исследования релаксационных процессов в полимерных сетках, начатые еще в 60-х [132] и 80-х [158, 159] годах XX века. В работах Ю.Я. Готлиба с сотрудниками [160–163] предложена теория, учитывающая как внутрицепные (между узлами сетки), так и собственно сеточные релаксационные процессы (нормальные моды) при сравнительно малом трении узлов; рассмотрены эффекты межцепного трения. Влияние крупномасштабных межцепных гидродинамических взаимодействий на динамику полимерных сеток изучено в работе [164].

Исследован вклад крутильно-колебательных процессов в конечных участках гетерогенных по-

лимерных систем [165], приводящих к дробно-экспоненциальным временным зависимостям динамического модуля. Проанализировано влияние конечной термодинамической жесткости макромолекул на спин-спиновую релаксацию и ядерный эффект Оверхаузера [166], проявляющиеся в ЯМР-спектроскопии.

Было изучено влияние различных типов гетерогенности структуры на релаксационные свойства полимерных сеток. Так, в работе [167] проведен анализ низкочастотного релаксационного спектра сетки, содержащей домены различного размера. Описаны диэлектрические релаксационные спектры в полимерных сетках, построенных из макромолекул с дипольным моментом, направленным от узла к узлу [168, 169]. Исследовано влияние на релаксационные свойства фиксации среднего объема сетки и наличия в ее спектре составляющих, обусловленных трением о среду, при макроскопическом растяжении блочного сшитого образца [169].

В работах [170–174] рассмотрена динамическая вязкоупругая модель полимерной сетки с внедренными жесткими стержнями. Получены сложные спектры времен релаксации, включающие сеточные движения и движения включенных частиц, что позволило рассчитать частотную зависимость динамического модуля, диэлектрических свойств и данных ЯМР для систем с включениями [174–176]. Системы такого рода можно широко применять в технике, медицине, пищевой промышленности.

Динамика полимерной сетки с массивными частицами, включенными в узлы сетки, трение которых может значительно превышать трение участков цепей между узловыми частицами, изучена в работе [177]. В таких системах возможно сильное разделение релаксационных спектров участков цепей между узлами и кооперативных движений с участием узлов.

Ряд проблем теории релаксации в дендримерах был исследован Д.А. Маркеловым, Ю.Я. Готлибом и А.М. Нееловым. Так, в работе [178] получен релаксационный спектр дендримера в зависимости от числа поколений, функциональности, состоящий из двух областей. Изучены релаксационный спектр и частотная зависимость диэлектрической проницаемости дендримера, содержащего полярные группы [179]. Наряду с динамиче-

ской моделью дендримера, элемент которого представляется гауссовой субцепью, исследована динамическая модель дендримера, состоящего из жестких свободносочлененных стержней [180], при этом показано хорошее соответствие релаксационных свойств этих моделей.

В работе [181] изучены механические релаксационные свойства полимерной сетки, составленной из сшитых между собой дендримеров. Предложена теория полимерных сеток, в которых дендроновые привески подвешены в середине цепей, соединяющих узлы сетки [182]. Исследовано наложение релаксационных спектров цепей макромолекул и дендронов. Рассмотрены особенности релаксационного спектра, обусловленные нематическим порядком в сетке с включенными стержнеобразными частицами, с учетом ориентационных взаимодействий между частицами и цепями сетки [183].

Необходимо отметить также работы Ю.Е. Светлова с соавторами [184–191] по кинетике гибких и полужестких макромолекул в гидродинамических полях, воздействие которых проявляется в динамическом двойном лучепреломлении, динамическом светорассеянии и других эффектах.

Достаточно полный обзор работ школы М.В. Волькенштейна до 1985 г. содержится в монографии [192], а работ, выполненных до 1971 г., – в сборнике [193].

Существенный вклад в развитие теории релаксационных процессов в полимерах внесли исследования группы Т.Н. Хазановича из Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, изучавшей релаксационные процессы в ЯМР, процессы переноса в растворах полимеров и вязкоупругость деформированных эластомеров.

Теоретические исследования ЯМР-релаксации в полимерах начались с вычисления времен релаксации на основании модели Рауза [194]. При этом была предсказана логарифмическая зависимость скорости спин-решеточной релаксации от резонансной частоты в области низких частот. Спустя 30 лет, после разработки соответствующих методов измерений, указанная зависимость была обнаружена экспериментально [195].

Аномальные формы затухания поперечной намагниченности протонов в полимерных расплавах, наблюдаемые при низких температурах

[196], были объяснены невозможностью при этих температурах трактовать диполь-дипольные взаимодействия по теории возмущений. Основные черты наблюдаемых спадов удалось описать в рамках простой модели двух случайных локальных полей с различными временами корреляции.

Справедливость теории формы линии ЭПР в магнитно-разбавленных твердых телах, развитой Ф.С. Джебпаровым с сотрудниками [197], была подтверждена измерениями на застеклованных спин-меченых полимерах [198], что позволило разработать метод определения фрактальной размерности спин-меченых макромолекул в застеклованных растворах [199, 200].

Стандартные динамические модели макромолекул используют крупнозернистость, в частности, сегменты цепей заменяются на твердые бусины. Однако крупнозернистость может быть введена и переходом к континуальным моделям, в которых точкой считается область с размерами, превышающими размеры сегментов, но малыми по сравнению с размерами цепей. При этом возникает альтернативная теория гидродинамических взаимодействий в полимерных растворах [201–204]. Сравнение с экспериментом и предсказаниями классической теории Зимма приводит к выводу о конкурентоспособности альтернативной теории.

В молекулярной теории вязкоупругости полимеров при температурах выше температуры стеклования применение флуктуационно-диссипационной теоремы сводит расчеты к вычислению равновесной временной корреляционной функции флуктуаций микроскопического тензора напряжений. В работе [205] данная теорема была обобщена на однородные конечные деформации при сохранении линейного приближения по градиенту скорости течения. Этот результат был использован для анализа экспериментов по наложению малой осциллирующей деформации на сильно растянутый эластомер [206–210]. Оказалось, что деформационные зависимости вязкоупругости весьма чувствительны к числу и степени растяжения несущих нагрузку негауссовых цепей в сетке. Проверка точности используемого в теории так называемого квазираузовского приближения, проведенная с помощью компьютерного моделирования, показала [211], что приближение удивительно точно описывает деформаци-

онную зависимость внутримолекулярного вклада в релаксационный модуль. Можно ожидать, что развиваемая теория будет полезна и для изучения поведения проходных цепей в растянутых аморфно-кристаллических полимерных волокнах и понимания процессов их разрушения.

Нельзя обойти вниманием работы Н.Ф. Фаткуллина по теории ЯМР-релаксации, проводившиеся в Казанском университете. В конце 80-х им была построена квантово-статистическая теория диффузионного затухания стимулированного спинового эха в полимерных системах с учетом межмолекулярных диполь-дипольных магнитных взаимодействий и аномального характера диффузионных процессов на временах, меньших терминального времени релаксации макромолекул [212]. При этом впервые была установлена аналогия между методами стимулированного спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля и нейтронного рассеяния. Оказалось, что роль волнового вектора рассеяния играет произведение градиента магнитного поля на длительность градиентного импульса и гиромангнитное отношение исследуемых ядер. С тех пор язык волновых векторов стал общепринятым в данной области магнитного резонанса. Была показана принципиальная важность эффектов спиновой диффузии в полимерных расплавах достаточно большой ММ.

Дальнейшее развитие теории ЯМР в расплавах полимеров проводилось Н.Ф. Фаткуллиным в тесном сотрудничестве с экспериментальной группой Р. Киммиха из Университета г. Ульм (Германия). Была построена теория спин-решеточной релаксации в зацепленных полимерных системах [195, 213], теория диффузионного затухания сигнала спинового эха для модели репаций [214], детально исследованы динамические свойства ренормированных моделей Рауза [215–218], дано теоретическое объяснение “эффекта корсетта” и введено представление о кооперативных репациях макромолекул, заключенных в поры [219–221], показана доминирующая роль вклада межмолекулярных магнитных диполь-дипольных взаимодействий в скорость протонной спин-решеточной релаксации в полимерных расплавах достаточно больших ММ при частотах резонанса порядка 1 МГц и меньше [222]. Последнее обстоятельство существенно расширяет возможности ЯМР-спектроскопии для исследования относи-



тельных пространственных перемещений сегментов полимерных цепей в частотном диапазоне 10 кГц – 100 МГц.

#### ДРУГИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

Осознание, в первую очередь благодаря П. де Жену [223], аналогии полимер–магнетик, т.е. изоморфизма описания полимерных растворов в хорошем растворителе и ряда систем, близких к критической точке, стимулировало развитие этой области науки о полимерах в СССР. Задача о расчете распределения по длине системы гибких полимерных цепей, находящихся в состоянии химического равновесия относительно реакций образования и разрыва и(или) обмена химических связей, впервые поставленная Ал.Ал. Берлиным [224], была строго решена как вблизи  $\theta$ -точки [225], так и для хорошего растворителя [226] И.Я. Ерухимовичем. Было также показано, что дальнедействующие (скейлинговые) корреляции приводят к зависимости константы скорости диффузионно-контролируемых реакций между полимерными цепями в хорошем растворителе от степени полимеризации [227], развита количественная теория полуразбавленных полимерных растворов в хорошем растворителе [228] и найдены нетривиальные концентрационные зависимости эффективных второго и третьего вириальных коэффициентов звеньев полимера в полуразбавленных растворах [43, 44, 228].

С начала 80-х годов растет интерес к микрофазному расслоению, т.е. формированию суперкристаллических морфологий (доменной структуры), и фазовым переходам в блок-сополимерах, статистических сополимерах и полиэлектролитах, стимулированный как применением мощных методов малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, так и внутренней логикой развития теории. И.А. Чабан [229], Э.Л. Аэро и А.Д. Вилесов [230–232] разработали феноменологическую теорию микрофазного расслоения, предвосхитившую теорию Т. Охта и К. Кавасаки [233], достаточно популярную на Западе. Независимо от классической работы Л. Лейблера [234], который обнаружил фундаментальную связь между физикой микрофазного расслоения и моделью слабой кристаллизации Л.Д. Ландау [235] и построил фазовую диаграмму для диблок-сополимера, во многом сходное исследование провел

И.Я. Ерухимович [236]. Он установил общую связь между структурой блок-сополимера, возможностью микрофазного расслоения в нем и масштабом возникающих суперкристаллических фаз, а также впервые проанализировал зависимость условий микрофазного расслоения от архитектуры блок-сополимера в приближении слабой сегрегации. Позже в этом приближении были построены фазовые диаграммы блок-сополимеров АВ сложного строения (триблок- и трипривитых, полиблок- и полипривитых и звездообразных) [237–239] и блок-сополимеров ABC [240].

Микрофазное расслоение в расплаве диблок-сополимера в приближении сильной сегрегации впервые было рассмотрено А.Н. Семеновым [79]. В основе этой и последующих теоретических работ в данном направлении лежала модель полимерной щетки. Исследование термодинамики бидисперсных щеток, содержащих химически эквивалентные цепи, отличающиеся по длине [241–243], позволило Т.М. Бирштейн, Е.Б. Жулиной и Ю.В. Лятской [244, 245] разработать теоретические основы метода смешения двух диблок-сополимеров, отличающихся длиной блоков, для управления морфологией суперкристаллической структуры. Развита теория была подтверждена экспериментально.

Аналогичный подход был использован Т.М. Бирштейн с сотрудниками [246–248] для анализа смешанных суперструктур, образуемых трехкомпонентным триблок-сополимером при добавлении к нему диблок-сополимера. Было показано, что в смешанную суперструктуру может включиться лишь тот диблок-сополимер, блоки которого более несовместимы, чем у триблока. “Хозяйская” суперструктура триблок-сополимера обладает ограниченной емкостью по отношению к “гостю”, и при большом содержании последнего происходит расслоение на две макрофазы: смешанная суперструктура сосуществует в равновесии с индивидуальной суперструктурой диблок-сополимера. В ряде случаев в смеси могут присутствовать две смешанные суперструктуры различной морфологии.

В работах И.Я. Ерухимовича и В.Ю. Борю [249, 250] впервые была предсказана возможность микрофазного расслоения в слабо заряженных полиэлектролитах, которое затем было обнаружено экспериментально [251, 252]. А.Р. Хох-

лов с сотрудниками [253] впервые обосновал улучшение совместимости полимерных смесей при заряджении одного из компонентов, а затем проанализировал этот эффект более детально с учетом возможности микрофазного расслоения в слабо заряженных полиэлектролитах [254, 255], фазовые диаграммы которых построены в работах [256–258].

Значительна роль отечественных исследователей в развитии физики случайных и коррелированных гетерополимеров, к которым относятся многие реально синтезируемые полимеры. Адсорбцию гетерополимерных цепей исследовали А.Ю. Гросберг с соавторами [259–261]. А.М. Гутин и Е.И. Шахнович [262] применили метод И.М. Лифшица для нахождения энтропии слабо неоднородного расплава случайных сополимерных цепей АВ и показали, что сегрегация в таком расплаве приводит к микрофазному расслоению, масштаб неоднородности в котором возрастает с температурой. С.В. Панюков и С.И. Кучанов [263, 264] обобщили этот результат на случай произвольного характера распределения звеньев А и В вдоль цепи и показали возможность существования фаз различной симметрии в полидисперсном гетерополимерном расплаве [265]. Соответствующие фазовые диаграммы были построены для полидисперсного диблок- [266] и марковского [267–269] сополимеров. Как следствие полидисперсности была предсказана возможность сосуществования фаз различной симметрии [266, 268–270], причем области сосуществования фаз достаточно широки [271]. В приближении среднего поля микрофазное расслоение в случайных гетерополимерных расплавах симметричной композиции (в критической точке) является фазовым переходом третьего рода [262–264, 267, 268], но, как показано А.В. Добрыниным и И.Я. Ерухимовичем [272], флуктуационные эффекты модифицируют его в переход первого рода. Вопросы теории микрофазного расслоения в расплавах случайных мультиблок-сополимеров с учетом конечности числа блоков в цепи рассматривали А.В. Субботин и А.Н. Семенов в работе [273]. Авторы рассчитали фазовые диаграммы расплава с учетом его расслоения на сосуществующие фазы различной симметрии, сопровождающегося частичным фракционированием цепей между фазами, и, в частности, нашли

области на фазовой диаграмме, в которых сосуществуют три различные фазы.

Недавно А.Р. Хохловым и П.Г. Халатуром был предложен подход, получивший название конформационно-зависимого дизайна последовательностей сополимеров [274, 275], который привел к разработке новых методов синтеза функциональных сополимеров [276–279]. Эти методы можно разделить на две группы: полимераналогичное превращение (химическая модификация) части звеньев макромолекул и проводимая в особых условиях сополимеризация мономеров с различающимися свойствами.

При полимераналогичном превращении в реакционной системе создаются условия, заставляющие исходную гомополимерную цепь принять некоторую затравочную конформацию, например глобулярную или адсорбированную, которая служит своеобразным шаблоном для будущего сополимера. В частности, в серии статей, начатой работами [274, 275], дизайн последовательностей звеньев сополимера был реализован таким образом, чтобы воспроизвести одно из фундаментальных свойств многих белков – их растворимость в воде и агрегативную устойчивость в глобулярном состоянии. Соответствующие сополимеры, формирующие глобулы с гидрофобным ядром и гидрофильной оболочкой, в определенном смысле являются белковоподобными. Если в качестве “материнской” конформации взять частично адсорбированную гомополимерную цепь, полимераналогичная модификация может приводить к специфическим сополимерам, которые настроены на адсорбцию на плоскости или коллоидных частицах определенного размера. Этим путем возможно создание так называемого молекулярного дозатора [280]. Теоретическое исследование сополимеров, возникающих в результате химической модификации гомополимерных глобул и адсорбированных цепей, показало, что результирующие последовательности отличаются дальними корреляциями, несвойственными обычным статистическим сополимерам, и подчиняются статистике Леви [281].

Одна из первых попыток реализовать конформационно зависимую полимеризацию основана на сополимеризации мономеров с различной растворимостью при одновременным формированием глобулы [282, 283]. Разработаны методы кон-

формационно зависимой темплатной сополимеризации вблизи однородной поверхности, которая избирательно адсорбирует из реакционной смеси мономеры определенного типа, а также вблизи поверхности с заданным распределением адсорбционных центров [277]. Таким способом можно конструировать сополимеры с весьма экзотической первичной последовательностью (например, градиентной), сополимеры, умеющие распознавать микроузлы на поверхности [284], и т.д. Соответствующие подходы удалось реализовать экспериментально, т.е. синтезировать “в пробирке” сополимеры, которые при сворачивании образуют неагрегирующие структуры типа гидрофобное ядро–гидрофильная оболочка, напоминающие в этом отношении структуру белковых макромолекул [285].

### ТЕОРИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Макромолекулярные реакции отличаются специфическими особенностями, обусловленными длинноцепочечной природой полимерного реагента: эффект соседних звеньев, конфигурационные, конформационные, электростатические, надмолекулярные эффекты. Поэтому уравнения, описывающие кинетику превращения низкомолекулярных аналогов, непригодны для реакций макромолекул. Кроме того, важнейшая характеристика строения продуктов макромолекулярных реакций (распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев вдоль цепи) не может быть установлена только экспериментальными методами. Эти обстоятельства в свое время стимулировали необходимость создания теории макромолекулярных реакций. В данной области науки о полимерах отечественные ученые, и в первую очередь школа академика Н.А. Платэ, занимают лидирующие позиции [286–289].

Разработку теории естественно было начать с реакций квазиизолированных макромолекул (в разбавленном растворе) и рассмотреть прежде всего эффект соседних звеньев, отражающий одну из наиболее общих закономерностей химии – взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле на их реакционную способность. В стандартной модели необратимой полимераналогичной реакции первого порядка реакционная способность звена А в бинарном сополимере АВ зависит только от состояния двух ближайших соседей по

цепи – прореагировали они или нет. В 1962–1967 гг. американские исследователи описали кинетику реакции и распределение непрореагировавших звеньев в полимерной цепи [290], однако определяющий вклад в теорию и особенно ее применение внесли А.Д. Литманович с сотрудниками [291–293], которые предложили точные и приближенные (более простые) методы описания полного распределения звеньев в цепи и композиционной неоднородности продуктов реакции. Впервые для моделирования макромолекулярных реакций с эффектом соседа был использован метод Монте-Карло. Кроме того, в работах [294–296] продемонстрирована возможность экспериментального определения индивидуальных констант скорости методом полимерных моделей. Дальнейшее развитие теории эффекта соседа получила в работах [297–299].

Можно сформулировать методологию исследования [286, 295]: если один и тот же набор индивидуальных констант скорости описывает и кинетику, и распределение звеньев, и(или) композиционную неоднородность продуктов, то в условиях эксперимента реализуется модель эффекта соседа. Тогда, используя найденные константы и уравнения теории, можно рассчитывать любые характеристики состава и строения продуктов, которые не удастся определить экспериментально. В противном случае наряду с эффектом соседа на реакцию влияют другие факторы; такой вывод стимулирует дальнейшие углубленные экспериментальные и теоретические исследования процесса.

Когда макромолекулярная реакция протекает в концентрированном растворе или в блочном состоянии полимера, нельзя пренебрегать межцепными взаимодействиями. Общая теория межцепного эффекта предложена в работах А.Д. Литмановича [300, 301]. Принимается, что мгновенная реакционная способность функциональной группы полимера зависит от ее микроокружения, т.е. от групп и молекул, с которыми она может в данный момент непосредственно взаимодействовать. Две из них – ближайшие соседи по цепи (внутренние соседи), остальные – внешние соседи: звенья других цепей, низкомолекулярные реагенты, растворитель. Для такой модели выведены уравнения, позволяющие описывать макромолекулярные реакции в расплавах, стеклах и смесях полимеров [287]. Эффективность теории была

продемонстрирована на примере автокаталитической реакции термического разложения боковых *трет*-бутилкарбоксилатных групп в расплаве поли-*трет*-бутилакрилата и сополимеров *трет*-бутилакрилат–стирол (звенья стирола являются внутри- и межцепным инертным разбавителем) [302–304].

Проведение макромолекулярных реакций в полимерных смесях является перспективным методом модификации их свойств. Так, при смешении конденсационных гомополимеров А и В могут протекать реакции межцепного обмена, приводящие к образованию диблок-сополимера, а затем мультиблок-сополимера АВ. С помощью таких реакций можно синтезировать новые сополимеры заданного строения, улучшать совместимость смеси непосредственно в процессе смешения [305, 306]. Важнейшей теоретической проблемой является расчет ММР и распределения по длине блоков продуктов реакции. Свойства равновесных распределений были изучены Н.С. Ениколопяном с сотрудниками [307–309] еще в 60-е годы, а расчет переходных распределений выполнен недавно Я.В. Кудрявцевым и Е.Н. Говорун [310, 311] с использованием метода производящих функций для решения кинетических уравнений [312]. В общем случае можно выделить быструю и медленную стадии обменной реакции. В ходе первой из них ММР принимает форму, близкую к равновесной, гомополимеры практически полностью расходуются, а состав сополимера становится близким к составу смеси в целом. В ходе последующей медленной стадии средняя длина блоков уменьшается до значений, характерных для полностью случайного сополимера, а форма распределения по длине блоков меняется слабо. Найдены критерии, позволяющие по данным о переходных распределениях установить преобладающий механизм обменной реакции в системе. Теоретические расчеты согласуются с результатами моделирования межцепного обмена методом Монте-Карло [313].

Макромолекулярные реакции могут быть использованы для предотвращения фазового разделения квазигомогенных смесей несовместимых полимеров. В теории были изучены особенности линейной стадии спиnodального распада в смесях, где протекает сшивание по концевым группам цепей [314] и межцепной обмен [315].

Кинетика полимераналогичной реакции в смеси существенно отличается от таковой для того же полимера в чистом состоянии, причем важную роль играет как исходная структура смеси [316, 317], так и ее изменение под влиянием реакции и диффузии. В работах В.В. Яшина, А.Д. Литмановича и др. [314, 318–320] развита теория полимераналогичной реакции, протекающей в исходно неоднородной смеси совместимых полимеров одновременно со взаимодиффузией в кинетически контролируемом режиме. С использованием методов линейной неравновесной термодинамики разработано сокращенное описание динамики системы в терминах макроскопических коллективных переменных (локальных концентраций коротких последовательностей – звеньев, диад, триад). Изучена модельная реагирующая система, в которой совместимость компонентов обеспечивается образованием Н-связей, при этом описана экспериментальная схема проверки результатов теории [321].

Недавно Я.В. Кудрявцев и Е.Н. Говорун [322] предложили новый подход, основанный на использовании моментов распределения макромолекул по составу в качестве коллективных переменных и позволяющий рассчитывать такие детальные характеристики смесей, как локальная дисперсия композиционной неоднородности реагирующих цепей. Заметим, что в эксперименте чрезвычайно трудно получить такую информацию, являющуюся весьма ценной для углубленных исследований связи между структурой продуктов реакционного смешения и их свойствами.

В настоящее время наиболее принципиальной задачей является создание теории макромолекулярных реакций в гетерофазных системах, а также в условиях принудительного перемешивания, протекающего при реакционном смешении и переработке полимеров.

#### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Работы по компьютерному моделированию полимеров начались в нашей стране с 60-х годов XX века [323–327]. Инициаторами ряда принципиальных направлений в этой области стали А.М. Ельяшевич, П.Н. Воронцов-Вельяминов, О.Б. Птицын, Т.М. Бирштейн, А.М. Скворцов, Ю.А. Таран и другие исследователи из Института

высокомолекулярных соединений, Ленинградского и Московского университетов [324–330].

Методом Монте-Карло изучали конформационное поведение отдельных коротких цепочек на регулярных решетках, рассматривали влияние объемных взаимодействий на набухание полимерных клубков [323, 325–327]. Впервые были разработаны подходы к моделированию растворов полиэлектролитов [324] и конформационных переходов типа клубок–глобула в цепях с варьируемой жесткостью [328, 330]. Решеточная модель служила также для имитации релаксационных характеристик отдельных макромолекул [329]. Основная часть этих работ была систематизирована В.Г. Дашевским в первом отечественном обзоре по компьютерному моделированию полимеров [331].

Несколько позже Н.К. Балабаев, А.Г. Гривцов и Э.Э. Шноль применили метод молекулярной динамики для описания движения линейного полимера с межзвенными связями фиксированной длины [332, 333]. Сформулированные идеи стимулировали активное обсуждение ряда принципиальных и методологических аспектов численных экспериментов динамического типа [334–336]. После прояснения основных технических вопросов быстрые мелкомасштабные движения в полимерах изучали Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский и другие [337–339] методом молекулярной динамики. Были заложены основы, сыгравшие существенную роль для понимания механизма подвижности полимерных звеньев, релаксации коллективных нормальных мод разного масштаба, диффузии частиц, инкорпорированных в полимерную матрицу. Эти и смежные вопросы отражены в монографии [192].

В 70-е годы важным шагом вперед стало расширение компьютерной имитации на описание более сложных систем и процессов – адсорбции полимеров на поверхности [340] и эффектов, обусловленных сильным межмакромолекулярным взаимодействием в концентрированных растворах и расплавах [341]. Было убедительно показано, что в расплаве гибкие цепи без специфических взаимодействий имеют конформацию гауссового клубка, что подтвердило известную “теорему Флори”. Кроме того, следует упомянуть пионерские работы, в которых рассматривались макромолекулярные реакции [342, 343], меха-

низм разрушения твердых полимеров [344], структура и механические характеристики полимерных сеток [345], топологические эффекты (роль заузливания и зацепления цепей) [346, 347].

С конца 1970-х годов были предприняты усилия, направленные на усложнение компьютерных моделей макромолекул путем учета деталей их химического строения, заторможенности и взаимозависимости внутренних вращений [348]. Переход от обобщенных к более реалистичным моделям, основанным на поворотно-изомерном приближении [9] и идеологии атом-атомных потенциалов, позволил лучше понять влияние гибкости цепей и объемных взаимодействий на конформационные и физико-химические свойства синтетических полимеров в растворе и в блоке [349], а также на кинетику макромолекулярных реакций [350]. Впоследствии развитая модель [348] была усовершенствована В.Г. Дашевским и А.Л. Рабиновичем и использована для изучения конформационного поведения цепных молекул в предположении о непрерывном спектре конформаций [351, 352].

Заметный всплеск работ по компьютерной имитации был связан с проверкой предсказаний теории скейлинга, сформулированной в 1970–1980-х годах для полимерных систем. Основная роль машинного эксперимента состояла в расчете и уточнении так называемых критических индексов в степенных соотношениях, описывающих поведение наблюдаемых характеристик (средних размеров цепи, осмотического давления, интенсивности светорассеяния и т.д.) в зависимости от концентрации раствора и термодинамического качества растворителя [353–357]. Изучали как гомополимеры, так и блочные сополимеры [358], моно- и полидисперсные системы [359]. Были установлены новые закономерности межмакромолекулярного взаимодействия [360], отличные от предсказаний классической теории Флори. Оказалось, что, вопреки бытовавшим представлениям, полимерные клубки с исключенным объемом обладают значительной взаимной проницаемостью. Приведенные результаты послужили отправной точкой для развития теории диффузионно контролируемых межмакромолекулярных реакций [227] и объяснения ряда аномалий, наблюдаемых в экспериментах по светорассеянию и осмометрии [361]. Основная часть работ этого периода отражена в обзорах [349, 362].

Оригинальные результаты о поведении макромолекул в ограниченных объемах, пористых средах, на границе раздела фаз и их адсорбции на различных поверхностях (включая кинетику адсорбции) были получены в цикле пионерских работ А.М. Скворцова, А.А. Горбунова, Е.Б. Жулиной и Т.М. Бирштейн [363–365]. Эти исследования сыграли ключевую роль в развитии теории адсорбционной хроматографии полимеров и сохраняют актуальность вплоть до настоящего времени. Предсказана немонотонная зависимость диффузионного потока абсорбированных макромолекул в пористых средах при изменении взаимодействия полимер–адсорбент [366].

В 1980–1990-е годы было начато изучение структуры ориентированных полимерных слоев, формирующихся на границе раздела фаз [367], бислойных мембран [368], полимер-коллоидных систем [369], полимерных жидких кристаллов [370]. Отметим также пионерские работы, инициированные Ю.С. Липатовым, по моделированию механизма и кинетики фазового разделения смесей макромолекул [371, 372].

М.А. Мазо совместно с Н.К. Балабаевым и группой экспериментаторов и теоретиков Института химической физики им. Н.Н. Семенова предприняли обширное исследование структуры, динамики и механического поведения полимерных кристаллов – как идеальных, так и содержащих дефекты. В частности, была построена молекулярно-динамическая модель кристалла *n*-парафина и проведен детальный анализ его ротационной фазы [373, 374], описаны процессы нелинейных возмущений в твердых полимерах [375].

Хотя мы не предполагаем подробно касаться вопросов, связанных с использованием ЭВМ для изучения биополимеров (белков, ДНК, РНК, полисахаридов), нельзя не упомянуть важный обзор А.Г. Гривцова, Г.Г. Маленкова и Л.В. Абатурова [376], сыгравший во многом решающую роль в развитии этого направления. Отметим первую в нашей стране работу Н.Б. Ульянова и В.Б. Журкина [377], в которой методом Монте-Карло исследовали водный раствор олигонуклеотидов, первые статьи по компьютерной имитации методом молекулярной динамики реалистичных моделей целлюлозы [378], а также глобулярного белка инсулина, процессов его обратимой тепловой

денатурации и структуры “расплавленных” белковых глобул [379].

А.А. Даринский и И.М. Неелов первыми из отечественных исследователей начали использовать стохастическую (броуновскую) динамику для анализа конформационных перестроек в полимерных цепях [139, 380], поведения макромолекул во внешних механических, электрических и гидродинамических полях [155, 381, 382], локальных движений в жидких кристаллах [383]. Была подтверждена выдвинутая ранее гипотеза об однопольном механизме конформационных переходов [192]: изменение конформации цепи с заторможенным внутренним вращением связано с преодолением фактически только одного потенциального барьера, а возникающее нарушение структуры компенсируется за счет скоординированных движений соседних звеньев внутри потенциальных ям [380]. Этот результат устранил существовавшие противоречия между теорией и экспериментальными данными по диэлектрической релаксации полимеров в растворе. Параллельно А.С. Павлов с сотрудниками проводил моделирование динамики гибких цепей в расплаве [384, 385], что дало доказательства безактивационного механизма сегментальной диффузии и локальной анизотропии диффузии звеньев в плотной полимерной матрице. Эти же авторы изучали динамические свойства ориентированных полимерных монослоев и ЖК-мембран [386, 387].

К компьютерному эксперименту сейчас принято относить не только традиционные (микроскопические) методы Монте-Карло, молекулярной и стохастической динамики, основанные на наблюдении за частицами вещества (атомами, молекулами), но и такие (мезоскопические) подходы, которые описывают систему в терминах коллективных переменных – потенциальных полей и плотностей. Сюда относятся статические и динамические варианты теоретико-полевых методов самосогласованного среднего поля, функционала плотности, нелинейных интегральных уравнений теории жидкостей и ряд других подходов [388]. Вероятно, одна из наиболее ранних формулировок идеологии “мезоскопического компьютерного эксперимента” принадлежит А.В. Добрынину и И.Я. Ерухимовичу [238].

С конца 1980-х годов П.Г. Халатур и сотрудники начали развивать количественные методы

расчета структурных и термодинамических свойств полимеров и сложных органических жидкостей на основе интегральных RISM-уравнений (Reference Interaction Site Model) [389–392]. Впервые была предложена концепция “гибридных” вычислительных схем, комбинирующих микроскопические и мезоскопические методы моделирования [389, 393, 394].

Начиная со второй половины 1990-х годов, большое внимание уделялось изучению динамики деформированных полимерных цепей [395, 396] и поведению макромолекул в продольном растягивающем потоке [397–399]. Удалось обнаружить интересный эффект, связанный с резким переходом цепи из клубкообразного в вытянутое состояние при определенном критическом значении градиента скорости потока. Продолжалось изучение нелинейных возбуждений в полимерных кристаллах [400–402]. Стартовали исследования дендримеров – нового класса древовидных молекул-частиц [403, 404]. Значительная часть выполненных работ была посвящена моделированию структуры полимеров с сильно ассоциирующими группами и процессов самоорганизации таких макромолекул в растворах, расплавах, на границе раздела фаз, в сдвиговых потоках и суперкритических растворителях [405–409] (см. также обзоры [410, 411]). Полученные результаты оказались существенными для интерпретации свойств наноразмерных систем, построенных из макромолекул иономеров [410]. На основе данных мезоскопического моделирования была развита теория стабилизации нанодисперсий полимерами [412, 413].

Среди исследований, которые ведутся в российских научных центрах в течение последнего десятилетия, можно выделить большую группу работ нескольких коллективов, нацеленную на понимание свойств анизотропных полимерных сред. Эти исследования включают моделирование ЖК-систем из полужестких цепей [414–416], полимерных сеток, набухающих в ЖК-растворителе [417], сеток с мезогенными боковыми группами [418], анизотропных полимерных щеток [419–421]. Впервые удалось получить уникальные данные о кинетике перехода от изотропной фазы к нематической при изменении концентрации жесткоцепных макромолекул в растворе [422], понять устройство поверхности раздела изотропной и нематической фаз и описать эф-

фекты смачивания плоской поверхности полимерным нематиком [423, 424]. Интерес к необычному поведению жестких цепей стимулировал моделирование экзотических структурированных глобул, имеющих тороидальную, цилиндрическую и иные формы [425, 426]. Рассматривались также заряженные макромолекулы, в которых подобные формы самоорганизации вызваны конденсацией контрионов [427].

Компьютерное моделирование структуры и подвижности сложных макромолекул (дендримеров [428, 429] и их комплексов с линейными цепями [430], полимерных звезд [431], цилиндрических “молекулярных щеток” [432]) – активно развиваемая в настоящее время тематика. Одним из интересных обнаруженных эффектов является инверсия знака заряда дендримера при образовании комплекса с противоположно заряженным полиэлектролитом [433].

Моделирование растворов полиэлектролитов [434, 435] и полиамфолитов [436, 437], а также процессов комплексообразования в этих системах [438] – еще одно быстро развивающееся направление исследований.

Продолжением работ по самоорганизации иономеров послужило создание микроскопических моделей сольватированных иономерных мембран, используемых, например, в топливных элементах и батареях [439, 440].

Выше была упомянута концепция молекулярной инженерии, основанная на принципах конформационно-зависимого дизайна [274, 275, 441]. Значительная часть исследований в данной области выполнена с привлечением методов компьютерного моделирования. В рамках этого подхода были разработаны новые биомиметические методы синтеза функциональных сополимеров [276–279], в том числе методы, использующие эволюционные представления, которые аналогичны известным в живой природе [442, 443]. Сюда же можно отнести работы по конструированию “умных” сополимеров, настроенных на распознавание сложных узоров на химически неоднородных поверхностях [284, 444].

Еще одно важное направление исследований связано с конструированием амфифильных сополимеров со сложной структурой повторяющихся звеньев [53–56, 445].

В последнее время ведутся работы по моделированию самоорганизующихся систем на основе электропроводящих полимеров [446] и металлоорганических агрегатов из молекул ДНК и наночастиц золота [447]. Решение таких задач существенно для развития разного рода технологических приложений, включая, например, создание функциональных устройств молекулярной нанoeлектроники.

Изучением фосфолипидных биомембран [448, 449] начаты работы по моделированию полимерных объектов живой природы.

Сформулируем наиболее актуальные области применения компьютерного моделирования полимеров в ближайшем будущем:

- моделирование супрамолекулярных ансамблей, возникающих в ходе микрофазного расслоения и спиноподобного распада в расплавах сополимеров в объеме или вблизи паттернированных поверхностей;

- моделирование синтеза линейных и сшитых сополимеров, химически запрограммированных на самоорганизацию в требуемые пространственные или тонкопленочные ансамбли;

- предсказание структуры иономерных мембран низкотемпературных водородных и метанольных топливных элементов;

- разработка нового типа наноструктурированных каталитических сред, формирующихся при самоорганизации макромолекул с каталитически активными группами;

- разработка биоинспирированных органо-неорганических композиционных материалов;

- конструирование гибридных высокоупорядоченных полупроводящих материалов на основе “молекулярных химер” – соединений, которые сочетают уникальную способность к контролируемой самоорганизации биополимеров (полипептидов, ДНК) и проводимость синтетических полиспряженных макромолекул;

- компьютерный дизайн новых белков-ферментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бреслер С.Е., Френкель Я.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1939. Т. 9. С. 1094.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. I.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. С. 239.
4. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 563.
5. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1273.
6. Готлиб Ю.Я. Дипломная работа. Л.: ИВС, 1953.
7. Готлиб Ю.Я., Волькенштейн М.В. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. С. 1936.
8. Броуновское движение / Под ред. Б.И. Давыдова. М.: ОНТИ, 1936.
9. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
10. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
11. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955.
12. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974.
13. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
14. Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 54.
15. Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 54.
16. Волькенштейн М.В. Молекулы и жизнь. М.: Наука, 1965.
17. Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 605.
18. Птицын О.Б., Бирштейн Т.М. // Молек. биология. 1969. Т. 3. № 1. С. 121.
19. Бирштейн Т.М., Ельяшевич А.М., Скворцов А.М. // Молек. биология. 1971. Т. 5. № 1. С. 78.
20. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // Биофизика. 1965. Т. 10. № 1. С. 3.
21. Бирштейн Т.М., Прямыцын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
22. Лифшиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. С. 2408.



23. *Edwards S.F.* // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 85. P. 613.
24. *Stockmayer W.H.* // Macromol. Chem. Phys. 1960. V. 35. P. 54.
25. *Flory P.G.* Principles of Polymer Chemistry. New York; Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
26. *Лифишиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71. С. 1634.
27. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 683.
28. *Лифишиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. С. 353.
29. *Grosberg A.Y., Kuznetsov D.V.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 1996.
30. *De Gennes P.-G.* // C.R. Acad. Sci. Ser. 2. 1991. V. 313. P. 1117.
31. *Rampf F., Paul W., Binder K.* // Europhys. Lett. 2005. V. 70. P. 628.
32. *Лифишиц И.М., Гросберг А.Ю.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1973. Т. 65. С. 2399.
33. *Лифишиц И.М., Гросберг А.Ю.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 468.
34. *Khokhlov A.R.* // J. Physique. 1977. V. 38. P. 845.
35. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 19. № 2. С. 427.
36. *Ерухимович И.Я., Летучий Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 19. № 6. С. 1271.
37. *Ерухимович И.Я., Семенов А.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. № 1. С. 259.
38. *Семенов А.Н., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 2031.
39. *Erukhimovich I.Ya., Kudryavtsev Ya.V.* // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 11. № 4. P. 349.
40. *Ерухимович И.Я., Иржак В.И., Ростиашивили В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1470.
41. *Khokhlov A.R., Khachaturyan K.A.* // Polymer. 1982. V. 23. P. 1742.
42. *Rouzina I., Bloomfield V.A.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9977.
43. *Grosberg A.Y., Erukhimovich I.Ya., Shakhnovich E.I.* // Biopolymers. 1982. V. 21. № 12. P. 2413.
44. *Grosberg A.Y., Zhestkov A.V.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 1986. V. 3. № 3. P. 859.
45. *Yoshikawa K., Takahashi M., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3029.
46. *Yoshikawa K., Kidoaki S., Takahashi M., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 876.
47. *Takahashi M., Yoshikawa K., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 9396.
48. *Grosberg A.Y.* // Biofizika. 1979. V. 24. № 1. P. 32.
49. *Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R., Kidoaki S., Yoshikawa K.* // Biopolymers. 1997. V. 41. P. 51.
50. *Stukan M.R., Ivanov V.A., Grosberg A.Y., Paul W., Binder K.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 3392.
51. *Khokhlov A.R.* // J. Phys. A. 1980. V. 13. P. 979.
52. *Dobrynin A.V., Rubinshtein M., Obukhov S.P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2974.
53. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 10 103.
54. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 5444.
55. *Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R.* // J. Phys. Condens Matter. 2006. V. 18. № 3. P. 915.
56. *Vasilevskaya V.V., Markov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 144914.
57. *Ермилов В.А., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 109.
58. *Khokhlov A.R., Semenov A.N., Subbotin A.V.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. № 3. P. 283.
59. *Субботин А.В., Семенов А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2139.
60. *Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
61. *Khokhlov A.R., Semenov A.N.* // Physica A. 1981. V. 108. P. 546.
62. *Khokhlov A.R., Semenov A.N.* // Physica A. 1982. V. 112. P. 605.
63. *Хохлов А.Р.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
64. *Семенов А.Н., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1988. V. 156. P. 427.
65. *Alexander S.* // J. Phys. Paris. 1977. V. 38. P. 963.
66. *De Gennes P.G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.

67. *Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
68. *Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 834.
69. *Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 794.
70. *Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
71. *Daoud M., Cotton P.J.* // J. Physique. 1982. Т. 43. Р. 531.
72. *Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрасова Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
73. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // Polymer. 1984. Т. 25. № 10. С. 1453.
74. *Birshtein T.M., Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Polymer. 1986. Т. 27. № 17. С. 1078.
75. *Борисов О.В., Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1413.
76. *Бирштейн Т.М., Меркурьева А.А., Leermakers F.A.M., Рудь О.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50.
77. *De Gennes P.G.* // Solid State Phys. 1978. V. 14. № 1. Р. 1.
78. *Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
79. *Семенов А.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. С. 1242.
80. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // Macromolecules. 1988. V. 21. Р. 2610.
81. *Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прямицин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 767.
82. *Жулина Е.Б., Прямицин В.А., Борисов О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
83. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsyn V.A., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. Р. 140.
84. *Leermakers F.A.M., Mercurieva A.A., van Male J., Zhulina E.B., Besseling N.A.M., Birshtein T.M.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 17. Р. 7082.
85. *Birshtein T.M., Zhulina E.B., Mercurieva A.A.* // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 1. Р. 47.
86. *Mercurieva A.A., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M., Fleeer G.L., Zhulina E.B.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 3. Р. 1072.
87. *Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., van Male J., Mercurieva A.A., Fleeer G.J., Birshtein T.M.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 14. Р. 4459.
88. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Zhulina E.B.* // Macromol. Theor. Simul. 2001. V. 10. № 7. Р. 719.
89. *Бирштейн Т.М., Амосков В.М., Меркурьева А.А., Беляев Д.К., Яковлев П.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 795.
90. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Amoskov V.M.* // Macromol. Theor. Simul. 2006. V. 15. Р. 46.
91. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsyn V.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 137. № 2. Р. 495.
92. *Жулина Е.Б., Семенов А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 177.
93. *Witten T.A., Leibler L., Pincus P.A.* // Macromolecules. 1990. V. 23. Р. 824.
94. *Pincus P.* // Macromolecules. 1991. V. 24. Р. 2919.
95. *Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 5. Р. 521.
96. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Birshtein T.M.* // J. Phys. II. 1992. V. 2. № 1. Р. 63.
97. *Zhulina E.B., Borisov O.V.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 15. Р. 5952.
98. *Zhulina E.B., Klein Walterink J., Borisov O.V.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. Р. 4945.
99. *Borisov O.V., Zhulina E.B., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. Р. 4795.
100. *Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. Р. 1491.
101. *Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б., Борисов О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 657.
102. *Lyatskaya Yu.V., Leermakers F.A.M., Fleeer G.J., Zhulina E.B., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. Р. 3562.
103. *Mercurieva A.A., Birshtein T.M., Zhulina E.B., Iakovlev P., van Male J., Leermakers A. M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 12. Р. 4739.
104. *Borisov O.V., Zhulina E.B.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 8. Р. 3229.
105. *Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 15. Р. 6726.
106. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Priamitsyn V.A., Polotzkii A.A.* // Macromol. Theor. Simul. 1996. V. 5. Р. 215.

107. *Amoskov V.M., Birshstein T.M., Pryamitsyn V.A.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 7240.
108. *Birshstein T.M., Amoskov V.M.* // *Comput. and Theor. Polym. Sci.* 2000. V. 10. № 1–2. P. 159.
109. *Амосков В.М., Бирштейн Т.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 4. С. 612.
110. *Amoskov V.M., Birshstein T.M.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 15. P. 5331.
111. *Полоцкий А.А., Бирштейн Т.М., Чернявский М.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 5. С. 844.
112. *Даринский А.А., Тупицына А.И., Бирштейн Т.М., Сафьянникова М.Г., Амосков В.М., Емри И.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 7. С. 1135.
113. *Бирштейн Т.М., Амосков В.А.* // *Высокомолек. соед. С.* 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.
114. *Birshstein T.M., Amoskov V.M., Klushin L.I., Mercurieva A.A., Polotzkii A.A., Iakovlev P.* // *Macromol. Symp.* 2003. V. 191. P. 51.
115. *Birshstein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A.* // *Macromol. Symp.* 1997. V. 113. P. 151.
116. *Klushin L.I., Birshstein T.M., Amoskov V.M.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 25. P. 9156.
117. *Амосков В.М., Бирштейн Т.М.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2003. Т. 45. № 8. С. 1384.
118. *Zhulina E.B., Leermakers F.A.M.* // *Biophys. J.* 2007. V. 93. № 5. P. 1421.
119. *Zhulina E.B., Leermakers F.A.M.* // *Biophys. J.* 2007. V. 93. № 5. P. 1452.
120. *Sheiko S.S., Prokhorova S.A., Beers K.L., Matyjaszewski K., Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Möller M.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 8354.
121. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Möller M., Reineker P., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N.* // *Eur. Phys. J. E.* 2000. V. 1. P. 99.
122. *Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Reineker P.* // *Eur. Phys. J. E.* 2001. V. 4. P. 93.
123. *Potemkin I.I.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 7178.
124. *Potemkin I.I.* // *Eur. Phys. J. E.* 2003. V. 12. P. 207.
125. *Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Möller M., Beers K.L., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 10. P. 3918.
126. *de Jong J., Subbotin A., ten Brinke G.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 6718.
127. *Subbotin A., de Jong J., ten Brinke G.* // *Eur. Phys. J. E.* 2006. V. 20. P. 99.
128. *Birshstein T.M., Iakovlev P.A., Amoskov V.M., Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., Borisov O.V.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 478.
129. *Волькенштейн М.В., Птицын О.Б.* // *Журн. техн. физики.* 1956. Т. 26. С. 2204.
130. *Волькенштейн М.В., Птицын О.Б., Готлиб Ю.Я.* // *Физика твердого тела.* 1961. Т. 3. № 2. С. 396.
131. *Готлиб Ю.Я.* // *Физика твердого тела.* 1961. Т. 3. № 7. С. 2170.
132. *Готлиб Ю.Я., Салихов К.М.* // *Акуст. журн.* 1963. Т. 9. № 3. С. 301.
133. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А.* // *Физика твердого тела.* 1969. Т. 11. № 6. С. 1717.
134. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А.* // *Высокомолек. соед.* 1965. Т. 7. № 10. С. 1737.
135. *Григорьева Ф.П., Готлиб Ю.Я.* // *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 5. С. 962.
136. *Григорьева Ф.П., Бирштейн Т.М., Готлиб Ю.Я.* // *Высокомолек. соед. А.* 1967. Т. 9. № 3. С. 580.
137. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 1976. Т. 18. № 7. С. 1528.
138. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 1978. Т. 20. № 1. С. 38.
139. *Gotlib Yu.Ya., Darinskii A.A., Klushin L.I., Neelov I.M.* // *Acta Polymerica*. 1984. V. 35. № 2. P. 124.
140. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 10. С. 45.
141. *Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya.* // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
142. *Gotlib Yu.Ya., Wahl Ph.* // *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 1963. V. 60. P. 849.
143. *Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Торчинский И.А., Шевелева Т.В.* // *Изв. АН СССР.* 1970. Т. 34. С. 518.
144. *Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Паутов В.Д., Степанов В.В., Скороходов С.С.* // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 207. № 6. С. 1379.
145. *Gotlib Yu.Ya.* // *J. Polym. Sci. C.* 1968. V. 16. P. 3365.
146. *Готлиб Ю.Я.* // *Физика твердого тела.* 1964. Т. 6. № 10. С. 2933.

147. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А.* // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 180.
148. *Gotlib Yu.Ya.* // 8 Tagung "Polymer-physik". Leipzig, 1986. P. 49.
149. *Borisova T., Fridrikh S., Gotlib Yu., Medvedev G., Nikonorova N., Skorokhodov S., Zuev V.* // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 67.
150. *Волькенштейн М.В., Годжаев Н.М., Готлиб Ю.Я., Птицын О.Б.* // Биофизика. 1963. Т. 8. № 1. С. 3.
151. *Gotlib Yu.Ya., Medvedev G.A., Fridrikh S.V.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 65. P. 153.
152. *Готлиб Ю.А., Медведев Г.А., Фридрих С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 116.
153. *Lyulin A.V., Darinskii A.A., Gotlib Yu.Ya.* // Physica A. 1992. V. 182. P. 607.
154. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
155. *Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 18.
156. *Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1496.
157. *Скворцов А.М., Клушин Л.И., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1647.
158. *Готлиб Ю.Я.* // Матер. II Всесоюз. совещ. "Математические методы для исследования полимеров". Пушкино, 1981. С. 1.
159. *Gotlib Yu.Ya.* // Pure Appl. Chem. 1981. V. 33. P. 1531.
160. *Gotlib Yu., Golovachev G.* // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. Pt II. P. 850.
161. *Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5756.
162. *Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A.* // Macromol. Theor. Simul. 1997. V. 6. P. 523.
163. *Gurtovenko A. A., Gotlib Yu. Ya.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6578.
164. *Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A.* // J. Computer Aided Material Design. 2000. V. 7. P. 11.
165. *Готлиб Ю.Я., Тоцевиков В.П.* // Структура и свойства молекулярных систем. Йошкар-Ола: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 2001. Вып. VIII. Ч. 1. С. 32.
166. *Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1835.
167. *Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., Kilian H.-G.* // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 7. P. 388.
168. *Готлиб Ю.Я., Гуртовенко А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 615.
169. *Gotlib Yu., Gurtovenko A., Golovachev G.* // The Wiley Polymer Networks Group Review Series / Ed. by K. te Nijenhuis, W. Mijs. Chichester, UK: Wiley, 1998. V. 1. P. 505.
170. *Готлиб Ю.Я., Гуртовенко А.А., Тоцевиков В.П., Шевелев В.А.* // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 3. С. 9.
171. *Готлиб Ю.Я., Лезова А.А., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1203.
172. *Готлиб Ю.Я., Лезова А.А., Торчинский И.А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 789.
173. *Тоцевиков В.П., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 996.
174. *Шевелев В.А., Торчинский И.А., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1607.
175. *Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I. A., Toshchevnikov V.P., Shevelev V.A.* // Appl. Magn. Res. 2006. V. 30. P. 657.
176. *Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevnikov V.P., Shevelev V.A.* // Macromol. Symp. 2007. V. 252. № 1. P. 130.
177. *Toshchevnikov V.P., Blumen A., Gotlib Yu.Ya.* // Macromol. Theor. Simul. 2007. V. 16. № 4. P. 359.
178. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2202.
179. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1344.
180. *Готлиб Ю.Я., Неелов А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1668.
181. *Gurtovenko A.A., Markelov D.A., Gotlib Yu.Ya., Blumen A.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 14. P. 7579.
182. *Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., Blumen A.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7481.
183. *Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevnikov V.P.* // Macromol. Theor. Simul. 2004. V. 13. № 4. P. 303.
184. *Светлов Ю.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 2593.
185. *Готлиб Ю.Я., Светлов Ю.Е.* // Докл. АН СССР. 196. Т. 168. № 3. С. 621.
186. *Готлиб Ю.Я., Светлов Ю.Е.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 2. С. 317.

187. *Готлиб Ю. Я., Светлов Ю. Е.* Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1517.
188. *Добродумов А. В., Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2644.
189. *Добродумов А. В., Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2495.
190. *Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 7. С. 526.
191. *Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1609.
192. *Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
193. Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Г. М. Баргенева, Ю. В. Зеленева. Л.: Химия, 1972. С. 7, 263, 283, 297.
194. *Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
195. *Fatkullin N., Kimmich R., Weber H. W.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. P. 4600.
196. *Федотов В. Д., Чернов В. М., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
197. *Джепаров Ф. С., Лундин А. А., Хазанович Т. Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 92. № 2. С. 554.
198. *Khazanovich T. N., Kolbanovsky A. D., Kokorin A. I., Medvedeva T. V., Wasserman A. M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5208.
199. *Колбановский А. Д., Вассерман А. М., Кокорин А. И., Хазанович Т. Н.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 94.
200. *Вассерман А. М., Колбановский А. Д., Кокорин А. И., Медведева Т. В., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 75.
201. *Боднева В. Л., Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1200.
202. *Vorodin I. P., Khazanovich T. N.* // Macromol. Symp. 1999. V. 146. P. 89.
203. *Боднева В. Л., Бородин И. П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1882.
204. *Боднева В. Л., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1828.
205. *Хазанович Т. Н.* // Механика полимеров. 1969. № 6. С. 980.
206. *Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2121.
207. *Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1353.
208. *Бородин И. П.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1302.
209. *Vorodin I. P., Khazanovich T. N.* // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1044.
210. *Боднева В. Л., Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 676.
211. *Балабаев Н. К., Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 12.
212. *Фаткуллин Н. Ф.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 3. С. 1013.
213. *Fatkullin N., Kimmich R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 822.
214. *Fatkullin N., Kimmich R.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. P. 3273.
215. *Fischer E., Kimmich R., Fatkullin N.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 9883.
216. *Фаткуллин Н. Ф., Яценко Г. Я., Киммих Р., Фишер Э.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1998. Т. 114. № 2(8). С. 538.
217. *Fatkullin N. F., Kimmich R., Kroutieva M.* // JETP. 2000. V. 91. P. 150.
218. *Крутьева М. А., Фаткуллин Н. Ф., Киммих Р.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1716.
219. *Fatkullin N., Kimmich R., Fischer E., Mattea C., Beginn U., Kroutieva M.* // New J. of Phys. 2004. V. 6. P. 46 (<http://www.njpr.org/>).
220. *Kimmich R., Fatkullin N.* // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 170. P. 1.
221. *Fatkullin N., Kausik R., Kimmich R.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 094904.
222. *Kehr M., Fatkullin N., Kimmich R.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 084911.
223. *Де Жен П.-Ж.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
224. *Берлин Ал. Ал., Саядян А. А., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2572.
225. *Ерухимович И. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 2388.
226. *Ерухимович И. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 6. С. 437.
227. *Grosberg A. Yu., Khalatur P. G., Khokhlov A. R.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 709.

228. *Никомаров И., Обухов С.П.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1981. Т. 80. С. 650.
229. *Чабан И.А.* // Биофизика. 1980. Т. 25. № 6. С. 989.
230. *Аэро Э.Л., Вилесов А.Д., Агамаян М.М.* Препринт ЛИЯФ АН СССР № 791. 1982.
231. *Аэро Э.Л., Вилесов А.Д.* // Республиканский межвуз. сб. науч. тр. "Композиционные и полимерные материалы". Киев: Наукова думка, 1987. Вып. 32. С. 33.
232. *Aero E.L., Vakulenko S.A., Vilesov A.D.* // J. Phys. France. 1990. V. 51. P. 2205.
233. *Ohta T., Kawasaki K.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2621.
234. *Leibler L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1602.
235. *Ландау Л.Д.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1937. Т. 7. С. 627.
236. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942, 1950.
237. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 663, 743, 852.
238. *Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 276.
239. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1100.
240. *Erukhimovich I.Ya.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 18. P. 383.
241. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 853.
242. *Birshtein T.M., Liatskaya Yu.V., Zhulina E.B.* // Polymer. 1990. V. 31. № 11. P. 2185.
243. *Zhulina E.B., Lyatskaya Yu.V., Birshstein T.M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 332.
244. *Lyatskaya Ju.V., Zhulina E.B., Birshstein T.M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 343.
245. *Birshtein T.M., Lyatskaya Yu.V., Zhulina E.B.* // Polymer. 1992. V. 33. № 13. P. 2750.
246. *Birshtein T.M., Zhulina E.B., Polotsky A.A., Abetz V., Stadler R.* // Macromol. Theor. Simul. 1999. V. 8. № 2. P. 151.
247. *Birshtein T.M., Polotsky A.A.* // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 2. P. 115.
248. *Birshtein T.M., Polotsky A.A., Abetz V.* // Macromol. Theor. Simul. 2001. V. 10. № 7. P. 700.
249. *Борю В.Ю., Ерухимович И.Я.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1373.
250. *Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 3240.
251. *Shibayama M., Tanaka T., Han C.C.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 8842.
252. *Moussaid A., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J.* // J. Phys. France. 1993. V. 3. P. 573.
253. *Василевская В.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
254. *Ныркова И.А., Хохлов А.Р., Крамаренко Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 918.
255. *Khokhlov A.R., Nyrkova I.A.* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1493.
256. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 4. С. 1344.
257. *Dormidontova E.E., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theor. Simul. 1994. V. 3. P. 661.
258. *Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 4220.
259. *Гросберг А.Ю., Шахнович Е.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 91. № 6. С. 2159.
260. *Гросберг А.Ю., Шахнович Е.И.* // Биофизика. 1986. Т. 31. № 6. С. 1045.
261. *Grosberg A.Y., Izrailev S.F., Nechaev S.K.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 3. P. 1912.
262. *Shakhnovich E.I., Gutin A.M.* // J. Phys. France. 1989. V. 50. С. 1843.
263. *Панюков С.В., Кучанов С.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 72. С. 368.
264. *Panyukov S.V., Kuchanov S.I.* // J. Phys. II. France. 1992. V. 2. P. 1973.
265. *Панюков С.В., Кучанов С.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 54. С. 501.
266. *Erukhimovich I., Dobrynin A.V.* // Macromol. Symp. 1994. V. 81. P. 253.
267. *Angerman H., Ten Brinke G., Erukhimovich I.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 1958.
268. *Панюков С.В., Потемкин И.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1997. V. 112. P. 332.
269. *Potemkin I.I., Panyukov S.V.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 6. P. 6902.
270. *Panyukov S.V., Potemkin I.I.* // JETP Lett. 1996. V. 64. № 3. P. 199.

271. *Kuchanov S.I., Panyukov S.V.* // J. Phys., Condens. Mater. 2006. V. 18. L43.
272. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 545.
273. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 7. № 1. P. 49.
274. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica A. 1998. V. 249. № 1–4. P. 253.
275. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 17. P. 3456.
276. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Current Opin. Solid State Mater. Sci. 2004. V. 8. № 1. P. 3.
277. *Khokhlov A.R., Berezkin A.V., Khalatur P.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 5339.
278. *Khalatur P.G., Berezkin A.V., Khokhlov A.R.* // Recent Res. Develop. Chem. Phys. 2004. V. 5. P. 339.
279. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 195. P. 1.
280. *Velichko Y.S., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 14. P. 5047.
281. *Govorun E.N., Ivanov V.A., Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Borovinsky A.L., Grosberg A.Y.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 10. P. 040903.
282. *Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 17. P. 8049.
283. *Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Reineker P.* // New J. Phys. 2004. V. 6. P. 44.
284. *Kriksin Y.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 114703.
285. *Lozinskii V.I.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 87.
286. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
287. *Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V.* Macromolecular Reactions. Peculiarities, Theory and Experimental Approaches. Chichester: Wiley, 1995.
288. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1834.
289. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В.* Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. М.: Наука, 2008.
290. *McQuarrie D.A.* // J. Appl. Probability. 1967. V. 4. P. 413.
291. *Литманович А.Д.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 2. С. 354.
292. *Ноа О.В., Тоом А.Л., Васильев Н.Б., Литманович А.Д., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 877.
293. *Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V., Toom A.L., Vasilyev N.B.* // J. Polym. Sci. A-1. 1974. V. 12. № 10. P. 2165.
294. *Кренцель Л.Б., Литманович А.Д., Пастухова И.В., Агасандян В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 12. С. 869.
295. *Платэ Н.А., Литманович А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2503.
296. *Литманович А.Д., Платэ Н.А., Агасандян В.А., Ноа О.В., Юн Э., Крьюштов В.И., Лукьянова Н.А., Лелюшенко Н.В., Крешетов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1112.
297. *Кучанов С.И., Брун Е.Б.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 3. С. 662.
298. *Брун Е.Б., Кучанов С.И.* // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 5. С. 1065.
299. *Берлин Ал.Ал., Вайнштейн Э.Ф., Энтелис С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 275.
300. *Литманович А.Д.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 111.
301. *Litmanovich A.D.* // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 11. P. 269.
302. *Litmanovich A.D., Cherkezyan V.O.* // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 11. P. 1041.
303. *Литманович А.Д., Черкезян В.О.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1865.
304. *Черкезян В.О., Литманович А.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 886.
305. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С.* Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
306. *Transreactions in Condensation Polymers / Ed. by S. Fakirov.* Weinheim: Wiley, 1999.
307. *Иванов В.В., Шагинян А.А., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 1. С. 154.
308. *Берлин Ал.Ал., Иванов В.В., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 1. С. 61.
309. *Плечова О.А., Иванов В.В., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 4. С. 905.
310. *Kudryavtsev Y.V.* // Macromol. Theor. Simul. 2001. V. 10. № 4. P. 355.
311. *Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N.* // e-Polymers. 2003. art. no. 063.

312. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
313. Кононенко О.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1412.
314. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Яшин В.В., Ермаков И.В., Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 8.
315. Говорун Е.Н., Кудрявцев Я.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 882.
316. Ермаков И.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2595.
317. Ермаков И.В., Лебедева Т.Л., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 84.
318. Яшин В.В., Ермаков И.В., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 955.
319. Yashin V., Kudryavtsev Y., Govorun E., Litmanovich A. // Macromol. Theor. Simul. 1997. V. 6. № 1. P. 247.
320. Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1893.
321. Kudryavtsev Y.V., Litmanovich A.D., Makeev A.G., Bogomolov S.V. // Macromol. Theor. Simul. 1999. V. 8. № 2. P. 161.
322. Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N. // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 21. № 3. P. 263.
323. Крон А.К. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 7. С. 1228.
324. Ельяшевич А.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1967.
325. Крон А.К., Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 4. С. 759.
326. Ельяшевич А.М., Крон А.К., Федоров А.К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1875.
327. Моргенштерн Л.А., Ельяшевич А.М. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2396.
328. Ельяшевич А.М., Скворцов А.М. // Молек. биология. 1971. Т. 5. № 2. С. 204.
329. Таран Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2020.
330. Бириштейн Т.М., Ельяшевич А.М., Моргенштерн Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 7. С. 487.
331. Дашевский В.Г. // Итоги науки и техники. Сер. "Органическая химия" / Под ред. А.И. Китайгородского. М.: ВИНТИ, 1975. Т. I. С. 5.
332. Балабаев Н.К., Гривцов А.Г., Шноль Э.Э. Численное моделирование движения молекул. Препринт ИПМ АН СССР. М., 1972.
333. Балабаев Н.К., Гривцов А.Г., Шноль Э.Э. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1096.
334. Балабаев Н.К. Моделирование движения молекул с жесткими связями. Препринт Научного центра биологических исследований АН СССР. Пущино, 1981. 26 с.
335. Шноль Э.Э. Замечания к статистической механике макромолекул. Препринт Научного центра биологических исследований АН СССР. Пущино, 1981. 24 с.
336. Гривцов А.Г. Некоторые аспекты молекулярной динамики полимеров. Препринт Научного центра биологических исследований АН СССР. Пущино, 1981. 15 с.
337. Балабаев Н.К., Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2194.
338. Даринский А.А., Неелов И.М., Готлиб Ю.Я., Балабаев Н.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 123.
339. Gotlib Yu.Ya., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 602.
340. Скворцов А.М., Бириштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1993.
341. Сарибан А.А., Бириштейн Т.М., Скворцов А.М. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 6. С. 1404.
342. Романцова И.И., Ноа О.В., Таран Ю.А., Ельяшевич А.М., Готлиб Ю.Я., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2800.
343. Зайцев М.Г., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 461.
344. Добродумов А.В., Ельяшевич А.М. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 6. С. 1891.
345. Elyashevich A.M. // Polymer. 1979. V. 20. № 11. P. 1382.
346. Frank-Kamenetskii M.D., Lukashin A.V., Vologodskii A.V. // Nature. 1975. V. 258. P. 398.
347. Франк-Каменецкий М.Д., Вологодский А.В. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 134. № 4. С. 641.
348. Халатур П.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2687.



349. *Халатур П.Г., Плетнева С.Г., Марченко Г.Н.* // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 4. С. 679.
350. *Кучанов С.И., Кеитов М.Л., Халатур П.Г., Васнев В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1164.
351. *Дашевский В.Г., Рабинович А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 544.
352. *Рабинович А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 610.
353. *Скворцов А.М., Бириштейн Т.М., Сарибан А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2734.
354. *Бириштейн Т.М., Скворцов А.М., Сарибан А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 63.
355. *Скворцов А.М., Сарибан А.А., Бириштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1014.
356. *Khalatur P.G., Pletneva S.G., Papulov Yu.G.* // J. Phys. Lett. 1982. V. 43. № 18. P. 683.
357. *Khalatur P.G., Pletneva S.G., Papulov Yu.G.* // Chem. Phys. 1984. V. 83. № 1–2. P. 97.
358. *Сарибан А.А., Бириштейн Т.М., Скворцов А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1728.
359. *Плетнева С.Г., Марченко Г.Н., Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 287.
360. *Халатур П.Г., Хохлов А.Р.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1357.
361. *Pavlov A.S., Khalatur P.G., Eskin V.E.* // Polym. J. 1986. V. 18. № 11. P. 803.
362. *Khalatur P.G.* // Mathematical Methods in Contemporary Chemistry. New York: Gordon and Breach Publ., 1996. P. 487.
363. *Скворцов А.М., Бириштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2479.
364. *Скворцов А.М., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Бириштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 816.
365. *Скворцов А.М., Горбунов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2521.
366. *Скворцов А.М., Гриднев В.Н., Бириштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2177.
367. *Халатур П.Г.* // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 2. С. 299.
368. *Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2061.
369. *Халатур П.Г., Павлов А.С.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1697.
370. *Khalatur P.G., Papulov Yu.G., Pletneva S.G.* // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 130. № 1–2. P. 195.
371. *Лунатов Ю.С., Ельяшевич А.М., Плетнева С.Г., Ткач А.И., Халатур П.Г., Шилов В.В.* // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 8. С. 33.
372. *Лунатов Ю.С., Ельяшевич А.М., Плетнева С.Г., Ткач А.И., Халатур П.Г., Шилов В.В.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 386.
373. *Mazo M.A., Oleynik E.F., Balabaev N.K., Lunevskaya L.V., Gritsov A.G.* // Polym. Bull. 1984. V. 12. № 4. P. 303.
374. *Мазо М.А., Балабаев Н.К., Луневская Л.В., Гривцов А.Г., Олейник Э.Ф.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. С. 412.
375. *Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 26.
376. *Гривцов А.Г., Маленков Г.Г., Абатуров Л.В.* // Молек. биология. 1983. Т. 17. С. 587.
377. *Ульянов Н.Б., Журкин В.Б.* // Молек. биология. 1982. Т. 16. С. 1075.
378. *Халатур П.Г., Марченко Г.Н., Плетнева С.Г., Храповский Г.М.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 157.
379. *Халатур П.Г., Павлов А.С.* // Равновесная динамика структуры биополимеров / Под ред. Э.А. Буриштейн, Л.В. Абатурова. Пуццино: НЦБИ АН СССР, 1990. С. 133.
380. *Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Клушин Л.И., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2289.
381. *Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1211.
382. *Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1148.
383. *Даринский А.А., Люлин А.В., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 73.
384. *Павлов А.С., Халатур П.Г., Марченко Г.Н., Храповский Г.М.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 395.
385. *Халатур П.Г., Павлов А.С., Марченко Г.Н., Папулов Ю.Г., Храповский Г.М.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1186.
386. *Khalatur P.G., Balabaev N.K., Pavlov A.S.* // Molec. Phys. 1986. V. 59. № 4. P. 753.

387. *Khalatur P.G., Pavlov A.S., Balabaev N.K.* // *Macromol. Chem.* 1987. V. 188. № 12. P. 3029.
388. *Fredrickson G.H.* *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers.* Oxford: Oxford Univ. Press, 2006.
389. *Халатур П.Г., Талицких С.К., Крупко А.В.* // Расчетные методы исследования в химии. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 1990. С. 90.
390. *Талицких С.К., Халатур П.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 1. С. 137.
391. *Кокачева В.Г., Талицких С.К., Халатур П.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 9. С. 1604.
392. *Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R.* // *J. Phys. II. France.* 1997. V. 7. № 4. P. 543.
393. *Халатур П.Г.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1995. Т. 59. № 8. С. 178.
394. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *Molec. Phys.* 1998. V. 93. № 4. P. 555.
395. *Неелов И.М., Даринский А.А., Кларк Д.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 8. С. 1373.
396. *Неелов И.М., Clarke J.H.R., Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин С.В., Торчинский Ф.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 3. С. 483.
397. *Даринский А.А., Сафьянникова М.Г., Эмри И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 9. С. 1502.
398. *Voriso O., Darinskii A., Zhulina E.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 7180.
399. *Даринский А.А., Сафьянникова М.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 2. С. 236.
400. *Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 1. С. 26.
401. *Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 4. С. 676.
402. *Balabaev N.K., Gendelman O.V., Manevitch L.I., Mazo M.A.* // *Macromol. Symp.* 1996. V. 106. P. 31.
403. *Мазо М.А., Шейко С.С., Перов Н.С., Гусарова Е.Б., Балабаев Н.К.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1997. Т. 61. № 9. С. 1728.
404. *Мазо М.А., Шейко С.С., Перов Н.С., Гусарова Е.Б., Балабаев Н.К.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1998. Т. 62. № 6. С. 1098.
405. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Nyrkova I.A., Semenov A.N.* // *Macromol. Theor. Simul.* 1996. V. 5. № 4. P. 713.
406. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *Macromol. Theor. Simul.* 1996. V. 5. № 5. P. 877.
407. *Khalatur P.G., Men'shikova L.V., Khokhlov A.R.* // *Macromol. Theor. Simul.* 1997. V. 6. № 2. P. 317.
408. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 12. P. 5108.
409. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Mologin D.A.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 21. P. 9602.
410. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* // *Успехи физ. наук.* 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
411. *Халатур П.Г.* // *Соросовский образоват. журн.* 2001. Т. 7. № 4. С. 36.
412. *Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R.* // *Physica A.* 1997. V. 247. P. 205.
413. *Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R.* // *Eur. Phys. J. B.* 1998. V. 5. № 4. P. 881.
414. *Балабаев Н.К., Даринский А.А., Неелов И.М., Zarembo A., Sundholm F.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 11. С. 1936.
415. *Ivanov V.A., Stukan M.R., Müller M., Paul W., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 22. P. 10333.
416. *Стукан М.Р., Иванов В.А., Мюллер М., Пауль В., Биндер К.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 12. С. 2204.
417. *Darinkii A.A., Zarembo A., Balabaev N.K., Neelov I.M., Sundholm F.* // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 4857.
418. *Darinkii A.A., Zarembo A., Balabaev N.K., Neelov I.M., Sundholm F.* // *Macromol. Symp.* 2006. V. 237. P. 119.
419. *Tupitsyna A.I., Darinskii A.A., Birshstein T.M., Amoskov V.M., Emri I.* // *Macromol. Theor. Simul.* 2004. V. 13. P. 771.
420. *Даринский А.А., Тупицына А.И., Аллен М.Р., Эмри И.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 8. С. 1552.
421. *Амосков В.М., Бирштейн Т.М., Беляев Д.К.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 7. С. 1267.
422. *Stukan M.R., Ivanov V.A., Müller M., Paul W., Binder K.* // *e-Polymers.* 2003. artno. 062.
423. *Stukan M.R., Ivanov V.A., Müller M., Paul W., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 21. P. 9934.
424. *Ivanov V.A., An E.A., Spirin L.A., Stukan M.R., Müller M., Paul W., Binder K.* // *Phys. Rev. E.* 2007. V. 76. № 2. P. 026702.
425. *Ivanov V.A., Paul W., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 13. P. 5659.

426. Martemyanova J.A., Stukan M.R., Ivanov V.A., Muller M., Paul W., Binder K. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 17. P. 174907.
427. Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Yoshikawa K. // *Macromol. Theor. Simul.* 2003. V. 12. P. 339.
428. Mazo M.A., Shamaev M.Yu., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 1285.
429. Люлин А.В., Люлин С.В., Даринский А.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 2. С. 321.
430. Lyulin S., Darinskii A., Lyulin A. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 3990.
431. Strandman S., Zarembo A., Darinskii A.A., Loflund B., Butcher S.J., Tenhu H. // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 7008.
432. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Müller M., Reineker P., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N.Yu. // *Eur. Phys. J. E.* 2000. V. 1. № 1. P. 99.
433. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А., Ет-ри I. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 11. С. 2022.
434. Березкин А.В., Комаров П.В., Талицких С.К., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 5. С. 804.
435. Гуськова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 11. С. 2034.
436. Балашова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 3. С. 481.
437. Балашова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2008. Т. 50. № 2. С. 324.
438. Gus'kova O.A., Pavlov A.S., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. № 29. P. 8360.
439. Khalatur P.G., Talitskikh S.K., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theor. Simul.* 2002. V. 11. № 5. P. 566.
440. Mologin D.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theor. Simul.* 2002. V. 11. № 5. P. 587.
441. Халатур П.Г., Иванов В.А., Шушарина Н.П., Хохлов А.Р. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1998. № 5. С. 884.
442. Khalatur P.G., Novikov V.V., Khokhlov A.R. // *Phys. Rev. E.* 2003. V. 67. № 5. P. 051901.
443. Chertovich A.V., Govorun E.N., Ivanov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Eur. Phys. J. E.* 2004. V. 13. № 1. P. 15.
444. Kriksin Yu.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 174904.
445. Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 10. № 1–2. P. 22.
446. Gus'kova O.A., Mena-Osteritz E., Schillinger E., Khalatur P.G., Bäuerle P., Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 19. P. 7165.
447. Комаров П.В., Жеренкова Л.В., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2. № 7–8. С. 92.
448. Rabinovich A.L., Balabaev N.K., Alinchenko M.G., Voloshin V.P., Medvedev N.N., Jedlovsky P. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 084906.
449. Рабинович А.Л., Корнилов В.В., Балабаев Н.К., Леермакерс Ф.А.М., Филиппов А.В. // *Биол. мембраны.* 2007. Т. 24. № 6. С. 490.

## УЗЕЛКИ НА ПАМЯТЬ ОБ УЗЛАХ В ПОЛИМЕРАХ

© 2009 г. А. Ю. Гросберг

*Department of Physics, New York University  
4 Washington Place, New York, NY 10003, USA*

Приведена сводка основных теоретических результатов об узлах в одиночной полимерной цепи. Рассмотрены как вероятность образования узла при случайном замыкании цепи, так и влияние имеющегося узла на физические свойства молекулы. Вероятность образования узла в линейной цепи связана с энтропией узла и с минимальной работой, требуемой для развязывания узла в термодинамически равновесной среде. Если же топология цепи зафиксирована замыканием концов, то она определяет, например, средний радиус инерции клубка: клубок оказывается более компактным, чем фантомный, если узел сложнее определенного порога, и более набухшим в противоположном случае.

### ВВЕДЕНИЕ

Мы представляем себе полимерную молекулу как своего рода нить, длинную и более или менее гибкую. Но мы также знаем, что обычная нитка или веревка склонны запутываться узлами при малейшем недостатке внимания с нашей стороны. По аналогии разумно предположить, что большое количество узлов должно завязываться при случайном тепловом движении всякой достаточно длинной полимерной цепи – как в разбавленной, так и в концентрированной жидкой системе. Такое предположение в общем и целом оказывается правильным, хотя требуются значительные усилия, чтобы понять, как длинна должна быть цепочка, чтобы быть “достаточно” длинной, и как долго нужно ждать, чтобы время было “достаточно” долгим. Цель данной статьи – привести сводку результатов, накопленных в литературе по этим и родственным вопросам.

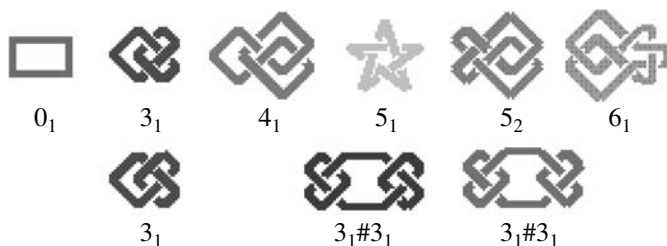
Во избежание недоразумений полезно сразу сделать замечание о терминологии. Проблема в том, что в области полимеров узлами называют иногда самые разные вещи, например ковалентные шивки в сетке. Мы же скорее имеем в виду образ узла на шнурке ботинка. Более точно, в математике узлом называется любая замкнутая непрерывная линия без самопересечений в трехмерном пространстве (см., например, работу [1]); при этом говорят о нетривиальном узле, если его нельзя преобразовать непрерывным движением

без пересечений в простую петлю, например в окружность. В этой работе мы будем подразумевать под узлом настоящий математический узел – если полимер замкнутый, но если полимер линейный и концы цепи не соединены, то все равно можно обсуждать узлы, обобщая строгое определение. Для краткости тривиальный узел мы можем иногда назвать не узлом, а нетривиальный – просто узлом.

### *Исторические замечания*

Первоначально узлы вошли в физику, математику и химию вне всякой связи с полимерами (и задолго до открытия их цепного строения). Размышляя о возможной природе дискретности химических элементов, W. Thomson (Lord Kelvin) в 1867 году выдвинул следующую идею [2]: если бы эфир был идеальной жидкостью и если бы в нем были как-то созданы вихри, в которых жидкость вращалась вокруг замкнутых линий, вроде тех, что показаны на рис. 1, то получился бы дискретный набор объектов, не превращающихся друг в друга (поскольку, согласно теореме Гельмгольца, вихревые линии в идеальной жидкости пересекать друг друга не могут). Можно себе представить, что узлы, показанные на рис. 1, прочили на роли соответственно атомов водорода, гелия, и т.д. P.G. Tait, сотрудник и друг W. Thomson, начал составлять таблицы возможных узлов и продвинулся в этом направлении много дальше, чем показано на нашем рисунке; он также пытался анализировать их колебания в надежде объяс-

E-mail: ayg1@nyu.edu (Гросберг Александр Юльевич).



**Рис. 1.** Верхняя строка – несколько самых простых узлов и их обычные обозначения. Каждый узел характеризуется минимальным для этого узла числом пересечений на проекции, а если с данным числом пересечений есть разные узлы (как в случае пяти пересечений), то они различаются порядковым индексом, который никакого физического смысла не имеет и определяется традицией. В нижней строке показано, что узел  $3_1$  (трилистник) существует в двух взаимно зеркальных формах, как и многие другие (но не все!) узлы. Также показаны “составные” узлы, в приведенном примере – из двух трилистников, один из них называется granny, а другой – square.

нить атомные спектры [3]. В течение почти двух десятилетий к теории относились очень серьезно. J.C. Maxwell, в частности, считал поначалу, что она дает наилучшее представление об атомах, но в конце концов сменил энтузиазм на скепсис, придя к выводу, что теория не имеет достаточной экспериментальной поддержки, и даже описал ее (в письме Tait) стихами [4, 5]:

My soul is an entangled knot,

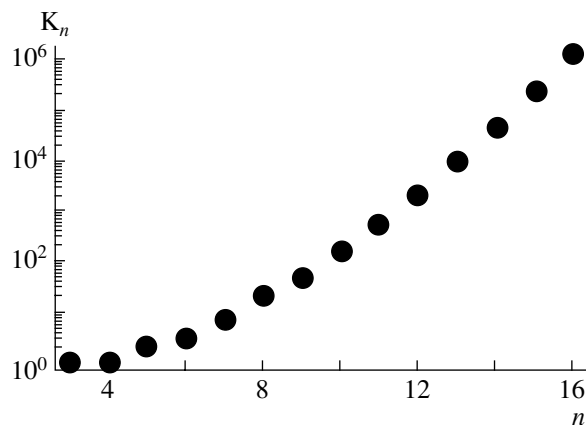
Upon a liquid vortex wrought . . .

Since all the tools for its untying

In four-dimensional space are lying

(что можно примерно перевести как “Моя душа запуталась узлами//Работая над жидкими вихрями...//Поскольку все способы их распутать//Лишь в четырехмерии могут жить”). Как мы знаем, атомные спектры в итоге были объяснены квантовой механикой, так что гипотеза W. Thomson для атомов не подтвердилась, однако это не отменяет тот факт, что она очень красива.

Следующие почти сто лет узлами занимались только математики [6]. В частности, продвинулось составление таблиц узлов. В настоящее время известен, благодаря соответствующим компьютерным алгоритмам, полный список всех воз-

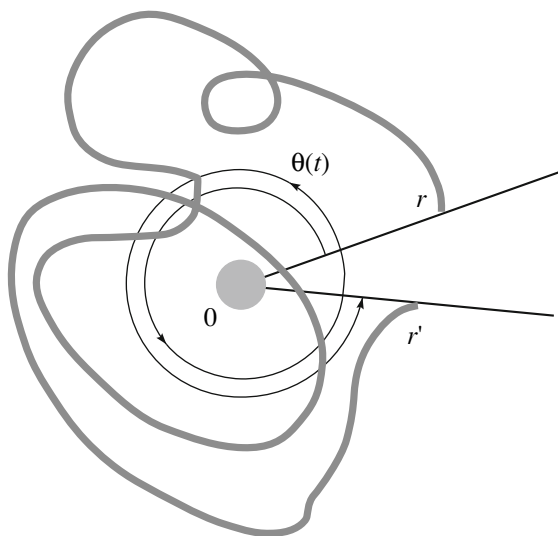


**Рис. 2.** Полулогарифмический график зависимости числа различных простых (т.е. не составных) узлов  $K_n$  от минимального числа  $n$  пересечений на двухмерной проекции. Данные взяты из работы [1]. Хотя теоретически естественно ожидать, что зависимость  $K_n$  от  $n$  должна быть экспоненциальной в асимптотике  $n \rightarrow \infty$ , данные показывают, что вплоть до  $n = 16$  рост  $K_n$  заметно быстрее экспоненциального. Объяснения этого факта пока нет.

можных узлов, имеющих вплоть до 16 пересечений на проекции; соответствующее число узлов очень быстро растет с числом пересечений (рис. 2). Типов узлов, таким образом, очень много. С 1985 г., с работы [7], началось бурное развитие математической теории топологических инвариантов.

В физике узлов следующим после Thomson важным событием стала формулировка гипотезы Дельбрюка–Фриша–Вассермана в 1962 г.: независимо друг от друга M. Delbruck [8] (для ДНК) и H.L. Frisch и E. Wasserman [9] (для обычных полимеров) высказали догадку, что большое количество самопроизвольно образующихся узлов должно быть характерно для любого достаточно длинного полимера. Еще 15 годами позже появились пионерские работы М.Д. Франк-Каменецкого [10] и его сотрудников, положившие начало компьютерному моделированию полимерных узлов; львиная доля наших нынешних знаний по данному предмету добыта не без помощи моделирования.

В последние годы понимание физики узлов резко углубилось и расширилось. Соображения, родственные модели Thomson, получили новую жизнь в теории струн [11]. Более того, узлы существуют как устойчивые солитоны даже в класси-



**Рис. 3.** Простая модель топологического ограничения.

ческой теории поля [12]. Мы здесь ограничимся только узлами в полимерах.

#### *Два типа вопросов об узлах*

Важно понимать, что есть два фундаментально различных типа вопросов об узлах в полимерах.

С одной стороны, можно представить себе процесс, при котором полимер завязывается узлом, и тогда задача состоит в нахождении вероятности появления того или иного топологического типа узла. Например, в задаче о ДНК с “липкими” концами, где замыкание цепи в кольцо происходит медленно по сравнению с временем релаксации линейного полимера, вероятность образования того или иного узла определяется его энтропией, или просто числом конформаций, доступных для данной топологии.

С другой стороны, можно представить себе, что узел уже завязан, и тогда необходимо установить, как наблюдаемые физические свойства полимера (например, размер клубка в том или ином растворителе и т.п.) зависят от типа завязанного в нем узла.

Мы обсудим оба типа вопросов.

### ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ

В 1958 г. математик F. Spitzer [13] решил следующую задачу. Рассмотрим случайное (броуновское) блуждание на плоскости и допустим, что траектория может посещать все точки плоскости, кроме начала координат 0 (рис. 3). Сама по себе выколота точка, поскольку она только одна, никакого влияния ни на что не оказывает. На полимерном языке можно сказать, что рассматривается гауссова цепочка в присутствии бесконечно тонкой прямой спицы, проходящей через точку 0 перпендикулярно данной плоскости. В задаче спрашивается: какова вероятность, что за данное время  $t$  траектория блуждания сделает  $n$  оборотов вокруг точки 0? Ничего не зная о работе [13], S.F. Edwards [14], а также S. Prager и H.L. Frisch [15] рассмотрели ту же проблему непосредственно на полимерном языке. Список литературы о дальнейшем изучении этой модели содержится в работе [16]; в частности, точное рассмотрение допускает обобщенная модель, в которой препятствие не точечное, а диск конечного радиуса  $b$ . Основные результаты, наиболее полезные для понимания поведения полимеров, можно сформулировать следующим образом.

Если блуждание с коэффициентом диффузии  $a^2/4$  начинается на расстоянии  $r$  от 0 и через время  $t$  достигает места, для простоты, на том же расстоянии  $r$  от 0 (рис. 3), то вероятность намотать по дороге полный угол  $\theta = \theta(t)$  равна

$$W(\theta) = \frac{\pi}{a^2} \frac{\pi x \operatorname{sh} \pi x \sin^2 \alpha + \alpha \sin 2\alpha (1 - \operatorname{ch} \pi x)}{(\operatorname{ch} \pi x - 1)(\operatorname{ch} \pi x - \cos 2\alpha)}, \quad (1)$$

где  $x = 2\theta/\ln(ta^2/b^2)$  и  $\alpha = 2\pi \ln(r/b)/\ln(ta^2/b^2)$ ; угол  $\theta(t)$  не обязан быть меньше  $2\pi$ , целая часть  $\theta/2\pi$  есть число оборотов. Прежде всего нужно отметить, что в формуле (1) вероятность зависит от единой скейлинговой комбинации  $\sim \theta(t)/\ln t$ . Далее распределение вероятностей  $W(\theta)$  убывает экспоненциально при больших  $\theta$ , что означает существование всех моментов распределения. Оказывается, однако, что это свойство целиком определяется конечностью размера препятствия  $b$ : предел  $b \rightarrow 0$  сингулярный. Аккуратный анализ показывает, что для препятствия маленького размера имеется длительный интервал времен  $t \ll a^2/b^2$  и широкий диапазон углов  $|\theta| \ll \ln(a/b)$ , в

которых  $W(\theta)$  сводится к распределению Лоренца (или Коши):

$$W(\theta) \cong \frac{1}{\pi} \frac{1}{1+x^2},$$

где  $x = 2\theta(t)/\ln t$ . Это распределение само по себе отвечает расходящимся моментам. Например, оно предсказывает бесконечный средний угол намотки. В действительности, конечно, реальное распределение  $W(\theta)$  становится экспоненциальным, когда время или угол выходят за упомянутые выше пределы. Поэтому, например, средний угол намотки примерно равен  $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle} \cong \ln(a/b)$ . Он конечен для препятствия конечного размера, но почему же он обращается в бесконечность при уменьшении размера препятствия  $b$ ? Это связано со слишком буквальным пониманием аналогии полимерной цепи с траекторией броуновского блуждания, потому что броуновская траектория может сделать бесконечно много оборотов на бесконечно малом масштабе. Для понимания топологии полимеров необходимо выйти за рамки стандартного описания в терминах эффективного уравнения диффузии (или Шредингера) для функции Грина, потому что этот язык эквивалентен броуновскому. Необходимо явно рассматривать дискретную микроструктуру полимера.

Например, распределение угла намотки для червеобразного (персистентного) полимера, хотя оно не известно в точном аналитическом виде, имеет экспоненциально убывающие хвосты даже для точечного препятствия.

Другая интересная величина, которую полезно изучить для модели полимера с препятствием – это площадь  $\sigma_n$ , определяемая следующим образом. Пусть имеется кольцевой замкнутый полимер (см. выше о двух способах задавать топологические вопросы; мы переходим сейчас от первого из них ко второму для простой модели). Допустим далее, что мы случайно вставляем тонкую прямую спицу, скажем, вдоль оси  $z$ . В зависимости от того, в какое конкретное место плоскости  $(x, y)$  попадает спица, полимерное кольцо может оказаться зацепленным за спицу  $n \neq 0$  раз, а может быть не зацепленным, что соответствует  $n = 0$ . Таким образом,  $\sigma_n$  – это среднее значение площади геометрического места тех точек на плоскости

$(x, y)$ , для которых число оборотов равно  $n$ . Площадь  $\sigma_n$ , как оказывается, дается формулой [51]

$$\sigma_n = \frac{8}{\pi n^2} R_g^2 \quad (2)$$

( $R_g$  – радиус инерции кольцевого клубка в трехмерном пространстве), которая применима при любом  $n \neq 0$ . Переходя к анализу соотношения (2), нужно прежде всего отметить, что площадь  $\sigma_n$  пропорциональна  $R_g^2$ , что естественно, поскольку никакого отличного от  $R_g$  масштаба длины в задаче нет. Далее, формула (2) предсказывает бесконечное значение даже для среднего числа оборотов  $\langle n \rangle$ , не говоря уже о более высоких моментах, таких как  $\langle n^2 \rangle$ ; разумеется, это проявление того же свойства безграничной делимости броуновского движения, которое мы обсуждали выше в связи с  $W(\theta)$ . Наконец, следующий и, пожалуй, самый интересный факт – это возможность просуммировать площади  $\sigma_n$  по всем  $n \neq 0$ :

$$\sigma = \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{+\infty} \sigma_n = \frac{8\pi}{3} R_g^2$$

В чем физический смысл площади  $\sigma$ ? Если представить себе, что спица неподвижна, а кольцевой полимер за нее не зацеплен и движется свободно в тепловом движении, то ясно, что  $\sigma$  – площадь в поперечном сечении, эффективно исключенная для клубка по той чисто топологической причине, что клубок не зацеплен за спицу. Это пример топологического исключенного объема. Площадь  $\sigma$  можно понимать как соответствующий вириальный коэффициент, он определит отличие в давлении газа незацепленных кольцевых цепочек от идеального газа.

Интересно поставить вопрос о величине площади  $\sigma$  для червеобразного (персистентного) полимера. Очевидна скейлинговая оценка  $\sigma \propto R_g^2$ . Она верна в пределе, когда длина цепи  $L$  гораздо больше длины эффективного сегмента  $l$ , но уже даже коэффициент в этом соотношении для червеобразного полимера неизвестен, как не изучено и поведение  $\sigma$  при  $L$ , сравнимом с  $l$  (в обратном пределе  $L \ll l$  червеобразное кольцо в первом

приближении представляет собой плоскую окружность, поэтому  $\sigma \cong \pi R_g^2$ ).

Полезно отметить, что наряду с  $\sigma$  существуют еще по крайней мере две математически интересные величины с размерностью площади, характеризующие замкнутую траекторию на плоскости [52]. Понять их определения проще всего, если вспомнить знакомое из курса общей физики понятие секторной скорости, обсуждаемое в связи с одним из законов Кеплера: по аналогии, если блуждание в каждый момент времени  $t$  описывается полярными координатами  $r(t)$  и  $\theta(t)$ , то искома площадь дается очевидной формулой  $\oint r^2(t)(d\theta(t)/dt)dt$ , где интегрирование выполняется по времени одного обхода замкнутого контура. Отличие случайного блуждания, моделирующего полимер, от планетной орбиты заключается, в частности, в том, что угловая скорость  $d\theta(t)/dt$  может менять знак (и часто это делает). Поэтому определенную выше площадь иногда называют алгебраической в том смысле, что участки, заметаемые радиусом-вектором, складываются с учетом направления движения. Соответственно можно определить и геометрическую площадь  $\oint r^2(t)|(d\theta(t)/dt)|dt$ . Расчет этих двух площадей приведен в работе [52]. Вопрос о возможности их использования кажется в настоящее время открытым.

Зацепление полимерного кольца за одиночное препятствие – исключительно простая модель; поразительно, насколько много различных глубоких аналогий и обобщений она допускает. В качестве примеров упомянем здесь динамику зацеплений раузовского полимера за препятствие на плоскости [53] и зацепления полимера, находящегося в неупорядоченной среде [54].

## ВЕРОЯТНОСТИ УЗЛОВ

Как и следует из анализа простейшей модели (см. выше), почти все конформации достаточно длинного полимера содержат узлы, что подтверждает гипотезу Дельбрюка–Фриша–Вассермана. Интересно, что в первых работах по компьютерному моделированию узлов в ДНК [10] узлы рассматривались как своего рода экзотика, и изучалась вероятность (казавшаяся маленькой!) получить какой-нибудь нетривиальный узел при

случайном замыкании цепочки. Вскоре, однако, прогресс компьютерной техники позволил моделировать более длинные молекулы. Тогда обнаружилось, что указанная вероятность растет и, более того, быстро приближается к единице с ростом длины цепи. Соответственно объектом интереса стала вероятность не иметь никакого узла (или, на другом языке, иметь тривиальный узел). Эта последняя вероятность имеет замечательно простую зависимость от числа  $N$  сегментов в цепи:

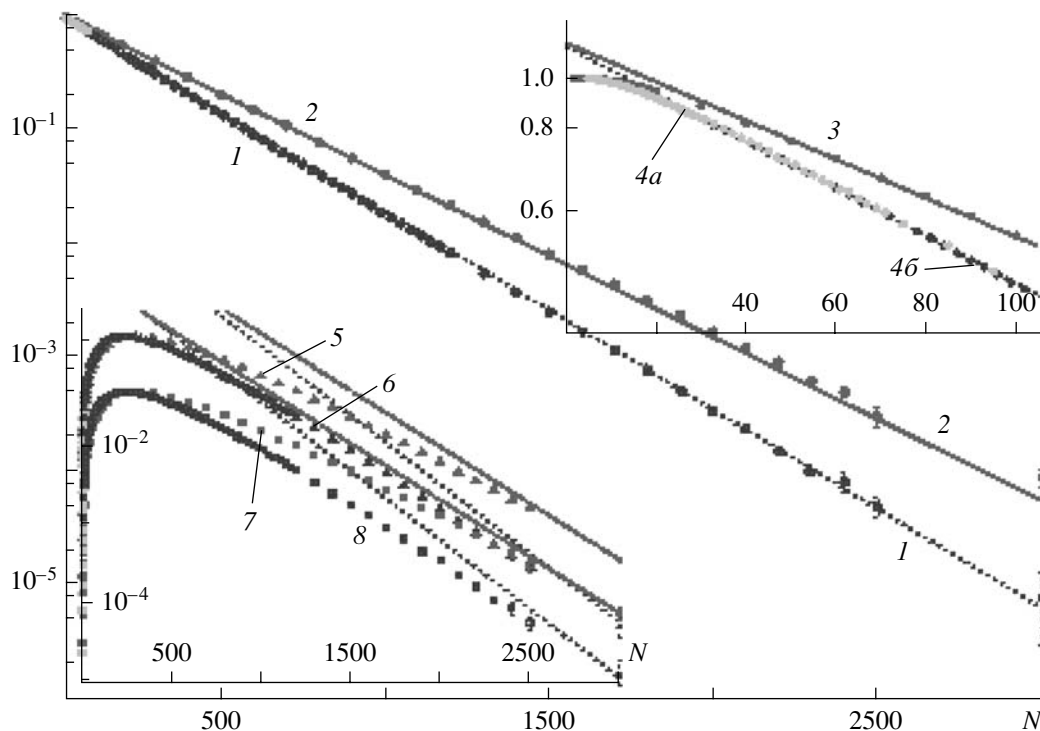
$$w_{triv} \cong e^{-N/N_0}, \quad (3)$$

где  $N_0$  – зависящая от модели константа. Тот факт, что вероятность тривиального узла стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ , можно понять уже на основании свойств простейшей модели, обсуждавшейся выше. В самом деле, броуновская траектория соответствует цепи из  $N$  сегментов длины  $l$  в пределе  $N \rightarrow \infty$ ,  $l \rightarrow 0$ ,  $Nl^2 = \text{const}$ , и мы знаем, что в этом пределе она может сделать бесконечно много оборотов на бесконечно малом масштабе. Но длина сегмента  $l$  сама по себе вообще не имеет значения для вопроса об узлах, потому что другой длины в задаче может просто не быть, и  $l$  не с чем сократиться для получения безразмерной вероятности. Поэтому при бесконечном  $N$  мы имеем фактически задачу об узлах в броуновской траектории, а в ней бесконечно много бесконечно малых узлов, и, следовательно, вероятность тривиального узла обязана быть равна нулю.

Приведенной выше формуле (3) можно дать и другую интерпретацию: поскольку  $\ln w_{triv}$  есть энтропия, то  $k_B TN/N_0$  – минимальная работа, которую нужно произвести, чтобы удалить (“развязать”) все узлы в полимере длины  $N$  при (абсолютной) температуре  $T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана). Другими словами,  $k_B T/N_0$  соответствует минимальной работе развязывания в расчете на один мономер. О еще одной роли  $N_0$  будет сказано ниже.

Следует подчеркнуть глубокую нетривиальность соотношения (3): ведь совершенно не очевидно, что работа развязывания должна быть аддитивной, линейной по  $N$ . Формула (3) доказана как математическая теорема для модели полимерной цепи как самоизбегающей петли на куби-





**Рис. 4.** Вероятности узлов в зависимости от числа сегментов в полимере. Основной график: в полулогарифмическом масштабе, вероятность получения тривиального узла (т.е. незаузленной петли) как функция длины цепи  $N$ , для двух моделей – для цепи из свободносочлененных сегментов одинаковой длины (1) и для цепи из сегментов, распределенных по Гауссу (2). Нижняя вставка: вероятности получения нетривиальных узлов  $3_1$  (5 и 6) и  $4_1$  (7 и 8) для тех же двух моделей (6 и 8 – для сегментов одинаковой длины, а 5 и 7 – для сегментов, распределенных по Гауссу). Наклон прямых линий – тот же, что на основном графике; как видно, данные по крайней мере не противоречат идее, что вероятность для любого конкретного узла убывает асимптотически по одной и той же экспоненте с характерным масштабом  $N_0$ . Верхняя вставка иллюстрирует технику компьютерной генерации статистически репрезентативного ансамбля замкнутых конформаций. Для сегментов, распределенных по Гауссу, можно использовать математически строгий метод условных вероятностей (3), тогда как для сегментов одинаковой длины этот метод осуществим только при небольшом  $N$  (4a), а при очень больших  $N$  единственным доступным становится метод треугольников (4b); как видно, оба метода хорошо согласуются в промежуточной области, что добавляет доверия методу треугольников. Подробнее об этом см. работу [30].

ческой решетке [17–21]. Для ряда других моделей она обоснована многочисленными и принадлежащими разным авторам данными, но только компьютерными [22–24]. Характерный пример представлен на рис. 4, где приведены данные работы [24]. Как видно, экспоненциальная зависимость (3) согласуется с ними достаточно точно. Более того, предэкспоненциальный множитель в формуле (3) очень близок к единице. Последнее обстоятельство тоже имеет определенный физический смысл, который мы обсудим ниже.

Формула (3) задает вероятность тривиального узла. Из нее почти автоматически следует аналогичное соотношение для асимптотической при большом  $N$  вероятности любого конкретного уз-

ла  $K$  – произвольного представителя таблицы Tait:

$$w_{K|N \rightarrow \infty} \cong e^{-(N - N^{(K)})/N_0}, \quad (4)$$

где предэкспоненциальный множитель записан в виде  $\exp(N^{(K)}/N_0)$  со своим параметром  $N^{(K)}$  для каждого узла  $K$ , и где – самое главное! – параметр  $N_0$  тот же, что и в формуле (3). Характерный масштаб убывания экспоненциального фактора  $N_0$  должен быть одинаков для тривиального и любого нетривиального узла, что можно понять из следующего простого аргумента. Представим себе узел  $K$ , завязанный в цепочке длины  $N$ , и после этого начнем постепенно увеличивать  $N$ , не меняя узла. В конце концов мы обязательно придем к

ситуации с очень длинными участками цепи (или петлями), которые должны оставаться без узлов, чтобы не изменить  $K$ ; их длина асимптотически растет как  $N$ , что и дает в вероятности любого узла множитель  $\exp(-N/N_0)$ . Что же касается  $N^{(K)}$ , то данный параметр можно интерпретировать как длину цепи, начиная с которой главная работа на поддержание узла  $K$  расходуется на обеспечение незаузленности его длинных петель. С этой точки зрения понятно, что параметр  $N^{(K)}$  для тривиального узла  $N_{triv}$  должен быть очень мал, чем и объясняется отсутствие предэкспоненциального множителя в формуле (3) в отличие от выражения (4).

Формула (4), как и (3), подтверждается данными, хотя и с гораздо меньшей точностью (рис. 4, нижняя вставка). Более многочисленные данные такого рода содержатся, в частности, в статье [23], где также предпринята попытка описать вероятность нетривиального узла вне асимптотической области, т.е. при любом  $N$ , а не только большим, с помощью обобщения формулы (4)

$$w_K \cong N^{\varphi_K} e^{-(N - N^{(K)})/N_0},$$

которая выглядит естественно, потому что вероятности сложных узлов, разумеется, малы при недостаточно большом  $N$  и, следовательно, должны как-то возрастать до начала экспоненциального падения. Тем не менее она не имеет никакого теоретического обоснования и должна рассматриваться как простая интерполяция данных; соответственно, нет никакой ясности и с интерпретацией показателей  $\varphi_K$ .

Что можно сказать о численном значении параметра  $N_0$ ? Он меняется в исключительно широких пределах в зависимости от конкретной модели полимера. Для самоизбегающих (и, значит, имеющих большой исключенный объем) решеточных моделей наиболее аккуратные данные были получены в работе [26]:  $N_0 \approx (2.4 \pm 0.2) \times 10^5$  для простой кубической решетки,  $N_0 \approx (1.7 \pm 0.1) \times 10^5$  для гранецентрированной кубической решетки и  $N_0 \approx (1.7 \pm 0.1) \times 10^5$  для объемноцентрированной кубической решетки. В работе [26] утверждается, что реальная зависимость значения  $N_0$  от типа решетки выходит за пределы погрешностей вычисления. Для безрешеточной свободносочлененной модели с бусинками с большим (радиус бусинки 0.499 длины сегмента)

исключенным объемом в работе [22] получено значение  $N_0 \approx 8 \times 10^5$  заметно большее, чем для решеточных моделей; однако погрешность вычислений для безрешеточной системы тоже гораздо больше, поэтому не ясно, действительно ли различие столь значительно. Имеются и экспериментальные данные для вероятностей узлов в ДНК в зависимости от ионной силы раствора контролирующей эффективный диаметр ДНК [27], они находятся в очень хорошем соответствии с результатами моделирования.

Хотя топологические ограничения в полимерах в конечном счете возникают из-за короткодействующих сил отталкивания между мономерами, имеет смысл рассматривать их даже для моделей, формально не имеющих вообще никакого исключенного объема. Такие модели гораздо более склонны образовывать узлы, т.е. для них получаются гораздо меньшие величины  $N_0$ . Конкретно, для свободносочлененной модели с сегментами одинаковой длины нижняя из двух линий основного графика на рис. 4 дает  $N_0 \approx 250$ , тогда как для модели с прямолинейными сегментами, полученными из случайных шагов с трехмерным гауссовым распределением перемещения, верхняя линия дает  $N_0 \approx 305$ . Понятно, почему для гауссова распределения  $N_0$  больше: немногие сегменты гораздо длиннее среднего, но они сильно портят возможность образования узла. Еще меньше вероятности узлов для модели, где распределение сегментов шире гауссового [25]. Тем не менее, почему значение  $N_0$  так велико даже для моделей без исключенного объема – непонятно. Возможно, эта загадка как-то связана с другой неразрешенной проблемой – почему так велик известный параметр  $N_e$  в теории рептации, но это всего лишь догадка, не имеющая каких-то особенно глубоких оснований.

## РАЗМЕР КЛУБКА С УЗЛОМ

В предыдущем разделе мы говорили о вероятности получения того или иного узла при случайном замыкании первоначально линейной цепочки, или об энтропии узла. Теперь обратимся к вопросу другого типа: допустим, узел был когда-то кем-то завязан, полимер замкнутый, узел не меняется в ходе теплового движения – каков будет средний размер полимера с узлом в зависимости от типа узла? Для простоты мы ограничимся мо-

делью не самопересекающейся полимерной цепи без исключенного объема, но не фантомной (формально всегда можно взять радиус исключенного объема сегментов сколь угодно малым, так что его влияние на геометрические свойства конформаций, например на набухание, будет ничтожно и пренебрежимо, тогда как топология узла останется фиксированной).

Из самых общих соображений можно догадаться, что сложный узел должен быть в среднем более компактным, чем фантомный кольцевой полимер той же длины. Поскольку размер фантомного кольца равен взвешенному среднему размеров всех возможных узлов, простые узлы, в частности и в особенности тривиальный, должны быть сравнительно более набухшими. Естественно поэтому начать с вопроса о размере тривиального узла, т.е. радиусе инерции полимера, замкнутого в кольцо без узлов,  $\langle R_g^2 \rangle_{triv}$ . Для сравнения напомним, что аналогичная величина для фантомного кольца без топологических ограничений  $\langle R_g^2 \rangle_{phantom} = Nl^2/12$ . Уже сравнительно давно, в 1981 г., J. des Cloizeaux высказал догадку [28], что в смысле скейлинга величина  $\langle R_g^2 \rangle_{triv}$  должна зависеть от  $N$  так же, как для цепи с исключенным объемом:  $\langle R_g^2 \rangle_{triv} \sim l^2 N^{2\nu}$ , где  $\nu$  – критический показатель. Приближенное численное значение  $\nu$  тоже хорошо известно,  $\nu \approx 0.588 \approx 3/5$ , но надо подчеркнуть, что предсказание для  $\langle R_g^2 \rangle_{triv}$  содержит точный показатель  $\nu$  исключенного объема, а не его приближенное значение, восходящее к Флори. Таким образом, гипотеза состоит в том, что запрет на возникновение узлов эффективно играет роль исключенного объема несмотря на то, что реального исключенного объема у цепи нет (или почти нет). Более подробно эта гипотеза была обоснована в работе [29]. Идея заключается в том, что различные участки в целом незаузленного кольца представляют друг для друга топологический исключенный объем, похожий по природе на величину  $\sigma$  в формуле (2). Разумеется, данный эффект наблюдается только для достаточно длинного полимера. В самом деле, если полимер заметно короче, чем  $N_0$ , то, согласно формуле (3), вероятность нетривиального узла мала. Это означает, что все вместе нетривиальные узлы занимают лишь небольшую долю объема кон-

формационного пространства фантомной цепи. Иными словами, запрет на все нетривиальные узлы почти не портит, не возмущает статистику конформаций и соответственно не меняет  $R_g$ . В итоге предсказание окончательно приобретает вид

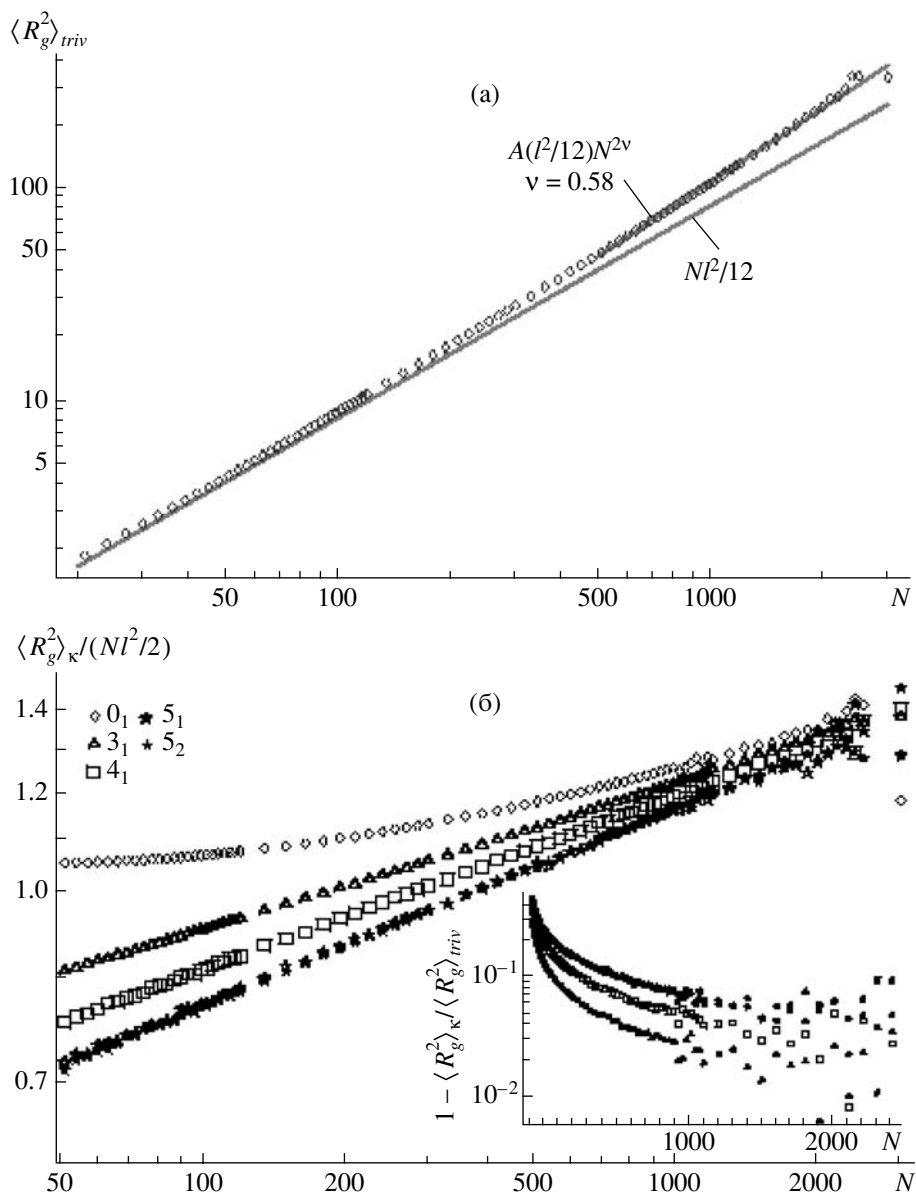
$$\langle R_g^2 \rangle_{triv} \cong \begin{cases} (l^2/12)N & \text{при } N \ll N_0, \\ (l^2/12)N_0^{1-\nu}N^\nu & \text{при } N \gg N_0, \end{cases} \quad (5)$$

где во второй строчке фактор, зависящий от  $N_0$ , написан так, чтобы обеспечить непрерывный переход между асимптотиками. Формула (5) неплохо согласуется с компьютерными данными, как видно, в частности, из рис. 5, представляющего результаты работы [24].

Таким образом, при большом  $N$  тривиальный узел набухает подобно (в смысле скейлинга) полимеру с исключенным объемом. Формула (5) дает основания предположить, что аналогия между топологическим исключением нетривиальных узлов и геометрическим исключением самопересечений идет дальше, чем просто совпадение критических показателей  $\nu$  для обоих случаев. В самом деле, в задаче об исключенном объеме тоже известен плавный переход размера полимера от гауссова поведения при  $N < Li^{-2}$  к набуханию с показателем  $\nu$  при  $N > Li^{-2}$ , где так называемое число Лифшица  $Li = (\nu/l^3)$  определяется длиной сегмента  $l$  и величиной исключенного объема  $\nu$ . В этом смысле можно сказать, что параметр  $N_0$  для узла играет роль, аналогичную числу Лифшица.

К сожалению, названная аналогия не полная, она не работает в области теории возмущений: для задачи об исключенном объеме первая поправка к гауссовому поведению при  $N \ll Li^{-2}$  пропорциональна  $\sqrt{N}$ , тогда как для тривиального узла аналогичная поправка при  $N \ll N_0$  пропорциональна  $N$  [30]. Более глубокое понимание всех этих свойств и обстоятельств – задача на будущее.

Что можно сказать о размерах нетривиальных узлов? Тот же аргумент, который устанавливает одинаковое экспоненциальное убывание вероятности любого узла с одним и тем же  $N_0$ , показывает, что размер любого узла в зависимости от  $N$  должен в конце концов приближаться к скейлинговой зависимости  $N^\nu$  (рис. 5б). Вместе с тем ясно, что любой нетривиальный узел должен быть



**Рис. 5.** а – Дважды логарифмическая зависимость  $\langle R_g^2 \rangle_{triv}$  для тривиального узла от длины цепи  $N$  показывает гауссово поведение при малых  $N$ , набухание с показателем исключенного объема  $\nu$  при больших  $N$ , и плавный переход от одного из этих режимов к другому при  $N$ , близком к  $N_0 \approx 300$ . б – Размер нетривиальных узлов по отношению к размеру фантомного кольца в зависимости от  $N$ . Нетривиальные узлы, как видно, более компактны, чем тривиальный узел. При достаточно малых  $N$  любой нетривиальный узел более компактен также, чем фантомное кольцо, но с увеличением  $N$  нетривиальный узел рано или поздно становится набухшим по сравнению с фантомным, при этом величина  $N$ , когда такое происходит, зависит от типа узла. На вставке показан размер нетривиальных узлов по сравнению с тривиальным. Любой нетривиальный узел при любом  $N$  более компактен, чем тривиальный, причем разница усугубляется с ростом  $N$ . Данные являются результатами работ [24] и [30]. Обозначения точек: ромбы – данные для тривиального узла  $0_1$ , треугольники – для узла  $3_1$ , квадраты – для  $4_1$ , звезды – для  $5_1$  (большие) и  $5_2$  (маленькие).

меньше по размеру (радиусу инерции), чем тривиальный, и это также видно на рисунке (вставка на рис. 5б). Теория типа Флори для узлов [31] дает  $\langle R_g^2 \rangle_K \sim lp^{-\nu + 1/3} N^\nu$  при  $N \rightarrow \infty$ , где  $p$  – топологический инвариант узла, характеризующий в опре-

деленном смысле сложность узла таким образом, что  $p \sim 1$  для тривиального узла и  $p \sim N$  для самого сложного узла, который только можно завязать на полимере данной длины  $N$ . Таким образом, скейлинг  $N^\nu$  характерен для любого узла при до-

статочны больших  $N$ , но как именно велико должно быть  $N$ , чтобы быть достаточно большим, зависит от типа узла  $K$ . Больше того, для каждого узла  $K$  существует такая длина  $N_K^*$ , что при  $N < N_K^*$  данный узел более компактен, чем фантомное кольцо, и только при  $N > N_K^*$  узел разбухает по сравнению с фантомным.

Эти наблюдения можно сформулировать иным образом. При любой заданной длине полимера  $N$  существует определенная естественная “степень заузленности”, назовем ее  $K_N^*$ . Если узел в данной цепи проще, чем  $K_N^*$ , т.е., условно говоря, если  $K < K_N^*$ , то полимер можно назвать недозаузленным, и он набухает по сравнению с фантомным. Если же, наоборот, узел в данной цепи сложнее, чем  $K_N^*$ , т.е. если  $K > K_N^*$ , то полимер естественно назвать “перезаузленным”, и такой полимер более компактен по сравнению с фантомным. Более подробно идея “недозаузленности” и “перезаузленности” обсуждалась в работах [32, 33].

### ЛОКАЛИЗАЦИЯ УЗЛА

Рассмотрим сначала фантомный кольцевой полимер и представим себе, что он пройдет сквозь маленькое колечко размером порядка мономера, так что по одну сторону колечка имеется  $m$  мономеров, а по другую  $N - m$ ; легко убедиться, что в статистическом равновесии  $m$  стремится или к нулю, или к  $N$ , т.е. одна из петель уменьшается и затягивается за счет другой. Потеря энтропии на сведение вместе концов петель длины  $m$  и  $N - m$  пропорциональна  $\ln(1/m^{3/2}) + \ln(1/(N - m)^{3/2})$  и, следовательно, имеет максимумы при  $m = 0$  и  $m = N$ , а не при  $m = N/2$ .

Это простое соображение подсказывает, что и для узла петли могут не стремиться к одинаковой или сопоставимой длине; вместо этого одна из петель может собрать львиную долю длины полимера, вытянув цепь из других петель и тем самым затянув узел.

Действительно, теория Флори [31] предсказывает “фазовое расслоение” цепочки с узлом, где две “фазы” – это локализованный узел, завязанный на участке длины, не зависящей от  $N$ , т.е.  $\sim N^0$ ,

и свободно флуктуирующая незаузленная петля длиной порядка  $\sim N$ . Этот вывод теории Флори, впрочем, должен восприниматься с определенной долей осторожности, потому что он основан на анализе свободной энергии, которая в теории Флори набухания клубка субаддитивна, т.е.  $\sim N^{1/5}$ , и тем самым недостоверна. Можно вспомнить, что, согласно de Gennes [34], успех теории Флори в определении критического показателя связан с компенсацией двух ошибок, но они компенсируются для показателя, а для свободной энергии – нет. Это согласуется и со свойствами обсуждавшейся выше модели полимерной петли, скользящей сквозь колечко, где равновесие определяется не аддитивными, т.е. линейными, а только логарифмическими членами свободной энергии.

В связи с этим вопросом о локализации узла были посвящены значительные усилия по компьютерному моделированию [35–39]. Оказалось, что узел действительно локализуется, но не на длине цепи  $\sim N^0$ , не зависящей от  $N$ , а на длине порядка  $\sim N^t$ , где новый критический показатель  $t$  равен  $\approx 0.75$ . Это так называемая слабая локализация: свободная петля вне узла все равно имеет длину порядка  $\sim N$ , но узел тем не менее каким-то образом “информирован” об общей длине полимера. Теоретическое объяснение данного результата в настоящее время отсутствует.

В работе [40] высказаны соображения в пользу идеи, что сильная локализация узла, когда он самозатягивается до не зависящей от  $N$  длины ( $\sim N^0$ ), также может иметь место для червеобразного (или персистентного) полимера. Более того, предсказание состоит в том, что если узел в тонком червеобразном полимере изначально затянута внешней приложенной силой до длины меньше персистентной, а затем растягивающую силу “выключить”, то состояние сильно затянутого узла, хотя и не представляет собой абсолютный минимум свободной энергии, но является метастабильным локальным минимумом, и узел остается в нем на долгое время. Физическая причина эффекта состоит в том, что внутри узла сильно подавлены флуктуации изгиба (“ундуляции” Odijk), которые несут особенно большую энтропию именно для червеобразного полимера, поэтому энтропийно выгодно пожертвовать энергией изгиба и затянута узел так, чтобы освободить

побольше длины для свободных изгибных флуктуаций.

### ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Мы обсудили только малую долю всего, что относится к узлам в полимерах. Думается, будет полезно хотя бы просто перечислить некоторые другие аспекты этой темы – тоже, впрочем, никак не претендуя на полноту списка: мы ничего не сказали об узлах в компактных полимерах (глобулах), о том, как компактность полимера увеличивает вероятности узлов и уменьшает их локализацию [41–43]; о математической теории “скомканной” (crumpled) глобулы [44, 45]; о влиянии узлов (или его отсутствии) на свойства сеток и гелей; о способности топологических ферментов упрощать узлы в ДНК [46]; о том, что узлы в природных белках встречаются, в том числе довольно сложные (например,  $5_1$ ), но почему-то на два порядка меньше, чем можно было бы ожидать по статистике для случайного полимера сопоставимой длины, гибкости и компактности [47, 48]; мало что известно о влиянии качества растворителя, например, в  $\theta$ -точке компенсация притяжения и отталкивания, известная для фантомного полимера, скорее всего, не будет иметь места для узла; ясно, что узел может диффундировать вдоль полимера за счет рептации полимера сквозь узел, но не ясно, насколько обосновано предположение, что этот процесс субдиффузионный [49, 50]... Открытых интересных вопросов в данной области много, можно с уверенностью ожидать потока новых экспериментальных и компьютерных результатов в самое ближайшее время, но в том, что касается теории, необходимость в новых методах и подходах стоит остро.

Материал настоящей работы и примыкающие к нему вопросы автор многократно дискутировал с теоретиками – слишком многочисленными, чтобы их можно было здесь перечислить без риска кого-то обидеть по забывчивости. Но хочется особо вспомнить интересное обсуждение с В.А. Кабановым; точные и поощрительные замечания выдающегося экспериментатора были очень плодотворны.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://mathworld.wolfram.com/Knot.html>
2. Thomson W.H. Transactions of the Royal Society of Edinburgh. 1869. V. 25. P. 217.
3. Tait P.G. Scientific Papers. London: Cambridge Univ. Press, 1900. V. 1. P. 273.
4. Silver D.S. // American Scientist. 2006. V. 94. P. 158.
5. <http://www.resonancepub.com/poetryprose.htm>
6. Adams C.C. // The Knot Book: an Elementary Introduction to the Mathematical Theory of Knots. Boston: W.H. Freeman, 1994.
7. Jones V.F.R. // Bull. Am. Mathematical Soc. 1985. V. 12. P. 103.
8. Delbrück M. // Proc. Symp. on Applied Mathematics. 1962. V. 14. P. 55.
9. Frisch H.L., Wasserman E. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3789.
10. Вологодский А.В., Лукашин А.В., Франк-Каменецкий М.Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1974. Т. 67. С. 1875.
11. Faddeev L., Niemi A.J. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1624.
12. Faddeev L., Niemi A.J. // Nature (London). 1997. V. 387. P. 58.
13. Spitzer F. // Transactions of Am. Mathematical Soc. 1958. V. 87. P. 187.
14. Edwards S.F. // Proc. Phys. Soc. London. 1967. V. 91. P. 513.
15. Prager S., Frisch H.L. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1475.
16. Grosberg A.Y., Frisch H.L. // J. Phys. A. 2003. V. 36. P. 8955.
17. Sumners D.W., Whittington S.G. // J. Phys. A. 1988. V. 21. P. 1689.
18. Pippenger N. // Discrete Appl. Mathematics. 1989. V. 25. P. 273.
19. Soteros C., Sumners D.W., Whittington S.G. Mathematical Proc. of Cambridge Philosoph. Soc. 1992. V. 111. P. 75.
20. Diao Y.N., Pippenger N., Sumners D.W. // J. Knot Theor. Ramifications. 1994. V. 3. P. 419.
21. Diao Y.N. // J. Knot Theor. Ramifications. 1995. V. 4. P. 189.
22. Koniaris K., Muthukumar M. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2211.
23. Yao A., Matsuda H., Tsukahara H., Shimamura M.K., Deguchi T. // J. Phys. A. 2001. V. 34. P. 7563.

24. Moore N.T., Lua R., Grosberg A.Y. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. P. 13431.
25. Moore N.T., Grosberg A.Y. // J. Phys. A. 2006. V. 39. P. 9081.
26. Janse van Rensburg E.J. // Contemporary Mathematics. 2002. V. 304. P. 125.
27. Rybenkov V.V., Cozzarelli N., Vologodskii A.V. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1993. V. 90. P. 5307.
28. Des Cloizeaux J. // J. Phys. Lett. (Paris). 1981. V. 42. L. 433.
29. Grosberg A.Y. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3858.
30. Moore N.T., Grosberg A.Y. // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. 061803.
31. Grosberg A.Y., Feigel A., Rabin Y. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 6618.
32. Moore N.T., Lua R.C., Grosberg A.Y. // Physical and Numerical Models in Knot Theory, Including Applications to the Life Sciences, Series on Knots and Everything / Ed. by J.A. Calvo, K.C. Millet, E.J. Rawdon, A. Stasiak. Singapore: World Scientific, 2005. V. 36. P. 363.
33. Lua R.C., Moore N.T., Grosberg A.Y. // Physical and Numerical Models in Knot Theory, Including Applications to the Life Sciences, Series on Knots and Everything / Ed. by J.A. Calvo, K.C. Millet, E.J. Rawdon, A. Stasiak. Singapore: World Scientific, 2005. V. 36. P. 385.
34. De Gennes P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
35. Katritch V., Olson W.K., Vologodskii A.V., Dubochet J., Stasiak A. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. V. 5545.
36. Metzler R., Hanke A., Dommersnes P.G., Kantor Y., Kardar M. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 188101.
37. Marcone B., Orlandini E., Stella A.L., Zonta F. // J. Phys. A. 2005. V. 38. L. 15.
38. Marcone B., Orlandini E., Stella A.L. // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. P. 051804.
39. Ercolini E., Valle F., Adamcik J., Witz G., Metzler R., DeLosRios P., Roca J., Dietler G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 0581024.
40. Grosberg A.Y., Rabin Y. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 217 801.
41. Lua R., Borovinskiy A.L., Grosberg A.Y. // Polymer. 2004. V. 45. P. 717.
42. Virnau P., Kantor Y., Kardar M. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 15 102.
43. Orlandini E., Stella A.L., Vanderzande C. // J. Stat. Phys. 2004. V. 115. P. 681.
44. Nechaev S.K. // Statistics of Knots and Entangled Random Walks. Singapore: World Scientific, 1996.
45. Nechaev S., Vasiliev O. // Knot Theor. Its Ramifications. 2005. V. 14. P. 243.
46. Rybenkov V.V., Ullsperger C., Vologodskii A.V., Cozzarelli N.R. // Science. 1977. V. 277. P. 690.
47. Lua R.C., Grosberg A.Y. // PLoS Computational Biology. 2006. V. 2. P. 0350.
48. Virnau P., Mirny L., Kardar M. // PLoS Computational Biology. 2006. V. 2. P. 1074.
49. Bao X.R., Lee H.J., Quake S.R. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 265 506.
50. Vologodskii A.V. // Biophys. J. 2006. V. 90. P. 1594.
51. Comtet A., Desbois S., Ouvry S. // J. Phys. A. 1990. V. 23. P. 3563.
52. Khandekar D.C., Wiegel F.W. // J. Phys. Lett. 1989. V. 50. P. 263.
53. Benichou O., Desbois S. // J. Phys. A. 2000. V. 33. P. 6655.
54. Samokhin K. // J. Phys. A. 1998. V. 31. P. 9455.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

© 2009 г. А. Я. Малкин

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Предложен критический обзор современного состояния исследований в области реологии полимерных жидкостей – растворов и расплавов полимеров, а также наполненных композиций. Две основные части обзора составляют рассмотрение принципов построения реологических уравнений состояния в рамках механики сплошных сред и установление соответствия между реологическими характеристиками и молекулярным строением полимеров на основе анализа молекулярных моделей. Обсуждены возможные подходы к формулировке уравнений состояния. Обращено внимание на необходимость правильного выбора формы упругого потенциала для больших обратимых деформаций, развивающихся при течении полимерных сред. Показано, что наиболее приемлемые результаты получаются при использовании потенциала степенного типа. При описании вязкоупругих свойств полимерных жидкостей наиболее удобным подходом с точки зрения достижения однозначных результатов и минимизации числа свободных констант оказывается применение непрерывного релаксационного спектра в виде степенной функции с ограничением по максимальному времени релаксации. Для решения граничных задач с помощью выбранного уравнения состояния важен анализ на динамическую устойчивость, поскольку сочетание вязкости и упругости устанавливает предел возможности течения как при сдвиге, так и при растяжении. Деформирование также может приводить к нарушению фазового состояния полимерной системы. Кроме того, необходима корректная формулировка граничных условий, поскольку во многих случаях полимерные жидкости, и особенно наполненные материалы, склонны к эффективному пристенному скольжению. Существующие молекулярные модели дают адекватное описание свойств моодисперсных полимеров, но при переходе к полидисперсным полимерам приходится дополнительно пользоваться полуэмпирическими соображениями. Современная техника экспериментальных исследований позволяет проводить стандартные испытания в очень широком диапазоне скоростей деформаций, частот и температур. Однако доминирующая тенденция экспериментальных исследований в рассматриваемой области состоит в развитии гибридных методов – сочетании собственно реологических измерений с оптическими наблюдениями за локальной структурой материала и ее эволюцией. При этом использованы различные физические принципы измерений. В последнее время расширяется интерес к исследованию полимерных композиций с наноразмерными наполнителями, создающими структуру в расплаве.

### ВВЕДЕНИЕ

Базовые представления реологии как самостоятельной ветви науки о материалах возникли еще в XIX веке – концепции релаксации<sup>1</sup> (Maxwell [1]), ползучести и “вязкости” твердых тел (Келвин [3]), наблюдения нелинейных явлений при растя-

жении волокон (Weber [4]) и релаксации (Kohlgusch [5]). В первой половине XX века были описаны основные явления, относящиеся уже непосредственно к реологии полимеров: высокоэластичность и вязкоупругость полимеров (А.П. Александров с соавторами [6, 7], Leaderman [8], затем Ferry [9]), большие упругие деформации резин (Guth–Mark–James [10, 11]), высокоэластичность полимерных растворов (Philippoff [12] и Weissenberg [13]), неньютоновские эффекты при течении [14]; были развиты основы теории больших деформаций (Hencky [15], Murnagan [16]). Но

<sup>1</sup> Хотя автором концепции релаксации в литературе принято считать Максвелла, нельзя не заметить, что первые представления о релаксации, скорее всего, были высказаны Пуассоном [2].

E-mail: alex\_malkin@mig.phys.msu.ru (Малкин Александр Яковлевич).



еще в первой монографии, посвященной, в сущности, растворам полимеров, реология полимеров пока не выделялась из коллоидной химии, и особенности реологического поведения полимерных растворов трактовались как проявление коллоидных свойств вещества [12].

Лишь после окончания второй мировой войны, когда началось бурное развитие промышленности полимерных материалов, реология полимеров выделилась как самостоятельная, важная как в теоретическом, так и в практическом отношении область знаний. На протяжении второй половины XX века именно реология полимеров заняла доминирующее положение среди реологии других материалов (о чем можно судить хотя бы по доле публикаций в ведущих реологических журналах).<sup>2</sup>

При этом отчетливо сформировались следующие основные направления исследований, хотя и взаимосвязанные между собой, но все же имеющие свой круг адептов, свой язык, свои методы и приложения:

– теоретическая реология как область механики сплошных сред с глубоким изучением принципов деформации материалов (“реологически сложных сред”) при наложении больших обратимых деформаций на необратимые деформации при течении полимерных жидкостей;

– микрореология, примыкающая к статистической физике и основанная на анализе поведения механических моделей полимеров различного строения;

– реология как часть физической химии, основной задачей которой было установление взаимосвязи между молекулярным составом и реологическими свойствами полимерных материалов, включая описание реологических свойств многокомпонентных материалов разного состава и структуры, существующей в материале или возникающей вследствие деформирования;

<sup>2</sup> К сожалению, размеры журнальной статьи не позволяют перечислить и воздать должное всем, кто внес и продолжает вносить огромный вклад в развитие реологии как самостоятельной науки, и критик легко найдет лакуны в перечне основополагающих работ. Интересующихся историческими аспектами реологии можно отослать к прекрасной монографии [17], где сделана успешная попытка вспомнить всех основоположников реологии и авторов основных определяющих работ и концепций.

– прикладная реология, центральная задача которой состоит, с одной стороны, в решении инженерных задач, связанных с оценкой поведения реологически сложных материалов при различных геометрических схемах деформирования (или течения), а с другой, со стандартизацией полимерных материалов, основываясь на характеристиках их реологических свойств.

В течение последних 10–15 лет в перечисленных направлениях были достигнуты значительные успехи. В то же время задачи, связанные с развитием всех этих направлений, сохраняют свое значение и интерес, оставаясь ключевыми путями, по которым реология полимеров развивается в настоящее время.

В данном обзоре предпринята попытка рассмотреть сегодняшнее состояние реологии полимеров, причем основное внимание будет уделено тем нерешенным задачам и не имеющим удовлетворительного объяснения проблемам, которые (по мнению автора) стоят перед современными исследователями.

Термин “реология” в расширенном понимании относится ко всем материалам, поведение которых при деформации не подчиняется линейным законам Гука или Ньютона, и методы реологии применимы к самым разнообразным средам. Но все же в данном обзоре этот термин будет употребляться по отношению к более ограниченному кругу полимерных материалов, основным признаком которых является способность к течению.

## РЕОЛОГИЯ КАК ОБЛАСТЬ МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД

### *О формулировке уравнения состояния*

Фундаментальные исследования многих авторов (особо следует отметить принципиальные публикации Oldroyd [18, 19], Coleman–Noll [20, 21], Truesdell [22, 23], а также монографию Л.И. Седова [24]) показали общие способы построения уравнений состояния реологически сложных сред, т.е. материалов, при деформации которых имеет место наложение необратимого течения и больших упругих деформаций. В перечисленных работах, как и в ряде дальнейших исследований, были установлены общие принципы создания реологических уравнений состояния и ограничения, которые необходимо учитывать при их фор-

мулировке (см. также работы [25, 26]). Результаты этих исследований, при всей их принципиальной важности, оставляли, однако, огромную свободу в выборе таких уравнений. В сущности, они устанавливали рамки возможностей, не давая конкретных ответов. Отсюда вытекали два обстоятельства: неоднозначность формулировки уравнения состояния, поскольку одни и те же экспериментальные факты могли описываться неограниченно большим числом способов; необходимость проведения огромной экспериментальной работы, связанной с реализацией различных геометрий и временных условий течения, чтобы для того или иного материала определить его собственные реологические константы и функциональные характеристики.

В связи с этим возникала задача существенно ограничить возможные варианты уравнений состояния с тем, чтобы сделанный выбор мог использоваться для решения конкретных динамических задач. Центральной проблемой было таким образом сформулировать уравнения состояния, чтобы они, с одной стороны, удовлетворяли общим требованиям, а с другой стороны, содержали лишь ограниченное число функций и(или) констант, сравнительно просто поддающихся экспериментальному определению в доступных экспериментах. При этом вовсе не гарантировалось, что предлагаемые реологические уравнения состояния, удовлетворительно “работающие” в одних условиях, окажутся столь же удачными в иных применениях.

Среди функций такого рода, предлагавшихся для практического применения, наибольшее распространение привлекла, по-видимому, концепция Кея [27]–Бернштейна–Керсли–Запаса [28] (модель К-ВКЗ), которая давала весьма общую формулировку реологического уравнения состояния, но допускающую многочисленные упрощенные частные варианты:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \left[ \frac{\partial W}{\partial I_1} C(t-t') - \frac{\partial W}{\partial I_2} C^{-1}(t-t') \right] dt', \quad (1)$$

где  $\sigma(t)$  – зависящие от времени напряжения, которые являются функционалом от предыстории деформирования;  $W$  – потенциальная функция, выражающаяся через первые два инварианта тензора обратимых деформаций  $I_1$  и  $I_2$ , в свою

очередь являющихся функциями времени, а  $C$  и  $C^{-1}$  – прямой и обратный тензоры больших деформаций Коши–Грина.

Эта модель принадлежит к классу интегральных уравнений состояния и в общем случае оперирует непрерывными функциями, характеризующими реологические свойства полимерного материала.

Существенное упрощение (“факторизация”) полной модели К-ВКЗ достигается, если воспользоваться методом разделения переменных на упругую часть и составляющую, зависящую от времени:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \\ &= \int_{-\infty}^t m(t-t') \left[ \frac{\partial W_0}{\partial I_1} C(t-t') - \frac{\partial W_0}{\partial I_2} C^{-1}(t-t') \right] dt' \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь производные упругого потенциала  $W_0$  по инвариантам тензора деформации ( $\partial W_0/\partial I_1$ ) и ( $\partial W_0/\partial I_2$ ) не зависят от времени и тем самым представляют только упругие (высокоэластические) свойства полимерного материала, а функция  $m(t)$  описывает его вязкоупругие свойства.

Дальнейшее развитие модели К-ВКЗ с целью придания ей формы, удобной для реальных расчетов, связано с работами Wagner [29], который предложил опустить первое слагаемое в уравнении (1), использовать метод факторизации и заменить производную ( $\partial W/\partial I_2$ ) в модели К-ВКЗ некоторой функцией  $h(I_1, I_2)$  как характеристикой высокоэластических свойств полимерного материала. Тогда уравнение состояния (модель Вагнера I) принимает достаточно простой вид:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_1, I_2) C^{-1}(t, t') dt' \quad (3)$$

Более общая модель Вагнера (модель Вагнера II) включает в себя обе меры больших деформаций и дополнительную константу  $\beta$  [30]:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_1, I_2) \times \\ &\times [(1-\beta)C(t, t') - \beta C^{-1}(t, t')] dt' \quad (4) \end{aligned}$$

Функция  $m(t)$  в обеих моделях представляет вязкоупругие свойства материала и может быть выражена посредством его релаксационного спектра (**РС**), а  $h(I_1, I_2)$  отражает влияние деформирования на релаксационные свойства материала.

Согласно выполненным измерениям, функция  $h(I_1, I_2)$  – убывающая, и по своему физическому смыслу она показывает, каким образом большие деформации влияют на релаксационные свойства материала (поэтому она логично называется демпфирующей – “damping” – функцией).

В оригинальной работе [30] для сдвигового течения зависимость  $h$  от величины деформации  $\gamma$  для обсуждаемой модели предлагалось описывать простейшим образом как

$$h(\gamma) = e^{-n\gamma}, \quad (5)$$

где подгоночный фактор  $n$  оказался равным 0.143.

Впоследствии для зависимости  $h(I_1, I_2)$  предлагались и иные аппроксимирующие выражения [31–33].

Как видно из проведенного обсуждения, в рассматриваемой модели предполагается, что релаксационные свойства материала изменяются вследствие больших деформаций. Такой подход эквивалентен представлениям о постепенном изменении (“обрезании”) РС, распространяющимся со стороны больших времен релаксации, аналогично тому, как это предполагалось в ранних работах [34, 35].

Концепции, представляемые моделями Вагнера, были обоснованы с позиций молекулярно-кинетического моделирования процесса деформирования расплавов и растворов полимеров [36]. Однако следует заметить, что хотя модель Вагнера удобна для анализа первичных экспериментально определяемых характеристик полимеров, ее применение для решения динамических задач ограничено, поскольку получаемые на ее основе решения граничных задач являются неустойчивыми (см. ниже).

Из числа других концептуальных подходов к построению реологического уравнения состояния в прикладных работах различные исследователи неоднократно использовали модель Леоно-

ва, основанную на общих принципах термодинамики неравновесных процессов [37]. Эта модель в отличие от уравнений Вагнера оперирует дискретным набором времен релаксации и тем самым принадлежит к классу дифференциальных реологических уравнений состояний.

Все феноменологические модели реологического поведения полимерных жидкостей опираются на такие их фундаментальные свойства, как РС и упругий потенциал. К этому следует добавить кривую течения – зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига  $\eta(\dot{\gamma})$ , измеренную в установившемся режиме. Вычисление зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$  обычно рассматривается как задача теории, но измерение данной реологической характеристики является одним из простейших способов определения констант модели.

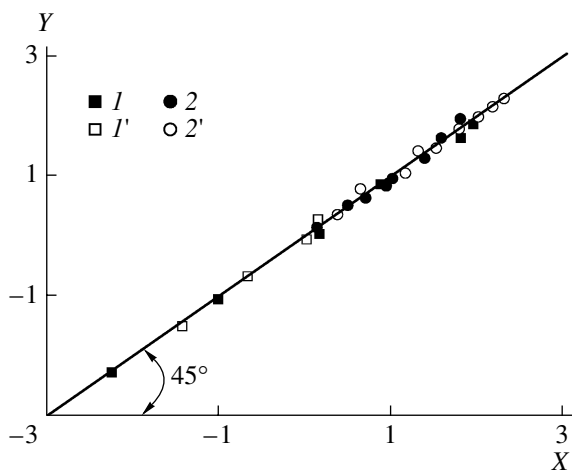
Было справедливо замечено [38]: “...искусство аппроксимации экспериментальных данных состоит в выборе формы упругого потенциала  $W(I_1, I_2)$ ”. Здесь особенно важно найти удачный способ обобщения экспериментальных данных, полученных при различных видах напряженного состояния, в частности при сдвиге и растяжении. Как показали эксперименты [39, 40], упругие потенциалы стандартного типа (неогуковского тела Куна–Гута–Джеймса–Марка или квадратичного потенциала Муни–Ривлина [25]) не дают адекватного описания результатов экспериментов, проводимых при различных геометрических схемах деформирования вязкоупругих жидкостей. Универсального соответствия зависимостей напряжения от упругих деформаций эксперименту удалось достичь лишь при использовании упругого потенциала в форме степенной функции. Согласно работе [39],

$$W = \beta I_\alpha^n \quad (6)$$

Инвариант  $I_\alpha$  представляется в форме

$$I_\alpha = \frac{1}{n}(\lambda_1^n + \lambda_2^n + \lambda_3^n - 3),$$

где  $\lambda_i$  – главные значения степени удлинения, а  $\beta$  и  $n$  – эмпирические постоянные.



**Рис. 1.** Инвариантное (для сдвига ( $I$ ,  $I'$ ) и растяжения ( $2$ ,  $2'$ )) представление экспериментальных данных по упругим деформациям полистирола в расплаве, построенное в соответствии с формулой (9) [40].  $T = 130$  ( $I$ ,  $2$ ) и  $150^\circ\text{C}$  ( $I'$ ,  $2'$ ).

В работе [40] степенная форма упругого потенциала выражается как

$$W = \frac{B}{n}(\lambda_1^n + \lambda_2^n + \lambda_3^n - 3) \quad (7)$$

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, иллюстрируют корректность такого подхода, причем существенно, что речь идет об упругих (обратимых) деформациях при сдвиге и растяжении не эластомеров, а именно расплава полимера, при деформировании которого происходит наложение упругих деформаций на течение.

На этом рисунке  $Y$  – напряжение сдвига или растяжения, представленное в форме инвариантов тензора напряжения, а  $X$  – соответственно деформация. Равенство  $Y = X$  подтверждает корректность применения формулы (7).

Следует заметить, что и в теории Леонова упругие свойства расплавов полимеров выражаются через потенциал степенного типа [41]. По-видимому, такое представление упругости растворов и расплавов является наиболее общим и удовлетворительно соответствующим экспериментальным данным, хотя молекулярное понимание предлагаемой формы упругого потенциала не очевидно.

Остановимся теперь на определении РС. Дело в том, что РС – это характеристика, не измеряемая в эксперименте, а рассчитываемая в резуль-

тате решения некорректной обратной задачи [42–45]. В простейших моделях, часто используемых для расчетов, обычно оперируют одним или, в лучшем случае, несколькими значениями характерных времен релаксации. Однако такой подход позволяет достичь лишь качественного описания вязкоупругих эффектов, наблюдаемых при течении. Известны многочисленные варианты методик расчета РС, исходя из данных измерений частотных зависимостей динамического модуля или релаксационного модуля (например, работы [46–50]). Не разбирая их здесь по существу, отметим, что всем этим методикам генетически присуща неоднозначность получаемых результатов, что обусловлено некорректностью решаемой задачи. Таким образом, одни и те же результаты экспериментального определения вязкоупругих характеристик полимера приводят к различным формам дискретного РС в зависимости от выбора метода расчета [44, 51]. Сказанное, в принципе, ставит под сомнение возможность использования тех реологических уравнений состояния, в которых используются модели дискретных РС, причем особенно неоднозначным оказывается определение крайних значений времен релаксации, которые в сильной степени зависят от выбора способа расчета дискретного РС. Это тем более печально, что именно значения крайних времен релаксации определяющим образом влияют на оценку упругих характеристик полимера, таких как мгновенный модуль упругости и коэффициент нормальных напряжений [45, 51]. Кроме того, с максимальным временем релаксации связана оценка молекулярных параметров полимера.

Тогда перспективным представляется переход к непрерывному РС, тем более, если его удастся представить в достаточно простой форме. Такой подход был предложен в работах [48, 52, 53] в форме двучленного степенного РС (называемого РС типа Baumgaertel–Strausberger–Winter – BSW), а в дальнейшем было показано [54, 55], что вполне удовлетворительные результаты для очень широкого частотного диапазона получаются при аппроксимации экспериментальных данных с помощью одночленного РС  $G(\theta)$ , записываемого в форме

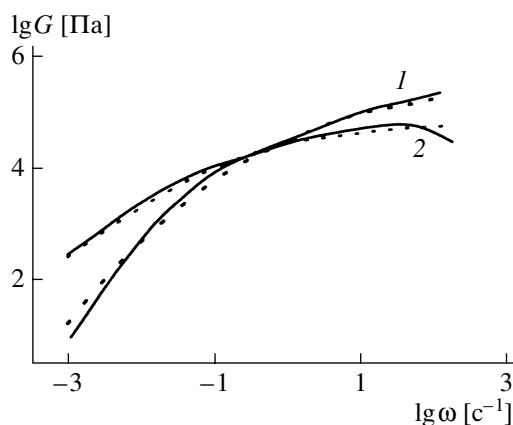
$$G(\theta) = K_0 \theta^{-n}, \quad (8)$$

где  $K_0$  и  $n$  – эмпирические постоянные.

Существенно, что как в работах [48, 52, 53], так и работах [54, 55] принималось, что спектральная функция  $G(\theta)$  ограничена сверху, со стороны больших времен релаксации, так что существует верхняя граница – максимальное время релаксации  $\theta_{max}$ , являющаяся третьей (кроме  $K_0$  и  $n$ ) характерной константой РС. Таким образом, вместо неопределенно большого количества неоднозначно определяемых констант в дискретном РС, концепция непрерывного РС оперирует всего тремя независимыми параметрами  $K_0$ ,  $n$  и  $\theta_{max}$ , легко поддающимися определению, исходя из тех или иных переходных характеристик поведения полимера.

Пример применимости РС при аппроксимации динамических функций “степенным” РС приведен на рис. 2, где сопоставлены расчетные и измеренные зависимости обеих компонент динамического модуля для расплава полидисперсного ПП в частотном диапазоне, охватывающем шесть десятичных порядков. Как видно, РС, представляемый формулой (8) при значениях констант  $K_0 = 1.5 \times 10^4$ ,  $n = 1.37$  и  $\theta_{max} = 58.2$  с, весьма неплохо описывает результаты эксперимента.

Для монодисперсных полимеров, как следует из анализа экспериментальных данных, приводимых в работе [56], значения  $\theta_{max}$  пропорциональны наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$ . Этот результат связан с тем, что для всего полимергомологического ряда монодисперсных полимеров модуль упругости (отвечающий плато высокоэластичности) не зависит от ММ. Однако в общем случае пропорциональность значений  $\theta_{max}$  и  $\eta_0$  вовсе не обязательна. Так, в работе [57] были опубликованы результаты экспериментального определения вязкоупругих свойств, представляемых частотными зависимостями компонент динамического модуля, для двух разветвленных ПЭ с примерно одинаковой средней ММ. Их анализ показал, что РС, выражаемый формулой (3), очень хорошо описывает все полученные экспериментальные данные. Отношение наибольших ньютоновских вязкостей сопоставляемых полимеров  $\eta_{0.2} : \eta_{0.1} = 142$ , в то время как отношение граничных (наибольших) значений времен релаксации в РС обоих полимеров  $\theta_{max2} : \theta_{max1} = 95$ , т.е. прямого соответствия между  $\eta_0$  и  $\theta_{max}$  нет.



**Рис. 2.** Сопоставление экспериментальных данных (точки) и расчетных кривых (сплошные линии) для частотных зависимостей компонент динамического модуля  $G'$  (1) и  $G''$  (2) при аппроксимации РС формулой (10).

К аналогичным выводам приводит анализ экспериментальных данных, относящихся к растворам полимеров, опубликованных в работе [58]. Расчеты показывают, что и в данном случае спектральная функция (8) вполне пригодна для описания частотных зависимостей динамического модуля всех исследованных растворов с различной концентрацией полимера. Но если зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации  $\eta(\phi)$  выражается формулой  $\eta_0 = K_1 \phi^{3.85}$ , то зависимость максимального времени релаксации от концентрации  $\theta_{max}(\phi)$  описывается формулой аналогичного строения, но с другим показателем степени:  $\theta_{max} = K_2 \phi^{3.35}$ , где  $K_1$  и  $K_2$  – экспериментально определяемые коэффициенты. Очевидно, что и здесь не следует искать прямого соответствия между  $\eta_0$  и  $\theta_{max}$ , поскольку отношение этих величин, которое можно трактовать как модуль высокоэластичности растворов  $G$ , само зависит от концентрации:

$$G = \frac{\eta_0}{\theta_{max}} = K_G \phi^{0.5} \quad (9)$$

( $K_G$  – коэффициент пропорциональности).

Таким образом, спектральную функцию степенного типа можно рекомендовать для использования в реологических уравнениях состояния как способ представления вязкоупругих свойств полимера.

Интересно заметить, что величина показателя степени определенным образом отражает форму частотной зависимости динамического модуля: при  $n \leq 1$  на зависимости  $G'(\omega)$  существует плато, тогда как при  $n > 1$  плато отсутствует (как, например, на рис. 2).

Многолетние поиски и находки “универсальных” реологических уравнений состояния, “обобщенных” форм упругих потенциалов, инвариантных представлений кривых течения, однотипных видов релаксационных спектральных функций не случайны. Они отражают существующее представление о том, что, в общем-то, реологическое поведение различных гибкоцепных полимеров качественно должно быть подобным, поскольку специфика их поведения определяется единым фактором – сегментальной гибкостью цепи, а индивидуальные свойства материала представляются небольшим числом независимых констант (которые в идеале должны вычисляться, исходя из особенностей молекулярной структуры материала).

В обычном изложении принципов реологии полимеров, равно как и в монографиях, посвященных ее инженерным приложениям, практически не уделяется внимание тому, что расплавы полимеров, даже будучи изотропными в стационарном состоянии, становятся анизотропными вследствие деформирования. Тем более это относится к системам, включающим ЖК-компоненты. Между тем, уже факт возникновения нормальных напряжений при сдвиговом течении (эффект Вайссенберга [13, 26]) однозначно свидетельствует о необходимости анализа анизотропии расплавов и растворов полимеров. На это же указывает описанный в работе [59] эффект анизотропии вязкости ЖК-растворов при сдвиговом течении.

Общая теория анизотропных жидкостей, приводящая к формулировке соответствующего реологического уравнения состояния, была сформулирована в работах [60, 61], а применительно к анизотропной вязкоупругости полимеров – в работе [62]; анизотропия двухкомпонентных систем, в которых дисперсной фазой являются жидкие кристаллы, ориентируемые при деформировании, обсуждается в работе [63]. Следует заметить, что динамика ЖК-систем вообще очень своеобразна, поскольку их течение осуществля-

ется на уровне структурных образований, что было подтверждено численным моделированием [64].

На первый взгляд, может показаться, что это направление исследований носит в целом скорее общетеоретический, нежели прикладной характер. Однако это не совсем так. Включение в общую формулировку задачи о течении полимерных сред полной характеристики свойств материала, в частности анизотропии коэффициента теплопроводности [65–67], необходимо для корректного решения прикладных задач, в которых деформирование всегда осуществляется в неизотермических условиях, так что в уравнения теплового баланса должны входить анизотропные коэффициенты теплопередачи.

#### *О динамической устойчивости и граничных условиях*

Казалось бы, что при рациональном выборе реологического уравнения состояния решение всех дальнейших конкретных проблем – дело (вычислительной) техники. Однако данный вывод не вполне справедлив, потому что имеются две принципиальные проблемы, выходящие за рамки собственно динамики сплошной среды, но имеющие прямое отношение к реологии: проблема устойчивости и проблема граничных условий.

Так, было показано [68, 69], что решение большого количества реологических уравнений состояния различного строения оказывается математически неустойчивым (это относится и к рассмотренной выше модели Вагнера); следовательно, использование численных методов решения далеко не всегда дает надежные результаты. Этот почти формальный, но тем не менее принципиально важный аспект выбора и формулировки реологического уравнения состояния требует наложения строгих ограничений на возможность применения тех или иных подходов для решения прикладных задач.

Другая “физическая” форма неустойчивости при деформировании полимерных вязкоупругих жидкостей обусловлена их упругостью. Наложение упругих деформаций на течение приводит к возрастанию случайных возмущений, незатухающим колебаниям и, в конечном счете, к появлению как вторичных течений различного типа, так и к искажениям регулярного профиля потока и

неустановившимся нерегулярным колебаниям типа “упругой турбулентности” [70]. Поскольку определяющий фактор в возникновении физической неустойчивости – соотношение упругости и вязкости жидкости, критерием, характеризующим возможность неустойчивости течения, является число Вайссенберга  $Wi$ , выражающееся как [71, 72]

$$Wi = \theta \dot{\gamma} = \left( \frac{\eta}{G} \right) \left( \frac{\tau}{\eta} \right) = \frac{\tau}{G}, \quad (10)$$

где  $\theta$  – характерное время релаксации,  $\eta$  – вязкость,  $G$  – модуль упругости,  $\dot{\gamma}$  – скорость деформации. По своему физическому смыслу  $Wi$  представляет собой соотношение характерных времен релаксации и деформации (последнее равно  $\dot{\gamma}^{-1}$ ) или наблюдения  $T$ . В последнем случае величина  $Wi$  фактически отождествляется с так называемым критерием Деборы

$$De = \frac{\theta}{T} \quad (11)$$

Этот критерий имеет ясный физический смысл как соотношение между временем внешнего наблюдателя, следящего за процессами, происходящими в жидкости при ее течении, и характерной шкалой внутреннего времени материала – временем релаксации.

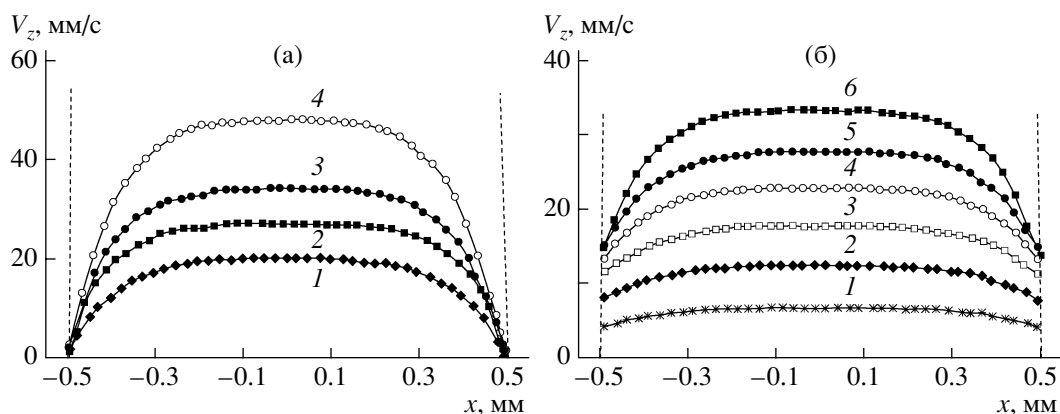
Согласно многим теоретическим моделям, деформирование вязкоупругой жидкости остается устойчивым только при  $Wi$  порядка единицы. Особенно ясно смысл этого неравенства проявляется при одноосном растяжении расплавов полимеров: теоретически было показано и экспериментально подтверждено, что выход на режим установившегося продольного течения возможен только при  $Wi < 0.5$  [73, 74]. В противном случае растяжение завершается разрывом полимерной струи. Сказанное не означает, что растяжение, включающее в себя продольное течение, невозможно при  $Wi > 0.5$ , но лишь то, что деформирование при  $Wi > 0.5$  не может продолжаться неограниченно долго.

Картина развития неустойчивостей при сдвиговых течениях полимеров гораздо богаче в своих проявлениях, начиная от мелкомасштабных искажений поверхности струи и вплоть до истинно турбулентных крупномасштабных перемеще-

ний в потоке и возникновения разрывов сплошности как следствия квазиупругого поведения вязкоупругой жидкости. Различные аспекты этого явления подробно рассмотрены в обзоре [70], где интересующиеся могут найти описание многих особенностей и деталей этого явления, играющего огромную роль в технологии переработки полимеров. Здесь только отметим, что и при использовании реологических уравнений состояния для анализа течений полимерных жидкостей существует проблема “больших значений числа Вайссенберга”, поскольку в данном случае отсутствуют стационарные решения, но необходимость рассмотрения переходных режимов деформирования сохраняет свою актуальность.

Как было показано в многочисленных экспериментальных работах и подробно обсуждено в обзорах [70, 75], неустойчивость течения полимерных жидкостей тесно связана с поверхностными явлениями на границе раздела текущий полимер–твердая стенка, которые приводят к переходу от прилипания полимера к твердой поверхности к скольжению. Этот вопрос имеет принципиальное значение при формулировке и решении любых динамических задач, связанных с течением полимерных жидкостей.

В динамике жидкостей нет более традиционного и общепринятого граничного условия, нежели гипотеза о прилипании текущей жидкости к твердой стенке, ограничивающей поток (т.е. о том, что все компоненты скорости на твердой неподвижной стенке, ограничивающей поток, равны нулю). Вместе с тем представление о том, что в действительности полимерные жидкости могут скользить по стенке, восходит еще к ранней работе Муни [76], исследовавшего течение каучуков. Он также предложил метод определения скорости пристенного скольжения путем варьирования соотношения объемных и поверхностных эффектов. Последнее достигается изменением объема, в котором происходит течение (диаметра капилляра или расстояния между подвижной и вращающейся поверхностями в ротационном приборе), по сравнению с площадью граничной поверхностью. Именно этим методом была убедительно доказана сама возможность пристенного скольжения при течении расплавов полимеров и эластомеров и измерены скорости скольжения  $V_w$  [77–80]. В последнее время с использованием различных физических методов (визуализации пото-



**Рис. 3.** Результаты измерений распределения локальных скоростей в потоке ПЭНП при 150°C (а) и ПЭВП при 190°C (б), выполненные методом лазерной доплер-велоциметрии. Значения  $x$ , равные  $\pm 0.5$  мм, отвечают координате стенки канала (рис. 2 и 4 из работы [81]). Скорость сдвига: а – 95 (1), 131 (2), 163 (3) и 227  $\text{c}^{-1}$  (4); б – 31 (1), 59 (2), 85 (3), 111 (4), 138 (5) и 162  $\text{c}^{-1}$  (6). Рисунки заимствованы у With Kind Permission of Springer Science + Business Media.

ка, динамического светорассеяния, эффекта Доплера, ЯМР-спектроскопии) были разработаны высокочувствительные методы измерения локальных скоростей в потоке вплоть до расстояний, очень близких к граничной твердой стенке [81–85]. На рис. 3 показан пример реальных измеренных “по точкам” профилей скоростей при нескольких скоростях сдвига, причем сопоставлены два случая – слева, когда пристенное скольжение отсутствует, и справа, когда наличие пристенного скольжения очевидно и его вклад в объемный расход зависит от скорости сдвига [81].

Скольжение по твердой стенке возникает при течениях различной геометрии, а не только в капилляре. Так, аналогичные явления наблюдали при ротационных течениях, когда полимер помещали между вращающей и неподвижной поверхностями (см., например, работу [86]).

При обсуждении причин перехода от прилипания к скольжению при высокой скорости деформирования вязкоупругих полимеров прежде всего представляется довольно очевидным механизм релаксационного перехода. Действительно, если при низких скоростях деформирования вязкоупругих сред доминирующей составляющей полной деформации являются необратимые деформации (течение), то при высоких скоростях следует ожидать, что полимер будет проявлять преимущественно упругие свойства, т.е. вести себя как квазитвердое тело. И тогда скольжение становится неизбежным, как это происходит при

движении резины, не способной к течению, по твердой поверхности.

Очевиден и критерий релаксационного перехода – это некоторое критическое значение числа Вайссенберга, определяемого соотношением (10). Именно этот механизм был привлечен для объяснения известного эффекта перехода от течения к “срыву” – скольжению по поверхности канала при увеличении скорости деформирования монодисперсных гибкоцепных полимеров [87–90].

Величина критического напряжения сдвига  $\tau^*$ , при котором происходит четко выраженный переход от течения к скольжению, до некоторой степени зависит от природы полимера. Но если речь идет о гибкоцепных полимерах, то  $\tau^*$  изменяется в относительно узких пределах. Однако следует заметить, что само определение  $\tau^*$  не всегда основывается на одинаковой методике, что частично объясняет разброс наблюдаемых значений  $\tau^*$ . Так, для различных ПЭ приводятся значения  $\tau^*$  порядка 0.05–0.10 [91], 0.09–0.14 [78], 0.22–0.23 [92], 0.25 [93], 0.26 МПа [94]. Для ПДМС было найдено, что значение  $\tau^*$  лежит в диапазоне 0.057–0.07 МПа [92]. Для типичных эластомеров – полибутадиена и полиизопрена величина  $\tau^* = 0.3–0.4$  МПа [86–89]. Между тем для полимеров совершенно другой природы – полифосфазенов модуль упругости и соответственно  $\tau^*$  оказываются значительно ниже ( $\tau^* = 0.009$  МПа), чем для гибкоцепных макромолекул [95].



Величины модуля упругости и критического напряжения  $\tau^*$ , отвечающего условию срыва при переходе от течения к скольжению (входящие в формулу (10)), могут быть измерены независимо. Тогда оказалось, что значения  $\tau^*$  для гомологических рядов полибутадиенов и полиизопренов довольно близки между собой, а отношение ( $\tau^* : G$ ) остается постоянным и весьма близким к универсальному пороговому значению 0.5. Это подтверждает определяющую роль критерия Вайссенберга в обсуждаемом релаксационном переходе. По-видимому, такая оценка справедлива и для других полимеров; разброс же получаемых величин в значительной степени зависит от выбора условий возникновения скольжения. Кроме того, материальные параметры, входящие в выражение для критерия Вайссенберга (особенно характерное время релаксации), также могут определяться различными способами. С этими обстоятельствами следует связать то, что в литературе приводятся несколько различающиеся значения критического значения  $Wi^*$ , лежащие, вообще говоря, в диапазоне от 1 до 10.

То, что наступление поверхностных дефектов при течении расплавов полимеров непосредственно связано с адгезионным разрывом, довольно очевидно, поскольку на выходе материала из канала такое явление всегда реально происходит. Действительно, нормальные (растягивающие) напряжения “отрывают” расплав от кромки канала, а известная регулярность (периодичность) процесса и его автоколебательный характер определяются накоплением и высвобождением упругой энергии, запаасаемой при течении. На тесную взаимосвязь упругости текущего материала и поверхностных явлений указывает установленная корреляция между масштабом наблюдаемых разрывов струи и либо касательными напряжениями [96], либо непосредственно с числом Вайссенберга [97]. Кроме того, отрыв полимера от стенки происходит не мгновенно, а по мере накопления деформаций, что хорошо видно в экспериментах, выполняемых при ротационных течениях, где можно непосредственно измерять деформации сдвига [92, 98, 99]. В этом отношении просматривается очевидная аналогия между высокоскоростным деформированием полимерных жидкостей и скольжением (при трении) резин по твердой поверхности, которое также сопряжено с

периодическим образованием–разрушением адгезионных контактов [100].

Хотя упругость полимерных жидкостей кажется очевидным механизмом, определяющим возможность перехода от течения к скольжению, все же следует обратить внимание и на другие сопутствующие явления. Так, пристенное скольжение характерно для суспензий [101, 102], к числу которых относятся и высоконаполненные полимеры. Кстати, эффект скольжения по стенке особенно важен для высоконаполненных полимеров, например твердых ракетных топлив; без учета особенностей граничных условий при их течении вообще невозможен анализ их течения [103]. Такие материалы текут в очень ограниченном диапазоне напряжений – между пределом текучести и напряжением, при котором утрачивается адгезионный констант с твердой стенкой.

Вместе с тем следует отметить, что эффект пристенного скольжения наполненных полимеров – суспензий (равно как и эмульсий) во многом кажущийся. Он обусловлен тем, что концентрация твердых частиц в пристенном слое понижена по сравнению с объемом. Более того, вблизи стенки образуется слой жидкости, в котором вообще нет твердых частиц: по мере развития течения частицы твердого наполнителя, первоначально распределенные в объеме, мигрируют от стенки, так что в пристенной области образуется слой, не содержащий твердых частиц [104]. Данное явление было подтверждено прямым экспериментом, в котором концентрацию твердых частиц в суспензии измеряли как реологическими, так и спектроскопическими методами [105]. Поскольку пристенный слой становится маловязким, это проявляется как кажущееся пристенное скольжение: в силу низкой вязкости такого слоя на него приходится основная часть градиента скорости, и именно скачок скорости выглядит как пристенное скольжение.

Причины образования маловязкого слоя могут быть различными. Это не только обеднение наполнителя в полимерной матрице в слое, непосредственно примыкающем к стенке, но и преимущественное выделение растворителя из полимерных растворов в пристенную область и даже миграция низкомолекулярных фракций из дисперсных полимеров к граничной стенке. Все перечисленные явления выглядят для наблюдате-

ля как кажущееся, или эффективное, пристенное скольжение.

К кругу рассматриваемых явлений относится и разрушение контакта между тонким поверхностным полимерным слоем, нанесенным на стенку, и движущимся полимерным потоком [106]. При определенном соотношении между длительностью контакта, или относительной скоростью, и внутренним характерным временем релаксации, определяемым величиной критерия Деборы (формула (11)), в межфазном слое возникает разрыв.

Понимание того, что многие особенности течения полимерных жидкостей связаны с граничными условиями, зависящими от взаимодействия полимера с поверхностью канала, способствовало многочисленным и разнообразным попыткам повлиять на этот эффект, поскольку он играет огромную роль в технологии переработки полимеров. Естественные способы влияния на граничные условия – это прежде всего варьирование природы поверхности. Так, замена нержавеющей стали на медь приводит к резкому изменению граничных условий, что проявляется во внешнем виде струи [107]. Более того, была установлена четкая закономерность возрастания критического значения напряжения сдвига  $\tau^*$  по мере увеличения энергии когезии ПЭ к материалу стенки в ряду: нитрид бора–ПТФЭ–никелированная поверхность–хромированная поверхность–бронза–сталь–медь [108].

К аналогичным по смыслу пристенным эффектам, связанным с кажущимся скольжением, приводит покрытие граничной поверхности некоторыми низкоэнергетическими материалами, и в первую очередь кремнийорганическими жидкостями и их хлор- и фторпроизводными [109]. В технологии переработки полимеров в композицию также часто вводят специальные добавки (“aid processing additives”), возможно, мигрирующие к стенке канала и тем самым изменяющие граничные условия течения. Эффект здесь, даже при использовании минимальных количеств добавок, может быть огромным [110]. В качестве эффективной добавки предлагалось использовать такие необычные полимеры, как сверхразветвленный ПЭ, добавляемый в металлоценовый линейный ПЭ в количестве до 5%. Особенности его топологической структуры и близость хими-

ческого строения обоих компонентов обеспечивали существенное улучшение технологических свойств композиции [111].

Нельзя не упомянуть и об иной точке зрения на природу пристенных явлений. Так, в ряде публикаций развивались представления о том, что при некотором критическом напряжении вблизи стенки (т.е. в области, в которой напряжения максимальны) происходит переход типа зацепленные–распутанные макромолекулы (“entanglement–disentanglement transition” – EDT), т.е. предполагается, что полимерные цепи выскальзывают из межмолекулярных зацеплений и ориентируются в потоке [112–115]. Поскольку при высоких скоростях деформирования межмолекулярные зацепления устраняются, вязкость этого слоя оказывается резко пониженной. Следовательно, здесь нет истинного скольжения, но лишь образуется пристенный слой со специфическими свойствами. Возможность такого явления предсказывалась и некоторыми молекулярно-кинетическими моделями [116, 117]. Модель EDT-перехода соотносит обсуждаемое явление с объемным, а не с поверхностным механизмом. Но так как данный переход наблюдается в узкой области действия высоких напряжений, внешне он выглядит как межфазное явление типа эффективного пристенного скольжения.

Тем не менее истинное скольжение полимера по твердой стенке все же, несомненно, происходит. На это указывает, например, факт электризации струи, выходящей из капилляра [118–120], что возможно только при внешнем трении диэлектрика по металлу.

При обсуждении поверхностных (межфазных) явлений интерес представляет оценка области, в которой они разыгрываются. Еще один из основателей классической гидродинамики Навье говорил о специфической области вблизи твердой стенки, которую он представлял неким характерным размером  $b$ . Согласно высказанной им гипотезе (цитируется по работе [75]), величина характерного размера  $b$  связана с напряжением сдвига на стенке канала  $\tau_w$ , вязкостью жидкости  $\eta$  и скоростью пристенного скольжения  $V_w$  соотношением

$$\eta V_w = b \tau_w \quad (12)$$

Определение этой характерной длины поясняет рис. 4 для линейного профиля скоростей: величина  $b$  находится продолжением линейной зависимости  $V(y)$  к  $V = 0$ , а пересечение прямой с осью  $x$  дает скорость пристенного скольжения  $V_w$ .

Оценка характерного размера  $b$  позволяет оценить природу скольжения. Так, при низких скоростях течения значения  $b$  составляют величины порядка долей микрона – (“слабое скольжение” – weak slip), в то время как при наступлении кажущегося макроскопического скольжения величина  $b$  достигает сотен микрон (“сильное скольжение” – strong slip) [86, 121–123]. При этом срыв потока (подробно описанному выше и трактуемому как следствие релаксационного перехода при высоких скоростях деформации) происходит на характерном масштабе порядка одного радиуса макромолекулярного клубка [124], где разыгрываются кинетические явления прилипания–отрыва макромолекулярной цепи от стенки [86, 122, 125].

Существование некоторого характерного размера области вблизи стенки также трактовалось как возможность перехода зацепленные–распутанные макромолекулы, как это обсуждалось выше согласно модели EDT [119–122].

Описанная совокупность пристенных явлений до настоящего времени рассматривалась лишь как некие экспериментальные факты, представляющие значительный интерес при обсуждении физики межфазных явлений и немалое прикладное значение. Но сам факт изменения граничных условий никогда не учитывался при формулировке и решении прикладных граничных задач, связанных с течением полимерных жидкостей. Поэтому целесообразно сформулировать некий количественный подход к заданию граничных условий. Весьма общим предположением является степенная форма зависимости скорости скольжения от напряжения сдвига:

$$V_w = K(\tau - \tau^*)^n, \quad (13)$$

где  $K$  и  $n$  – эмпирические постоянные, а величина  $\tau^*$  означает критическое напряжение, ниже которого макроскопическое скольжение не происходит. Оценки значений  $\tau^*$  были даны выше. Вполне возможно, что в области  $\tau < \tau^*$  все же имеет место “слабое” скольжение, упомянутое выше,

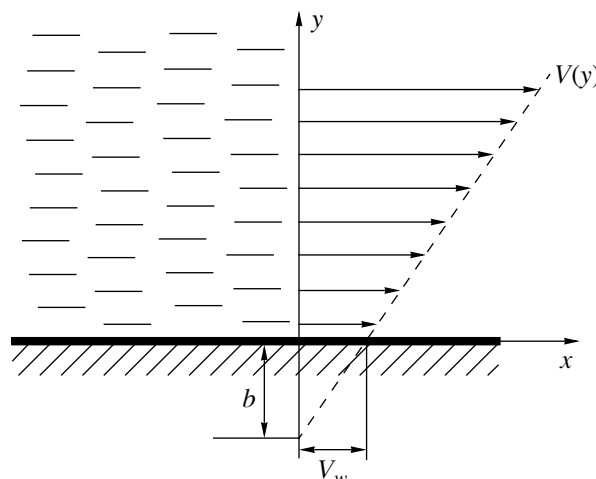


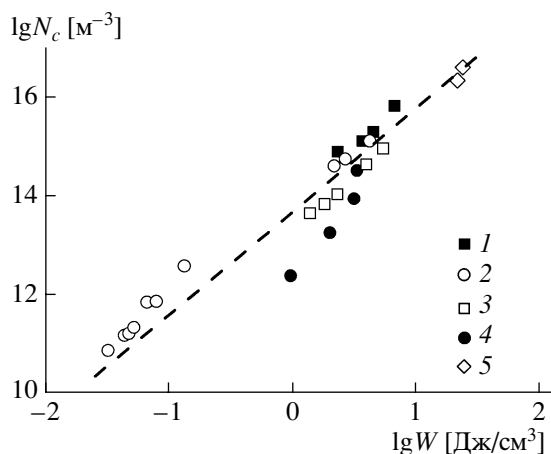
Рис. 4. К определению характерной длины  $b$  и скорости пристенного скольжения  $V_w$ .

так что при напряжении  $\tau^*$  наблюдается переход от слабого к сильному скольжению.

При этой формулировке граничных задач возникает независимый вопрос о возможности динамической неустойчивости, которая имеет своей причиной упомянутый выше переход течение–скольжение. Одним из наиболее ярких проявлений неустойчивости такого типа является эффект периодического проскальзывания–прилипания (stick–slip) при движении вязкоупругой полимерной жидкости по каналу [75, 126, 127].

К рассматриваемой проблеме неустойчивости примыкает активно исследуемый в последние годы эффект образования упорядоченных (периодических) структур при сдвиговом деформировании полимерных, и не только, жидкостей. Ярко выраженную структурную периодичность, иногда называемую “shear banding”, наблюдали (возможно, впервые) для растворов ПИБ и полибутенов в работе [128], для смесей и наполненных полимеров – в работах [129, 130], для водных растворов ПАВ – в работе [131]. Такие структуры возникают как следствие взаимодействий между микроструктурой вещества (особенно это относится к мицеллярным растворам) и динамикой потока [132, 133]. Обзор экспериментальных методов и результатов исследования таких структур содержится в работе [134].

Кроме естественного интереса к самому нетривиальному явлению неустойчивости и структурообразования в потоке как следствия дефор-



**Рис. 5.** Зависимость плотности образующихся зародышей кристаллизации (в единице объема) от работы деформирования для расплава ПП (рис. 6 из работы [157]).  $T = 140$  (1), 145 (2), 150 (3) и 160°C (4); 5 – данные работы [157]. With Kind Permission of Springer Science + Business Media.

мирования возникает принципиальный вопрос о том, что неоднородность потока ставит под сомнение возможность применения стандартного гидродинамического подхода к рассмотрению течения таких систем или по крайней мере требует учета этого явления при решении граничных задач, поскольку структурообразование существенно влияет на профиль скоростей [135].

#### *Деформирование и фазовая устойчивость полимерной жидкости*

При анализе и решении динамических задач, связанных с динамикой полимерных жидкостей, принимается, что среда фазово устойчива, хотя ее свойства, в принципе, могут очень значительно изменяться во времени вследствие протекающих в материале химических реакций, что необходимо учитывать при анализе течения [136, 137] и моделировании химико-технологических процессов [138]. Однако в данном случае кинетика химических процессов и динамика течения обычно рассматриваются как сопряженные, но не взаимно влияющие процессы. Более общее значение с точки зрения физики полимеров имеет влияние деформирования на фазовое состояние полимера.

Если не считать ранних работ по кристаллизации резин (но не жидкостей) при растяжении, то эффекты такого рода, наблюдаемые при течении

полимерных жидкостей, по-видимому, впервые были описаны в работах [139, 140]. При этом фазовые переходы, вызванные деформированием, трактовались как некий аналог “механохимической машины”. С.Я. Френкель с соавторами [141], исследуя фазовое разделение растворов полимеров при одноосном растяжении, употребил для описания данного явления столь яркий термин как “ориентационная катастрофа”. Аморфное расслоение растворов при сдвиговых деформациях происходит и при сдвиговом течении [142]. Этот эффект особенно важен в технологии синтеза полимеров, когда под действием деформирования наблюдается фазовое разделение реакционной массы, что губительно сказывается на кинетике процесса [143].

Распад на фазы под действием деформирования, естественно, влияет на характер течения полимерной системы. Так, выделение маловязкой фазы в пристенные области приводит к эффекту кажущегося скольжения [144], подобно тому, как было описано выше для других ситуаций, обусловленных неоднородностью состава полимерной жидкости по сечению канала.

Существуют многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что кинетика кристаллизации в очень сильной степени зависит от условий деформирования (см., например, работы [145–149]). Обзор относящихся к обсуждаемому вопросу исследований содержится в публикациях [150–153]. Термодинамические и молекулярно-кинетические аспекты влияния деформирования на кинетику фазовых переходов также были рассмотрены в ряде публикаций [150, 151, 154–156], в которых этот эффект был последовательно объяснен зависимостью свободной энергии полимерной жидкости от условий деформирования. Возможность такого термодинамического объяснения влияния деформирования на фазовое состояние системы обусловлена упругостью полимеров, так что при течении накапливается упругая энергия, дающая вклад в свободную энергию системы. Структурный механизм обсуждаемого явления был однозначно выявлен в работах [157, 158], в которых было показано, что деформирование способствует увеличению вероятности образования зародышей кристаллизации. При этом было экспериментально установлено, что существует четкая взаимосвязь между работой деформирования  $W$  и плотностью образу-

щихся зародышей кристаллизации  $N_c$ . Эту взаимосвязь иллюстрирует рис. 5, из которого следует, что данное положение справедливо в диапазоне нескольких десятичных порядков по изменению обеих величин, т.е. имеет универсальный характер.

Кроме того, эксперименты показали, что наблюдаемый эффект весьма чувствителен к геометрии деформирования: растяжение гораздо более эффективно, нежели простой сдвиг [149, 157, 158].

Учет зависимости скорости кристаллизации от вида и интенсивности деформирования становится обязательным элементом при моделировании технологических процессов, особенно при формировании волокон и пленок, технология которых базируется на растяжении полимера [159, 160].

## МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

### *О построении молекулярно-кинетических моделей*

Это направление исследований, получившее мощное развитие, в значительной степени относится к статистической физике полимеров. Тем не менее его значение именно для реологии полимеров весьма велико, поскольку за ним изначально виделось установление количественной связи между молекулярным строением полимера и проявлением его реологических свойств. Попытки описания механического поведения полимерных систем с помощью молекулярно-кинетических моделей макромолекулярных цепей как последовательности подобных сегментов, перемещающихся в вязкой среде, имеют давнюю историю. Первая модель такого рода была предложена Каргиным и Слонимским [161], хотя в литературе ее традиционно называют моделью Рауза [162]. Во всех случаях основой такого подхода было представление полимера в виде совокупности связанных механических элементов, а воздействие окружающей среды соотносилось с броуновским движением и представлялось некоторой эффективной вязкостью.

Общие принципы статистической физики макромолекул изложены в работе [163], а современное состояние проблемы описания поведения индивидуальных макромолекул в разбавленных растворах было недавно обсуждено в обзоре под

названием “Реология разбавленных растворов гибкоцепных полимеров. Достижения и проблемы” с обширной библиографией, содержащей почти 200 ссылок [164], и здесь нет необходимости останавливаться на этом вопросе. Теоретические модели такого рода очень неплохо описывают вязкоупругие свойства разбавленных растворов, что довольно давно подтверждено тщательно выполненными измерениями компонентов динамического модуля в очень широком частотном диапазоне (см. обсуждение данного вопроса в работе [165]), так что в настоящее время этот вопрос представляет преимущественно исторический интерес. Однако рассмотрение относится к поведению единичных цепей в предельно разбавленных растворах.

Столь же давнюю предысторию имеют попытки объяснения с помощью молекулярных моделей реологических свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров, в которых сильное межмолекулярное взаимодействие становится фактором, доминирующим и определяющим поведение материала в целом. Еще П. Флори полагал, что конформации макромолекул в расплаве, так же как в разбавленном растворе в хорошем растворителе, являются гауссовыми [166].

В последующем имела место дискуссия о том, возникает ли в плотных системах некий термодинамически устойчивый надмолекулярный порядок или же макромолекулярные цепи сохраняют конформации, характерные для предельно разбавленных растворов. В настоящее время, видимо, ответ на поставленный вопрос был дан в пользу второго утверждения, исходя как из общих теоретических соображений, так и из прямых измерений размеров макромолекулярных клубков в концентрированных системах [167]. Это, однако, не исключает возможности образования в расплавах упорядоченных областей флуктуационного характера, которые могут быть зародышами последующей кристаллизации, а также описанных выше регулярных структурных образований, возникающих под влиянием деформирования. По-видимому, такие представления о структуре плотных полимерных жидкостей (концентрированных растворов и расплавов гибкоцепных полимеров) являются в настоящее время общепринятыми.

Наглядным, хотя и косвенным реологическим аргументом в пользу изложенных выше представлений были результаты измерений зависимости вязкости растворов во всем диапазоне концентраций – от предельно разбавленных растворов до расплавов. Как оказалось, реологические свойства растворов во всем диапазоне составов определяются тем же безразмерным параметром, что и в разбавленных растворах, а именно критерием Дебая, представляющим собой произведение объемной концентрации  $c$  на характеристическую вязкость  $[\eta]$ , т.е. аргументом  $(c[\eta])$  [168, 169].

Конечно, эти представления в полной мере относятся к гибкоцепным полимерам, поскольку в системах, содержащих жесткоцепные полимеры, возможны различные формы упорядочения, вплоть до образования жидких кристаллов [170, 171].

На протяжении длительного периода анализ реологических свойств концентрированных расплавов и расплавов основывался на модели сетки зацеплений (entanglements) – временных поперечных связей, образующих локальные узлы сопротивления перемещению макромолекул [8, 172, 173]. Эта модель не утратила своего качественно значения и в настоящее время.

Однако современное понимание механических свойств концентрированных расплавов полимеров связано с моделью Дои–Эдвардса [174, 175] – концепцией рептационных движений макромолекулярных цепей, помещенных в условную “трубку”, которая моделирует воздействие окружения на выбранную цепь. Макромолекула может совершать змееподобные смещения вдоль трубки, но ее перемещения в направлении, перпендикулярном оси макромолекулы, ограничены радиусом трубки. Активно обсуждаемые в настоящее время количественные оценки свойств полимерных жидкостей используют скейлинговые методы, развивавшиеся де Женом [176].

Привлекательность физической модели рептационных движений макромолекул “в трубке” тем не менее не позволяет обойти молчанием некоторые принципиальные трудности, связанные с применением этой модели.

Так, в оригинальной модели Дои–Эдвардса [177] предсказывается существование максимума

на кривой течения – зависимости напряжения от скорости сдвига. Отсюда вытекает принципиальная неустойчивость сдвигового течения, что породило обширное обсуждение проблемы устойчивости при течении полимерных жидкостей. В последующих модификациях модели предлагались уточнения, позволяющие избежать немонотонности зависимости напряжения от скорости сдвига [178, 179]. Это, однако, не сняло остроту проблемы, поскольку в ряде дальнейших экспериментальных работ действительно наблюдали неустойчивость при ротационных течениях [114] и даже негомогенность потока, выражающуюся в образовании периодической структуры (см. выше, а также работу [115]). Но тщательно выполненные эксперименты с применением методов измерений локальных скоростей (велосиметрии) показали, что все же истинная кривая течения (вне зависимости от способа ее измерения) монотонна, а некоторые наблюдаемые явления могут объясняться такими артефактами, как краевые эффекты и пристенное скольжение [180].

Далее оригинальная теория “трубки” предсказывает, что максимальное время релаксации  $\theta_{max}^*$  (или характерное время рептации) должно быть пропорционально длине цепи (или молекулярной массе  $M$ ) в кубе:  $\theta_{max}^* \propto M^3$ , в то время как (для монодисперсных полимеров)  $\theta_{max}^*$  пропорционально вязкости (см. выше), и, следовательно, должно выполняться несколько иное скейлинговое соотношение:  $\theta_{max}^* \propto M^{3.4}$ . По этому поводу де Жен замечает, что “ситуация... все еще неудовлетворительная” [176]. Впрочем, вопрос о соответствии величины  $\theta_{max}^*$ , используемой в молекулярной модели в качестве одного из основных параметров, и величины  $\theta_{max}$ , рассматривавшейся выше в связи с использованием концепции непрерывного РС, остается открытым. Такое сопоставление требует проведения дополнительных тщательных исследований.

Дальнейшее развитие молекулярно-кинетические теории получили в связи с попытками добиться удовлетворительного согласия предсказания теории с вязкоупругими характеристиками полидисперсных полимеров. При этом были исключены некоторые лимитирующие предположения, заложенные в исходной модели [181–183].

В наиболее продвинутой форме модель трубки представлена в работе [184], в которой учтено существование сил двух типов, воздействующих на макромолекулу, – продольной, приложенной вдоль цепи, и поперечной, связанной с влиянием окружения. Учитывается также возможность деформации самой трубки (в оригинальной модели Дои–Эдвардса трубка считалась недеформируемой). Такая модель почти количественно описывает основные реологические эффекты, наблюдаемые при сдвиговых течениях, – она предсказывает правильную форму частотных зависимостей компонент динамического модуля, неньютоновское поведение в стационарных режимах течения, образование максимума касательного напряжения в переходных режимах при задаваемой постоянной скорости сдвига, характер развития нормальных напряжений при сдвиге. Обобщением модели репаций является работа [185], в которой динамика полимерной цепи рассмотрена на двух размерных уровнях – собственно макромолекулы и мезоуровне, который обсуждается в модели трубки.

Особого внимания при моделировании вязкоупругих свойств полимеров заслуживает вопрос о характере взаимодействия единичной цепи с ее окружением. В большинстве рассматриваемых моделей это взаимодействие трактуется как аналог вязкого трения. Однако более реалистичным представляется релаксационный механизм взаимодействия, что привносит свой вклад в механизм вязкоупругости системы в целом [186]. Эта концепция относится и к единичным цепям [187], и к концентрированным растворам [188].

Важная проблема в круге рассматриваемых – сопоставление предсказаний молекулярно-кинетических теорий с вязкоупругими характеристиками полидисперсных полимеров. Этот аспект проблемы будет рассмотрен ниже в разделе, посвященном анализу соответствия между теоретическими моделями и реальными реологическими свойствами полимерных жидкостей в зависимости от их состава.

#### *Модели, структура макромолекул и их реологические свойства*

Одной из центральных задач реологии, лежащей на стыке со статистической физикой полимеров, является установление соответствия между

строением макромолекулярной цепи и механическими (реологическими) свойствами материала. Основные параметры полимера – его средняя ММ, характеристики ММР и особенности химического строения цепи; показатели реологических свойств – вязкость (прежде всего наибольшая ньютоновская вязкость  $\eta_0$ ), упругость (равновесный модуль упругости  $G_0$  или обратная ему величина равновесной податливости  $I_e$ ) и вязкоупругие свойства (частотные зависимости компонент динамического модуля – динамического модуля упругости  $G'(\omega)$  и модуля потерь  $G''(\omega)$ ).

Большой объем ранних экспериментальных данных, касающихся перечисленных свойств различных полимеров был собран в монографиях [9, 165].

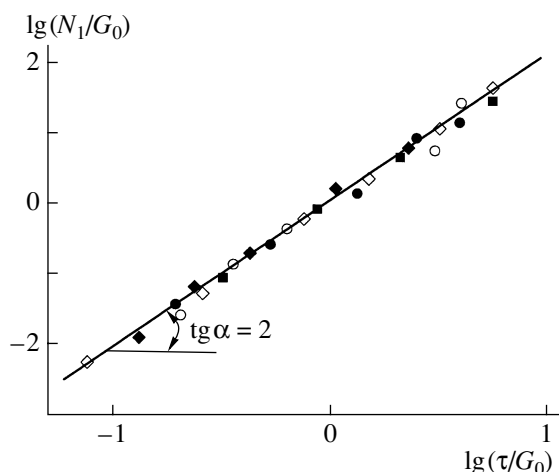
Естественно, что первой ступенью является анализ поведения монодисперсных полимеров, свойства которых рассматриваются как функции ММ. В этой области имеется огромная база экспериментального материала, который приводит к двум основным скейлиновым соотношениям – зависимостям ньютоновской вязкости и равновесного модуля упругости от ММ:

$$\eta_0 = K_1 M^{3.4} \quad (14)$$

$$G_0 = K_2 M^0 \quad (15)$$

Данные, относящиеся к вязкостным свойствам расплавов полимеров, были суммированы в обзорах [189, 190], на основании которых и было сформулировано соотношение (14) как универсальное для огромного количества различных полимеров. Первоначально такая форма зависимости  $\eta_0(M)$  была предложена в работе [191] (и в работе [192]); она носит название уравнения Фокса–Флори.

Существенно также подчеркнуть, что коэффициент  $K_1$  в формуле (14) не чисто эмпирическая величина, а может быть представлен в универсальной форме, где определяющим фактором является размер макромолекулярного клубка в предельно разбавленном растворе [190]. Тем самым еще раз подтверждается концепция сохранения гауссовых конформаций во всем диапазоне составов – от предельно разбавленного раствора до расплава гибкоцепного полимера. Интересно отметить, что короткие боковые ответвления не



**Рис. 6.** Квадратичная зависимость первой разности нормальных напряжений от касательных напряжений при сдвиговом течении для растворов ПС в цетане. Разные точки отвечают разной концентрации раствора.

вливают на универсальный характер зависимости вязкости от ММ, что было экспериментально подтверждено для сополимеров ПЭ с  $\alpha$ -олефинами при содержании последних до 27 мас. % [193]. Однако введение даже небольшого количества длинноцепочечных ответвлений сразу же вызывает отклонения от универсальной формы зависимости  $\eta_0(M)$  [194].

Доказательство независимости модуля упругости (определяемого либо как плато на частотной зависимости динамического модуля [87, 195], либо по запасаемым упругим деформациям в линейной области [166, 196, 197]) от ММ было получено для гомологических рядов различных полимеров.

Соотношения (14) и (15) выполняются для линейных высокомолекулярных полимеров в широком интервале ММ и огромном диапазоне измерения вязкости расплава, иногда превышающем восемь десятичных порядков.

Реологические свойства монодисперсных полимеров в широком диапазоне параметров характеризуются тремя особенностями. Во-первых, они ведут себя практически как линейные вязкоупругие среды при различных видах напряженного состояния – сдвиге [87–90] и одноосном растяжении [73, 74, 198]. Во-вторых, нелинейность, наблюдаемая в области небольших скоростей сдвига, проявляется сугубо как геометрический

эффект, возникающий вследствие больших деформаций [199]. Поэтому зависимость первой разности нормальных напряжений  $N_1$  от касательных напряжений  $\tau$  остается квадратичной во всем диапазоне напряжений:  $N_1 \propto \tau^2$ . Характерная зависимость такого рода показана на рис. 6 для растворов ПС в широком диапазоне концентраций, причем при построении указанного рисунка исходные экспериментальные данные были нормированы по значению начального модуля упругости  $G$ . И, наконец, в-третьих, деформирование любого типа становится неустойчивым, приводя к возникновению разрывов – либо адгезионных (в форме перехода от сдвигового течения к скольжению), либо когезионных (разрушения сплошности потока или струи при растяжении) при достижении критического значения числа Вейссенберга  $Wi \approx 0.5–1.0$ . Этому условию для каждого полимергомологического ряда отвечает некоторое характерное значение напряжения  $\tau^*$  (поскольку для монодисперсных полимеров, согласно формуле (15),  $G_0 = \text{const}$ ).

В отличие от монодисперсных (модельных) образцов расплавы полидисперсных полимеров проявляют разнообразные и резко выраженные нелинейные свойства, и задача моделирования состоит именно в объяснении и количественном описании зависимостей нелинейных реологических свойств от ММР и строения макромолекулярной цепи. Так, в частности, была предложена концепция (впервые в работе [200], затем в [201], а в форме количественной модели – в работах [202, 203]), согласно которой сам факт неньютоновского течения объяснялся постепенным (по мере увеличения скорости деформации) переходом высокомолекулярных фракций в вынужденное высокоэластическое состояние, вследствие чего они теряли возможность необратимых перемещений. Граничное значение ММ, отвечающее такому переходу, зависит от скорости деформации и выражается как

$$M(\dot{\gamma}) = \left( \frac{\tau^*}{K_1 \dot{\gamma}} \right)^{1/\alpha}, \quad (16)$$

где  $K_1$  и  $\alpha = 3.4$  – те же константы, которые с помощью формулы (14) описывают зависимость  $\eta_0(M)$  для монодисперсных полимеров,  $\tau^*$  – характерное напряжение сдвига, отвечающее указан-



ному выше пределу устойчивости при деформировании монодисперсных полимеров.

В приведенной модели функциональная связь между кривой течения, зависимостью  $\eta(\dot{\gamma})$  и функцией ММР  $w(M)$  устанавливается следующим интегральным уравнением:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left\{ \int_0^{M(\dot{\gamma})} (K_1 M^\alpha)^{1/\alpha} w(M) dM + \left( \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}} \right)^{1/\alpha} \int_{M(\dot{\gamma})}^{\infty} w(M) dM \right\}^\alpha \quad (17)$$

С увеличением скорости деформации  $M(\dot{\gamma})$  уменьшается. Это способствует снижению вклада первого слагаемого и более слабому возрастанию интеграла во втором слагаемом. В итоге функция  $\eta(\dot{\gamma})$  оказывается убывающей, что и объясняет эффект неньютоновского течения.

Уравнение (17) имеет весьма своеобразный вид, поскольку интегралы с переменными границами обычно не встречаются при анализе задач такого рода.

Сопоставление расчетных зависимостей  $\eta(\dot{\gamma})$  с экспериментальными данными подтвердило хорошее количественное соответствие между ними [204–207], включая возможность решения с помощью уравнения (18) обратных задач – определение ММР по измеренной кривой течения.

Вопрос, однако, должен формулироваться в более полной постановке [208]: каким образом можно предсказать комплекс нелинейных реологических свойств полимера, если известно его ММР? Не менее важна и интересна обратная постановка задачи: если известны (измерены) некие реологические свойства вязкоупругой жидкости – каким образом можно рассчитать ММР и(или) иные структурные особенности макромолекулярной цепи?

В самом общем виде нелинейность реологических свойств расплавов полидисперсных полимеров может быть объяснена как следствие того, что их деформирование обычно происходит при высоких значениях числа Вайссенберга. Так, хорошо известно, что модуль упругости резко уменьшается при переходе от монодисперсных

полимеров к смесям (т.е. полидисперсным полимерам), причем решающую роль играет присутствие даже небольших количеств высокомолекулярной фракции [165, 209]. Если рассматривать такую смесь как аналог раствора, в котором высокомолекулярные компоненты диспергированы в низкомолекулярных фракциях, играющих роль своеобразного “растворителя”, то данный эффект вполне понятен. Но тогда, согласно определению (10), при сопоставимых напряжениях сдвига число  $Wi$  для полимеров с широким ММР всегда будет гораздо выше, чем для монодисперсных аналогов. Поэтому при течении такой вязкоупругой жидкости начинают доминировать эффекты, связанные с ее упругостью и большими деформациями. Отсюда следует и нелинейность реологических свойств полидисперсных полимеров.

Формально в общем виде связь между реологическими функциями, например кривой течения  $\eta(\dot{\gamma})$ , с одной стороны, и функцией ММР  $w(M)$ , с другой, устанавливается с помощью некоего функционала, или интегрального преобразования:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^{\infty} \Phi w(M) \quad (18)$$

Именно форма преобразования определяет решение как прямой, так и обратной задачи. Задача теории – установление вида этого функционала.

Конечно, вместо функции  $\eta(\dot{\gamma})$  может использоваться и другая реологическая характеристика материала, например, частотные зависимости компонентов динамического модуля  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ .

Выражением, устанавливающим связь между некоей функцией, представляющей реологические свойства среды  $g(x)$ , и ММР  $w(M)$ , является уравнение Фредгольма первого рода [210], записываемое как

$$g(x) = \int_0^{\infty} \psi(M, x) w(M) dM \quad (19)$$

Аргумент  $x$  имеет смысл частоты, времени, скорости деформации, амплитуды при гармонических колебаниях и т.д. (в зависимости от типа рассматриваемой реологической характеристики

материала). Входящая в уравнение (19) функция  $\psi(M, x)$  заранее не определена. По своему смыслу она выражает правило суммирования вкладов различных компонентов полимера, в частности фракций с разной ММ, степенью разветвленности и т.п. От выбора формы функции  $\psi(M, x)$  зависит конечный результат моделирования. Этот выбор может основываться как на чисто эмпирических соображениях, так и (что гораздо лучше и более плодотворно) на анализе молекулярных моделей. Как видно из уравнения (19), при его формулировке проведена факторизация, т.е. функции  $w(M)$  и  $\psi(M, x)$  разделены, что упрощает общую формулировку задачи.

Если под  $g(x)$  понимать функцию релаксации (релаксационный модуль), то функция  $\psi(M, x)$  имеет смысл релаксационного спектра  $F(M, t)$ , и, согласно оригинальной версии модели репаций, эти функции эквивалентны друг другу и выражаются следующим образом:

$$\psi(M, t) = F(M, t) = e^{-t/\tau(M)}, \quad (20)$$

где  $\tau(M)$  – время релаксации мономолекулярной фракции, зависящее от ММ.

Однако, как оказалось, такая форма функции  $\psi(M, x)$  не обеспечивала удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Поэтому было предложено обобщенное выражение для  $\psi(M, x)$ , названное моделью двойных репаций [211], согласно которой

$$\psi(M, t) = \sqrt{F(M, t)} \quad (21)$$

Предположение о форме функции  $\psi(M, x)$  (21) позволило достичь гораздо лучшего согласия с экспериментальными данными относительно влияния ММР на вязкоупругие свойства полидисперсного полимера [211–213]. Было показано, что правило суммирования вкладов компонентов с разной ММ эквивалентно старому правилу суммирования при расчете наибольшей ньютоновской вязкости смеси  $\eta_{bl}$  как модели полидисперсного полимера [214]:

$$\eta_{bl}^{1/\alpha} = \sum_i w_i \eta_i^{1/\alpha} \quad (22)$$

( $w_i$  – весовая доля фракции с вязкостью  $\eta_i$ ).

Предложенное правило суммирования в сущности означает, что формула (14) остается справедливой для полидисперсных полимеров, если под ММ понимать средневесовое значение ММР –  $M_w$ . Это представление, по крайней мере в первом приближении, довольно близко к реальности. Однако возможны и более точные выражения для зависимости ньютоновской вязкости полидисперсного полимера от ММР, по-разному учитывающие вклад тех или иных частей ММР [165].

Тем не менее наилучшие результаты при сопоставлении экспериментальных и расчетных зависимостей получаются, если отказаться от конкретного значения показателя степени для функции  $\psi(M, x)$  и представить связь между  $\psi(M, x)$  и релаксационным спектром  $F(M, t)$  как [215, 216]:

$$\psi(M, t) = [F(M, t)]^{1/(1+\gamma)}, \quad (23)$$

где константа  $\gamma$  заранее не определена. Она представляет собой эмпирический параметр, ограниченный условием  $\gamma \geq 0$ .

Такая формулировка эквивалентна следующему “правилу смешения” при вычислении релаксационного модуля [216, 217]:

$$G(t) = G_0 \left[ \int_{M_e}^{\infty} F^{1/\beta}(M, t) \frac{w(M)}{M} dM \right]^{\beta} \quad (24)$$

Здесь фактор  $\beta$  отражает “правило смешения”, который в общем случае заранее не определен. Он несет тот же смысл, что и параметр  $\gamma$  в формуле (23). Как оказалось, этот параметр не является универсальной константой, а зависит от природы полимера; так, для смесей фракций ПДМС  $\beta = 1.6$ , а для смесей фракций ПС  $\beta = 2.2$  [218]. Суммирование вклада фракций в формуле (25) распространяется на фракции с достаточно большой ММ:  $M > M_e$ , где величина  $M_e$  отвечает переходу в область высокомолекулярных фракций, способных образовывать зацепления.

Близкие по смыслу результаты были также получены в недавней работе [219], в которой была показана неудовлетворительность предсказаний модели двойных репаций для описания вязкоупругих свойств полидисперсных ПС. Было отмечено, что хорошего количественного согласия между экспериментом и теорией удавалось до-

стичь, если принять, что показатель степени  $\alpha$  заметно возрастает с увеличением  $M_w$ , однако это фактически означает переход к эмпирическим соотношениям.

Использование соотношения (24) позволяет получить пару взаимных соотношений между спектром распределения времен релаксации  $h[M(\tau)]$  и функцией ММР  $w(M)$  [217, 218, 220]:

$$w(M) = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\alpha}{G_0} \right)^{1/\beta} h(M) \left\{ \int_{M_e}^{\infty} \frac{h[M(\tau)]}{M} dM \right\}^{(1/\beta)-1} \quad (25)$$

и

$$\frac{h[M(\tau)]}{G_0} = \frac{\beta}{\alpha} w(M) \left[ \int_{M_e}^{\infty} \frac{w(m)}{m} dm \right]^{\beta-1} \quad (26)$$

При этом связь между временем релаксации  $\tau$  и ММ выражается формулой, эквивалентной (14), которая выполняется для монодисперсных фракций:

$$\tau = kM^\alpha \quad (27)$$

Здесь, как и в формуле (14),  $\alpha = 3.4$ , а  $k$  – эмпирическая постоянная.

Как уже отмечалось, вычисления в записанных выше формулах включают только вклады, связанные с зацеплениями высокомолекулярных фракций, так что при определении ММР (при решении обратной задачи нахождения ММР по измеренным вязкоупругим характеристикам материала) следует вычесть компоненту, ответственную за “раузовскую” составляющую релаксации [218]. Таким способом удастся достичь очень хорошего согласия между реальными и вычисленными из вязкоупругих характеристик полимера ММР, включая и сложную ситуацию бимодальных ММР (примеры можно найти в работе [218]).

Различные варианты установления соответствия между вязкоупругими характеристиками полимерной жидкости и ММР линейного полимера связаны с поисками наиболее рациональной формы ядра в интегральном уравнении (20). Хотя здесь кажется перспективным основываться на молекулярно-кинетических моделях, все же в настоящее время наиболее точные результаты получаются при использовании полуэмпирических

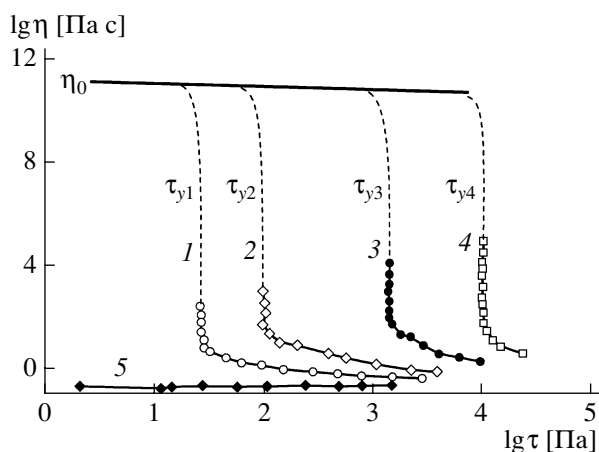
подходов, которые лишь до некоторой степени могут обосновываться известными молекулярными моделями [219, 220]. Развитие данного направления во многом связано с формализованными обобщениями таких моделей [221–223]. Поэтому, по-видимому, здесь еще предстоит искать обоснования тонких эффектов, которые приводят к различным “правилам смешения” для разных полимеров.

Основные молекулярные модели типа “трубки” изначально были направлены на выявление понимания динамики линейных макромолекулярных цепей. Между тем безусловный интерес представляют также разветвленные макромолекулы, которые ведут себя во многом по-иному, нежели линейные цепи. Например, для расплавов разветвленных макромолекул в отличие от линейных полимеров характерен эффект деформационного упрочнения как при одноосном [224–227], так и при двуосном (плоском) растяжении [228]. Поэтому оказалось необходимым модифицировать оригинальную модель репаций в трубке. Простейшим идеализированным вариантом такой разветвленной архитектуры была модель “Rom-Rom”, представляющая собой линейную цепь – хребет с двумя несвободными концами, которые являются центрами ветвлений [229]. Анализ медленной динамики центрального (линейного) участка макромолекулы с закрепленными концами позволил получить реологическое уравнение состояния, которое, по крайней мере качественно, описывает особенности поведения разветвленных макромолекул при сдвиговых течениях и растяжении.

Модель трубки также была распространена на звездообразные полимеры, что позволило количественно описать линейные динамические (вязкоупругие) свойства смесей таких полимеров с их неразветвленными аналогами [230]. Было отмечено, что динамика сильно разветвленных, в частности звездообразных полимеров, вряд ли сводится к простым представлениям модели трубки и в действительности требует “многомерного” анализа [231]. Так что в этой области имеется еще немало нерешенных задач.

#### *Нанокompозиты с полимерной матрицей*

Полимерная матрица, в которую включены твердые диспергированные частицы, представля-



**Рис. 7.** Полные кривые течения суспензий технического углерода в полиизобутилене.  $\phi = 2.5$  (1), 5 (2), 9 (3) и 13% (4); 5 – матрица.

ет собой суспензию, и такие системы часто рассматриваются, исходя из тех же представлений, которые приняты для суспензий коллоидных частиц. Если говорить о течении таких наполненных полимеров, то сразу же становится актуальным вопрос об эффективном (кажущемся) пристенном скольжении, как это обсуждалось выше. Однако в случае частиц наноразмеров данный эффект прямыми методами выявить невозможно, поскольку пространственное разрешение оптических методов не превышает 10–20 мкм [232]. Однако результаты реологических измерений дают довольно определенную информацию о наличии пристенного слоя с измененными характеристиками по сравнению с объемом.

Более существенное и общее значение имеет эффект структурообразования дисперсной фазы, чем, собственно, и интересен переход в область наноразмеров. Он зависит от концентрации, размера частиц и их взаимодействия между собой. Очевидно, что чем меньше размер частиц, тем при меньшей концентрации достигается эффект перколяции, что важно при переходе к наноразмерам.

В технологии и реологии полимерных материалов применение частиц наноразмеров известно очень давно, поскольку именно в этом диапазоне лежат размеры элементарных частиц высокодисперсного технического углерода (сажи), который эффективно служит в качестве незаменимого компонента многих резиновых смесей. Другой пример давнего применения частиц наноразмеров

– вспененный кремнезем (“аэросил”), также активно используемый как активный наполнитель в технологии полимерных материалов.

С точки зрения реологии этих систем основной эффект структурообразования выражается в переходе от вязкой жидкости к вязкопластичной среде с четко выраженным пределом текучести  $\tau_y$ . Пример таких полных кривых течения показан на рис. 7. Как видно, введение высокодисперсного наполнителя приводит к резкому увеличению предела текучести (слева направо) и не столь заметному возрастанию эффективной вязкости в области неньютоновского течения при  $\tau > \tau_y$ , поскольку содержание диспергированной фазы в матрице невелико (нижняя часть рисунка). Однако в области  $\tau < \tau_y$  можно обнаружить пластическое течение с эффективной вязкостью порядка  $10^{11}$  Па·с – практически с вязкостью стекла, которая не зависит от содержания дисперсной фазы. Поэтому можно полагать, что сопротивление деформированию в данной области обусловлено смещениями не в матрице, а между взаимодействующими частицами дисперсной фазы. Таким образом, в области напряжений, меньших предела текучести  $\tau < \tau_y$ , пластическое течение оказывается возможным, но его механизм и закономерности совершенно иные, нежели в области  $\tau > \tau_y$ , где происходит обычный для жидкостей перенос количества движения [233].

В этом отношении реологические свойства композиций с полимерной матрицей практически ничем (кроме вязкоупругости, присущей полимерам) не отличаются от поведения коагуляционных структур с высокодисперсным наполнителем [234] или пластичных смазок [235] и даже суспензии ледяной крошки [236]. Во всех случаях при весьма небольших концентрациях высокодисперсных частиц возникает структура, обладающая определенной прочностью (которая характеризуется величиной  $\tau_y$ ). С увеличением концентрации наполнителя  $\phi$  прочность структуры довольно резко возрастает, что иллюстрирует рис. 8. Существенно, что прочность образующейся структуры не зависит от реологических свойств матрицы, в частности от ММ полимерного связующего, а определяется только характеристиками диспергированных твердых частиц. Именно поэтому важен размерный фактор и переход к наночастицам наполнителя.

Как общее правило, зависимость предела текучести (прочности структуры) от концентрации наполнителя аппроксимируют либо экспоненциальным законом (как на рис. 8), либо степенной формулой с показателем, равным  $\sim 3$ . Однако с точки зрения физики явления это не совсем верно, поскольку сама структура возникает при некоторой минимальной концентрации наполнителя  $\phi_0$ , так что корректнее рассматривать величину  $\tau_y$  как функцию не концентрации, а разности  $(\phi - \phi_0)$ .

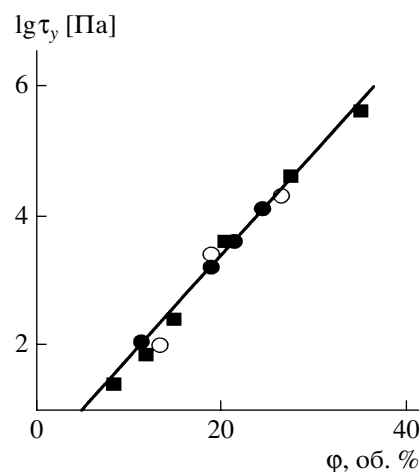
Переход от неньютоновских кривых течения с четко выраженным плато в области низких напряжений (наибольшей ньютоновской вязкостью) к вязкопластичному поведению нанокомпозитов с полимерной матрицей происходит при низких концентрациях наполнителя [237–240].

Появление предела текучести при введении наночастиц в полимерную матрицу – не единственное следствие образования жесткой структуры. В указанных системах как температурная, так и частотная зависимости модуля упругости (в линейной области при сохранении структуры материала) практически отсутствуют, что указывает на твердообразное поведение этих материалов [239–244]. Такое поведение вполне типично для любых систем (в частности, даже для эмульсий низкомолекулярных компонентов [245]), в которых образуется трехмерная структура.

Изучение реологических свойств полимерных композитов, содержащих наноразмерные наполнители, в последнее время особенно привлекает внимание исследователей, поскольку здесь видится возможность улучшения эксплуатационных свойств технических материалов, а их формирование в изделия требует анализа реологических свойств наполненных расплавов. Исследования такого рода проводили на наполненных ПА [238, 246, 247], ПП [240, 241, 248], ПЭ [249, 250].

При создании и эффективном применении нанокомпозитов с полимерной матрицей практически не решенной проблемой остается разработка технологически удобного и экономически приемлемого для производства крупнотоннажных материалов способа приготовления таких композиций.

К числу наиболее интересных и важных в практическом отношении свойств нанокомпозитов



**Рис. 8.** Зависимость предела текучести от объемного содержания диспергированных частиц. Разные точки отвечают разным полимерным матрицам, в то время как был использован один и тот же наполнитель (по работе [233]).

тов с полимерной матрицей относится способность наполнителя к быстрому структурообразованию с соответствующим изменением реологических свойств материала. Именно способность наночастиц (в частности, слоистых структур типа монтмориллонитов) к структурообразованию, даже при их содержании, не превышающем нескольких процентов, является основой технологической значимости композиций на их основе [251].

Образование и разрушение структуры происходит под действием деформирования и при отдыхе во времени. Следовательно, для таких систем присуще тиксотропное поведение [243, 251–256]. Чрезвычайно эффектно это явление реализуется как упрочнение структуры при больших скоростях деформации, причем характерные времена структурообразования и распада структуры составляют микросекунды [257]. Техническая реализация этого эффекта привела к созданию так называемой “жидкой брони” – защитного покрытия, по своим характеристикам превосходящего известные материалы подобного типа. Для получения наночастиц были использованы либо  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (N. Wagner и E. Wetzel, The Nanotechnology and Trade Show, Бостон, США, май 2006 г.), либо дисульфиды вольфрама или титана, приготовленные в форме фуллеренов (“NanoMaterials, Ltd.”, Израиль).

Моделирование реологического поведения нанокompозитов в первом приближении эквивалентно анализу свойств суспензий [258]. Однако следует учесть, что наночастицы часто имеют плоскостную форму и склонны к агрегации, поэтому динамика таких систем требует отдельного анализа [259]. Кроме того, существенно, что в шкале наноразмеров нельзя пренебречь броуновским движением, которое также должно быть включено в рассмотрение динамики композита [260]. Еще одним фактором, учитываемым при рассмотрении реологии нанокompозитов, является поверхностное натяжение и сжимаемость, если речь идет о пористых системах с размерами пор, лежащими в нанодиапазоне [261].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Специфика реологических свойств полимерных материалов потребовала создания гаммы приборов, основной отличительной особенностью которых была возможность варьирования параметров (как задаваемых, так и измеряемых) в очень широком диапазоне значений, зачастую перекрывающем шесть–восемь десятичных порядков по скорости деформации или частоте колебаний. Это необходимо для измерения вязкости в диапазоне от нескольких мПа с до  $10^9$ – $10^{10}$  Па с и модуля упругости от 0.1 до  $10^9$  Па [26]. При этом важным обстоятельством была необходимость выполнения измерений в различных геометрических и(или) временных режимах течения. Не говоря уже о базовых вариантах простого сдвига и продольного (одноосного) растяжения, необходимо проводить измерения при сложных режимах деформирования (нагружения) – измерять напряжения при ступенчатом изменении деформации и релаксации, при многоосном растяжении, при различных амплитудах гармонических колебаний, при наложении малоамплитудных колебаний на течение и т.д. Удобным также является возможность сканирующих измерений при монотонном (или ступенчатом) изменении частоты, скорости деформации, напряжения или температуры. За последние 15–20 лет все эти возможности были реализованы не только в уникальных лабораторных установках (как это было раньше), но и в серийных приборах, выпускаемых несколькими ведущими приборостроительными фирмами мира [26].

Современный этап развития экспериментальной техники характеризуется стремлением сочетать собственно реологические (механические) измерения с желанием напрямую “увидеть”, что происходит в материале при деформировании. Поэтому получили развитие гибридные методы, основанные на сочетании собственно реологических измерений с техникой оптических наблюдений, выполняемых различными способами, при течении полимерных жидкостей. Традиционным и не новым здесь является измерение ДЛП в потоке [262–265], что позволяет эффективно исследовать характер распределения локальных напряжений в зависимости от геометрии течения (среди многих, в качестве примера выделим работу [266]).

Большой интерес представляет визуализация потока с помощью введения в полимерную жидкость трейсеров различного вида [267], причем особенно эффективным оказалось использование для этого скоростной микрокиносъемки, что позволяет наблюдать за деформацией единичных объектов в потоке [268–271]. Оптические методы дают возможность непосредственно наблюдать весьма тонкие эффекты автоколебательного (периодического) образования и разрушения структуры при сдвиговом течении [272].

В последнее время весьма популярным стало измерение локальной скорости в потоке, для чего используют методы, основанные на доплер-эффекте [273–275], интерференции и рассеяния света [275, 276] и даже ЯМР [277–282], хотя последний метод применяют преимущественно для исследования течения суспензий и коллоидных систем.

Отдельную область в реологии составляют исследования электро- и магнито-реологических жидкостей, но эти измерения в меньшей мере относятся к полимерам, нежели к суспензиям в низкомолекулярной среде.

Тонкие задачи, которые ставят для своей проверки физические теории, зачастую требуют создания уникальных экспериментальных установок, что и реализуется в ряде ведущих лабораторий мира. В то же время отнюдь не потеряла актуальности задача всестороннего стандартного описания реологических свойств новых материалов, которые предлагаются производителями полимеров. Даже простые общепринятые измере-

ния, такие как кривые течения, измерение продольной вязкости, определение вязкоупругих свойств образцов, позволяют очень многое сказать (как это обсуждалось выше) о строении и потребительских свойствах полимерных материалов.

### ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Измерения реологических свойств, как часть определения механических параметров материала, тесно взаимосвязаны с физикой твердого тела и могут рассматриваться как экспериментальная проверка развиваемых теорий. За этим стоит, с одной стороны, проблема понимания строения полимера, а с другой, задача оптимизации состава и структуры материала для его инженерного или бытового применения. В определяющей степени это чисто научная задача, хотя и имеющая прикладные аспекты.

Собственно технические приложения реологии связаны в основном с двумя направлениями: расчетом технологического оборудования и унификацией методов испытаний для оценки материала. Оба направления основываются на обсуждавшихся выше механических и структурных моделях поведения полимерных жидкостей.

Что касается расчетов технологического оборудования, то сегодня это прежде всего вычислительная проблема, которая вполне успешно решается путем адекватного выбора реологического уравнения состояния, измерений параметров модели и использования мощной современной вычислительной техники. Применительно к крупнотоннажным полимерным материалам задача упрощается в связи с тем, что имеется довольно много данных, описывающих их свойства. Для новых материалов, в частности биоразлагаемых полимеров и смесей на их основе, необходимость создания которых диктуется экологией, скорее всего, окажется необходимым выполнение систематических исследований их реологических свойств. Здесь, однако, существенно, что довольно большой комплекс реологических параметров можно найти, основываясь на ограниченном объеме измерений и используя некоторые общие реологические закономерности и аналогии [26].

В настоящее время рядом университетов и фирм предлагаются программные пакеты, позволяющие достаточно просто проводить соответствующие расчеты, например: "Flow 2000" (Compuplast International, Padeborn University, Germany), "Polyflow" (Louvain-la-Neuve Universite, Belgium), "FIDAP Package" (Fluid Dynamics International Inc., Evanston, IL, USA) и другие. Такие расчеты необходимы, например, при проектировании профилирующих головок экструдеров, расчете технических параметров различного перерабатывающего оборудования, определении усадки, расчете остаточных напряжений. Последнее, кстати, остается наименее разработанной областью моделирования, несмотря на ее важность как метода оценки качества получаемых изделий.

Унификация и стандартизация показателей свойств довольно широко распространены в промышленности полимерных материалов. Существуют десятки стандартизованных (как по ISO, так и по ГОСТ, ASTM, DIN и стандартам других стран) методик оценки свойств полимеров, связанных с измерениями показателей, которые определяются реологическими свойствами материала. Стандартизация материалов – весьма консервативная область, поскольку она должна основываться на многолетних очень скрупулезных исследованиях реальных (а не модельных) материалов и выборе адекватной, но в то же время не слишком сложной экспериментальной техники. Поэтому особого прогресса в данной области нет, за исключением предложений, касающихся автоматизации техники измерений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ состояния научных и прикладных исследований в области реологии полимеров показывает, что в настоящее время существует глубокое и достаточно полное теоретическое обоснование выбора возможных классов реологических уравнений состояния, рассматриваемых в рамках общих принципов механики сплошных сред. При этом основную проблему составляло корректное сочетание описания наложения больших упругих деформаций на необратимое течение вязкоупругой среды. Общие принципы и физические ограничения дают основания для непротиворечивой постановки граничных задач при анализе динамики полимерных жидкостей. Однако возможные уравнения состояния носят чрезмерно общий и

избыточный характер, что требует большого объема исходных экспериментальных данных, получаемых в различных геометрических и временных режимах деформирования, для характеристики конкретного материала. Это важно с теоретической точки зрения, но нецелесообразно в практическом отношении. В то же время известны более простые модели, для которых достаточно знания базовых реологических характеристик материала, таких как кривая течения, линейные вязкоупругие свойства и форма упругого потенциала для больших обратимых деформаций.

Во многих случаях для расплавов и концентрированных растворов полимеров привлекательным является использование непрерывного универсального релаксационного спектра степенного типа с ограничением по максимальному времени релаксации. Этим обеспечивается однозначность характеристики свойств материала на основе использования малого числа констант. Для представления больших упругих деформаций адекватные результаты дает применение упругого потенциала степенного типа.

Если речь идет о крупнотоннажных полимерах, то они достаточно полно исследованы с точки зрения характеристики их реологических свойств, что упрощает прикладные расчеты. Однако применительно к новым материалам такие расчеты требуют большого объема экспериментальных исследований. Тем не менее теоретически установленные соответствия между различными реологическими параметрами позволяют ограничиться разумным объемом измерений для оценки свойств такого материала.

При постановке граничных задач самостоятельную проблему составляет анализ устойчивости решений и возможность структурообразования при течении, а также корректная оценка граничных условий. Существует верхняя граница по скорости (напряжению) сдвига, определяемая соотношением вязкости и упругих свойств полимерных жидкостей. Превышение этого предела приводит к неустойчивости сдвигового течения с переходом к скольжению и(или) возникновению когезионных разрывов в полимерной жидкости. Деформирование также может приводить к нарушению фазовой устойчивости при течении многокомпонентных систем. Проблема граничных

условий особенно важна для высоконаполненных композиций. В данном случае вполне вероятным становится несоблюдение стандартного граничного условия – нулевой скорости на неподвижной стенке из-за возникновения эффективного пристенного скольжения.

Существующие современные вычислительные возможности и разработанное программное обеспечение в целом дают основания позитивно оценивать состояние дел в этой области, что важно для решения прикладных задач применительно к технологии переработки полимеров. Однако вопросы, связанные с устойчивостью и корректным описанием граничных условий, в стандартных программах обычно не учитываются. Также дискуссионным является применение собственно реологических методов к высокоскоростным технологическим процессам типа заполнения литьевых форм, где течение в прямом значении этого термина отсутствует.

Одна из центральных задач реологии полимеров – установление соответствия между химическим строением макромолекул, составом композиционного материала, с одной стороны, и его реологическими свойствами, с другой. Она решается с использованием различных молекулярных моделей. Известные модели количественно верно передают особенности свойств монодисперсных модельных образцов. Для полидисперсных полимеров связь между молекулярными параметрами и результатами реологических измерений устанавливается в виде интегральных уравнений, решение которых приводит к некорректным обратным задачам. Известные подходы позволяют успешно рассматривать относительно простые задачи, как установление соответствия между унимодальными ММР и основными реологическими свойствами полимера. Однако более сложные задачи, например оценка разветвленности, решаются все же полумэмпирическими методами.

Реология полимеров немыслима без надежной приборной базы. Современные приборостроительные фирмы выпускают высококачественные (хотя и дорогостоящие) инструменты для измерения основных реологических характеристик полимерных материалов (кривых течения, динамических функций и т.п.) в очень широком диапазоне параметров. Основные сегодняшние тенденции в этой области ориентированы на со-



четание собственно реологических измерений с прямыми локализованными наблюдениями за течением полимерной жидкости, что позволяет наблюдать нетрадиционные структурные эффекты. При этом используют различные физические принципы и методы, например, ДЛП в потоке, Допплер-велоиметрию, ЯМР.

Самостоятельную задачу составляет изучение реологии наполненных полимерных систем, которая в последнее время приобретает особую значимость в связи с созданием нанокмозитов с полимерными связующими.

Прикладные аспекты реологии связаны с решением краевых задач в области технологии полимерных материалов, а также стандартизацией технических (и бытовых) свойств полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maxwell J.K.* // *Phil. Trans. Roy. Soc. London.* 1867. V. 157. P. 49.
2. *Poisson S.D.* // *J. Ecole Polytechnique.* 1831. V. 13.
3. *Tompson W. (Lord Kelvin)* // *Proc. Roy. Soc.* 1865. V. 14. P. 289.
4. *Weber W.* // *Ann. Phys. Chem.* 1841. V. 54. P. 1.
5. *Kohlrausch F.W.* // *Pogg. Ann. Physik.* 1863. V. 119. P. 337.
6. *Александров А.П., Кобеко П.П., Кувшинский Е.В.* // *Журн. техн. физики.* 1936. Т. 6. С. 1311.
7. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С.* // *Журн. техн. физики.* 1939. Т. 9. С. 1249.
8. *Leaderman H.* // *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymer.* Textile Found. Washington, USA, 1943.
9. *Ferry J.D.* *Viscoelastic Properties of Polymers.* New York: Wiley, 1980.
10. *Guth E., Mark H.* // *Monatsch.* 1934. V. 65. P. 93.
11. *Guth E., James H.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 1941. V. 33. P. 624.
12. *Philippoff W.* // *Viscosität der Kolloide.* Leipzig: Steinkopff, 1942.
13. *Weissenberg K.* // *Nature.* 1947. V. 159. P. 311.
14. *Ostwald W.* // *Kolloid. Z.* 1925. V. 36. P. 99.
15. *Hencky H.* // *Ann. Physik.* 1929. V. 2. P. 617.
16. *Murnagan F.D.* // *Am. J. Math.* 1937. V. 59. P. 235.
17. *Tanner R.I., Walters K.* *Rheology: An Historical Perspective.* Amsterdam: Elsevier, 1998.
18. *Oldroyd J.G.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1950. V. 200. P. 523.
19. *Oldroyd J.G.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1958. V. 245. P. 278.
20. *Coleman B.D., Noll W.* // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1959. V. 3. P. 289.
21. *Coleman B.D., Noll W.* // *Rev. Mod. Phys.* 1961. V. 33. P. 239.
22. *Truesdell C.J.* // *Rat. Mech. Anal.* 1952. V. 1. P. 125.
23. *Truesdell C., Noll W.* // *Handbuch der Physik / Ed. by S. Flugge.* Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1965. III/3.
24. *Седов Л.И.* *Механика сплошной среды.* М.: Наука, 1970.
25. *Larson R.G.* *Structure and Rheology of Complex Fluids.* New York: Oxford Press, 1999.
26. *Малкин А.Я., Исаев А.* *Реология. Концепции, методы, приложения.* СПб: Профессия, 2007.
27. *Kaye A.* // *College of Aeronautics.* Cranfield, 1962. Note 134.
28. *Bernstein B., Kearsley A.E., Zapas L.J.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1963. V. 7. P. 391.
29. *Wagner H.M.* // *Rheol. Acta.* 1976. V. 15. P. 136.
30. *Wagner H.M.* // *Rheol. Acta.* 1979. V. 18. P. 33.
31. *Wagner H.M., Demarmels A.* // *J. Rheol.* 1990. V. 34. P. 943.
32. *Papanastasiou A.C., Scriven L.E., Macosko C.W.* // *J. Rheol.* 1983. V. 27. P. 387.
33. *Booij H.C., Palmen J.H.M.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1987. V. 23. P. 189.
34. *Леонов А.В., Виноградов Г.В.* // *Докл. АН СССР.* 1964. Т. 155. С. 406.
35. *Малкин А.Я.* // *Успехи реологии полимеров / Под ред. Г.В. Виноградова.* М.: Химия, 1970. С. 171.
36. *Wagner M.H., Schaeffer J.* // *J. Rheol.* 1993. V. 37. P. 641.
37. *Leonov A.I.* // *Rheol. Acta.* 1976. V. 15. P. 85.
38. *Kaye A.* // *Rheol. Acta.* 1992. V. 31. P. 3.
39. *Blatz P.J., Sharda S.G., Tschoegl N.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1974. V. 18. P. 145.
40. *Malkin A.Ya., Sabsai O.Yu., Beghishev V.P.* // *Int. J. Polym. Mater.* 1981. V. 9. P. 1.
41. *Leonov A.I., Prokunin A.N.* // *Nonlinear Phenomena in Flows of Viscoelastic Polymer Fluids.* London: Chapman and Hall, 1994.
42. *Honerkamp J.* // *Rheol. Acta.* 1989. V. 28. P. 363.
43. *Malkin A.Ya.* // *Rheol. Acta.* 1990. V. 29. P. 512.
44. *Elster C., Honerhampf J.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 310.

45. *Малкин А.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1598.
46. *Kashta J., Swarzl R.R.* // Rheol. Acta. 1994. V. 33. P. 517.
47. *Emri I., Tschoegl N.* // Rheol. Acta. 1997. V. 36. P. 303.
48. *Winter H.H.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1997. V. 68. P. 225.
49. *Lin Y.* // Rheol. Acta. 1999. V. 38. P. 357.
50. *Malkin A.Ya., Kuznetsov V.V.* // Rheol. Acta. 2000. V. 39. P. 379.
51. *Malkin A.Ya., Masalova I.* // Rheol. Acta. 2001. V. 40. P. 261.
52. *Baumgaertel M., Strausberger A., Winter H.H.* // Rheol. Acta. 1990. V. 29. P. 400.
53. *Jackson J., DeRosa M., Winter H.H.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2426.
54. *Малкин А.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 49.
55. *Malkin A.Ya.* // Int. J. Appl. Mech. Eng. 2006. V. 11. P. 23.
56. *Baumgaertel M., De Rosa M.E., Machado J., Masse M., Winter H.H.* // Rheol. Acta. 1992. V. 31. P. 75.
57. *Majesté J.C., Carrot C., Stanescu P.* // Rheol. Acta. 2003. V. 42. P. 432.
58. *Islam M.T., Sanchez-Reyes J., Archer L.A.* // Rheol. Acta. 2003. V. 42. P. 191.
59. *Малкин А.Я., Васильева Н.В., Белоусова Т.А., Куличихин В.Г.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 200.
60. *Ericksen J.L.* // Kolloid. Z. 1960. B. 173. S. 117.
61. *Leslie F.M.* // Arch. Ration. Mech. Anal. 1968. V. 28. P. 265.
62. *Volkov V.S., Kulichikhin V.G.* // J. Rheol. 2007. V. 46. P. 1131.
63. *Yu W., Wu Y., Yu R., Zhou Ch.* // Rheol. Acta. 2005. V. 45. P. 105.
64. *Klein D.H., Leal L.G., Garcia-Cervera C.J., Ceniceros H.D.* // J. Rheol. 2008. V. 53. P. 837.
65. *Iddir H., Venerus D.C., Schreiber J.D.* // Am. Inst. Chem. Eng. J. 2000. V. 46. P. 610.
66. *Dai S.C., Tanner R.I.* // Rheol. Acta. 2006. V. 45. P. 228.
67. *Ionescu T.C., Edwards B.J., Keffer D.J., Mavrantzas V.G.* // J. Rheol. 2008. V. 52. P. 105.
68. *Kwon Y., Leonov A.I.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1995. V. 58. P. 25.
69. *Simhambhalta M., Leonov A.I.* // Rheol. Acta. 1995. V. 34. P. 1435.
70. *Малкин А.Я.* // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1241.
71. *Малкин А.Я., Леонов А.И.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. С. 380.
72. *Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Leonov A.I.* // Kolloid. Z. 1963. B. 191. S. 25.
73. *Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Volosetich V.V.* // Appl. Polym. Symp. 1975. № 27. P. 47.
74. *Malkin A.Ya., Petri C.J.S.* // J. Rheol. 1997. V. 41. P. 1.
75. *Denn M.M.* // Ann. Rev. Fluid Mech. 2001. V. 33. P. 265.
76. *Mooney M.* // J. Rheol. 1931. V. 2. P. 210.
77. *Ramamurthy A.V.* // J. Rheol. 1986. V. 30. № 2. P. 337.
78. *Hatzikiriakos S.G., Dealy J.M.* // J. Rheol. 1991. V. 35. P. 497.
79. *Hatzikiriakos S.G., Dealy J.M.* // J. Rheol. 1992. V. 36. P. 703.
80. *Malkin A.Ya., Baranov A.V., Vickulenkova N.E.* // Rheol. Acta. 1993. V. 32. № 2. P. 150.
81. *Munstedt H., Schmidt M., Wassner E.* // J. Rheol. 2000. V. 44. P. 413.
82. *Raynaud J.S., Moucheront P., Bodz J.C., Bertrand F., Guilbaud J.P., Cossot P.* // J. Rheol. 2002. V. 46. P. 709.
83. *Salmon J.-B., Becu L., Manneville S., Colin A.* // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 10. P. 209.
84. *Meeker S.P., Bonnecaze R.T., Cloitre M.* // J. Rheol. 2004. V. 48. P. 1295.
85. *Schuberth S., Münstedt H.* // Rheol. Acta. 2008. V. 47. P. 111.
86. *Awati K., Park Y., Weisser E., Mackay M.E.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2000. V. 89. P. 117.
87. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борисенкова Е.К., Ярлыкков Б.В., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганова В.Г., Юдин В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
88. *Winogradow G.W., Malkin A.Ja., Jarlykow B.W., Borisenkova E.K., Blinova N.K.* // Plaste und Kautschuk. 1972. B. 19. S. 907.
89. *Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovski Yu.G., Borisenkova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V.* // J. Polym. Sci. A-2. 1972. V. 10. P. 1061.
90. *Vinogradov G.V.* // Pure Appl. Chem., Macromol. Chem. 1974. V. 39. P. 115.
91. *Hatzikiriakos S.G., Kazatchkov S.G.* // J. Rheol. 1997. V. 41. P. 1249.
92. *Kalyon D.M., Gevgilli H.* // J. Rheol. 2003. V. 47. P. 683.

93. *Laun H.M.* // *Rheol. Acta.* 1082. V. 21. P. 464.
94. *Kalika D.S., Denn M.M.* // *J. Rheol.* 1987. V. 31. P. 815.
95. *Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Тур Д.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. V. 40. № 11. С. 1809.
96. *Rutgers R., Mackley M.R.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 1319.
97. *Miller T., Rothstein J.P.* // *Rheol. Acta.* 2004. V. 44. P. 160.
98. *Малкин А.Я., Ярлыков Б.В.* // *Механика полимеров.* 1978. № 5. С. 930.
99. *Aral B.K., Kalyon D.M.* // *J. Rheol.* 1994. V. 38. P. 957.
100. *Schallamach A.* // *Wear.* 1963. V. 6. P. 375.
101. *Yilmazer U., Kalyon D.M.* // *J. Rheol.* 1989. V. 33. P. 1197.
102. *Kalyon D.M., Gokturk H., Yaras P., Aral D.* // *SPE Techn. Papers.* 1995. V. 41. P. 1130.
103. *Kalyon D.M., Yaras P., Aral B., Yilmazer U.* // *J. Rheol.* 1993. V. 37. P. 35.
104. *Karnis A., Goldsmith H.L., Mason S.G.* // *Canad. J. Chem. Eng.* 1966. V. 44. P. 181.
105. *Kok P.J.A.H., Kazaryan S.G., Lawrence C.J., Briskoe B.J.* // *J. Rheol.* 2002. V. 46. P. 481.
106. *Schach R., Creton C.* // *J. Rheol.* 2008. V. 52. P. 749.
107. *Ghanta V.G., Riise B.L., Denn M.M.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. P. 435.
108. *Larrazabal H.J., Htymak A.N., Vlachopoulos J.* // *Rheol. Acta.* 2006. V. 45. P. 705.
109. *El Kissi N., Legér L., Piau J.-M., Mezghani A.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1994. V. 52. P. 259.
110. *Андреянова Г.П., Каргин В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 7. С. 1564.
111. *Wang J., Kontopoulou M., Ye Zh., Subramanian R., Zhu Sh.* // *J. Rheol.* 2008. V. 52. P. 243.
112. *Yang X., Wang S.-Q., Halasa A., Ishida H.* // *Rheol. Acta.* 1998. V. 37. № 5. P. 415.
113. *Tapadia P., Wang S.-Q.* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 198 301.
114. *Tapadia P., Wang S.-Q.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 9083.
115. *Tapadia P., Wang S.-Q.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 016001.
116. *McLeish T.C.B., Ball R.C.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1986. V. 24. P. 1735.
117. *Cates M.E., McLeish T.C.B., Marrucci G.* // *Europhys. Lett.* 1993. V. 21. P. 451.
118. *Vinogradov G.V., Protasov V.P., Dreval V.E.* // *Rheol. Acta.* 1984. V. 23. P. 46.
119. *Pérez-Trejo L., Pérez-González J., de Vargas L., Moreno E.* // *Wear.* 2004. V. 257. P. 329.
120. *Pérez-González J.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 571.
121. *Legér L., Paphael B., Hervet H.* // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 138. P. 185.
122. *Joshi Y.N., Lele A.K., Mashelkar A.K.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2000. V. 89. № 3. P. 303.
123. *Wise G.M., Denn M.M., Bell A.T.* // *Am. Inst. Chem. Eng J.* 1998. V. 44. P. 701.
124. *Wise G.M., Denn M.M., Bell A.T., Mays J.W., Hong K., Iatrou H.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 549.
125. *Hill D.F.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 581.
126. *Piau J.-M., El Kissi N., Toussaint F., Mezghani A.* // *Rheol. Acta.* 1995. V. 34. P. 40.
127. *Wang S.-Q., Drda P.P.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. P. 2627.
128. *McKinley G.H., Byars R.A., Brown R.A., Armstrong R.C.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1991. V. 40. P. 201.
129. *Куличихин В.Г., Плотникова Е.П., Терешин А.К., Субботин А.В., Цамалашвили Л.А.* // *Высокомолек. соед. С.* 2000. Т. 42. № 12. С. 2235.
130. *Kulichikhin V., Plotnikova E., Subbotin A., Plate N.* // *Rheol. Acta.* 2001. V. 40. P. 49.
131. *Herle H., Fischer P., Windhab E.J.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 9051.
132. *Wilson H.J., Fielding S.M.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2006. V. 138. P. 181.
133. *Fielding S.M., Olmsted H. D.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 104502.
134. *Manneville S.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 301.
135. *Dhont J.K.G., Briels W.J.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 257.
136. *Malkin A.Ya.* // *Polym. Eng. Sci.* 1980. V. 20. P. 1035.
137. *Malkin A.Ya., Zhirkov P.V.* // *Adv. Polym. Sci.* 1990. V. 95. P. 111.
138. *Малкин А.Я., Бегушев В.П.* *Химическое формирование полимеров.* М.: Химия, 1991.
139. *Silberberg A., Kuhn W.* // *Nature.* 1952. V. 170. P. 450.
140. *Elliasaf F., Silberberg A., Katchalsky A.* // *Nature.* 1955. V. 176. P. 1119.
141. *Френкель С.Я., Агранова С.А., Алдошин В.Г., Баранов В.Г., Коржавин Л.Н., Панов Ю.Н., Самсонова Т.И.* // *Укр. хим. журн.* 1967. Т. 12. С. 282.

142. *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Chalykh A.E.* // *Polymer*. 1981. V. 22. P. 1373.
143. *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993. V. 68. P. 301.
144. *Голова Л.К., Макаров И.С., Плотникова Е.П., Шамбилова Г.Ш., Терешин А.К., Куличихин В.Г.* // *Высокомолек. соед. А*. 2009. № 3.
145. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1977. Т. 19. № 9. С. 701.
146. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // *Коллоид. журн.* 1979. Т. 41. С. 141.
147. *Acierno S., Palomba B., Winter H.H., Grizzuti N.* // *Rheol. Acta*. 2003. V. 42. P. 242.
148. *Devaux N., Monasse B., Haudin J.-M., Moldenaers P., Vermant J.* // *Rheol. Acta*. 2004. V. 43. P. 210.
149. *Hadinata Ch., Gabriel C., Ruellmann M., Kao N., Laun H.M.* // *Rheol. Acta*. 2006. V. 45. P. 539.
150. *Larson R.G.* // *Rheol. Acta*. 1992. V. 31. P. 497.
151. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
152. *Вишивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В.* // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. С. 261.
153. *Вишивков С.А., Русинова Е.В.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1998. Т. 40. № 6. С. 1051.
154. *Wolf B.F.* // *Macromolecules*. 1984. V. 17. P. 615.
155. *Rangel-Nafaile C., Metzner A.B., Wissbrun K.F.* // *Macromolecules*. 1984. V. 17. P. 1187.
156. *Van Meerveld J., Peters G.W.M., Hutter M.* // *Rheol. Acta*. 2004. V. 44. P. 119.
157. *Janeschitz-Kriegl H., Ratajski E., Stadbauer M.* // *Rheol. Acta*. 2003. V. 42. P. 355.
158. *Hadinata Ch., Boos D., Gabriel K., Wassner E., Rüllmann M., Kao N., Laun M.* // *J. Rheol.* 2007. V. 51. P. 195.
159. *Kohler W.H., McHugh A.J.* // *J. Rheol.* 2007. V. 51. P. 721.
160. *Shin D.M., Lee J.S., Wook H., Hyun J.C.* // *J. Rheol.* 2007. V. 51. P. 393.
161. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* // *Докл. АН СССР*. 1948. Т. 62. С. 239.
162. *Rouse P.E.* // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. P. 1272.
163. *Хохлов А.Р.* *Статистическая физика макромолекул*. М.: МГУ, 1985.
164. *Larson R.G.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 1.
165. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* *Реология полимеров*. М.: Химия, 1977.
166. *Flory P.* // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. P. 303.
167. *Cotton J.P., Decker D., Benoit H., Farnoux B., Higgins J., Jannink G., Ober R., Picot C., des Cloizeaux J.* // *Macromolecules*. 1974. V. 7. P. 863.
168. *Dreval' V.E., Malkin A.Ya., Botvinnik G.O.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1973. V. 11. P. 1055.
169. *Malkin A.Ya.* // *Rheol. Acta*. 1973. V. 12. P. 486.
170. *Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ*. М.: Химия, 1988.
171. *Шубаев В.П.* // *Соросовский образоват. журн.* 1997. № 6. С. 40.
172. *Bueche F.* // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. P. 599.
173. *Graessley W.W.* // *Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 16. P. 1.
174. *Doi M., Edwards S.F.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*. 1973. V. 74. P. 1789.
175. *Doi M., Edwards S.F.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*. 1973. V. 74. P. 1818.
176. *Де Жен П.-Ж.* *Идеи скейлинга в физике полимеров*. М.: Мир, 1982.
177. *Дои М., Эдвардс С.* *Динамическая теория полимеров*. М.: Мир, 1988.
178. *Marrucci J.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1996. V. 62. P. 279.
179. *Mead D.W., Larson R.G., Doi M.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 7895.
180. *Hu Y.Th., Willen L., Philips A., Lips A.* // *J. Rheol.* 2007. V. 51. P. 275.
181. *Ianniruberto G., Marucci G.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1996. V. 65. P. 241.
182. *Mead D.W., Larson R.G., Doi M.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 7895.
183. *McLeish T.C.B.* // *Adv. Phys.* 2002. V. 51. P. 1379.
184. *Xu F., Denn M.M., Schreiber J.D.* // *J. Rheol.* 2006. V. 50. P. 477.
185. *Eslami H., Grmela M.* // *Rheol. Acta*. 2008. V. 47. P. 399.
186. *Volkov V.S., Vinogradov G.V.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1985. V. 18. P. 163.
187. *Hess W.* // *Macromolecules*. 1989. V. 21. P. 2620.
188. *Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 5802.
189. *Фокс Т., Гратч С., Лошек С.* // *Реология. Теория и приложение*. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
190. *Berry G.C., Fox T.G.* // *Adv. Polym. Sci.* 1968. V. 5. P. 261.
191. *Fox T.G., Flory P.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. V. 70. P. 2384.
192. *Andrews R.D., Tobolsky A.V.* // *J. Polym. Sci.* 1951. V. 7. P. 221.

193. *Stadler F.J., Münstedt H.* // *J. Rheol.* 2008. V. 52. P. 697.
194. *Gabriel C., Lilge D.* // *Rheol. Acta.* 2006. V. 45. P. 995.
195. *Baumgaertel M., de Rosa M.E., Machado J., Masse M., Winter H.H.* // *Rheol. Acta.* 1992. V. 31. P. 75.
196. *Plazek D.J., O'Rourke V.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1971. V. 9. P. 209.
197. *Малкин А.Я., Жангереева Г.Ж., Забугина М.П., Виноградов Г.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1976. Т. 18. № 3. С. 572.
198. *Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Volosevitch V.V., Shatalov V.P., Yudin V.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1975. V. 13. P. 1721.
199. *Malkin A.Ya.* // *Rheol. Acta.* 1995. V. 34. P. 27.
200. *Malkin A.Ya., Blinova N.K., Vinogradov G.V., Zabugina M.P., Sabsai O.Yu., Shalганова V.G., Kirchevskaya I.Yu., Shatalov V.P.* // *Eur. Polym. J.* 1974. V. 10. P. 445.
201. *Bersted B.H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1975. V. 19. P. 2167.
202. *Малкин А.Я., Тейшеев А.Е.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 10. С. 2230.
203. *Malkin A.Ya., Teishev A.E.* // *Polym. Eng. Sci.* 1991. V. 31. P. 1590.
204. *Wood-Adams P.M., Dealy J.M.* // *J. Rheol.* 1996. V. 40. P. 761.
205. *Nobile M.R., Cocchini F., Lawler J.V.* // *J. Rheol.* 1996. V. 40. P. 363.
206. *Nichetti D., Manaz-Zloczower I.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 951.
207. *Liu Y.-M., Shaw M.T., Tuminello W.H.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 453.
208. *Малкин А.Я.* // *Высокомолек. соед. С.* 2002. Т. 44. № 9. С. 1720.
209. *Gabriel C., Münstedt H.* // *Rheol. Acta.* 1999. V. 38. P. 393.
210. *Anderson R.S., Mead D.W.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1996. V. 76. P. 299.
211. *Des Cloizeaux J.* // *Europhys. Lett.* 1988. V. 5. P. 437.
212. *Montfort J.-P., Marin G., Monge Ph.* // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 1551.
213. *Liu Y.-M., Shaw M.T.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 267.
214. *Menefee E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. P. 2215.
215. *Tsenoglou C.* // *Am. Chem Soc., Polym. Prepr.* 1987. V. 28. P. 185.
216. *Tsenoglou C.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 1762.
217. *Thimm W., Friederich Ch., Marth M., Honerkamp J.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. P. 1663.
218. *Thimm W., Friederich Ch., Marth M., Honerkamp J.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 429.
219. *Guzmán J.D., Mangnus M., Aerts P., Mes E., Kaschta J., Piering P.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 213.
220. *Thimm W., Friederich Ch., Roths T., Honerkamp J.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. P. 1353.
221. *Carrot C., Guillet G.* // *J. Rheol.* 1997. V. 41. P. 1203.
222. *Léonardi F., Majesté J.-C., Allal A., Marin G.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 675.
223. *Anderson R.S., Loy R.J.* // *J. Rheol.* 2001. V. 45. P. 891.
224. *Kurzbeck S., Oster H., Münstedt H., Ngyuen T.Q., Gensker R.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. P. 359.
225. *Auhl D., Stange J., Munstedt H., Krause B., Voigt D., Lederer A., Lappan U., Lunkwitz K.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 9465.
226. *Stange S., Uhl C., Munstedt H.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 1059.
227. *Wagner M.H., Rolón-Carrido V.H., Nielsen J.R., Rasmussen H.K., Hassager O.* // *J. Rheol.* 2008. V. 52. P. 67.
228. *Meissner J.* // *Proc. XIII Int. Congr. Rheol. Quebec City, Canada, 1996.* P. 7.
229. *McLeish T.C.B., Larson R.G.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 81.
230. *Miros A., Vlassopoulos D., Likhtman A.E., Roovers J.* // *J. Rheol.* 2003. V. 47. P. 163.
231. *McLeish T.C.B.* // *J. Rheol.* 2003. V. 47. P. 177.
232. *Kalyon D.M.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 621.
233. *Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Plotnikova E.H., Sabsai O.Yu., Nikolaeva N.E.* // *Int. J. Polym. Mater.* 1972. V. 2. P. 1.
234. *Абдурагимова Л.А., Ребиндер П.А., Серб-Сербина Н.Н.* // *Коллоид. журн.* 1955. Т. 17. С. 184.
235. *Pawlow W.P., Winogradow G.W.* // *Freiberger Forschung.* 1966. B. 389. S. 135.
236. *Stokes J.R., Telford J.H., Williamson A.-M.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 139.
237. *Moan M., Aubry T., Bossard F.* // *J. Rheol.* 2003. V. 47. P. 1493.
238. *Aubry T., Rozafinimaro T., Mederic P.* // *J. Rheology.* 2005. V. 49. P. 425.
239. *Куличихин В.Г., Цималаишвили Л.А., Плотникова Е.П., Баранников А.А., Кербер М.Л., Fischer H.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 6. С. 944.

240. *Ceccia S., Ferri D., Tabuani D., Maffettoni P.-L.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 425.
241. *Galgali G., Agarwal S., Lele A.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 852.
242. *Krishnamoorti R., Yurekli K.* // *Current Opin. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 6. P. 464.
243. *Koo C.M., Kim M.J., Choi M.H., Kim S.O., Chung I.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. P. 1526.
244. *Pozzo D.C., Hollabauch K.R., Walker L.M.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 759.
245. *Masalova I., Малкин А.Я.* // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. С. 206.
246. *Ayyer R.K., Leonov A.I.* // *Rheol. Acta.* 2004. V. 43. P. 283.
247. *Park S.-Y., Cho Y.-H., Vaia R.A.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 1729.
248. *Wang Z.-M., Nakajima H., Manias E., Chung T.C.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 4443.
249. *Kato M., Okamoto H., Hasegawa N., Tsukigase A., Usuki A.* // *Polym. Eng Sci.* 2003. V. 43. P. 1312.
250. *Devendra R., Hadzikiriakos S.G., Vogel R.* // *J. Rheol.* 2006. V. 50. P. 415.
251. *Ray S.S., Okamoto M.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 1539.
252. *Li J., Zhou C., Wang G., Zhao D.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 3609.
253. *Ren J., Casanueva B.F., Mitchell C.F., Krishnamoorti R.* // *Macromolecules.* 2003. V. 33. P. 4188.
254. *Dullaert K., Mewis J.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 285. P. 719.
255. *Dullaert K., Mewis J.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 1213.
256. *Mabuchon Ch., Carreau P.J., Heuzey M.-C.* // *Rheol. Acta.* 2007. V. 46. P. 1045.
257. *Egres R.G., Wagner N.J.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 710.
258. *Swaroop M., Brady J.F.* // *J. Rheol.* 2007. V. 51. P. 409.
259. *Meng Q., Higdon J.L.* // *J. Rheol.* 2008. V. 53. P. 1.
260. *Meng Q., Higdon J.L.* // *J. Rheol.* 2008. V. 53. P. 37.
261. *Oshmyan V.G., Patlazhan S.A., Khokhlov A.R.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 359.
262. *Brodnyan J.G., Gaskins F.H., Philippoff W.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1957. V. 1. P. 95.
263. *Walters K.* *Rheometry.* London: Chapman and Hall, 1975.
264. *Janeschitz-Kriegl H.* // *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence.* Berlin: Springer Verlag, 1983.
265. *Fuller G.G.* // *Optical Rheometry of Complex Liquids.* New York: Oxford Univ. Press, 1995.
266. *Brizitskiy V.I., Vinogradov G.V., Isayev A., Podolsky Yu.Ya.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1978. V. 22. P. 751.
267. *Vinogradov G.V.* // *Rheol. Acta.* 1973. V. 12. P. 357.
268. *Minale M., Moldenaers P., Mewis J.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 5471.
269. *Van Puyvelde P., Yang H., Mewis J., Moldenaers P.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 1401.
270. *Caserta S., Simeone M., Guido S.* // *Rheol. Acta.* 2004. V. 43. P. 491.
271. *Caserta S., Reynaud M., Simeone M., Guido S.* // *J. Rheol.* 2007. V. 51. P. 761.
272. *Bagusat F., Bohme B., Schiller P., Mogel H.-J.* // *Rheol. Acta.* 2005. V. 44. P. 313.
273. *Shapley N.C., Armstrong R.C., Brown R.A.* // *J. Rheol.* 2002. V. 2002. V. 46. P. 241.
274. *Shapley N.C., Brown R.A., Armstrong R.C.* // *J. Rheol.* 2004. V. 48. P. 255.
275. *Robert L., Demay Y., Vergnes B.* // *Rheol. Acta.* 2004. V. 43. P. 89.
276. *Ahmed B., Mackley R.M.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1995. V. 56. P. 127.
277. *Yeong Y.L., Taylor J.W.* // *J. Rheol.* 2002. V. 46. P. 351.
278. *Sinton S.W., Chow A.W.* // *J. Rheol.* 1991. V. 35. P. 735.
279. *Altobelli S.A., Fukushima E., Mondy L.A.* // *J. Rheol.* 1997. V. 41. P. 1105.
280. *Gibbs S.J., Xing D., Carpenter T.A., Hall L.D., Ablett S., Evans I.D., Frith W., Haycock D.E.* // *J. Rheol.* 1994. V. 38. P. 1757.
281. *Moraczewski T., Tang H., Shapley N.C.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 1409.
282. *Callaghan P.T.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 243.

## ГРАДИЕНТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА<sup>1</sup>

© 2009 г. М. Ю. Заремский, Д. И. Калугин, В. Б. Голубев

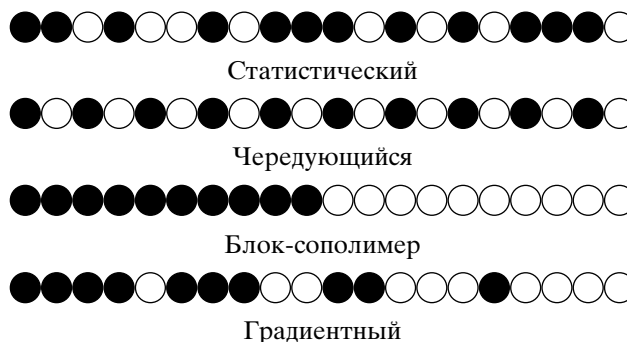
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.  
Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Рассмотрены условия образования градиентных сополимеров (с постепенным изменением состава вдоль цепи) и способы их получения путем “живой” ионной и псевдоживой радикальной полимеризации. Обсуждаются аспекты характеристики, структуры и физико-химических свойств градиентных сополимеров.

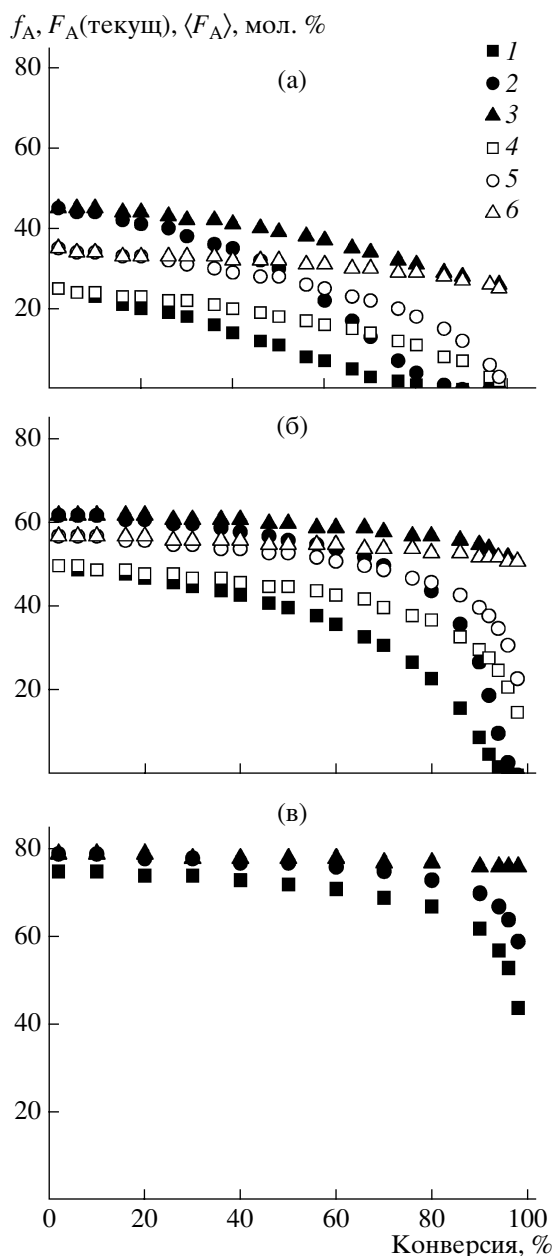
Большинство полимеров получают различными методами цепной полимеризации – радикальной, ионной, ионно-координационной. Ранее проблема создания новых полимерных материалов для нужд технологии, медицины, бытовых целей с необходимым комплексом свойств решалась, как правило, поиском новых мономеров, которые можно вовлечь в полимеризацию. В последнее время для этого все чаще используют методы управляемой полимеризации, которые на основе уже известных мономеров позволяют осуществить так называемый контролируемый (tailored-made) синтез полимеров с заданными ММ, строением и архитектурой цепи. При гомополимеризации выбор параметров, которые экспериментатор может изменять для достижения необходимых свойств полимера, крайне ограничен – это ММ полимера, его полидисперсность, микро- тактичность и разветвленность цепи, наличие концевых функциональных групп. Изменяя эти параметры, можно лишь существенно улучшить те или иные свойства полимерных материалов. Синтезировать принципиально новые объекты таким способом не удастся. Однако их можно получить, используя контролируемую сополимеризацию двух и более мономеров. В данном случае в одной макромолекуле удастся сочетать свойства двух или нескольких полимеров.

Количество регулируемых параметров при переходе к сополимеризации существенно увеличивается. К молекулярно-массовым характеристикам добавляется состав сополимера, распределение макромолекул по составу и самые разные способы “сборки” двух мономеров в одну цепь. Соплимеры могут быть статистическими – со случайным распределением звеньев по цепи; чередующимися – со строгим чередованием звеньев; блок-сополимерами, состоящими из блоков (в свою очередь, блок-сополимеры могут быть ди-, три- и поли(мульти)блок-сополимерами – состоящими из двух, трех и т.д. блоков); привитыми, звездообразными, разветвленными, дендримерными и другими. Все это обеспечивает очень широкое поле деятельности для создания принципиально новых макромолекулярных структур, а следовательно, и материалов с новыми свойствами.

Одним из таких относительно новых классов сополимеров являются градиентные сополимеры, состав которых плавно меняется от “головы” к “хвосту” цепи:



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00269а) и Гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-168.2008.3).



**Рис. 1.** Изменение доли мономера А в мономерной смеси  $f_A$  (1, 4), текущей  $F_A$ (текущ) (2, 5) и средней  $\langle F_A \rangle$  (3, 6) доли мономера А в сополимере по ходу сополимеризации (рассчитано в соответствии с концевой моделью для  $f_A = 25\%$  (а), 50 (б) и 75% (в) при  $r_A = 1, r_B = 0.2$  (1–3) и  $r_A = 1, r_B = 0.5$  (4–6)).

Необычное строение этих сополимеров отражается на структуре и свойствах, которые оказываются отличными от свойств их ближайших “родственников” – статистических и блок-сополимеров. Анализ способов получения градиент-

ных сополимеров, их структуры и физико-химических свойств и посвящен настоящий обзор<sup>2</sup>.

### МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Для формирования градиентного строения цепи в ходе синтеза макромолекул необходимо выполнение двух условий. Во-первых, по мере удлинения цепи должен постепенно меняться состав окружающей мономерной среды; только в этом случае будет изменяться соотношение входящих в макромолекулу звеньев. Во-вторых, все цепи должны расти в одинаковых условиях. В противном случае, даже при выполнении первого условия, получится набор молекул разного состава, т.е. композиционно неоднородный сополимер.

Из сказанного следует, что градиентный сополимер нельзя получить путем обычной радикальной сополимеризации, так как время роста отдельной макромолекулы составляет доли секунды, за это время не успевает произойти заметного изменения окружающей среды. Исключением являются случаи радикальной сополимеризации, в которых происходит локальное изменение концентрации мономеров вокруг растущего радикала (см. ниже). Нельзя создать градиентные сополимеры и с помощью поликонденсации, поскольку конденсация маленьких молекул в большие происходит равновероятно и по “головной”, и по “хвостовой” функциональной группе макромолекул, и к поликонденсационным продуктам вообще неприменимы термины “начало” и “конец” цепи.

Градиентные сополимеры вряд ли можно синтезировать и химической модификацией полимеров: ускоряющий и замедляющий эффекты соседа определяют соответственно тенденцию к блочности или чередованию, а отсутствие эффекта соседа при химической модификации приводит к статистическому распределению звеньев в конечном продукте [3]. Сложная комбинация таких эффектов, возможно, и позволит получить градиентные структуры, но пока работы в этом направлении неизвестны.

Сформулированным выше критериям синтеза градиентных сополимеров удовлетворяют “живые” ионные и псевдоживые ионные и радикаль-

<sup>2</sup> К градиентным сополимерам относят не только сополимеры с внутримолекулярным градиентом состава, но и структуры с макроскопическим градиентом – материалы, в которых происходит изменение состава по толщине объекта [1, 2]. В нашем обзоре они не рассматриваются.

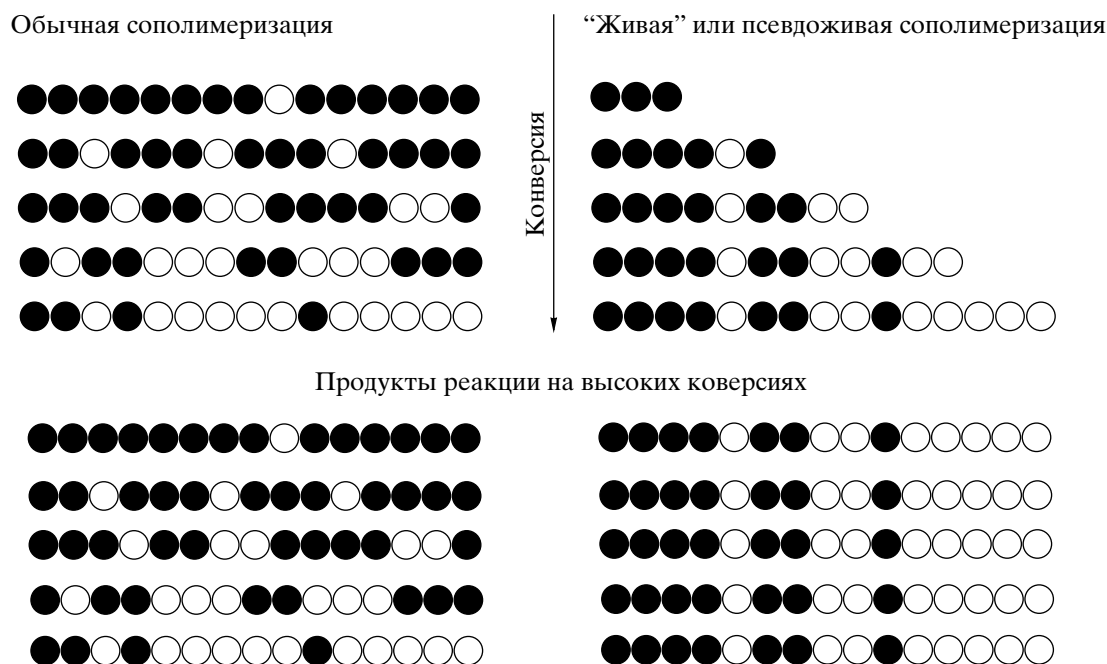


ные процессы полимеризации, в которых макромолекулы растут на протяжении всей полимеризации. Поэтому при изменении состава мономерной среды по ходу удлинения цепей их состав также будет меняться.

Рост макромолекул в “живой” и псевдоживой полимеризации происходит по-разному. При “живой” анионной или катионной полимеризации цепи “стартуют” одновременно и растут непрерывно и практически безобрывно на протяжении всего процесса [4–6]. При псевдоживой радикальной или ионной полимеризации необратимая гибель активных центров заменяется на обратимую реакцию обрыва или передачи цепи [7–10]. Макромолекулы растут дискретно путем присоединения порции мономерных звеньев между актами “оживления” (реинициирования) и обратимого ограничения (обрыва или передачи) цепи. Однако в обоих типах процессов характеристики продук-

тов полимеризации оказываются близкими:  $M_n$  полимера повышается пропорционально конверсии по закону “живых” цепей, при этом число цепей по ходу реакции почти не меняется.

В рамках “живой” и псевдоживой полимеризации существуют два различных подхода к получению градиентных сополимеров. Первый (его можно назвать “непрерывный”) основан на том, что при сополимеризации используют мономеры, значительно различающиеся по своей активности. В этом случае вследствие более быстрого расхода активного мономера текущий состав мономерной смеси постоянно меняется по ходу реакции, соответственно меняется и состав растущих макромолекул: их “голова” обогащена активным компонентом, а “хвост” – неактивным. Образование градиентных сополимеров в непрерывном режиме представлено на схеме:

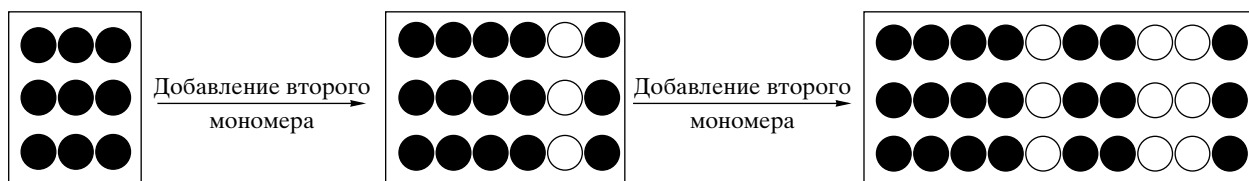


В начале “живой” (псевдоживой) сополимеризации зарождаются короткие цепи, обогащенные активным мономером А (черные символы). Затем, по мере расхода мономера А, растущие макромолекулы будут присоединять все меньшее число звеньев А и все большее число звеньев менее активного мономера В (белые символы). Наконец, на глубоких конверсиях макромолекулы будут присоединять в основном мономер В.

Для получения сополимера с высокой степенью градиентности (разницей в составе “голова” и “хвоста” цепи) методом непрерывной полимеризации необходимо выбирать такие пары, у которых константы сополимеризации различаются как минимум в несколько раз. Вторым условием образования градиентных макромолекул в указанном режиме является необходимость достижения высоких, близких к предельным, конверсий,

так как только в этом случае “голова” и “хвост” молекул будут заметно различаться по составу.

Естественно, что на степень градиентности влияет и состав мономерной смеси. На рис. 1 представлены теоретические кривые расхода активного мономера и изменения состава сополимера в непрерывном режиме по ходу “живой” или псевдоживой сополимеризации для разных составов мономерной смеси и констант сополимеризации. Видно, что в условиях трехкратного избытка мономера В (рис. 1а), градиентные молекулы образуются даже тогда, когда активность мономеров различается всего в 2 раза. При эквимольном соотношении мономеров А и В получить сополимеры с высокой степенью градиентности можно только при пятикратном различии в активности мономеров (рис. 1б). Если неактивный мономер В берется в недостатке (25%), то макромолекулы градиентного строения не образуются ни при каких условиях (рис. 1в).



Повышение скорости добавления второго сомономера в этих условиях эквивалентно увеличению разницы в константах сополимеризации [11–15]. Естественно, что при обычной сополимеризации, когда цепи “живут” много меньше времени всей полимеризации, метод добавления второго сомономера привел бы лишь к формированию еще более композиционно неоднородного статистического сополимера.

#### *Получение градиентных сополимеров “живой” анионной полимеризацией*

Синтез градиентных сополимеров впервые был описан 40 лет назад в работах Kraus с сотрудниками [16, 17]. С помощью непрерывной живой анионной сополимеризации был получен сополимер стирола с бутадиеном и исследовано его поведение в высокоэластическом состоянии. Вскоре после этого Tsukahara [18, 19] и Gronski [20, 21] сообщили о синтезе градиентных сополимеров стирола с бутадиеном и изопреном и об их способности образовывать ассоциаты в расплаве.

Напомним, что в условиях обычной сополимеризации тех же мономеров сначала образуются макромолекулы, обогащенные звеньями А, затем – промежуточного состава, и в конце – обогащенные мономером В. В результате на глубоких конверсиях получается неоднородный продукт с плохими механическими и оптическими свойствами, представляющий собой набор макромолекул разного состава с статистическим распределением звеньев в каждой молекуле (см. схему выше).

Градиентные сополимеры можно получать и при “живой” или псевдоживой полимеризации сомономеров с близкими константами сополимеризации. Для этого используют “полунепрерывный” (“semi-batch”) подход. Изначально берут систему, обогащенную мономером А (это может быть и чистый мономер А). Затем на протяжении всего процесса в реакционную систему непрерывно добавляют мономер В. Таким образом обеспечивается изменение состава мономерной смеси по ходу роста макромолекул:

С тех пор метод “живой” анионной полимеризации применяется для получения сополимеров стирола с различными диенами: бутадиеном, изопреном и другими [22–25]. Для этого используют литий- [26–33], натрий- [34] и калийорганические [35] инициаторы. Важной отличительной особенностью такого процесса является значительное влияние условий полимеризации на активность сомономеров, а следовательно, на состав образующегося сополимера и на степень его градиентности. При изменении природы растворителя и противоиона или введении полярных добавок активность сомономеров изменяется настолько, что активный и неактивный мономер могут меняться ролями.

В неполярных средах более активным в анионной сополимеризации стирола с диенами является диен ( $r_1 < 1$ ,  $r_2 > 1$ ). Следовательно, при сополимеризации изопрена со стиролом, инициируемой литийорганическими соединениями в углеводородном растворителе, в начале процесса образуется сополимер, существенно обогащенный изопре-

ном [25, 36–40]. Та же закономерность наблюдается, если вместо изопрена взят бутадиен [30, 41–49]. По мере расхода активного диена в макромолекулу начинают встраиваться звенья стирола. На глубоких конверсиях, когда в реакционной смеси практически не остается диена, к макроаниону присоединяются оставшиеся неизрасходованными молекулы стирола. В результате получается градиентный сополимер [25, 41, 49, 50], макромолекулы которого на концах содержат блоки двух гомополимеров с небольшим содержанием второго компонента, а в середине цепи – градиентную последовательность звеньев:



Напротив, при переходе к полярным растворителям активным мономером становится стирол ( $r_2 < 1$ ,  $r_1 > 1$ ). В этом случае на начальных конверсиях макромолекулы присоединяют преимущественно стирольные звенья, а концу процесса – диеновые.

Эффективным способом контроля активности данных сомономеров является замена противоиона. При анионной сополимеризации стирола с бутадиеном в толуоле в ряду литий-, натрий- и калийорганических инициаторов константы сополимеризации изменяются следующим образом:  $r_1 = 0.004$  и  $r_2 = 12.9$  [51],  $r_1 = 0.42$  и  $r_2 = 0.30$  [34],  $r_1 = 3.3$  и  $r_2 = 0.12$  [35]. Поэтому получить гради-

ентные сополимеры стирола с диенами непрерывным методом можно только при использовании литий- или калийорганических инициаторов.

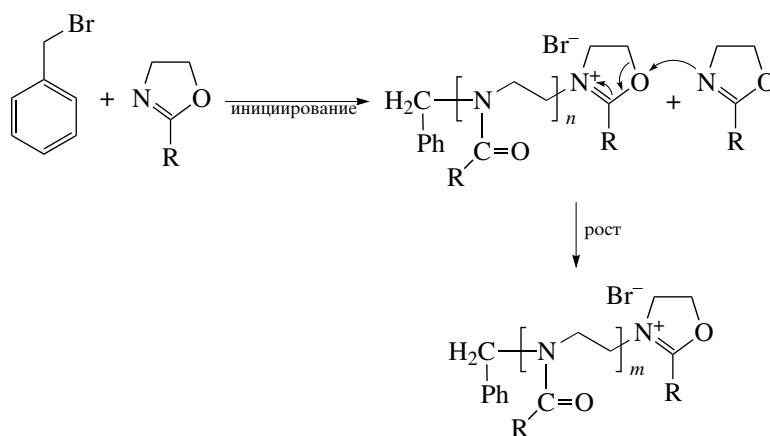
На константы сополимеризации и, следовательно, на характер распределения сомономерных звеньев в макромолекуле в не меньшей степени влияет присутствие полярных веществ, таких как эфиры или амины [25, 30, 47–50]. Изменяя концентрацию добавляемого ТГФ или аналогичного полярного вещества, можно получить макромолекулы с заданным распределением звеньев.

Таким образом, преимущество анионной полимеризации заключается в наличии разнообразных “рычагов” контроля строения и степени градиентности продуктов сополимеризации, однако выбор мономеров (во всяком случае – к настоящему моменту) ограничивается стиролом и диенами.

#### *Получение градиентных сополимеров полимеризацией с раскрытием цикла*

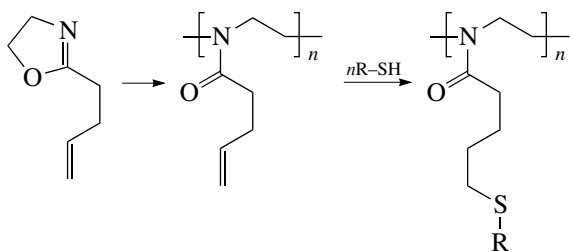
Градиентные сополимеры можно получать и путем ионной полимеризации с раскрытием цикла.

Наиболее изученным процессом в этой области является катионная сополимеризация производных 2-оксазолинов [52–56]:



Для синтеза градиентных сополимеров чаще всего используют алкилзамещенные 2-оксазолины; в случае фенилзамещенных оксазолинов вместо градиентных образуются блок- или статистические сополимеры [52]. Применение мономеров

с неопределенными заместителями (например 3-бутенилом [53]) открывает возможность для дальнейшей химической модификации продуктов, в частности с помощью различных меркаптанов [53]:



Анионной сополимеризацией с раскрытием цикла были получены градиентные сополимеры этиленоксида с пропиленоксидом [57].

#### Получение градиентных сополимеров методами псевдоживой радикальной полимеризации

Вследствие технических сложностей осуществления ионной сополимеризации, а также, что более существенно, весьма ограниченного круга мономерных пар, способных к образованию макромолекул с градиентным распределением звеньев в ионных процессах, в настоящее время основным методом синтеза градиентных сополимеров является контролируемая псевдоживая радикальная полимеризация. Она позволила существенно упростить процесс синтеза и расширить круг используемых мономеров.

Впервые теоретическую возможность получения градиентных сополимеров с помощью псевдоживой радикальной сополимеризации предсказал Б.Р. Смирнов в конце 80-х годов XX века [58], а первые градиентные сополимеры этим методом были синтезированы в начале 90-х годов в работах, выполненных на кафедре высокомолекулярных соединений в МГУ [59, 60]. В качестве агентов псевдоживой полимеризации были использованы дитиокарбаматные инициаторы. При фотосополимеризации в смеси стирол–метилакрилат (1 : 4) и термополимеризации в смеси стирол–метилакрилат (или акрилонитрил) (1 : 4) в

**Таблица 1.** Градиентный рост цепей при сополимеризации стирола с метилакрилатом (1 : 4) ([диизопропилксантогендисульфид] = 10 ммоль/л, 120°C) [61]

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$F_s, \%$	Концентрация растущих макромолекул, ммоль/л
0.85	7.9	5.8	0.38	5.3
2	14.2	6.5	0.366	8.5
6	28.2	10.4	0.358	11
23	64	22.6	0.259	12
55	95	36.5	0.221	11

присутствии тетраэтилтиурамдисульфида и бензилдитиокарбамата были получены прозрачные продукты. Прозрачность продуктов псевдоживой сополимеризации авторы объяснили формированием градиентных сополимеров, поскольку статистические сополимеры, образующиеся при обычной сополимеризации в тех же условиях, представляли собой непрозрачные блоки белого цвета.

Градиентное строение таких сополимеров было доказано в работе [61] на примере сополимеризации стирола с метилакрилатом под действием инициатора ксантанной природы – диизопропилксантогендисульфида. Авторы предложили параллельный анализ изменения ММ сополимера, его состава и количества растущих цепей по ходу реакции, т.е. по ходу роста макромолекул (табл. 1). Оказалось, что одновременно с увеличением  $M_n$  сополимера происходит его обогащение метилакрилатом. Число растущих цепей при этом остается практически постоянным на протяжении всей сополимеризации. Это означает, что все макромолекулы по мере роста постепенно и одинаково обогащаются звеньями метилакрилата. Совокупность этих трех факторов (повышения  $M_n$ , обогащения звеньями метилакрилата и постоянства числа цепей) однозначно свидетельствует об образовании на глубоких степенях превращения градиентного сополимера.

В настоящее время самым распространенным вариантом псевдоживой радикальной полимеризации, используемым для синтеза сополимеров градиентной структуры, является полимеризация с переносом атома (ATRP) [9, 62–71].

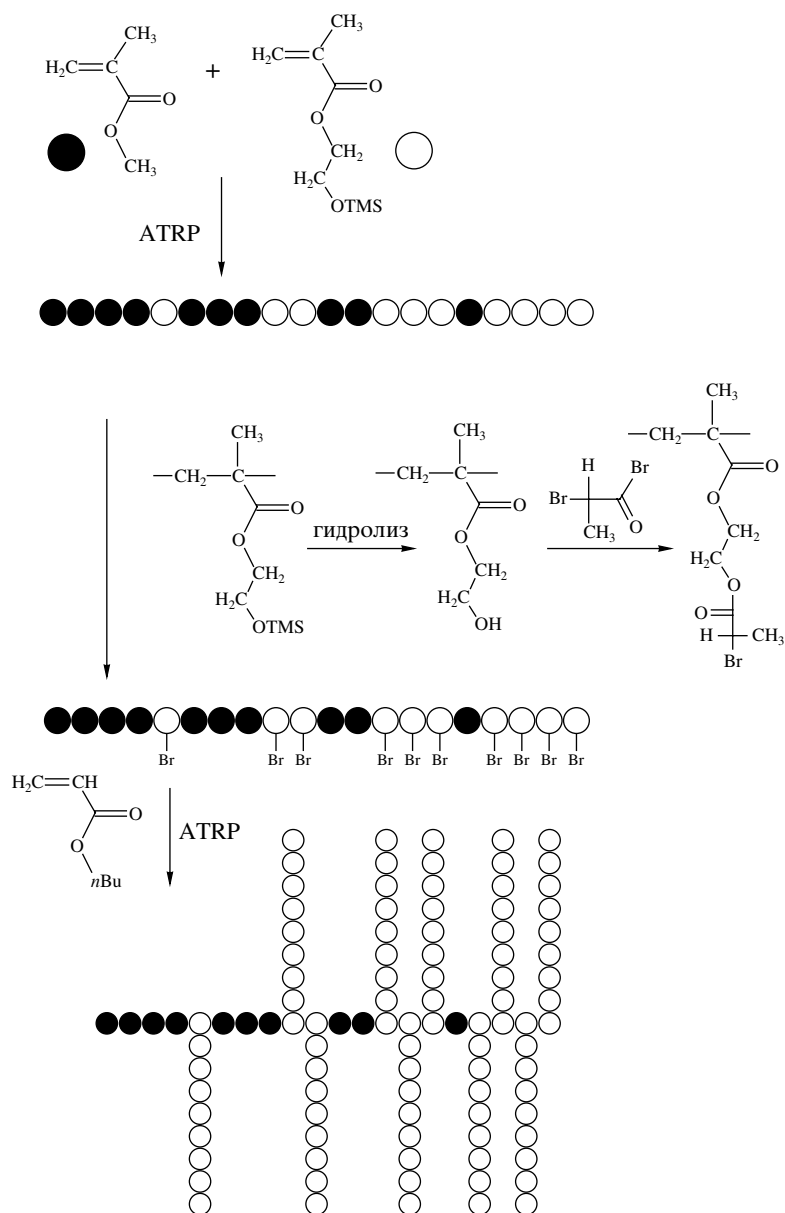
Основной вклад в исследование возможности получения градиентных сополимеров методом ATRP внес К. Matyjaszewski с сотрудниками [9]. С использованием каталитических систем переноса атома на основе комплексов меди с различными полифункциональными азотсодержащими лигандами были синтезированы сополимеры градиентной структуры стирола с *n*-бутилакрилатом и ММА с *n*-бутилакрилатом в режиме непрерывной сополимеризации. Увеличение доли менее активного мономера (акрилата) с ростом конверсии и уменьшение текущего содержания более активного мономера (стирола, метилметакрилата) по ходу реакции при постоянном числе полимерных цепей явилось доказательством формирования градиентной структуры этих сополимеров.

Для синтеза сополимеров стирола с акрилонитрилом, а также стирола с *n*-бутилакрилатом

использовали “полунепрерывный” режим. В данном случае добавление менее активного мономера по ходу реакции приводило к формированию макромолекул с более выраженной градиентностью цепи (табл. 2).

Псевдоживой механизм ATRP позволяет получать и необычные привитые градиентные сополимеры. В таких объектах градиентным образом распределены не звенья, а боковые цепи [65, 69, 72]. Для этого сначала сополимеризацией MMA с 2-(триметилсилилокси)этилакрилатом под действием ATRP-агентов (комплексов CuBr/пентаме-

тилдиэтилентриамин и CuBr<sub>2</sub>/динонилбипиридил) синтезировали градиентный сополимер. Далее триметилсилильные боковые группы замещали на гидроксильные и проводили их этерификацию с помощью 2-бромпропионилбромида. В результате получили градиентный макроинициатор – сополимер с градиентным изменением боковых иницирующих Br-групп в цепи. Затем проводили ATRP-полимеризацию *n*-бутилакрилата, инициированную градиентным макроинициатором. В результате получили сополимер с градиентным распределением привитых боковых цепей:

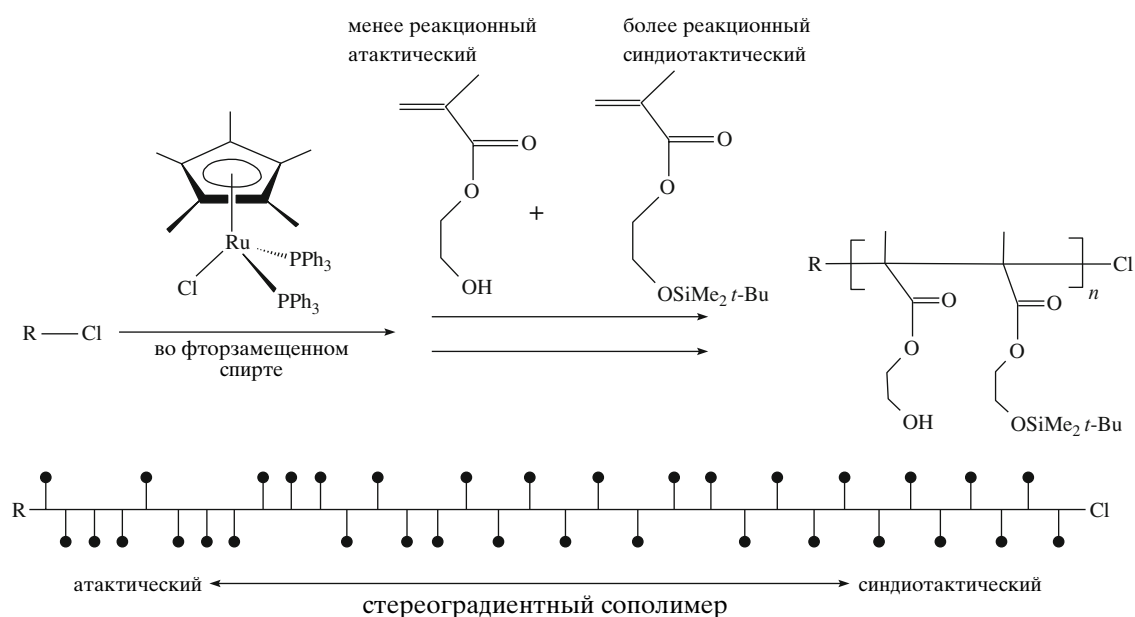


**Таблица 2.** Изменение мгновенного состава сополимеров при псевдоживой ATRP-сополимеризации [9]

Система	Нормализованная длина цепи	$F_2$ при разной скорости добавления второго мономера	
		0.02 мл/мин	0.08 мл/мин
Стирол–акрилонитрил	0.08	0.16	0.38
	0.15	0.36	0.44
	0.37	0.42	0.61
	0.56	0.44	0.69
	0.8	0.59	0.78
	1	0.63	1
Стирол– <i>n</i> -бутилакрилат	0.18	0.06	–
	0.3	–	0.15
	0.4	0.07	–
	0.48	0.12	–
	0.53	–	0.25
	0.56	0.18	–
	0.63	0.34	–
	0.7	0.36	–
	0.72	–	0.44
	0.73	0.41	–
	0.79	0.44	–
	0.9	–	0.5
	1	0.63	0.58

Не менее интересные результаты были получены в работе [67], в которой синтезировали сополимер не только с градиентным изменением состава, но и с изменением стереорегулярности. Методом ATRP на рутениевом катализаторе провели сополимеризацию гидроксиэтилметакрилата с кремнийорганическим производным этого

мономера. Поскольку данные сомономеры различаются не только по активности в сополимеризации, но и по способности к образованию стереорегулярных структур, то в результате реакции образуется сополимер, у которого происходит плавное изменение стереоизомерии вдоль цепи от атактической к синдиотактической:



**Таблица 3.** Предельная конверсия  $q^*$  и степень градиентности  $\Delta F_s$  (текущ) сополимеров стирола с акрилатами, полученных в присутствии ТЕМПО при 120°C

Система	$f_s, \%$	$q^*, \%$	$\langle \Delta F_s \rangle, \%$	$\Delta F_s$ (текущ), %
Стирол–метилакрилат ( $r_1 = 0.83$ $r_2 = 0.24$ )	60	95	4	15
	40	75	6	21
	30	71	8	25
	20	57	8	22
Стирол– <i>трет</i> - бутилакрилат ( $r_1 = 0.9$ $r_2 = 0.3$ )	50	95	8	33
	39	86	8	27
	23	71	9	23

**Таблица 4.** Молекулярно-массовые характеристики и состав сополимеров стирола с *трет*-бутилакрилатом (*t*-БА), полученных в присутствии ТЕМПО при 120°C [84]

$f_s, \%$	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Концентрация растущих макромолекул, ммоль/л	$F_{t-BA}^*, \%$
23	15	8.6	2.4	13	58.5 (62.0)
	25	11.5	2.3	16	60.5 (62.5)
	38	24	1.7	12	63.5 (64.0)
	71	34	1.8	15	68.0 (68.5)
39	14	8.5	2.5	13	51.0 (48.0)
	22	12.1	2.0	14	47.5 (48.5)
	37	23	1.5	12	48.0 (50.0)
	86	36	1.6	18	60.5 (55.0)

\* В скобках указаны теоретические значения, рассчитанные по конечной модели.

Необычное строение сополимера было доказано изменением спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов с ростом конверсии.

Достаточно распространенным способом синтеза градиентных сополимеров является метод обратимого ингибирования радикальной полимеризации нитроксилами [10, 73–77]. Чаще всего он применяется для получения градиентных сополимеров стирола и его производных, поскольку именно они легко полимеризуются по псевдоживому механизму под действием обычных нитроксилов, например ТЕМПО. С использованием этого типа полимеризации в “полунепрерывном” режиме были синтезированы с высоким выходом градиентные сополимеры стирола с 4-ацетокси-стиролом [73]. После гидролиза ацетоксигрупп данный сополимер был превращен в амфифильный сополимер стирола с 4-гидроксистирилом. Методом обратимого ингибирования были также получены градиентные сополимеры стирола с 4-метилстиролом [74].

Градиентный режим, как было показано в работах [10, 78–84], может реализоваться и при сополимеризации стирола с акрилатами в присутствии ТЕМПО. Эта реакция, хотя и протекает в режиме обратимого ингибирования, но из-за побочных реакций (накопления неактивных аддуктов акрилат–ТЕМПО) процесс прекращается, не достигая полного превращения. Так, при сополимеризации стирола с *трет*-бутилакрилатом в присутствии ТЕМПО предельная конверсия понижается от ~100 до 70% при уменьшении доли стирола в исходной смеси  $f_s$  от 60 до 20% (табл. 3). Аналогичную закономерность мы наблюдали и при сополимеризации стирола с метилакрилатом в присутствии ТЕМПО.

Образование градиентных сополимеров в указанных системах подтверждается постепенным обогащением продуктов акрилатом по ходу роста цепей в условиях, когда количество растущих цепей не меняется по ходу процесса (табл. 4).

При использовании других нитроксидов, например SG1 (фосфоноксизамещенного линейного нитроксида), способных “вести” псевдоживую полимеризацию акриловых мономеров, удалось получить градиентные сополимеры N,N-диметилакриламида с *n*-бутилакрилатом [77]. Поскольку активность данных мономеров примерно одинакова, для реализации градиентного роста цепи был использован “полунепрерывный” подход – последовательное добавление N,N-диметилакриламида к раствору *n*-бутилакрилата в толуоле. Вывод о градиентном строении получившихся сополимеров был сделан на основании результатов элементного анализа.

Другим методом синтеза градиентных сополимеров является псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ или RAFT-полимеризация) [12, 71, 85–89]. Преимущество этого подхода состоит в его универсальности. По сравнению с названными выше методами псевдоживой радикальной полимеризации ОПЦ-процесс позволяет вовлечь в псевдоживую полимеризацию намного большее число мономеров [85] и, следовательно, существенно расширить круг получаемых градиентных сополимеров. Так, с использованием дибензилтретиокарбоната в качестве ОПЦ-агента были синтезированы в непрерывном режиме градиентные сополимеры *n*-бутилакрилата с N-винилпирролидоном ( $r_1 = 1.33$ ,  $r_2 = 0.02$ ) и *трет*-бутилакрилата с N-винилпирролидоном ( $r_1 = 0.76$ ,  $r_2 = 0.02$ ) [87, 88], а в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата – сополимер стирола с *n*-бутилакрилатом ( $r_1 = 0.88$ ,  $r_2 = 0.20$ ) [89]. Во всех системах с ростом конверсии увеличивается содержание менее активного мономера в сополимере, при этом ММ сополимеров линейно повышается, а образующиеся сополимеры остаются прозрачными даже на глубоких конверсиях.

С использованием бензилдитиоизобутирата в качестве ОПЦ-агента были синтезированы сополимеры стирола с *n*-бутилакрилатом в условиях “полунепрерывного” и “непрерывного” процесса сополимеризации. При проведении реакции в “полунепрерывном” режиме в полимеризационную смесь авторы добавляли не менее активный мономер (акрилат), как делается обычно, а стирол [12]. При этом осязаемое увеличение содержания стирола с ростом ММ сополимера наблю-

далось только в том случае, когда исходная мономерная смесь содержала чистый *n*-бутилакрилат. Если же изначально в полимеризационной смеси присутствовал стирол, изменение содержания стирола вдоль цепи было достаточно слабым.

Во всех описанных выше примерах синтеза градиентных сополимеров методом псевдоживой радикальной сополимеризации есть один существенный недостаток – невысокая степень градиентности  $\Delta F_{\text{текущ}}$  цепи, т.е. различие в составе “головой” и “хвоста” цепи. Расчет показывает, что для таких пар, как стирол–метилакрилат и стирол–акрилонитрил,  $\Delta F_{\text{текущ}}$  составляет ~30 и 50% соответственно; для других сомономеров эта величина еще ниже. Незначительная градиентность в указанных системах связана с невысокой разностью в значениях констант сополимеризации ( $r_1 = 0.75$ ,  $r_2 = 0.18$  и  $r_1 = 0.4$ ,  $r_2 = 0.1$  соответственно [90]).

Для получения “идеальных” градиентных сополимеров, таких как анионные сополимеры стирола с бутадиеном, в которых состав менялся бы по цепи строго от мономера А к мономеру В, требуется, чтобы константы радикальной сополимеризации различались на несколько порядков. Такие пары мономеров существуют: например, стирол–винилацетат, стирол–винилкарбазол, стирол–винилпирролидон, ММА–винилпирролидон и некоторые другие. Столь существенное различие в активности мономеров (и, соответственно, радикалов) приводит к тому, что в известных псевдоживых процессах пока не найдены такие агенты, которые позволили бы осуществить псевдоживую полимеризацию одновременно двух мономеров в перечисленных парах.

Решить задачу получения “идеальных” градиентных сополимеров можно и в том случае, когда только один из сомономеров полимеризуется по псевдоживому механизму. Впервые такая возможность была предсказана в наших работах на основании анализа общих законов псевдоживых процессов [79–81]. Различие на два-три порядка в активности мономеров приводит к тому, что даже небольшое количество активного сомономера (всего несколько процентов) оказывается достаточным, чтобы обеспечить “живой” рост цепей до глубоких конверсий. Хотя процесс “живого” роста цепей прекращается как только в системе не остается активного мономера, вследствие



**Таблица 5.** Изменение молекулярно-массовых характеристик и состава сополимера стирол–винилацетат (ВА) с ростом конверсии в условиях обратимого ингибирования нитроксиллами ТЕМПО при 120°C [91]

$f_{\text{ВА}}, \%$	Конверсия, %	$\langle F_{\text{ВА}} \rangle, \%$	$F_{\text{ВА}}(\text{текущ}), \%$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
79	5.2	11.5	8	3.6	1.7
	13.4	13.4	16	10.5	1.6
	18.3	13.6	25	14.0	1.7
	31	31.4	92	21.2	2.6
70	7	11.5	5	11	1.6
	14	13	8	20	1.4
	24	15	16	25	1.6
	44	27.5	98	34	2.3
70*	7	11	5	10	1.2
	22	15	14	26	1.3
	28	16.5	24	34	1.5
	46	32	98	36	1.9

\* В присутствии 6 ммоль/л уксусного ангидрида.

очень высокой разницы в активности мономеров к этому времени уже успевает образоваться градиентный сополимер.

Подробно особенности сополимеризации в таких системах были изучены на примере сополимеризации в системе стирол–винилацетат в присутствии стабильных нитроксильных радикалов ТЕМПО ( $r_1 = 60, r_2 = 0.06$ ) [91]. Величина  $M_n$  сополимера стирола с винилацетатом растет с конверсией, причем одновременно с удлинением цепи происходит обогащение сополимера винилацетатом (табл. 5). Как уже говорилось выше, это является однозначным доказательством образования градиентного сополимера. На рис. 2 представлено рассчитанное по модели Майо–Льюиса изменение по ходу сополимеризации текущего состава мономерной смеси и текущего содержания звеньев винилацетата, входящих в сополимер. Видно, что вначале, до конверсии 20%, сополимер практически не содержит винилацетата, затем в области конверсий 20–40% наблюдается его существенное обогащение звеньями винилацетата, после чего в системе практически не остается стирола, и сополимер “прирастает” практически чистым винилацетатом. В результате образуются макромолекулы, у которых “голова” почти полностью состоит из звеньев стирола, “хвост” – из звеньев винилацетата, а “туловище” – из сополимера с плавно меняющимся составом от стирола к винилацетату. Измеренное экспериментально из-

менение состава сополимера хорошо согласуется с рассчитанным по концевой модели (табл. 5).

Существенный недостаток данного процесса – его низкая скорость. Решить проблему повышения скорости сополимеризации можно с использованием ускоряющей добавки уксусного ангидрида. Его введение приводит к сокращению суммарного времени полимеризации вдвое при сохранении псевдоживого характера процесса [91]. Заметим, что механизм действия этой добавки до сих пор неясен.

Очень близкой по относительной реакционной способности к рассмотренной системе является изученная нами мономерная пара стирол–винилпирролидон ( $r_1 = 6.3, r_2 = 0.01$ ) [90]). Основные особенности сополимеризации в этой системе в присутствии ТЕМПО по нашим данным оказались аналогичными описанным выше для системы стирол–винилацетат. При сополимеризации эквимольной смеси стирола с винилпирролидоном значение  $M_n$  сополимера повышается с конверсией, а макромолекулы по мере их роста постепенно обогащаются звеньями винилпирролидона (табл. 6), т.е. имеют градиентное строение.

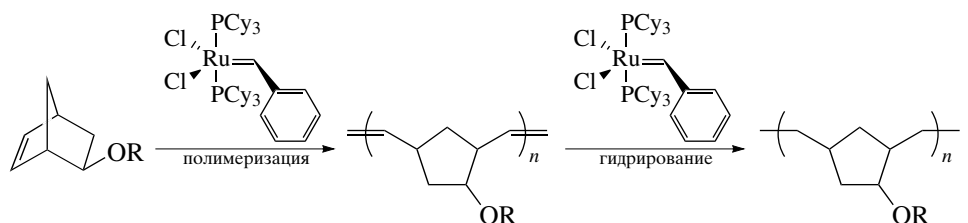
Описанный выше подход, основанный на использовании мономеров, резко различающихся по своей активности, оказался успешным и при получении “идеальных” градиентных сополимеров в системах, содержащих агенты обратимой

передачи цепи, например стирол–винилацетат–дибензилтритиокарбонат [87].

### Метатезисный синтез градиентных сополимеров

Имеются сведения об успешном синтезе градиентных сополимеров по реакции метатезиса мо-

номеров с раскрытием цикла [11, 92]. Так были синтезированы сополимеры экзо-5-(бензилокси)норборнена с экзо-5-[(4-*tert*-бутил)бензилокси]норборненом. Для реализации градиентного характера роста цепи реакцию проводили в “полунепрерывном” режиме с использованием катализатора Грабса [11]:

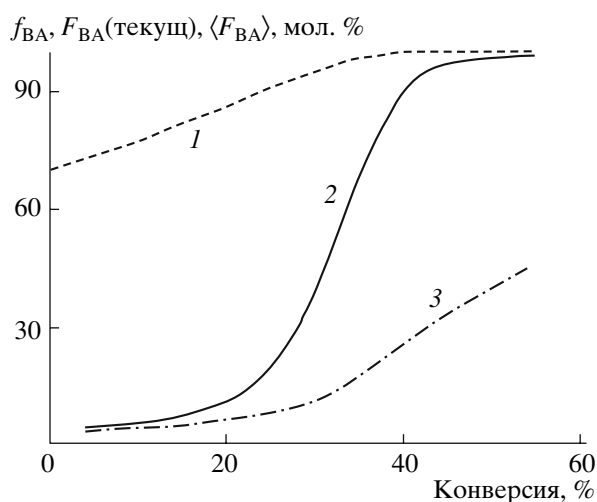


где  $R = \text{PhCH}_2, 4\text{-}t\text{-BuPhCH}_2$ .

По своей сути этот процесс аналогичен псевдоживой ступенчатой полимеризации. Особого распространения для синтеза градиентных сополимеров он не получил в силу весьма узкого класса реакционноспособных мономеров.

### Особые случаи градиентной радикальной сополимеризации

Как уже отмечалось, в условиях обычной радикальной сополимеризации получить градиент-



**Рис. 2.** Изменение доли винилацетата в мономерной смеси (1), текущей (2) и средней (3) доли звеньев винилацетата в сополимере по ходу сополимеризации стирола с винилацетатом (расчитано в соответствии с конечной моделью для исходного  $f_{\text{BA}} = 70\%$ ).

ные сополимеры нельзя: при сополимеризации мономеров различной активности на глубоких конверсиях образуется статистический композиционно неоднородный сополимер. Однако сополимеры с градиентным распределением звеньев можно получить и методом радикальной полимеризации – на начальных конверсиях, используя так называемый эффект избирательной сольватации мономеров (boot-strap effect). Существуют такие мономерные пары (например, стирол–акриламид, стирол–акриловая кислота), сополимеризация которых характеризуется избирательной сорбцией одного из мономеров внутри растущего клубка макрорадикала. Чем больше длина его цепи, тем сильнее проявляется эффект сольватации. В результате по ходу роста цепи постоянно меняется ее микроокружение: мономерная среда внутри клубка обогащается мономером, специфически сорбирующимся на полимерной цепочке. На практике это проявляется в зависимости состава сополимера от его ММ (табл. 7). Иными словами, реализуются все условия для образования градиентных макромолекул [93, 94].

Недавно появились работы, направленные на получение сополимеров различного строения, в том числе градиентного, путем радикальной сополимеризации вблизи адсорбирующей поверхности [95, 96]. Теоретически было показано, что такая сополимеризация может привести к образованию градиентных сополимеров независимо от их степени полимеризации. Характер формирования определенной последовательности звеньев у растущей на поверхности макромолекулы

**Таблица 6.** Характеристики сополимеров стирола с N-винилпирролидоном (ВП), полученных в присутствии ТЕМПО при 120°C и  $f_s = 50\%$ 

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$F_{ВП}$ , %
3.5	7.3	1.8	–
12.4	19.7	1.5	14
17.3	41.0	1.4	17.5
55	68.5	1.4	21.5
86	70.1	1.5	41.5

зависит от величины энергии адсорбции макрорадикала  $U$ . Существуют три сополимеризационных режима, соответствующих различным значениям адсорбционной энергии. Если растущий макрорадикал адсорбируется слабо ( $U \ll U_c$ , где  $U_c$  – значение критической энергии), сополимеризация приводит к образованию статистических сополимеров; если  $U \approx U_c$ , создаются благоприятные условия для формирования градиентного сополимера; и, наконец, в случае сильной адсорбции, когда  $U \gg U_c$ , образуется также статистический сополимер, состав которого определяется в основном составом мономерной смеси в адсорбционном слое.

#### *Макромолекулярный дизайн с использованием градиентных сополимеров*

Приведем несколько примеров получения сложных макромолекулярных структур на основе градиентных сополимеров – макромолекулярного дизайна. С этой целью обычно используют последовательный синтез, одной из стадий которого служит градиентная сополимеризация. Один из примеров уже упоминался выше – синтез привитых градиентных сополимеров сочетанием ATRP-полимеризации и химической модификации сополимера [65, 69, 72].

Описаны способы получения градиентных диблок-сополимеров стирола с винилацетатом [91] методом обратимого ингибирования и триблок-сополимеров стирола с бутадиемом строения ПС–градиентный блок–ПС [97] методом последова-

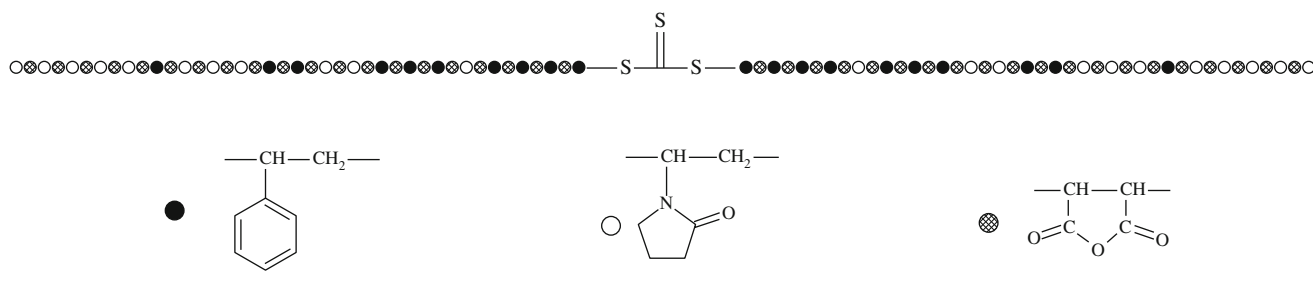
**Таблица 7.** Зависимость состава сополимеров от их ММ при реализации эффекта избирательной сорбции мономеров [94]

Система	$M \times 10^{-4}$	$F_2$ , %
Стирол–акриламид	0.7	2
	1.3	3
	1.8	5
	3.0	28
	6.5	40
Стирол–акриловая кислота	8.5	44
	5	37
	25	46
	30	58
	33	77

тельной анионной полимеризации, а также градиентных звездообразных сополимеров изопрена со стиролом путем сшивания первичных градиентных макроанионов дивинилбензолом [98, 99] и разветвленных градиентных сополимеров – сополимеризацией низкомолекулярного мономера с высокомолекулярным [70, 71].

Интересный способ получения градиентного чередующегося терполимера описан в работе [86]. Полимеризационная смесь содержала стирол, малеиновый ангидрид и N-винилпирролидон. Сополимеризацию проводили при комнатной температуре под действием  $\gamma$ -излучения в присутствии агента обратимой передачи цепи дибензилтретиокарбоната. Возможность образования градиентного сополимера в указанной системе, по мнению авторов, обусловлена тем, что процесс терполимеризации фактически представляет собой бинарную сополимеризацию двух комплексов – стирола с малеиновым ангидридом и малеинового ангидрида с N-винилпирролидоном<sup>3</sup>, которые значительно отличаются по активности ( $r_1 = 0.17 \pm 0.01$ ,  $r_2 = 4.20 \pm 0.34$ ). В результате образуется терполимер с чередующимся распределением звеньев ангидрида и градиентным распределением звеньев стирола и винилпирролидона:

<sup>3</sup> Такое представление механизма процесса авторами [86] является формальным, поскольку участие комплексов этих мономеров в полимеризации не доказано, и процесс может идти по иному механизму [100].



## ХАРАКТЕРИСТИКА И СТРУКТУРА ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

### *Градиентность и композиционная неоднородность*

Следует отметить, что синтезировать градиентные сополимеры научились раньше, чем их анализировать.

Прямых экспериментальных методов определения градиентного строения цепи до сих пор не существует. Основным косвенным методом доказательства градиентности служит упомянутый выше анализ изменения состава сополимера по ходу роста цепи. При условии постоянства числа растущих цепей изменение их состава однозначно свидетельствует о формировании градиентных макромолекул. Так было доказано образование градиентных сополимеров в большинстве процессов псевдоживой и “живой” полимеризации.

Для исследования композиционной неоднородности градиентных сополимеров мы предложили использовать метод турбидиметрического титрования [61, 91]. Для этого необходимо подобрать систему осадитель–растворитель так, чтобы пороги осаждения двух гомополимеров значительно различались. В данном случае ширина области осаждения характеризует распределение макромолекул по составу. Например, для сополимеров стирола с метилакрилатом такой системой служит циклогексан–хлороформ, стирола с акрилонитрилом – циклогексан–бутанон, а для сополимеров стирола с винилацетатом – гептан–ТГФ. Кривые титрования показывают (рис. 3), что градиентные сополимеры характеризуются узкой областью осаждения, тогда как обычные сополимеры того же состава при той же конверсии имеют существенно более широкую кривую титрования. Эти результаты подтвердили предполагаемую а priori высокую композиционную однородность градиентных сополимеров.

Количественное исследование композиционной неоднородности градиентных сополимеров проводят путем химического фракционирования по составу в названных выше системах [61]. Таким способом было доказано, что сополимер стирола с метилакрилатом, полученный псевдоживой сополимеризацией под действием инициатора ксантогендисульфида, имеет дисперсию композиционной неоднородности  $\sigma = 0.0035$ , втрое меньшую, чем его статистический аналог:  $\sigma = 0.010$ .

На химическом фракционировании макромолекул по составу основан и оригинальный способ подтверждения градиентного распределения звеньев, предложенный в работах Ю.Д. Семчикова [93, 94]. Он заключается в фракционировании продуктов деструкции градиентных макромолекул. Исходный сополимер с высокой композиционной однородностью подвергают термо-, УЗ- или какой-либо другой деструкции. При этом образуются “осколки”, существенно различающиеся по составу. В результате композиционное распределение значительно уширяется, что служит свидетельством градиентного строения цепи, поскольку при статистическом, чередующемся и блочном распределении звеньев изменения композиционного распределения молекул после деструкции быть не может.

К анализу продуктов градиентной сополимеризации начинают применяться и современные методы on-line мониторинга сополимеризации (светорассеяние, вискозиметрия, рефрактометрия, УФ-спектроскопия и т.д.) [101]. Эти методы являются очень удобными для получения максимальной информации о характере изменения ММ и состава образующихся макромолекул в каждый момент времени синтеза.

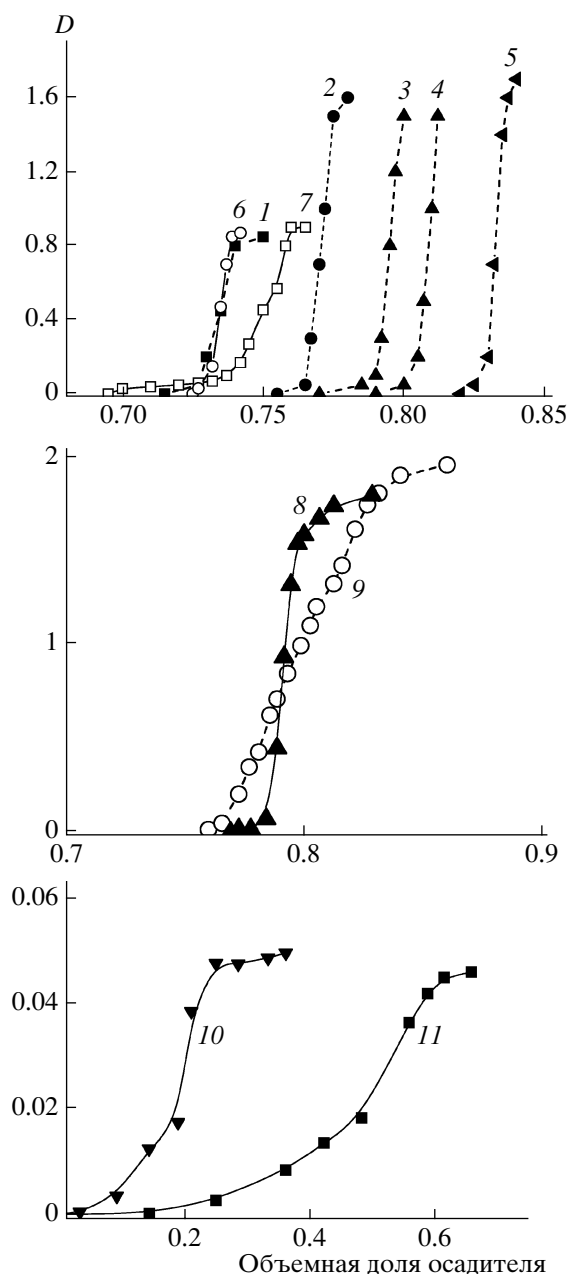
### Структура градиентных сополимеров

Структура градиентных сополимеров была подробно изучена Hashimoto на примере микрофазно разделенных доменных структур сополимеров стирола с изопреном [25, 49] и стирола с бутадиеном [49], полученных анионной сополимеризацией. Методом электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния было установлено (рис. 4), что эти сополимеры, как и их блоксополимерные аналоги, склонны к микрофазовому разделению с образованием доменов, обогащенных первым или вторым компонентом. Однако контраст двух фаз в микроструктуре градиентных сополимеров выражен значительно слабее, чем у блоксополимеров. Это объясняется значительным проникновением мономерных звеньев в “чужие” домены. Некоторые образцы градиентных сополимеров дают уникальные муаровые узоры, нехарактерные для цилиндрической или ламелярной морфологии блоксополимеров. Такие узоры, по мнению авторов, свидетельствуют о неплоскостном расположении ламелей со смещением ориентации их осей. Способность градиентных сополимеров к образованию ламелярных структур отмечалась также в работе [102].

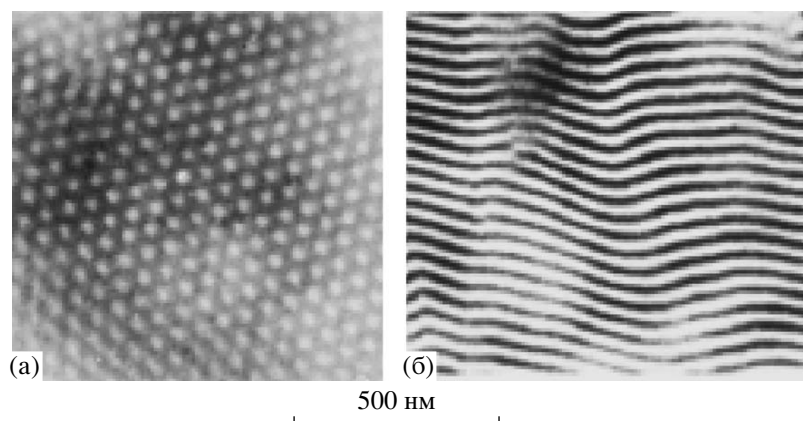
Значительное взаимопроникновение звеньев в микродоменах градиентных сополимеров приводит также к тому, что предельная температура, при которой градиентный сополимер стирола с изопреном претерпевает микрофазовое разделение, оказывается на  $50^\circ\text{C}$  ниже температуры микрофазового разделения блоксополимера того же состава [25, 50].

Если градиентный характер цепи выражен не так сильно, как в предыдущем случае, то такие сополимеры могут иметь гомогенную структуру, подобную структуре статистических однородных сополимеров. Как было показано нами методом АСМ [103], так ведут себя градиентные сополимеры стирола с акрилатами, полученные псевдоживой радикальной сополимеризацией (рис. 5).

Тип микроструктуры градиентных сополимеров определяется двумя основными факторами – смешиванием разнородных звеньев на границе доменов и смешиванием внутри домена [104–106]. Первый эффект преобладает, когда разные сегменты звеньев сосуществуют на границе доменов, приводя к неоднородности в структуре. Вторым эффектом проявляется, когда различные сег-



**Рис. 3.** Кривые турбидиметрического титрования растворов сополимеров стирола с метилакрилатом (1–9) и стирола с винилацетатом (10, 11). Растворитель хлороформ (1–9) и ТГФ (10, 11), осадитель циклогексан (1–9) и гептан (10, 11). Концентрация сополимера 0.15%. 1–5 – кривые титрования “стандартов” (статистических сополимеров, полученных на ранних конверсиях).  $F_s = 20$  (1), 30 (2), 40 (3, 4) ( $M_n = 3 \times 10^4$  (3) и  $11 \times 10^4$  (4)) и 50% (5); 6, 8, 10 – кривые титрования градиентных сополимеров, полученного с диизопропилксантогендисульфидом (6) и полученных методом обратимого ингибирования с использованием ТЕМПО (8, 10),  $F_s = 20$  (6), 35 (8) и 75% (10); 7, 9, 11 – кривые титрования обычных сополимеров, полученных с пероксидом бензоила.  $F_s = 20$  (7), 35 (9) и 75% (11).



**Рис. 4.** Микродоменная структура (электронная просвечивающая микроскопия) сополимера стирола с бутадиеном, полученного последовательной анионной полимеризацией смеси стирол–бутадиен и стирола [49]. а – сополимер строения градиентный сополимер стирол/бутадиен (8 : 75)–ПС (17); б – сополимер строения градиентный сополимер (20 : 30)–ПС (50).

менты могут сосуществовать также внутри доменов, в результате чего уменьшается разница в концентрации сомономерных звеньев в доменах, что приводит к значительному изменению температуры стеклования.

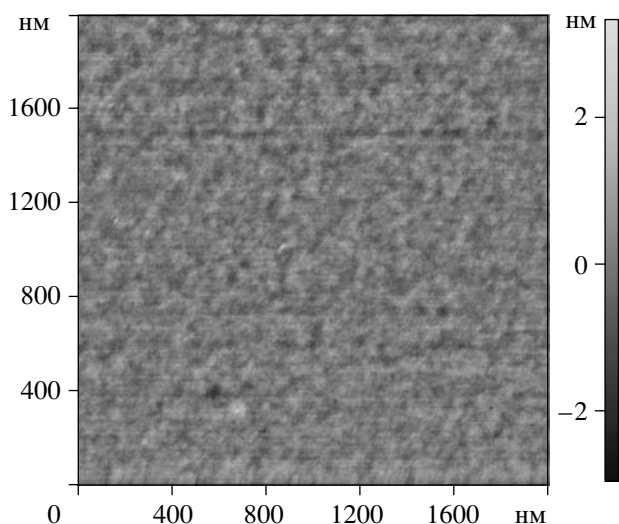
Переход от неупорядоченной фазы к упорядоченной происходит тогда, когда возрастающая корреляция во флуктуациях композиции существенно превосходит энтропийные потери. Количественным критерием этого перехода служит произведение  $\chi N$  ( $\chi$  – параметр Флори–Хаггинса,  $N$  – среднее число звеньев в цепи). Так, если зна-

чение  $\chi N > 29.3$ , то для градиентных сополимеров наблюдается образование ламелярной структуры, в которой состав плавно изменяется в пределах одной ламели, но никогда не достигает 100%-ного содержания одного из сомономеров [102].

На структурообразование градиентных сополимеров влияет также их ММ. Сополимеры с невысокой ММ имеют меньшую тенденцию к структурированию, которая проявляется только при низких температурах. Более высокомолекулярные сополимеры образуют периодические структуры и сохраняют микрофазовое разделение даже свыше 200°C [66].

Теоретические аспекты взаимосвязи внутримолекулярной неоднородности в градиентных сополимерах, образующихся в процессе “живой” анионной сополимеризации, с формированием пространственно периодических структур рассматриваются в работе [107]. Авторы разработали модель, позволяющую предсказать морфологию продукта, полученного в условиях непрерывного и полунепрерывного процессов.

Способные к кристаллизации градиентные сополимеры характеризуются более выраженными рефлексиями на дифрактограммах рентгеновского рассеяния под малыми углами, чем статистические сополимеры, что указывает на большую степень организованности кристаллических образований в образце градиентных сополимеров, а также на больший размер этих областей [70].



**Рис. 5.** АСМ-изображение пленки из градиентного сополимера стирола с *tert*-бутилакрилатом (45 : 55), полученного методом обратимого ингибирования с использованием ТЕМПО.

Особую структуру имеют блок-сополимеры на основе градиентных сополимеров. Наличие сегментов с плавно меняющимся составом способствует изменению морфологии образца. Например, блок-сополимер стирола с бутадиеном, содержащий 70% стирола, образует цилиндрическую структуру, а блок-градиентный сополимер того же состава – ламелярную [97]. Причина формирования ламелярной структуры, по мнению авторов, заключается в поверхностно-активном эффекте градиентных фрагментов, который приводит к набуханию микродоменов, обогащенных бутадиеном. В результате, несмотря на достаточно высокое общее содержание звеньев стирола (70%), объемные доли жесткой (содержащей преимущественно стирол) и мягкой (состоящей в основном бутадиена) фаз оказываются примерно одинаковыми.

Необычные структурные эффекты наблюдаются при смешении градиентных сополимеров с соответствующими гомополимерами [108]. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что добавки градиентных сополимеров стирола с ММА и стирола с *n*-бутилакрилатом к смеси их гомополимеров приводит к лучшей стабилизации такой смеси по сравнению с добавлением соответствующих статистических сополимеров. Введение статистического сополимера практически не препятствует увеличению размеров микрофазовых доменов смеси в процессе отжига, и микрофазовое разделение развивается при этом практически так же, как и без добавления статистического сополимера. Напротив, добавка градиентного сополимера способствует стабилизации смеси, и размер доменов при отжиге не увеличивается.

Теоретическое описание организации молекул градиентных сополимеров в смесях соответствующих несмешивающихся гомополимеров дано в работе [109]. Было показано, что межфазовое поведение градиентных сополимеров сходно с поведением блок-сополимеров, т.е. макромолекулы градиентного сополимера организуются в основном на границе раздела фаз. При этом существует критическая концентрация свободных цепей градиентного сополимера в смеси, выше которой образуются мицеллярные агрегаты, и химический потенциал сополимера перестает изменяться. Дополнительное введение сополимера приводит к

возникновению новых мицелл без влияния на межфазовую организацию.

Экспериментально сегрегация блок-, градиентных и статистических сополимеров на границе соответствующих гомополимеров была исследована [92] на примере сополимеров замещенных норборненов – экзо-5-бензилоксинорборнена и экзо-5-(4-*трет*-бутилбензилокси)норборнена. Оказалось, что диблок-сополимер организуется как монослой на границе раздела фаз, при этом существенно понижается его поверхностная энергия. Статистический сополимер образует слой с высокой степенью смешения с гомополимерами. Градиентный сополимер формирует монослой и проявляет промежуточное поведение между статистическим и блок-сополимером.

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Необходимо отметить, что физико-химическое поведение градиентных сополимеров только начинает изучаться. Полученные результаты свидетельствуют о том, что механические и другие физические свойства таких сополимеров отличаются от свойств как статистических, так и блок-сополимеров.

Отличительные свойства градиентных сополимеров (кроме самого факта специфического строения цепи) определяются прежде всего высокой композиционной однородностью сополимеров и специфическим структурированием данных объектов.

Высокая композиционная однородность и гомогенность градиентных сополимеров стирола с акрилатами и акрилонитрилом обуславливают их прозрачность в отличие от мутности статистических сополимеров [59–61, 83, 110, 111]. В качестве иллюстрации в табл. 8 приведены оптические плотности пленок из градиентного сополимера стирола с метилакрилатом в сопоставлении с оптической плотностью статистических композиционно однородных (образующихся при обычной сополимеризации на начальных конверсиях) и статистических композиционно неоднородных (полученных обычной сополимеризацией на глубоких конверсиях) сополимеров. Последние, как видно из табл. 8, либо вообще непрозрачны, либо характеризуются высокой оптической плотно-

**Таблица 8.** Оптическая плотность  $D$  пленок из сополимеров стирола с метилакрилатом, измеренная при  $\lambda = 600$  нм

$F_s, \%$	Образец	$D, \text{мм}^{-1}$
$36 \pm 2$	Статистический композиционно однородный*	0.41
	Статистический композиционно неоднородный**	1.44
	Градиентный***	0.34
$20 \pm 2$	Статистический композиционно однородный*	0.27
	Статистический композиционно неоднородный**	$\infty$
	Градиентный***	0.40

\* Получены обычной радикальной полимеризацией на начальных конверсиях 13–17%.

\*\* Получены обычной радикальной полимеризацией на глубоких конверсиях 67 и 93% соответственно.

\*\*\* Получен псевдоживой радикальной сополимеризацией с участием ТЕМПО, конверсия 75%.

\*\*\*\* Получен псевдоживой радикальной сополимеризацией с участием ксантогендисульфида, конверсия 93%.

стью. В то же время пленки градиентного сополимера полностью прозрачны и имеют такую же оптическую плотность, как и эталонный статистический композиционно однородный сополимер.

Высокая композиционная однородность определяет и особенности растворимости градиентных сополимеров. Обычные статистические сополимеры, полученные на глубоких конверсиях, содержат молекулы разного состава. Соответственно и растворимость молекул, обогащенных тем или иным мономером, различна. На практике это приводит к тому, что часть сополимера растворима в каком-либо растворителе, а другая часть – нет. Например, статистический сополимер стирола с винилацетатом, частично не растворим в ацетоне [91], что связано с содержанием в нем молекул, близких по составу к гомо-ПС, образующихся на начальных конверсиях. Градиентный сополимер стирола с винилацетатом таких молекул не содержит (все они обогащаются звеньями винилацетата по мере роста цепи), поэтому он растворяется в ацетоне полностью.

Анализ растворимости и поведения градиентных сополимеров в растворах показывает, что по своим свойствам они близки к статистическим и заметно отличаются от блок-сополимеров.

Самым ярким примером является сополимер стирола с виниловым спиртом. Известно, что блок-сополимер этих мономеров вообще не растворим в органических растворителях [112]. Напротив, его градиентный аналог хорошо растворим в бензоле, ацетоне, этилацетате, ТГФ и не растворим лишь в низших спиртах [91].

Существенные различия наблюдаются в растворимости градиентных и блок-сополимеров 2-оксазолинов [56]. Градиентный сополимер в отличие от блочного не растворим в воде, что связано с недостаточной длиной гидрофильного фрагмента полиметилоксазолина. По-разному ведут себя данные сополимеры и в водно-этанольной смеси. Оба сополимера образуют мицеллы. Однако размер мицелл блок-сополимера уменьшается с увеличением содержания этанола до 20%, а при дальнейшем добавлении спирта не изменяется; градиентный сополимер ведет себя иначе – равномерное уменьшение радиуса мицелл наблюдается вплоть до 40%-ного содержания этанола в воде, что обусловлено повышенной растворимостью градиентной части сополимера в спирте.

Различаются и свойства водных растворов градиентных и блок-сополимеров 2-этоксипропилового эфира и 2-метоксиэтилвинилового эфира. Как было установлено методами динамического светорассеяния и нейтронного рассеяния под малыми углами [113], при температуре ниже НКТР поли-2-этоксипропилового эфира гидродинамические радиусы мицелл обоих сополимеров примерно одинаковы, однако при повышении температуры для градиентных сополимеров наблюдается необычный эффект “наматывания” – периферийные участки мицелл стремятся к центру, в результате чего получаются меньшие по размеру и более плотные мицеллы. При этом радиус мицелл уменьшается постепенно с ростом температуры, т.е. существует возможность контроля размера мицелл.

Отличия в строении мицелл блок- и градиентных сополимеров в растворах отмечали также в работах [98, 99, 109, 114].

Термодинамическое поведение градиентных сополимеров в водных растворах очень похоже на поведение статистических сополимеров. Так, растворы рассмотренных выше оксазолиновых градиентных сополимеров характеризуются тем же значением НКТР, что и статистических. С уве-



личением доли звеньев гидрофильного мономера 2-этил-2-оксазолина в сополимерах НКТР одинаково линейно возрастает для обоих типов сополимеров [54, 55]. Совпадают и контактные углы смачивания для статистического и градиентного оксазолинового сополимеров [52].

При переходе от блок-сополимеров к градиентным, как уже отмечалось, может меняться морфология микродоменов. Это естественным образом отражается на температуре стеклования (и плавления для кристаллических) сополимеров.

По данным ДСК-анализа, градиентные сополимеры, имеющие гомогенную структуру, характеризуются температурными переходами, близкими к переходам статистических сополимеров [75, 102].

Статистические и градиентные сополимеры стирола с 4-метилстиролом [74] практически не различаются по температуре стеклования, которая в обоих случаях немного увеличивается с повышением содержания звеньев 4-метилстирола. Однако при старении температурный интервал стеклования градиентных сополимеров становится шире, в отличие от статистических сополимеров; их область стеклования остается такой же узкой, как и у гомополимеров. Кроме того, температура стеклования градиентного сополимера после старения снижается на 17°C, а у статистического сополимера остается без изменения.

Градиентные сополимеры стирола с 4-ацетоксистирилом и 4-гидроксистирилом также имеют только одну температуру стеклования, как и статистические сополимеры, при этом значения температуры стеклования для обоих типов сополимеров практически одинаковы [75]. Исследования стеклования не выявили в названных градиентных сополимерах микрофазового разделения, однако оно проявляется при физическом старении сополимеров. При этом микрофазовое разделение сополимера стирола с 4-гидроксистирилом происходит раньше, чем у его прекурсора – сополимера с 4-ацетоксистирилом [66].

Наши данные, полученные на примере статистических и градиентных сополимеров стирола с метилакрилатом, содержащих 35% стирола, также свидетельствуют о близких температурах стеклования образцов (30 и 37°C соответственно).

Практически для всех градиентных сополимеров, в том числе склонных к микрофазовому расщеплению, характерна широкая температурная область стеклования [57, 66, 115]. Обычно это объясняется наличием заметного отталкивания между разными мономерными звеньями [75]. Существует теоретическое обоснование, связывающее ширину области стеклования градиентных сополимеров с параметром  $\chi N$  и разницей в температурах стеклования соответствующих гомополимеров [102]. Широкая область стеклования градиентных сополимеров может представлять интерес при практическом их применении для “глушения” механических и акустических волн [116].

К свойствам, которые определяются градиентным строением цепи и специфической структурой градиентных сополимеров, можно отнести их модульно-прочностные характеристики [25, 50]. Исследование влияния степени градиентности сополимеров метилметакрилата и макромономера метилметакрилата с полидиметилсилоксановым фрагментом, а также сопоставление их с неоднородным статистическим сополимером проведено в работе [71]. Градиентные сополимеры получены методами ATRP- и ОПЦ-полимеризации, причем условия подбирались таким образом, чтобы константы сополимеризации этих мономеров были разные, что и привело к различию в степени градиентности сополимеров. В результате большую степень градиентности имел сополимер, полученный методом ОПЦ-полимеризации. Неоднородный статистический сополимер получали с использованием обычной радикальной сополимеризации на глубоких конверсиях. При малых деформациях строение сополимера заметно не влияет на его свойства, однако при больших деформациях обнаружены значительные различия в механических свойствах и течении сополимеров: сополимер с наибольшей степенью градиентности имел большее разрывное напряжение при небольшой деформации, статистический сополимер имел примерно то же значение разрывного напряжения при большей деформации, а сополимер с меньшей степенью градиентности имел самое большое разрывное удлинение с наименьшим возникающим напряжением [71]. Этот эффект авторы связывают с тем, что рост степени градиентности приводит к более выраженному микрофазовому разделению, что и вызывает уве-

**Таблица 9.** Механические свойства сополимеров стирола с метилакрилатом

Образец	$E$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\max}$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{разр}}$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\epsilon_{\text{разр}}$ , %
Градиентный	35	1.3	6.6	61
Статистический композиционно однородный	63	2.1	0.71	35
Статистический композиционно неоднородный	57	2.2	0.74	44

Примечание.  $E$  – модуль упругости,  $\sigma_{\max}$  – напряжение вынужденной эластичности,  $\sigma_{\text{разр}}$  – разрывная прочность,  $\epsilon_{\text{разр}}$  – разрывное удлинение.

личение прочности материала, но снижает его способность к проявлению больших деформаций.

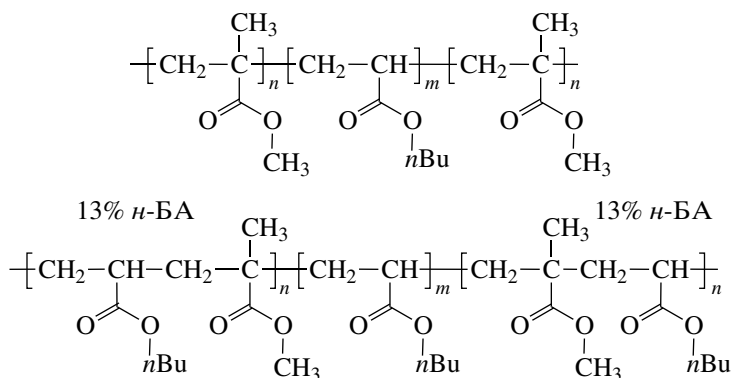
Различаются также и динамометрические кривые для градиентного и блок-сополимера стирола с ММА близкого состава [9, 66].

Градиентный характер распределения звеньев влияет на динамические и реологические свойства сополимеров бутадиена со стиролом [47, 48]. Характер распределения звеньев существенно изменяет положение и ширину пика тангенса угла динамических потерь [47], а также вязкость расплава [48].

Наше исследование модульно-прочностных характеристик сополимеров стирола с метила-

крилатом показало (табл. 9), что свойства статистических сополимеров при одинаковом составе практически не зависят от степени их композиционной неоднородности. Однако градиентные сополимеры того же состава отличаются значительно меньшим модулем упругости, но заметно большими разрывными прочностью и удлинением.

Блок-градиентные сополимеры также отличаются по своим механическим свойствам от обычных блок-сополимеров. Например, два разных триблок-сополимера (один из которых имеет концевые блоки ПММА, а другой – градиентные блоки, содержащие 13% *n*-бутилакрилата, *n*-БА)



проявляют похожее микрофазовое разделение [9]. Однако триблок-сополимер с градиентными конечными блоками обладает большим разрывным удлинением.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Восемь лет назад К. Matyjaszewski, автор первого обзора в данной области [9], в заключении отметил: “Градиентные сополимеры представляют собой новый класс материалов, только что появившийся на свет благодаря методам живой по-

лимеризации... Пока не существует ни одного удобного или эффективного метода прямого измерения распределения звеньев в градиентных сополимерах... Предварительные результаты исследования физических свойств градиентных сополимеров гарантируют большой успех исследований в этом направлении”. Полученные с тех пор результаты подтвердили справедливость этого высказывания.

Появились новые способы синтеза градиентных сополимеров, среди которых на первое место

вышли процессы псевдоживой радикальной сополимеризации. Как следствие, существенно расширился круг синтезируемых градиентных сополимеров и новых макромолекулярных структур.

Впервые были исследованы особенности структуры градиентных сополимеров. В зависимости от степени градиентности цепи она может приближаться либо к структуре блок-сополимеров, либо – статистических сополимеров; но и в том, и в другом случае она имеет свои специфические особенности. Появились теоретические работы, позволяющие описать структурирование градиентных сополимеров. Подчеркнем, что исследование структуры градиентных сополимеров имеет не только научное, но и практическое значение, так как позволяет установить взаимосвязь между условиями синтеза и фазовым поведением сополимеров, что необходимо для выбора оптимальных условий получения материалов, специфически структурированных на наноуровне.

Благодаря расширению круга синтезируемых объектов удалось установить некоторые общие черты физических свойств градиентных сополимеров, среди которых следует выделить специфическое поведение сополимеров в растворе, и прежде всего их способность к мицеллообразованию, а также размытую широкую область стеклования сополимерных тел.

Установленные специфические физико-химические свойства градиентных сополимеров открыли некоторые области их практического применения. Выше мы отмечали способность таких сополимеров к гашению вибраций вследствие уширения температурного интервала стеклования. Более выраженная, чем у блок- и статистических сополимеров, способность “размывать” границу раздела фаз несмешивающихся гомополимеров позволяет использовать градиентные сополимеры в качестве эффективных compatibilizаторов в механических смесях этих полимеров. Например, всего 5% градиентного сополимера обеспечивает однородность смеси ПММА–ПС и существенно уменьшает несовместимость в смеси полибутилметакрилат–ПС [108]. Очевидно, что специфическое поведение градиентных сополимеров в растворе (мицеллообразование, термо- и рН-чувствительность) может также найти широкое применение для дизайна биосенсоров, мембран, субстратов для разделения биомо-

лекул и т.п. Использование градиентных сополимеров в качестве прекурсоров в различных областях макромолекулярного дизайна может иметь и практическое применение для получения наноструктурированных объектов с заданными свойствами. Несомненно, что вопросам практического применения градиентных сополимеров будет уделяться все большее внимание исследователей в ближайшем будущем.

Однако, как и восемь лет назад, по-прежнему основным уязвимым местом в исследовании этих сополимеров остается доказательство их градиентного строения. Хотя уже предложены косвенные методы исследования градиентности макромолекул, слова “не существует ни одного удобного или эффективного метода прямого измерения распределения звеньев в градиентных сополимерах” до сих пор звучат актуально. Именно разработка надежных методов исследования градиентного строения цепей и их композиционной неоднородности и представляет, на наш взгляд, главное направление исследований в этой области.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kryszewski M.* // Polym. Adv. Technol. 1997. V. 8. P. 244.
2. *Koike Y.* // Polymer. 1991. V. 32. P. 1737.
3. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2005.
4. *Kennedy J.P., Ivan B.* Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice. Munich: Hanser Publ., 1992.
5. *Hsieh H.L., Quirk R.P.* Anionic Polymerization. Principles and Practice Applications. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1996.
6. *Якиманский А.В.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1241.
7. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
8. *Черникова Е.В.* // Пластмассы со специальными свойствами. Межвуз. сб. науч. тр. СПб., 2006. С. 7.
9. *Matyjaszewski K., Ziegler M.J., Arehar S.V., Greszta D., Pakula T.* // J. Phys. Org. Chem. 2000. V. 13. P. 775.
10. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.

11. Dettmer C.M., Grey M.K., Torkelson J.M., Nguyen S.T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5504.
12. Sun X., Luo Y., Wang R., Li B.-G., Liu B., Zhu S. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 849.
13. Arehart S.V., Greszta D., Matyjaszewski K. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. P. 705.
14. Arehart S.V., Matyjaszewski K. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1999. V. 40. P. 458.
15. Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 5582.
16. Kraus G., Stacy C.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1972. V. 10. P. 657.
17. Kraus G., Rollmann W. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1976. V. 14. P. 1133.
18. Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 5201.
19. Tsukahara Y., Watanabe C., Tsuge S.J. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001. V. 22. № 10. P. 1145.
20. Annigho F., Gronski W. // *Colloid Polym. Sci.* 1983. V. 15. P. 261.
21. Gronski W., Annigho F., Stadler R. // *Makromol. Chem.* 1984. B. 6. S. 141.
22. Horiie S., Asai S., Kurematsu S., Satio C. // *Pat.* 3853978. USA. 1974.
23. Sardelis K.M., Michaels H.J., Allen G. // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 1011.
24. Sardelis K.M., Michaels H.J., Allen G. // *Polymer*. 1987. V. 28. P. 244.
25. Tsukahara Y., Nakamura N., Hashimoto T., Kawai H. // *Polym. J.* 1980. V. 12. P. 455.
26. Korotkov A.A. // *Angew. Chem.* 1958. B. 70. S. 85.
27. Коротков А.А., Чеснокова Н.Н. // *Высокомолек. соед.* 1960. Т. 2. № 3. С. 365.
28. Коротков А.А., Миценгендлер С.П., Алев К.М. // *Высокомолек. соед.* 1960. Т. 2. № 12. С. 1811.
29. Ракова Г.А., Коротков А.А. // *Химия полимеров*. 1962. Т. 3. С. 990.
30. Kuntz I. // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 54. P. 569.
31. Spirin Yu.L., Arest-Yakubovich A.A., Polyakov D.K., Gantmakher A.G., Medvedev S.S. // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 58. P. 1181.
32. Morton M., Ells F.R. // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 61. P. 25.
33. Spirin Yu.L., Polyakov D.K., Gantmakher A.G., Medvedev S.S. // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 53. P. 233.
34. Arest-Yakubovich A.A., Litvinenko G.I., Basova R.V. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1994. V. 35. P. 544.
35. Nakhmanovich B.I., Arest-Yakubovich A.A., Prudskova T.N., Litvinenko G.I. // *Macromol. Rapid Commun.* 1996. V. 17. P. 31.
36. Aggarwal S.L., Livigni R.A., Marker L.F., Dudek T.J. // *Block and Graft Copolymers*. Syracuse: Syracuse Univ. Press, 1973. P. 157.
37. Kelley D.J., Tobolsky A.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. P. 1597.
38. Bawn C.E.H. // *Rubber Plastic Age*. 1961. V. 42. P. 267.
39. Spirin Yu.L., Polyakov D.K., Gantmakher A.R., Medvedev S.S. // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 3. P. 23.
40. Worsfold D.J. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1967. V. 5. P. 2783.
41. Zelinski R., Childers C.W. // *Rubber Chem. Technol.* 1968. V. 41. P. 161.
42. Hsieh H.L. // *Block and Graft Copolymers*. Syracuse: Syracuse Univ. Press, 1973. P. 51.
43. Ракова Г.В., Коротков А.А. // *Докл. АН СССР*. 1958. Т. 119. С. 982.
44. Johnson A.F., Worsfold D.J. // *Makromol. Chem.* 1965. B. 83. S. 273.
45. Wofford C.F., Hsieh H.L. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1969. V. 7. P. 461.
46. Oberster A.E., Bebb R.L. // *Angew. Makromol. Chem.* 1971. B. 16–17. S. 297.
47. Kraus G., Childers C.W., Gruver J.T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1967. V. 11. P. 1581.
48. Kraus G., Rollmann K.W. // *Angew. Makromol. Chem.* 1971. B. 16–17. S. 271.
49. Hashimoto T., Tsukahara Y., Tachi K., Kawai H. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 4. P. 648.
50. Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1982. V. 20. P. 2209.
51. Ohlinger R., Bandermann F. // *Makromol. Chem.* 1980. B. 181. S. 1935.
52. Hoogenboom R., Martim W.M., Fijten S.W., Antje M.J. van den Berg, Hanneke M.L., Urlich S.S. // *J. Comb. Chem.* 2006. V. 8. P. 145.
53. Gress A., Vollkel A., Schlaad H. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 7928.
54. Park J.-S., Kataoka K. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 6622.
55. Park J.-S., Kataoka K. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 3599.

56. Hoogenboom R., Thijs H.M.L., Wouters D., Hoepfner S., Schubert U.S. // *Macromolecules* (in press).
57. Rejsek V., Sauvanier D., Billouard C., Desbois Ph., Deffieux A., Carlot S. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 6510.
58. Смирнов Б.П. // *Высокомолек. соед.* А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
59. Кучанов С.И., Оленин А.В. // *Высокомолек. соед.* Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 563.
60. Kuchanov S.I., Olenin A.V. // *Polym. Bull.* 1992. V. 28. P. 449.
61. Заремский М.Ю., Лузин А.А., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Лачинов М.Б. // *Высокомолек. соед.* А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1286.
62. Qin S., Saget J., Pyun J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 8969.
63. Lee S.B., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. P. 1386.
64. Min K., Li M., Matyjaszewski K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. P. 3616.
65. Lord S.J., Sheiko S.S., LaRue I., Lee H.I., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 4235.
66. Matyjaszewski K., Xia J. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 2921.
67. Miura Y., Shibata T., Satoh K., Kamigaito M., Okamoto Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 16 026.
68. Hong S.C., Lutz J.-F., Inoue Y., Strissel C., Nuyken O., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1075.
69. Lee H., Matyjaszewski K., Sherryl Yu, Sheiko S.S. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 8264.
70. Neugebauer D., Theis M., Pakula T., Wegner G. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 584.
71. Shinoda H., Matyjaszewski K., Okrasa L., Miezwa M., Pakula T. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 4772.
72. Borner H.G., Duran D., Matyjaszewski K., da Silva M., Sheiko S.S. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 3387.
73. Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5586.
74. Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 4777.
75. Kim J., Mok M.M., Sandoval R.W., Woo D.J., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 6152.
76. Phan T.N.T., Maiez-Tribut S., Pascault J.-P., Bonnet A., Gerard P., Guerret O., Bertin D. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 4516.
77. Karaky K., Billon L., Pouchan C., Desbrie`res J. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 458.
78. Zaremski M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Hrenov V.A., Kononenko O.A., Alexeev N.V., Garina E.S., Golubev V.B. // *Abstrs IUPAC Int. Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation"*. St. Petersburg, 1997. P. 010.
79. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6359.
80. Заремский М.Ю., Плуталова А.В., Морозов А.В., Ефимов А.В. // Тез. докл. VI Междунар. конф. "Наукоемкие химические технологии". М., 1999. С. 301.
81. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 12. P. 4365.
82. Заремский М.Ю., Морозов А.В., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед.* Б. 2000. Т. 42. № 8. С. 1441.
83. Заремский М.Ю., Морозов А.В., Плуталова А.В., Сурдина А.В., Гарина Е.С. // Тез. докл. Украинско-Российского симп. по высокомолекулярным соединениям. Донецк, 2001. С. 54.
84. Заремский М.Ю., Коссов А.А., Ердяков С.Ю., Большакова А.В., Орлова А.П., Плуталова А.В., Гарина Е.С., Гурский М.Е., Мельник О.А., Выгодский Я.С., Бубнов Ю.Н. // *Пластмассы со специальными свойствами. Межвуз. сб. науч. тр. СПб.*, 2006. С. 39.
85. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед.* А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
86. Hu Z., Zhang Z. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 1384.
87. Юлусов В.В., Гарина Е.С., Черникова Е.В., Голубев В.Б. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку". М., 2007. Т. 2. С. 303.
88. Terpugova P., Chernikova E., Philippov A., Pavlov A., Garina E., Golubev V., Wegner G., Minch B., Hess S. // *4 IUPAC Int. Symp. on Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism. Italy*, 2006. P. 62.
89. Morozov A., Tarasenko A., Kaziev M., Garina E., Golubev V., Chernikova E., Bui C., Charleux B. // *Proc. Eu-*

- ropean Polymer Congress EPF2005. Moscow. 2005. P. 1.2–37.
90. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
91. Заремский М.Ю., Резниченко А.Л., Гриневиц Ю.В., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 898.
92. Lefebvre M.D., Dettmer C.M., McSwain R.L., Xu C., Davila J.R., Composto R.J., Nguyen S.T., Shull K.R. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 10 494.
93. Semchikov Yu.D. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 111. P. 317.
94. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Копылова Н.А., Свешиникова Т.Г. // *Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37. № 6. С. 542.
95. Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 25. P. 8808.
96. Starovoitova N.Yu., Berezkin A.V., Kriksin Yu.A., Gal'yatova O.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 5. P. 2419.
97. Jouenne S., Gonzalez-Leon J.A., Ruzette A.-V., Lodefier Ph., Tence-Girault S., Leibler L. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 2432.
98. Ishizu K., Sunahara K., Asai S.-I. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 4. P. 953.
99. Ishizu K., Uchida S. // *Polymer*. 1994. V. 35. P. 4712.
100. Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
101. Mignard E., Leblanc T., Bertin D., Guerret O., Wayne F.R. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 966.
102. Lefebvre M.D., Olvera M., Shull K.R. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 1118.
103. Большакова А.В., Борисова О.В., Коссов А.А., Резниченко А.Л., Казарин Л.А., Плуталова А.В., Заремский М.Ю. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции “Наука о полимерах 21-му веку”. М., 2007. Т. 2. С. 63.
104. Tsukahara Y., Nakamura N., Hashimoto T., Kawai H., Nagaya T., Sugimura Y., Tsuge S. // *Polym. J.* 1980. V. 12. P. 455.
105. Hashimoto H., Tsukahara Y., Kawai H. // *Polym. J.* 1983. V. 15. P. 699.
106. Hashimoto H., Tsukahara Y., Tachi K., Kawai H. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. P. 648.
107. Kuchanov S. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 7804.
108. Kim J., Grey M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 4.
109. Shull K.R. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 8631.
110. Заремский М.Ю., Мельников С.М., Юдаков Е.Н., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б. // *Химия. Сб. статей (Программа “Университеты России”)*. М.: МГУ, 1994. С. 147.
111. Zaremski M.Yu., Olenin A.V., Udakov E.N., Garina E.S., Lachinov M.B. // *Abstrs 35 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules*. Akron, Ohio, USA. 1994. P. 202.
112. Imoto M., Otsu T., Yonezawa J. // *Makromol. Chem.* 1960. B. 36. S. 93.
113. Okabe S., Seno K., Kanaoka S., Aoshima S., Shibayama M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 1592.
114. Wong C.L.H., Kim J., Roth C.B., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 5631.
115. Buzin A.I., Pyda M., Costanzo P., Matyjaszewski K., Wunderlich B. // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 5563.
116. Kim J., Zhou H.Y., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5799.

---

Сдано в набор 04.09.2008 г.

Подписано к печати 17.11.2008 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 20.0

Усл. кр.-отт. 4.3 тыс.

Уч.-изд. л. 22.2

Бум. л. 10.0

Тираж 214 экз.

Зак. 825

---

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

---

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90  
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”  
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 2, с. 163–195

ЮБИЛЕЙ  
ЖУРНАЛА

УДК 541.64:539.199

### ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ<sup>1</sup>

© 2009 г. И. И. Потемкин, В. В. Палюлин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Дан обзор теоретических и экспериментальных результатов, полученных при изучении физических свойств гребнеобразных макромолекул. Рассмотрены эффекты ожестчения гребнеобразных макромолекул в растворе и на поверхности; спонтанного искривления адсорбированных макромолекул, возникающего по причине “перескока” боковых цепей; переходы типа стержень–глобула в адсорбированных макромолекулах, вызванные различными физическими воздействиями; самоорганизация в системах амфифильных макромолекул и ряд других эффектов.

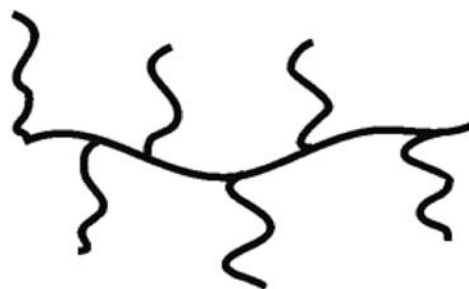
#### ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых и совершенствование традиционных методов синтеза макромолекул в последние десятилетия привели к возможности получения полимеров самого разнообразного химического строения [1–3]. Детальное изучение их свойств способствует лучшему пониманию физических основ самоорганизации (образования надмолекулярных пространственных структур) в полимерных системах, значительно расширяя возможности создания новых материалов и устройств молекулярных размеров.

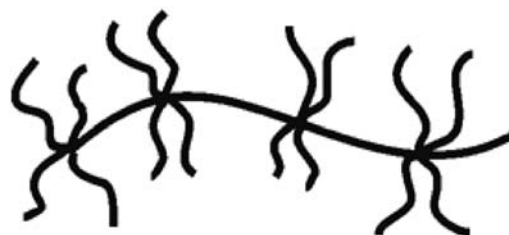
Одним из основных типов макромолекул, привлекающим в последнее время пристальное внимание исследователей, являются гребнеобразные (или привитые) полимеры. В общем случае этот класс макромолекул характеризуется наличием двух основных элементов строения – основной цепи и присоединенных к ней боковых цепей. Причем приставка “гребне-” подразумевает, что основная цепь превосходит боковые по длине. В противном случае подобные макромолекулы называются звездообразными. Гребнеобразные макромолекулы часто еще называют молекулярными

(или цилиндрическими) щетками (а иногда просто щетками) по аналогии с привитыми слоями.

К настоящему времени достигнут существенный прогресс в синтезе гребнеобразных макромолекул самого разнообразного (как по химическому составу, так и по топологии) строения. Помимо “обычных”, т.е. боковые цепи в которых – линейный гомополимер



удалось синтезировать полимеры с многофункциональными точками пришивки, когда из одной точки ветвления исходит несколько боковых цепей [4–8] (структуры типа многоножки, колючей проволоки и т.д.)



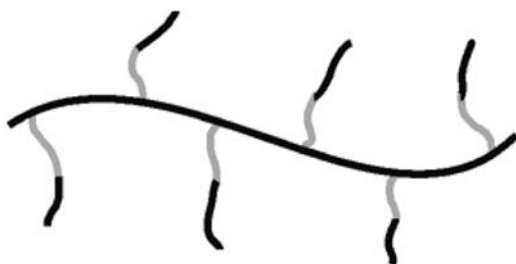
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00371) и Министерства образования и науки (грант Президента РФ для поддержки молодых ученых МД-597.2008.3).

E-mail: igor@polly.phys.msu.ru (Потемкин Игорь Иванович).

с дендритными (древовидными)



блок-сополимерными боковыми цепями



и многие другие.

Чем привлекательны гребнеобразные макромолекулы? Благодаря особенности своей первичной структуры, плотно привитые щетки проявляют двойственные свойства. С одной стороны, достаточно короткие макромолекулы подобны мягким частицам, которые обладают определенной формой, а с другой, – более длинные макромолекулы проявляют свойства линейных цепей. Такая двойственность определяется сильными межмолекулярными взаимодействиями боковых цепей. Действительно, если гибкие цепи, которые в непривитом состоянии образуют клубковую конформацию, присоединить к основной цепи, то объем, приходящийся на одну боковую цепь в щетке, оказывается существенно меньше, чем у свободной цепи. Это и означает, что боковые цепи взаимодействуют друг с другом тем сильнее, чем больше плотность пришивки, и при этом они вытянуты по сравнению с непривитыми цепями. Такие взаимодействия ведут к дополнительной, индуцированной жесткости макромолекулы. Относительно короткие щетки приобретают определенную форму (например, цилиндрическую форму в хорошем растворителе), а более длинные макромолекулы характеризуются большой персистентной длиной. Наличие “врожденной” упругости гребнеобразных полимеров делает их весьма привлекательными для создания систем,

чувствительных к внешним воздействиям. Например, переводя энергию внешних воздействий (тепловую, электромагнитную и другую) в упругую энергию щетки с дальнейшим ее высвобождением, можно создавать молекулярные системы, которые способны совершать механическую работу (молекулярные моторы, см. ниже). Амфифильные гребнеобразные макромолекулы хорошо подходят для создания самоорганизующихся наноструктурированных систем. Большая жесткость таких молекул в сочетании с характерной первичной структурой приводит к образованию новых надмолекулярных структур или улучшает характеристики уже известных структур, состоящих из макромолекул более простого химического строения (например, диблок-сополимеров).

В настоящей работе мы попытаемся изложить наиболее важные теоретические и экспериментальные результаты, полученные при изучении свойств гребнеобразных полимеров. В частности, будут рассмотрены такие эффекты, как ожесточение гребнеобразных макромолекул в растворе и на поверхности; спонтанное искривление адсорбированных щеток, обусловленное “перескоком” боковых цепей; переходы типа стержень–глобула в адсорбированных макромолекулах, вызванные различными физическими воздействиями; самоорганизация в системах амфифильных щеток и ряд других эффектов.

#### ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

В настоящее время существует три основных метода синтеза привитых сополимеров [1]. Первый из них заключается в пришивке ранее синтезированных боковых цепей к основной [4, 9, 10] (так называемый grafting onto метод). Точки ветвления возникают в результате химической модификации звеньев основной цепи или при сополимеризации с мономером необходимой функцио-



нальности. Второй подход предполагает синтез активных центров вдоль основной цепи (синтез макроинициатора) и рост боковых цепей из этих центров путем полимеризации [11–16] (так называемый grafting from метод). Третий метод носит название макромономерного (grafting through) [17–23]. Он включает в себя два этапа. Сначала осуществляется синтез будущих боковых цепей – макромономеров, а затем производится сополимеризация макромономеров и мономеров, образующих основную цепь.

При синтезе методом пришивки уже готовых боковых цепей к основной, ММ основной и боковых цепей могут быть определены отдельно друг от друга. Это дает возможность использовать при синтезе цепи с известными узкими ММР и числом будущих боковых цепей. К недостаткам данного метода можно отнести невозможность контроля последовательности точек пришивки вдоль основной цепи, которая получается случайной. В результате отталкивания между боковыми цепями в процессе их присоединения к основной может уменьшаться плотность пришивки.

Макромономерный метод позволяет синтезировать гребнеобразные сополимеры с большой и равномерной плотностью точек ветвления, но полидисперсность по длине основной цепи получается также большой. При использовании в процессе синтеза макромономеров с узкими ММР последующее фракционирование может привести к получению небольшой доли структур с узким распределением по длинам боковых цепей.

При способе синтеза, основанном на использовании макроинициатора, возможно получение большой плотности точек ветвления и их равномерное распределение вдоль цепи. К недостаткам метода можно отнести невозможность прямого определения размеров боковых цепей. ММ боковых цепей может быть определена лишь косвенно из общей ММ гребнеобразного полимера.

#### ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ХОРОШЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Как было отмечено во Введении, гребнеобразные макромолекулы обладают большой индуцированной персистентной длиной. Поэтому вполне естественно предполагать, что такие объекты можно использовать для создания систем, способных к ЖК-упорядочению. Известно, что немати-

ческое упорядочение в полуразбавленных растворах полугибких линейных полимеров происходит, если отношение персистентной длины макромолекулы  $\lambda$  к ее диаметру  $D$  превышает некоторое пороговое значение,  $\lambda/D \geq 10$  [24, 25]. Этим и объясняется то, что начало изучения свойств гребнеобразных макромолекул восходит к попытке найти ответы на вопросы: а зависит ли отношение  $\lambda/D$  в гребнеобразных полимерах от длины боковых цепей и плотности их пришивки, и возможно ли ЖК-упорядочение в таких системах?

Рост жесткости цепи при пришивке к ней боковых цепей является установленным фактом, следующим как из экспериментальных, так и из теоретических исследований. В то же время до настоящего момента еще не сформировалось единого мнения по поводу степени и характера влияния структурных характеристик сополимера на величину данного эффекта. Как правило, оценки параметров молекулы проводятся в представлении о гребнеобразном сополимере как о цилиндрической персистентной трубке.

#### *Теоретические подходы*

Первые результаты, свидетельствующие об увеличении жесткости основной цепи, были получены еще в работах по компьютерному моделированию гребнеобразных сополимеров в 60-е годы XX века [26]. Последующие эксперименты и моделирование подтвердили увеличение персистентной длины при пришивке боковых цепей [27, 28]. Развитие скейлинговых теорий и появление концепции блобов [29] привело к пониманию сущности эффекта.

Т.М. Бирштейн с соавторами разработали первую скейлинговую теорию гребнеобразных полимеров в разбавленном растворе [30]. Авторы предположили, что на больших масштабах цепь представляет собой персистентную трубку, а на малых – последовательность блобов. В более ранних работах [31–33] было показано, что боковые цепи, прикрепленные к жесткому стержню, довольно сильно вытягиваются. Основная цепь гребнеобразной макромолекулы обладает некоторой гибкостью. Опираясь на результаты исследований изгиба двойного полимерного слоя (двухсторонняя планарная щетка) с возможностью “перескока” молекул с одной стороны на другую (результаты изложены в статье [34]), авторы

предположили, что при изгибах с радиусом кривизны больше, чем диаметр молекулы  $D$ , будет происходить перескок цепей с вогнутой на выпуклую сторону персистентной трубки. Это, по их мнению, приведет к несущественным изменениям в энергии упругости боковых цепей, а упругая энергия будет расти только при радиусе кривизны меньше  $D$ . Таким образом, был сделан вывод, что персистентная длина цепи  $\lambda$  будет порядка диаметра гребнеобразного полимера  $D$ , а их отношение не зависит ни от длины боковых цепей, ни от плотности их пришивки. Поскольку скейлинговый подход не позволяет определить коэффициенты в оцениваемых величинах, нельзя сделать однозначный вывод о возможности ЖК-упорядочения.

Альтернативная теория была развита G. Fredrickson несколькими годами позднее [35]. Он рассматривал увеличение жесткости линейной цепи в хорошем растворителе при ее ассоциации с олигомерами, которые становятся боковыми цепями. В пределе больших плотностей пришивки G. Fredrickson предполагал, что персистентная длина значительно превосходит расстояние между точками пришивки боковых цепей. Сравнение свободных энергий прямолинейной  $F_0$  и изогнутой  $F$  щетки, отнесенных к единице длины, позволяло вычислить персистентную длину как отношение модуля изгиба щетки к энергии теплового движения  $k_B T$ ,  $\lambda = \kappa/k_B T$ , по формуле

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{F_0}{k_B T} + \frac{\lambda}{2\rho^2} + \dots \quad (1)$$

( $\rho$  – радиус малой кривизны персистентной трубки,  $\rho \gg D$ ). Для персистентной длины было получено следующее выражение:  $\lambda \sim \sigma^{17/8} M^{15/8}$ , где  $\sigma$  – плотность пришивки боковых цепей, т.е. величина, обратная числу сегментов основной цепи между двумя соседними точками пришивки,  $M$  – число сегментов боковой цепи (олигомера). Диаметр персистентной трубки совпал с результатами, полученными ранее [31–33, 36]  $D \sim \sigma^{1/4} M^{3/4}$ . Таким образом, отношение персистентной длины к диаметру персистентной трубки  $\lambda/D \sim \sigma^{15/8} M^{9/8}$  значительно превосходило единицу при  $\sigma \gg M^{-3/5}$  (условие плотной пришивки, когда боковые цепи сильно взаимодействуют друг с другом), что свидетельствовало о возможности нематического упорядочения в системе. Явное противоречие этих результатов выводам работы [30] активно обсуждается вплоть до настоящего момента.

Одна из первых попыток соотнесения результатов Т.М. Бирштейн с соавторами [30] и G. Fredrickson [35] была предпринята в работе [37]. В ней использовали формулу для вычисления персистентной длины из статьи [35], а выражения для свободной энергии и контурной длины щетки брали из работы [30]. В результате было получено некоторое соответствие с теорией G. Fredrickson:  $\lambda/D \sim (\sigma M)^{9/10}$ . Примерно в то же время появляются работы по компьютерному моделированию, авторы которых еще не были ознакомлены со скейлинговыми оценками Т.М. Бирштейн с соавторами и G. Fredrickson. В статьях [38, 39] методом Монте-Карло было обнаружено отклонение поведения щетки в хорошем растворителе от поведения случайно блуждающей цепи без самопересечений. Причем, если для всей макромолекулы было зафиксировано некоторое уменьшение размера, то радиус инерции основной цепи превосходил соответствующее значение для эквивалентной непривитой цепи, и эффект усиливался при росте отношения длины боковой цепи к длине спейсера (отрезка основной цепи между соседними боковыми).

В работе [40] было выполнено моделирование методом Монте-Карло на гранцентрированной кубической и треугольной решетках. Показано, что с повышением плотности пришивки боковых цепей и их длины отношение радиуса инерции основной цепи к линейной цепи той же длины и персистентная длина возрастают. Исследование анизотропии молекулы (отношение компоненты момента инерции, параллельной вектору, соединяющему концы основной цепи, к моменту инерции перпендикулярного сечения) показало ее увеличение с повышением плотности пришивки, что также косвенно подтверждает рост персистентной длины. В этой работе впервые сравнивали эффекты вытяжки цепей в разбавленном растворе и в расплаве [40]. Результаты для раствора качественно не отличались от результатов для случая расплава, но эффект был выражен сильнее вследствие отсутствия экранировки объемных взаимодействий, характерной для расплавов. В случае расплава было обнаружено отсутствие вытяжки боковых цепей. В растворе наблюдалось слабое (до 10%) увеличение их длины, в то время как для основной цепи этот показатель составлял 180%.

В работе [41] также проводили сравнение скейлинговых результатов [30, 37] для оценки персистентной длины с результатами моделирования методом Монте-Карло с флуктуирующей длиной связи. Моделирование выполняли для молекулы, основная цепь которой состояла из 200 и 800 звеньев, а длина боковых цепей варьировалась в пределах 20–40 звеньев. Жесткость оценивали из величины ориентационных корреляций вдоль по цепи. Результаты моделирования качественно подтвердили выводы теории. Наблюдали довольно слабое влияние параметра  $\sigma M$  на малых масштабах (порядка размера боковых цепей и спейсеров), но гораздо более существенное – на больших. В частности, было предсказано увеличение вытяжки основной цепи и длины корреляции вдоль по цепи с ростом  $\sigma M$ . Эффект был особенно сильно выражен в случае длинных боковых цепей. Для размера боковых цепей авторы получили зависимость  $M^{0.6}$ , что близко к критическому показателю для блужданий без самопересечений в трехмерном пространстве. При обсуждении различий степенных показателей, полученных в различных работах, авторы отмечают, что флуктуации конформации основной цепи могут существенно уменьшать ее вытяжку, что не учитывалось в работе [35].

Появление экспериментальной работы [42], где был получен пик на кривой рассеяния, интерпретированный как свидетельство нематического перехода, дало дополнительный импульс исследованиям конформационного поведения гребнеобразных полимеров. С помощью континуального метода Монте-Карло в группе G. ten Brinke была проведена серия исследований, посвященных моделированию плотно привитых гребнеобразных полимеров в хорошем растворителе [43–45]. В первой из работ этой серии [43] размер сегментов основной и боковых цепей выбирали одинаковым. Было изучено поведение макромолекулы, состоящей из 100 сегментов в основной цепи и 50 боковых цепей, по 20 сегментов в каждой. Персистентную длину оценивали двумя способами: из радиуса инерции персистентной цепи и из корреляционной функции ориентации связей. Для диаметра персистентной трубки (размера боковых цепей) авторы получили зависимость  $D \sim M^{0.682}$ . Таким образом показатель степени оказался меньше, чем 0.72, полученный Т.М. Бирштейн с соавторами [30], и чем 0.75, по-

лученный G. Fredrickson [35], но существенно больше, чем показатель для непривитой цепи в хорошем растворителе (0.588). Отличие от результата работы [41], где показатель был равен 0.6, авторы объясняют различием плотности пришивки боковых цепей, которая в модели работы [43] была больше. Для вычисления персистентной длины из формулы для радиуса инерции использовали выражение

$$R_g^2 = \langle S^2 \rangle = \frac{L\lambda}{3} - \lambda^2 + \frac{2\lambda^3}{L} - \frac{2\lambda^4}{L^2} \left( 1 - \exp\left\{ -\frac{L}{\lambda} \right\} \right) \quad (2)$$

( $L$  – контурная длина щетки). Для зависимости персистентной длины  $\lambda$  от числа сегментов боковой цепи  $M$  (в предположении, что эта зависимость степенная) была найдена степень 0.7, что гораздо меньше 1.875 [35]. На основе данного сравнения авторы пришли к выводу, что этот способ сильно занижает значение персистентной длины.

Персистентная длина, определенная из корреляционной функции ориентации двух единичных векторов, разделенных расстоянием  $s$  вдоль контура и образующих угол  $\theta$  между собой  $\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp(-s/\lambda)$ , получается большей, но отношение  $\lambda/D$  все равно убывает с ростом длины боковой цепи, что свидетельствует о локальной гибкости щетки.

В следующей статье [44], пытаюсь выяснить причины возникновения пика на кривой рассеяния, предположительно соответствующего нематическому упорядочению в растворе гребнеобразных полимеров, авторы исследовали влияние размера звеньев боковой цепи на отношение  $\lambda/D$ . Комментируя результаты экспериментов, авторы отмечают, что в реальной системе размер звеньев боковых цепей был существенно больше, чем размер звеньев в основной цепи, следовательно, эффекты исключенного объема должны быть выражены сильнее. Авторы определяют персистентную длину из убывания ориентационных корреляций. Результаты работы [44] свидетельствуют о значительном росте персистентной длины и отношения  $\lambda/D$  при увеличении размера звеньев боковой цепи, хотя этого недостаточно для появления нематического упорядочения ( $\lambda/D \leq 10$ ). Полученные степенные зависимости персистентной длины от  $M$  скорее соответствова-

ли результатам Т.М. Бирштейн с соавторами [30], чем результатам G. Fredrickson [35].

Сравнение конформационных характеристик гребнеобразных макромолекул с жесткими и гибкими боковыми цепями выявило существенную разницу в их поведении как на малых масштабах, так и на масштабах порядка размера молекулы [45]. У гребнеобразных молекул с гибкими боковыми цепями основная цепь более вытянута на малых масштабах по сравнению с жесткими боковыми цепями. Однако персистентная длина щетки с жесткими боковыми цепями оказывается больше. Для нее отношение  $\lambda/D$  можно аппроксимировать как  $\lambda/D \sim M$ . Изучение параметра порядка ориентации боковых цепей по отношению к основной показало, что с ростом длины боковых цепей они начинают ориентироваться в направлении, перпендикулярном основной цепи для обоих случаев (жесткие цепи при этом ориентируются сильнее). Последующие теоретические оценки [46], проведенные с использованием метода самосогласованного поля и приближения Александра–де Жена, согласуются с результатами моделирования.

Исследование плавного перехода от звездообразных к цилиндрическим и затем к клубковым конформациям при увеличении длины основной цепи плотно привитых полимеров было выполнено в работе [47]. Показано, что если длина боковых цепей значительно превосходит длину основной, молекула представляет собой звездообразный полимер, а его размеры задаются соотношениями, полученными ранее методом скейлинга [48, 49]. Первый (локальный) переход происходит, когда длина основной цепи достигает длины боковой. В этот момент степень набухания боковых цепей резко падает, и гребнеобразный сополимер по форме приближается к длинному жесткому цилиндру. Внутри цилиндра боковые цепи располагаются перпендикулярно основной, и зависимость размера цепи от длины боковой цепи характеризуется критическим показателем  $\nu = 3/4$ . Затем наблюдается второй переход (глобальный), когда молекула начинает изгибаться. Это происходит в момент достижения основной цепью ее персистентной длины. Для отношения  $\lambda/D$  было получено  $\lambda/D \sim M^{1/2}$ , что представляет собой промежуточный результат между результатами G. Fredrickson [35] и Т.М. Бирштейн с соавторами [30].

В рассмотренных выше работах по компьютерному моделированию длина основной цепи оставалась неизменной. В работе [50] методом Монте-Карло с флуктуирующей длиной связи изучали зависимость размеров гребнеобразной макромолекулы от степени полимеризации основной и боковых цепей. С увеличением их длины среднеквадратичный радиус инерции основной цепи растет. При этом для  $M = 1$  (очень короткие боковые цепи) аппроксимация  $\langle S^2 \rangle = N^{2\nu}$  ( $N$  – число звеньев основной цепи) дает  $2\nu = 1.24 \pm 0.02$ , для линейной цепи ( $M = 0$ ) –  $2\nu = 1.20 \pm 0.01$ , а для случая длинных боковых цепей ( $M = 64$ ) –  $2\nu = 1.95 \pm 0.05$ . Таким образом, критический показатель изменяется от величины, характеризующей поведение линейной цепи, к величине, отвечающей конформации стержня. Это согласуется с аналитическими расчетами работы [47].

Изучению модуля изгиба (персистентной длины) и распределения свободных концов боковых цепей посвящена работа [51]. В ней вычисления проводили в рамках метода самосогласованного поля. Величины  $\lambda$ ,  $D$  и профиль концентрации мономерных звеньев сравнивали с оценками, полученными методом среднего поля. Результаты расчетов методом самосогласованного поля показали, что с ростом длины боковых цепей  $M$  и уменьшением расстояния между точками пришивки функция радиального распределения концов меняет форму, а ее максимум удаляется от основной цепи. Оценки, полученные для толщины трубки, образованной боковыми цепями, показывают увеличение их размера по сравнению с гауссовым как в хорошем, так и в  $\theta$ -растворителе. Степенные зависимости для концентрации во внутренней области трубки хорошо согласуются со среднеполевыми значениями для профиля концентрации. Результаты для персистентной длины неплохо соответствуют среднеполевым оценкам в случае больших значений  $M$ . Например, в хорошем растворителе среднеполевой подход дает значение  $\lambda/D \sim M^{1.25}$ , а метод самосогласованного поля  $\sim M^{1.11}$ . В области  $10 \leq M \leq 100$  наблюдается серьезное расхождение результатов, полученных методами самосогласованного и среднего поля, а эта область как раз и соответствует величинам боковых цепей, характерным для экспериментальных исследований.

Аналогичное предыдущим моделирование методом Монте-Карло с учетом собственной жест-

кости основной и боковых цепей было проведено в работе [52]. Автор также отмечает, что гребнеобразные полимеры, изучаемые методами компьютерного моделирования и в эксперименте, имеют достаточно короткие боковые цепи. Таким образом, скейлинговый режим не достигается, что затрудняет сравнение с теоретическими результатами. Обычно в исследованиях методами компьютерного моделирования персистентная длина увеличивается в несколько раз при росте длины боковых цепей, тогда как в эксперименте различие доходит до одного–двух порядков. Исключением является работа [45], где изменение достигло одного порядка. По мнению автора работы [52], это различие может быть связано с разным характером движения звеньев, близких к точке пришивки. В реальности боковые цепи не могут независимо вращаться вокруг точек пришивки, тогда как алгоритмы, используемые при моделировании, обычно допускают это. В работе [52] гребнеобразный полимер представлял собой набор жестких шариков с постоянной длиной связи. В дополнение вводили потенциал изгиба между соседними связями. Боковые цепи были привиты либо к каждому звену, либо к каждому второму звену. Была составлена таблица, в которой детально представлено влияние персистентной длины боковых цепей и их длины на значение индуцированной персистентной длины щетки. Для зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от длины основной цепи получаются показатели 1.36–1.41, что соответствует переходу от блужданий без самопересечений к жесткому стержню. Для боковых цепей был получен показатель 1.36, который хорошо соотносится с экспериментом [53]. Исследование структурного фактора также привело к результатам, согласующимся с экспериментом [54].

Вопрос применимости традиционного скейлингового описания подробно обсуждался в недавней работе [55]. В ней авторы предлагают перейти от традиционной картины сферических блобов к несферическим. Они руководствуются следующими аргументами. Во-первых, цилиндрическая геометрия менее симметрична, чем сферическая или планарная. В отличие от последних для цилиндрической геометрии направления, перпендикулярные к цепочке блобов, не эквивалентны (одно из них вдоль основной цепи, другое – перпендикулярно). Во-вторых, упаковка сфер

вблизи основной цепи сталкивается со стерическими ограничениями. Для учета указанных факторов предлагается переход к эллипсоидальным блобам. Объем блоба при этом равен объему блоба в сферическом приближении. Моделирование проводили на простой кубической решетке для модели блужданий без самопересечений. Авторы используют алгоритм pruned-enriched Rosenbluth method (PERM) [56]. Длина основной цепи полагалась равной 32, 64, 128, плотность пришивки  $\sigma = 1/32, 1/16, 1/8, 1/4, 1/2$  и 1, а длина боковых цепей варьировалась вплоть до  $M = 2000$ . Отношение компонентов радиуса инерции боковой цепи к их скейлинговым оценкам показало, что они не постоянны и отличаются друг от друга. Первое свидетельствует о том, что в пределах длины боковых цепей 10–1000 поправки к скейлингу необходимы, что затрудняет проверки скейлинговых соотношений. Второе согласуется с гипотезой о несферичности блобов. Предыдущие работы, посвященные оценке толщины щетки, давали для критических показателей сильно различающиеся результаты. Значения менялись от 0.6 до 0.7. Для проверки возможности квазидвухмерного поведения боковых цепей (показатель 0.75) авторы изучали поведение боковой цепи между двумя отталкивающими плоскостями и сравнивали его с поведением боковой цепи в трехмерном случае. Результаты существенно различаются, что указывает на следующий факт: ограничения движению боковой цепи, создаваемые другими цепями, гораздо более слабые, чем ограничения, создаваемые двумя плоскостями. Исследование радиального распределения звеньев и распределения концов цепей также выявляет отклонения от скейлингового поведения и в целом соответствует результатам работы [52].

#### *Экспериментальные исследования*

Экспериментальные исследования, посвященные изучению плотно привитых гребнеобразных сополимеров, стали проводиться после открытия макрономерного метода синтеза [57–59]. Одной из первых статей, где была произведена оценка существенного увеличения персистентной длины, является работа [60], в которой изучались гребнеобразные полимеры ПММА с привитыми цепями ПС. Степень полимеризации боковых цепей ПС у таких щеток равна 28. Кривые зависимости радиуса инерции от  $MM$ , полученные мето-

дом светорассеяния, хорошо аппроксимируются персистентной моделью с сегментом Куна  $\lambda_K = 1000 \text{ \AA}$ . В то же время результаты вискозиметрических измерений не могли быть интерпретированы куновской длиной сегмента в  $1000 \text{ \AA}$  ни одной из моделей персистентной цепи [61–63]. Из этих данных можно получить значения  $\lambda_K = 370 \text{ \AA}$  и  $D = 80 \text{ \AA}$ . Анализ экспериментов по определению коэффициента диффузии давал  $\lambda_K = 1000 \text{ \AA}$  и  $D = 100 \text{ \AA}$ . Таким образом, показано существенное увеличение жесткости основной цепи гребнеобразного сополимера. Сравнение диаметра щетки с удвоенным радиусом непривитой линейной цепи, равной по длине боковой, продемонстрировало вытяжку боковых цепей с 70 до  $100 \text{ \AA}$ . Авторы также полагали, что при  $\lambda \geq 1000 \text{ \AA}$ ,  $\lambda/D \geq 10$  и возможно нематическое упорядочение. В последующей работе [64] авторы провели дополнительный анализ данной системы и, оценивая эффективное гидродинамическое сечение, обнаружили, что зависимость диаметра макромолекулы от длины боковых цепей может быть аппроксимирована степенной функцией с показателем 0.71. Такое значение близко к скейлинговому показателю  $3/4$ . При измерении вязкости, как и в предыдущей статье [60], были получены результаты, не совпадающие с данными анализа гидродинамического сечения. По мнению авторов, это свидетельствует о непригодности персистентных моделей в случае плотно привитых сополимеров в силу неоднородности распределения сегментов в сечении.

В последующих экспериментальных работах также получали результаты, зачастую не согласующиеся друг с другом. Обсуждению таких противоречий посвящены статьи [54, 65, 66]. В первой из них, подводя итоги более чем десятилетнему изучению плотно привитых гребнеобразных полимеров, авторы перечисляют основные методы исследований полимеров в растворе, включающие вискозиметрию, динамическое и статическое светорассеяние, малоугловое нейтронное и рентгеновское рассеяние. Данные по светорассеянию были неплохо интерпретированы с помощью различных моделей персистентной цепи [67–69]. Однако, как уже упомянуто выше, в работах [42, 60, 64] обнаружено, что персистентные модели с конечным радиусом сечения [61–63] не могут корректно отразить данные по измерению вязкости, но хорошо описывают зависимости для

радиуса инерции, полученные методом статического рассеяния света. Позднее в работах [70, 71] показано, что эти модели могут быть использованы для описания измерений вязкости, если учитывать вклад боковых цепей в контурную длину. Выделен ряд величин [54], согласовать значения которых в различных экспериментах пока не удалось. Одной из них является контурная длина трубки, приходящаяся на мономерное звено основной цепи  $l_b$ . Для привитого ПС [70, 71], на основании измерений вязкости и кривых светорассеяния, было обнаружено, что  $l_b$  не зависит от длины боковых цепей. Это могло бы свидетельствовать о сильном растяжении основной цепи в трубке. К похожим выводам приводят и результаты измерения скорости седиментации и динамического рассеяния света [72]. В то же время из данных работы [53] следует, что  $l_b$  увеличивается с ростом боковых цепей. Для привитого ПММА параметр  $l_b$  соответствовал клубковой конформации основной цепи [73].

Во всех перечисленных экспериментальных исследованиях показано, что длина сегмента Куна гребнеобразного полимера значительно увеличивается по сравнению с линейными молекулами. В то же время в одних работах [70, 71] получен линейный рост с  $M$ , тогда как в других – более сильная [64] или гораздо более слабая зависимость (лишь 30%-ное увеличение при трехкратном изменении длины боковых цепей) [61, 73].

Радиус поперечного сечения, полученный в работе [64], менялся как  $M^{0.71}$ , что близко к теоретическому предсказанию  $M^{0.75}$ . Однако измерения радиуса гидродинамического сечения для привитого ПС [71] и ПММА с боковыми цепями из ПС [72] скорее свидетельствуют о том, что боковые цепи гребнеобразного сополимера принимают конформацию, аналогичную свободной линейной цепи. Только для наиболее коротких цепей [72] результаты хорошо описываются плоской конформацией боковых цепей. Значения радиуса гидродинамического сечения, полученные в работе [53], указывают на полную вытяжку боковых цепей.

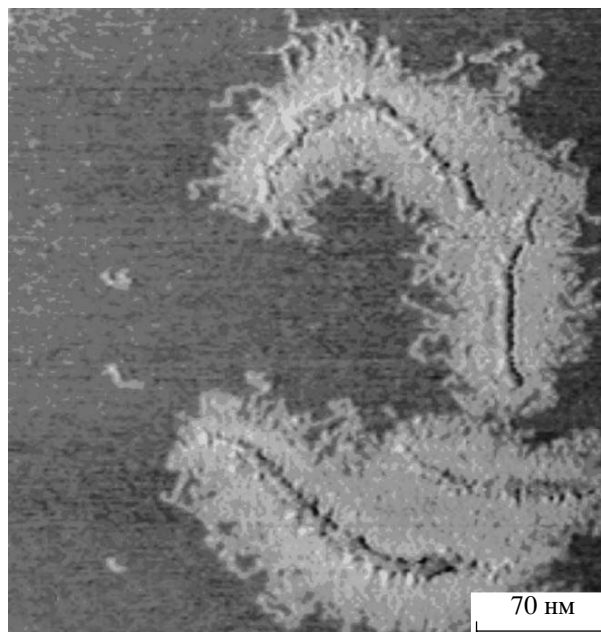
Отметим, что к настоящему моменту исследователям так и не удалось получить согласованные результаты для конформационных характеристик одиночных гребнеобразных полимеров в растворе. Ряд важных вопросов, например, сте-

пень влияния длины, жесткости и степени пришивки боковых цепей на персистентную длину, толщину и контурную длину персистентной трубки, до сих пор остаются без однозначного ответа. Возможность ЖК-порядка в полугибких полимерах определяется параметром  $\lambda/D$ , и считается, что упорядочение наступает при  $\lambda/D > 10$  [25]. В большинстве работ эта величина не достигается, однако получены данные, свидетельствующие о возможности упорядочения при меньших значениях этого параметра [65]. Вероятно, это объясняется тем, что теория, разработанная для полугибких линейных цепей [25], не совсем подходит для описания перехода в ЖК-состояние для гребнеобразных макромолекул.

### ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ, АДСОРБИРОВАННЫЕ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Появление метода сканирующей (атомной) силовой микроскопии (ССМ) придало новый импульс изучению гребнеобразных макромолекул. В случае адсорбции макромолекул на поверхности удалось получить гораздо более согласованную модель поведения. В первую очередь это связано с возможностью оценить геометрические характеристики макромолекул явным образом [74]. ССМ не требует обработки образца, существенно меняющей его характеристики. В то же время метод является контактным и деформация молекул при контакте с кантилевером неизбежна. Следовательно, для получения изображения с молекулярным разрешением требуется достаточно сильная фиксация (адсорбция) молекул. Таким образом, ССМ дает очень высокое разрешение, но при этом наблюдение ограничено двумерным случаем.

Одной из первых обзорных статей, посвященной визуализации гребнеобразных макромолекул методом ССМ, является работа [74]. В ней, в частности, указывается на существование структур с высокой степенью упорядочения и вытяжку основной цепи в щетках с дендритными боковыми цепями [75–78]. Для гребнеобразных молекул с гибкими боковыми цепями ПММА [73] ССМ-изображения позволили определить контурную длину в расчете на одно мономерное звено, которая получилась равной  $0.07 \pm 0.01$  нм, что в 3 раза меньше, чем для полностью вытянутой цепи (0.25 нм). В случае щеток с боковыми цепями по-

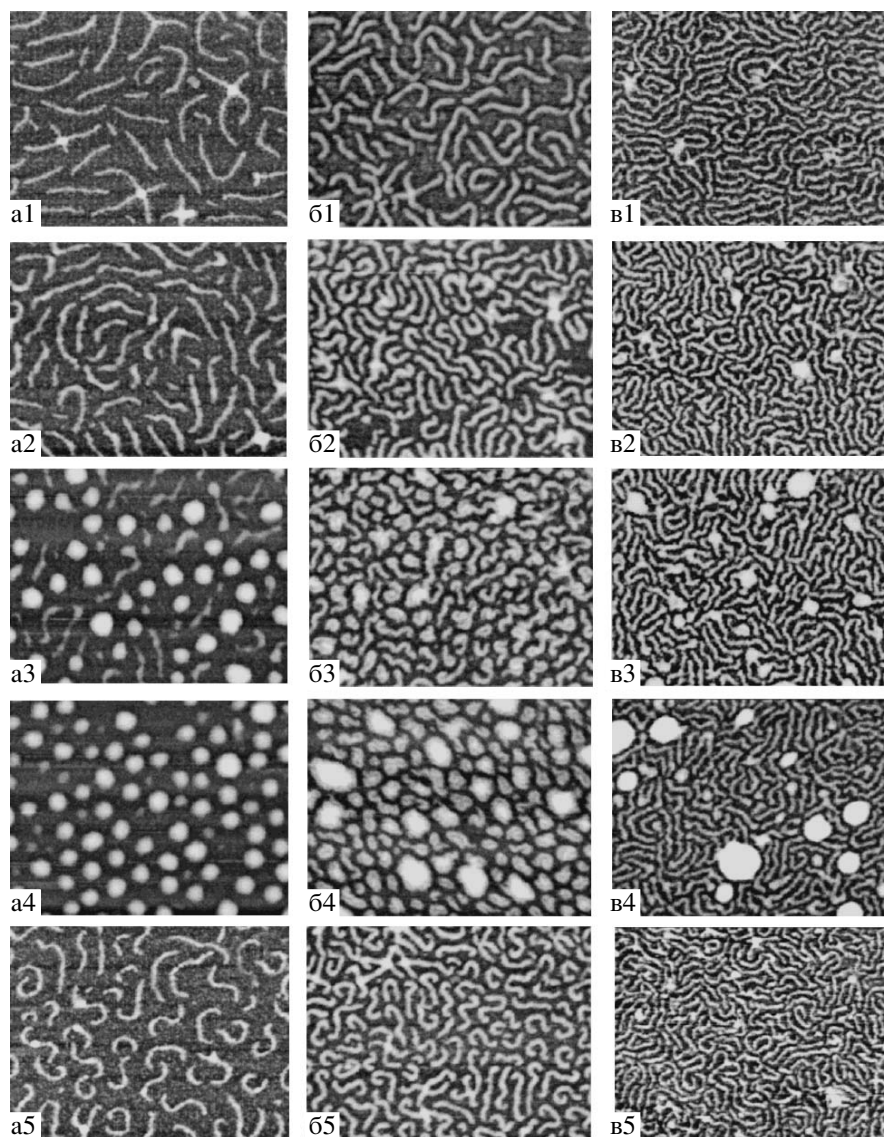


**Рис. 1.** ССМ-изображение одиночной гребнеобразной макромолекулы с боковыми цепями ПБА, адсорбированной на слюде [79].

либутилакрилата (ПБА), адсорбированными на поверхности слюды [15], наблюдали практически полную вытяжку основной цепи. Значит, можно ожидать, что вытяжка основной цепи зависит не только от плотности пришивки и длины боковых цепей, но и от силы взаимодействия молекул с подложкой. Следует отметить, что ССМ позволяет визуализировать не только контур макромолекулы, но и боковые цепи [74] (рис. 1).

#### *Переход типа стержень–глобула на поверхности жидкости*

Очень интересный эффект был обнаружен при поперечном сжатии монослоев, полученных адсорбцией гребнеобразных макромолекул на поверхности вода–воздух [74, 79]. Изучали три серии макромолекул с различной длиной боковых цепей из полибутилакрилата: их степень полимеризации составляла 48, 20 и 15 звеньев. Боковые цепи очень сильно адсорбируются на поверхности, принимая практически двумерные конформации, что подтверждается измерениями межмолекулярного расстояния плотного монослоя, которое пропорционально числу сегментов боковой цепи. Действительно, условие плотной упаковки для двумерной щетки записывается как  $DL \approx a^2MN$ , где  $D$  – ширина щетки,  $L$  – ее длина,  $a$  –



**Рис. 2.** ССМ-изображения ( $600 \times 400 \text{ nm}^2$ ) монослоев щеток ПБА, перенесенных на поверхность слюды при разных степенях сжатия (площадь на одно звено): 31 (а1, б1, в1), 21 (а2, б2, в2), 17 (а3, б3, в3), 13 (а4, б4, в4) и  $31 \text{ \AA}^2$  (после растяжения) (а5, б5, в5). Светлые области соответствуют возвышению в окрестности основной цепи или ядра глобулы, темные области покрыты двумерными боковыми цепями [79].

размер звена, т.е.  $D \sim M$ . При поперечном сжатии монослоя уменьшается его площадь и, начиная с некоторого ее значения, происходит вынужденная десорбция боковых цепей. Монослои при различных степенях сжатия переносили на поверхность слюды для визуализации методом ССМ.

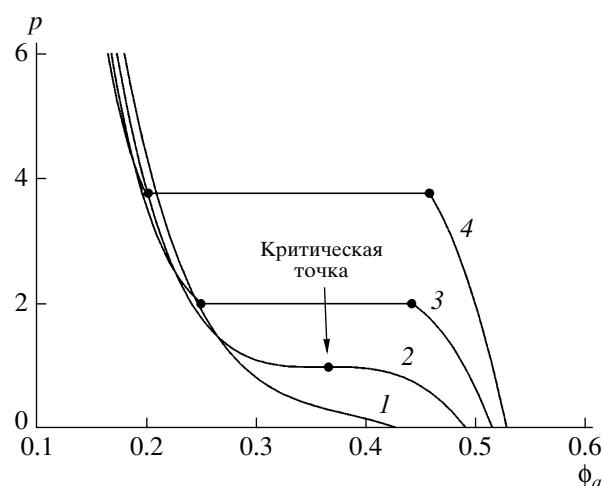
Оказалось, что по мере сжатия в каждой макромолекуле с максимальной длиной боковых цепей наблюдается переход типа стержень–глобула (рис. 2, изображения а1 и а4). Причем этот переход происходит путем фазового перехода первого рода, т.е. возможно сосуществование стержнеоб-

разной и глобулярной конформаций (иногда в одной и той же макромолекуле) (рис. 2, изображение а3). При сжатии монослоя с промежуточной длиной боковой цепи фазовый переход становится менее выраженным (рис. 2, изображения б), а щетки с самыми короткими боковыми цепями практически не подвержены конформационным изменениям (рис. 2, изображения в). После растяжения пленки до первоначального состояния макромолекулы вновь принимали вытянутые конформации, т.е. можно было говорить об обратимости наблюдаемого эффекта.



В этой же работе было предложено теоретическое объяснение перехода. В основу модели легли следующие рассуждения. При адсорбции макромолекул на поверхности в стержнеобразной конформации двумерные боковые цепи сильно вытянуты. С одной стороны, это обеспечивает большое количество энергетически выгодных контактов между звеньями полимера и поверхностью, а, с другой, – большие энтропийные потери при вытяжке. Глобулярная конформация, которая характеризуется значительной долей десорбированных (трехмерных) боковых цепей, более выгодна с энтропийной точки зрения, но число контактов с поверхностью гораздо меньше, чем в случае “стержней”. Поэтому конкуренция энергетического и энтропийного выигрышей и определяет конформационное состояние макромолекул. Чем больше длина боковых цепей, тем больше разница между энергетическим и энтропийным вкладами. Следовательно, можно ожидать, что с увеличением числа сегментов  $M$  переход становится более выраженным.

Авторами был учтен вклад в свободную энергию гребнеобразной молекулы [79] энергии упругости основной цепи, адсорбированных и десорбированных боковых цепей, энергии контактов (поверхностная энергия), а также энергии, связанной с энтропией смешения боковых цепей (двух- и трехмерных). Энергия контактов учитывалась в терминах параметра растекания  $S$ , который является комбинацией коэффициентов поверхностного натяжения жидкость–воздух ( $\gamma_0$ ), полимер–жидкость ( $\gamma_{pl}$ ) и полимер–воздух ( $\gamma_{pa}$ ),  $S = \gamma_0 - \gamma_{pl} - \gamma_{pa}$ . В случае адсорбции данный параметр положителен, и чем больше его значение, тем сильнее адсорбция. Для длинных боковых цепей было показано существование двух минимумов свободной энергии, один из которых отвечает вытянутой конформации, а другой – сколлапсированной. Зависимость внешнего давления от доли адсорбированных боковых цепей, которое определяется как производная свободной энергии пленки  $F$  по ее площади  $A$ ,  $\pi = \partial F/\partial A$ , представлена на рис. 3. Наличие горизонтальных участков у этой зависимости соответствует области сосуществования двух фаз – стержнеобразной (большая доля адсорбированных цепей  $\phi_a$ ) и глобулярной (меньшая доля). Чем больше длина боковых цепей, тем более выраженный фазовый переход первого рода предсказывает теория. Если длина



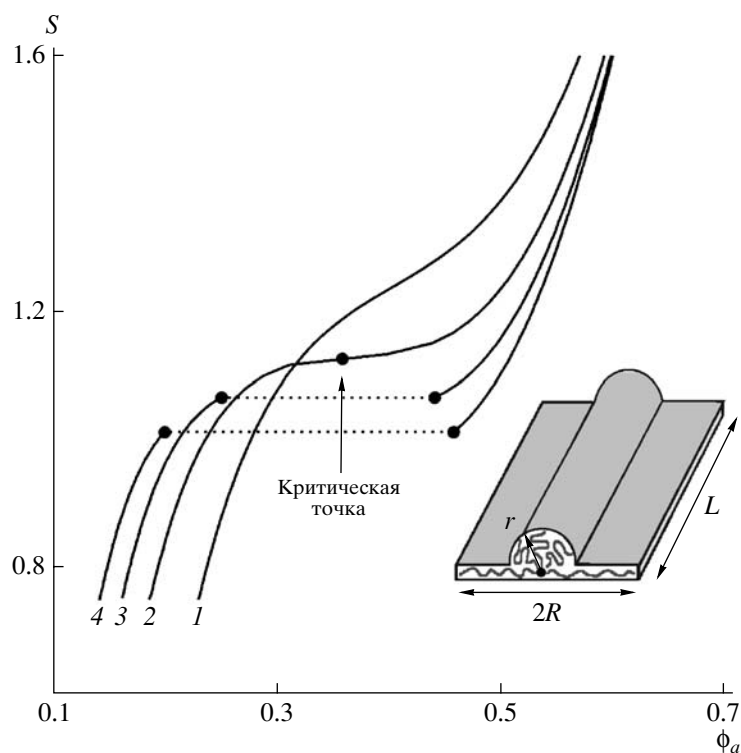
**Рис. 3.** Зависимость безразмерного поверхностного давления  $p = \pi a^2 M/k_B T$  от доли адсорбированных боковых цепей  $\phi_a$  при значениях числа сегментов  $M = 9$  (1), 11 (2), 15 (3), 20 (4) и фиксированном значении параметра растекания [79].

боковых цепей меньше критического значения, то переход происходит плавно. Похожее поведение наблюдается и при изменении параметра растекания. С его увеличением доля адсорбированных цепей растет скачкообразно (переход глобула–стержень), если боковые цепи длинные. В случае коротких цепей рост происходит постепенно, без скачка (рис. 4).

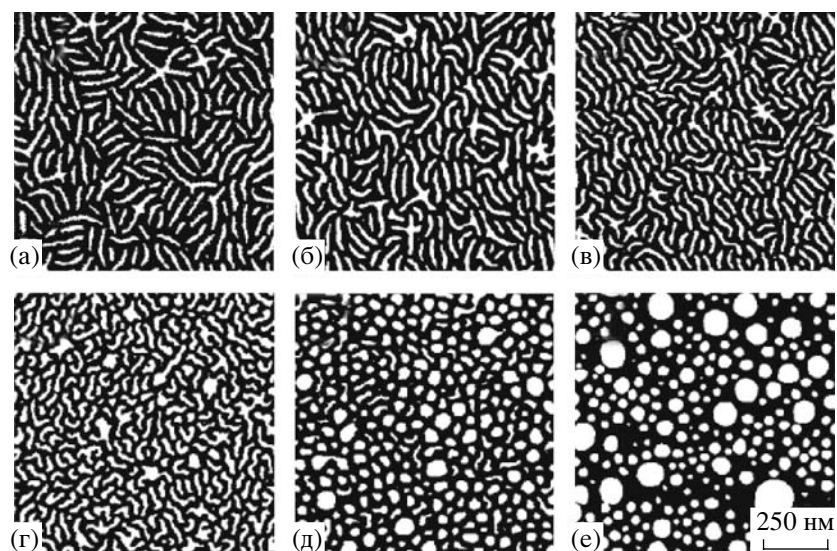
Наличие перехода стержень–глобула при уменьшении параметра растекания, предсказанного в теории, было доказано экспериментально [80] при изучении монослоев гребнеобразных макромолекул с боковыми цепями полибутилакрилата, адсорбированными на поверхности воды. Параметр растекания уменьшался путем постепенного добавления метилового спирта в воду (рис. 5). Вначале конформационные изменения заключались в уменьшении средней контурной длины молекулы за счет частичной десорбции боковых цепей. Затем, при определенной доле метанола, происходил резкий переход в глобулярную конформацию (рис. 6).

#### *Конформации двумерных гребнеобразных макромолекул с “замороженным” распределением боковых цепей*

При сильной адсорбции гребнеобразных макромолекул, когда все боковые и основная цепь становятся двумерными, конформация макромо-



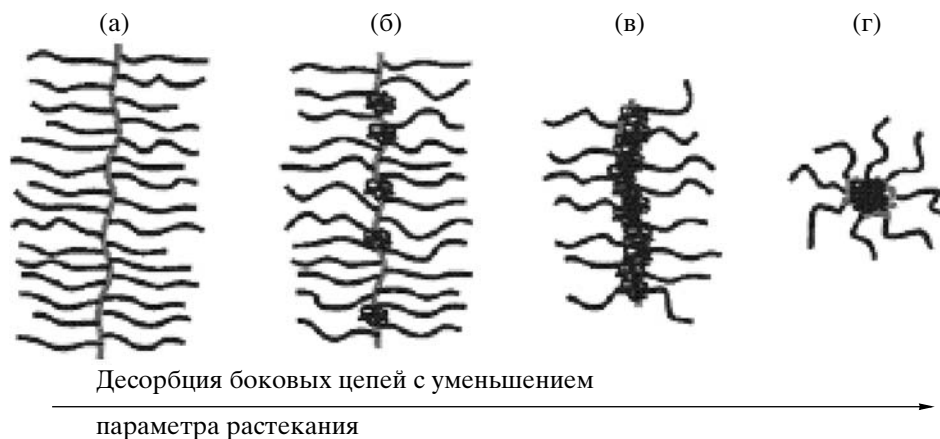
**Рис. 4.** Зависимость параметра растекания  $S$  от доли адсорбированных боковых цепей  $\phi_a$  при различных значениях числа сегментов  $M = 7$  (1), 11 (2), 15 (3) и 20 (4). Пунктирные линии обозначают фазовый переход первого рода из глобулярной в стержнеобразную конформацию [79].



**Рис. 5.** ССМ-изображения ( $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ ) монослая щеток с боковыми цепями ПБА при концентрации метанола в воде: 0 (а), 5 (б), 10 (в), 20 (г), 21 (д) и 22% (е) [80].

лекулы существенно зависит от того, как будут распределены боковые цепи относительно основной, т.е. какая доля боковых цепей находится

справа и слева от основной. В данном разделе будет рассмотрен случай фиксированного распределения боковых цепей, которое определяется



**Рис. 6.** Иллюстрация перехода стержень–глобула при уменьшении параметра растекания (энергии адсорбции): а – боковые цепи адсорбированы, основная цепь вытянута; б – боковые цепи начинают десорбироваться и формировать глобулярные зародыши вблизи основной цепи; в – дальнейшая десорбция боковых цепей, которая сопровождается продольным сжатием щетки; г – в глобулярной конформации макромолекулы имеют конечную долю адсорбированных цепей, которая препятствует межмолекулярной агрегации [80].

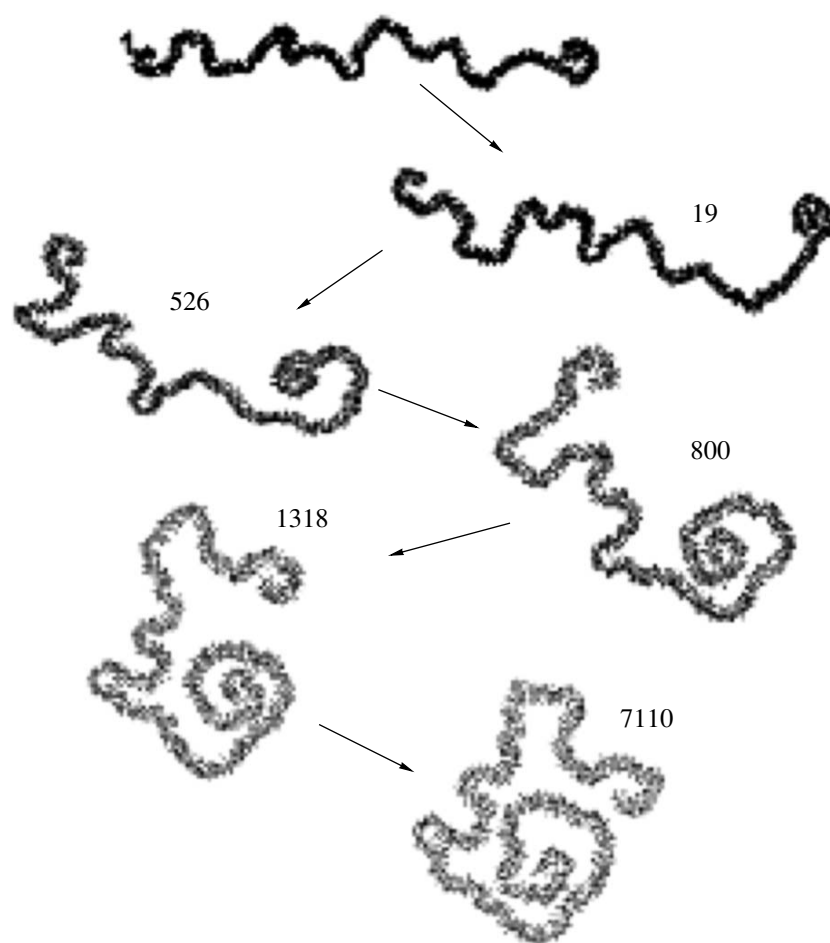
условием адсорбции полимера или специфическими взаимодействиями между звеньями и не меняется со временем.

Одной из первых работ, в которой методами компьютерного моделирования изучали конформации двумерных щеток с однородно-асимметричным распределением боковых цепей (доля “левых” боковых цепей не равна доле “правых”, и эта асимметрия одинакова вдоль всей молекулы) в хорошем растворителе, является работа [81]. В ней было показано, что уже при достаточно малой асимметрии распределения боковых цепей (40% “левых” и 60% “правых”) происходит закручивание макромолекулы в спираль (рис. 7). Несмотря на отталкивание между мономерными звеньями, формируется компактная конформация. Например, в случае односторонней щетки (все боковые цепи лежат по одну сторону от основной) для среднеквадратичного радиуса инерции как функции длины основной цепи был получен показатель степени  $\nu = 0.55 \pm 0.01$ , что близко к показателю для двумерной глобулы ( $\nu = 0.5$ ).

Подробное теоретическое изучение конформаций двумерных гребнеобразных полимеров в хорошем растворителе с однородно-асимметричным распределением боковых цепей и вычисление их персистентной длины (модуля изгиба) было проведено в работе [82]. При вычислении свободной энергии боковых цепей в приближении среднего поля и дальнейшей скейлинговой перенормировке было показано, что минимум свобод-

ной энергии на единицу длины достигается при конечном радиусе кривизны в случае неравного распределения боковых цепей. Чем больше асимметрия, тем меньше радиус кривизны. Для односторонней щетки, которая закручивается в спираль, была проведена оценка характерного размера спирали  $R^{**}$  от длины основной и боковой цепи. Оказалось, что если длина основной цепи не слишком превосходит длину боковой, то  $R^{**} \sim M^{3/7} N^{4/7}$ . В пределе бесконечно длинной основной цепи получалось  $R^{**} \sim (MN)^{1/2}$ . Таким образом, если аппроксимировать  $R^{**}$  степенной функцией  $R^{**} \sim N^\nu$  для произвольного соотношения  $N$  и  $M$ , получается  $0.5 \leq \nu \leq 0.57$ , что хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования ( $\nu = 0.55 \pm 0.01$ ) [81].

В работе [82] была впервые вычислена персистентная длина (модуль изгиба) двумерной щетки в хорошем растворителе с фиксированным распределением боковых цепей. Вычисления в рамках и среднеполевого, и скейлингового подходов дают кубическую зависимость персистентной длины от числа сегментов боковой цепи:  $\lambda \sim M^3$ . Эта зависимость гораздо более сильная по сравнению с трехмерной щеткой ( $\lambda \sim M^{3/4}$  в работе [30] или  $\lambda \sim M^{15/8}$  в работе [35]), что определяется более сильной вытяжкой боковых цепей  $D \sim M$  (в трехмерном случае  $D \sim M^{3/4}$ ) и невозможностью “перескока” боковых цепей с вогнутой стороны щетки на выпуклую при изгибе. Модуль изгиба асимметричной щетки также пропорционален ку-

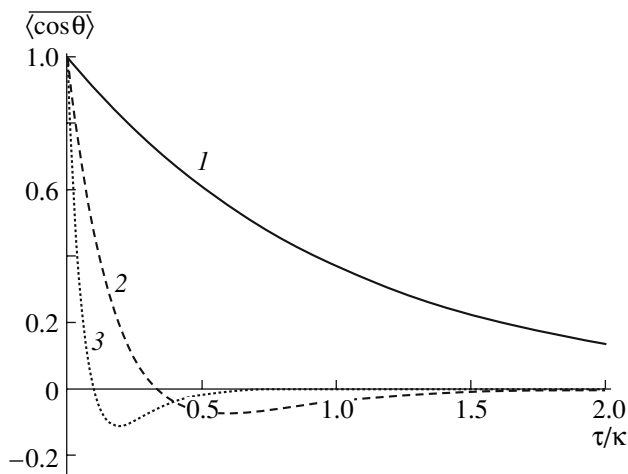


**Рис. 7.** Конформации двумерной гребнеобразной макромолекулы с асимметричным распределением боковых цепей (40% “левых” и 60% “правых”) в различные моменты времени. Число сегментов основной цепи  $N = 256$ , боковой  $M = 10$ . Плотность пришивки боковых цепей равна единице. Цифрами обозначено число шагов моделирования (в тысячах) [81].

бу длины боковой цепи, но меньше модуля изгиба симметричной щетки на числовой множитель, который определяется долей “левых” и “правых” боковых цепей [82].

Как уже было отмечено выше, характер распределения боковых цепей относительно основной цепи существенно зависит от условий адсорбции макромолекул. Например, если щетка адсорбируется из плохого растворителя, где она имеет глобулярную конформацию, то можно ожидать, что на поверхности также возникнет двумерная глобулярная конформация с сильным искривлением основной цепи, а значит, и локально асимметричным распределением боковых цепей. Если происходит адсорбция из хорошего растворителя, в котором макромолекула имеет вытянутую конформацию, то подобная конформация сохраняет-

ся и после адсорбции, что приводит к малой локальной асимметрии боковых цепей. При этом, как в случае компактной, так и вытянутой двумерной конформации, распределение боковых цепей случайное, т.е. степень локальной асимметрии изменяется от точки к точке вдоль основной цепи. Изучению конформаций щеток со случайным, слабо асимметричным распределением боковых цепей была посвящена работа [83]. В ней для вычисления ориентационной корреляционной функции и среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы использовали модель с двумя типами флуктуаций. “Замороженные” флуктуации характеризовали распределение боковых цепей вдоль основной цепи, т.е. доли левых (правых) цепей в каждой точке считались случайными величинами, а изгиб макромолекулы в плоскости адсорбции происходил за счет термо-



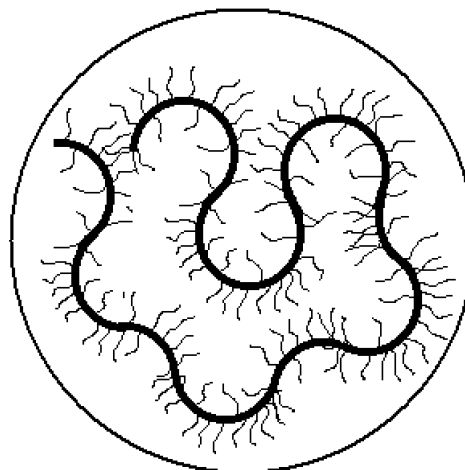
**Рис. 8.** Средний косинус угла между тангенциальными векторами, разделенными контурным расстоянием  $\tau$  как функция отношения  $\tau/\kappa$  при различных значениях параметра  $\alpha = 3\Delta^2 M/2$ :  $\alpha = 0$  (1), 3 (2) и 10 (3) [83].

динамических флуктуаций. Для ориентационной корреляционной функции было получено простое аналитическое выражение

$$\langle \cos \theta(s, s') \rangle = \exp \left\{ -\tau \left( \frac{1}{\kappa} + \frac{9\Delta^2}{aM^2} \right) \right\} \left( 1 - \tau \frac{9\Delta^2}{aM^2} \right), \quad (3)$$

$$\tau = |s - s'|,$$

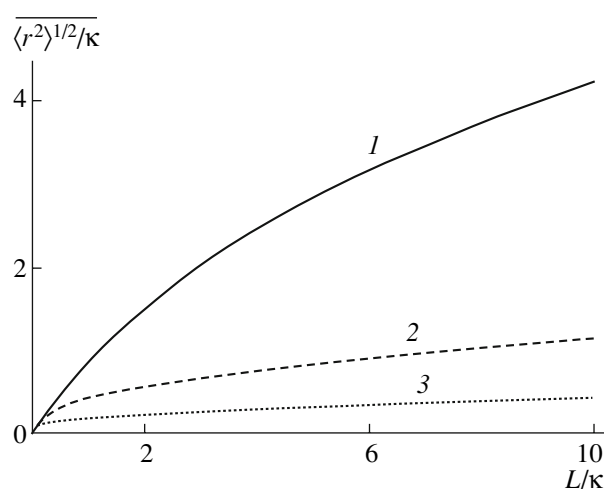
где угловые скобки и горизонтальная черта означают соответственно термодинамическое усреднение и усреднение по распределению боковых цепей, которое считалось  $\delta$ -коррелированным [83]. В этом выражении  $\theta$  соответствует углу между касательными векторами в точках  $s$  и  $s'$ ;  $\tau$  – контурное расстояние между точками  $s$  и  $s'$ ;  $\kappa = aM^3/6$  – модуль изгиба (нормированный на  $k_B T$ ), а параметр  $\Delta$ , равный 0–1, зависящий от условий адсорбции, определяет среднюю степень локальной асимметрии боковых цепей. Если  $\Delta = 0$ , то распределение полностью симметричное, а при  $\Delta \sim 1$  – сильно асимметричное. При  $\Delta = 0$  корреляционная функция имеет экспоненциальное затухание, а с увеличением  $\Delta$  затухание усиливается, и функция становится немонотонной (рис. 8). Такое поведение связано с образованием дополнительных (по сравнению с обычной персистентной макромолекулой) искривлений из-за локальной асимметрии боковых цепей. Искривления могут менять направление, что способствует затуханию корреляций. Такие змеевидные конформации



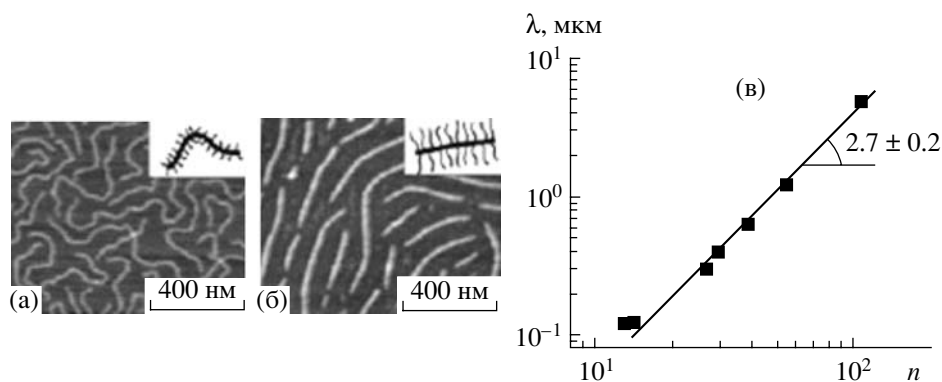
**Рис. 9.** Змеевидная конформация двумерной гребнеобразной макромолекулы [83].

(рис. 9) имеют также меньшее среднеквадратичное расстояние между концами основной цепи (рис. 10).

Хорошо известно, что у макромолекул с персистентным механизмом гибкости модуль изгиба (нормированный на  $k_B T$ ) равен персистентной длине или половине сегмента Куна [84], т.е. гибкость макромолекулы напрямую связана с затуханием корреляций. В случае двумерной гребнеобразной макромолекулы с фиксированным асимметричным распределением боковых цепей затухание корреляций существенно зависит от параметра  $\Delta$  (распределения боковых цепей) (рис. 8), а модуль изгиба при этом практически не меняется.



**Рис. 10.** Среднеквадратичное расстояние между концами основной цепи как функция контурной длины  $L$  при  $\alpha = 0$  (1), 3 (2) и 10 (3) [83].



**Рис. 11.** а, б – ССМ-изображения адсорбированных макромолекул в монослой. Светлые области соответствуют возвышению в окрестности основной цепи, темные области – адсорбированным боковым цепям (увеличение длины боковых цепей  $n$  от 12 (а) до 130 (б) изменяет конформацию макромолекул от клубковой до стержнеобразной); в – персистентная длина адсорбированных макромолекул  $\lambda$  как функция степени полимеризации  $n$  боковых цепей [85].

Таким образом, в этой системе сегмент Куна и модуль изгиба имеют более сложную связь, которая зависит от распределения боковых цепей [83],

$$\lambda_K = \frac{2\kappa}{\left(1 + \frac{9\Delta^2\kappa}{aM^2}\right)^2}, \quad (4)$$

и равенство  $\lambda_K = 2\kappa$  достигается только в случае строго симметричного распределения боковых цепей.

*“Замороженное” распределение боковых цепей и “2.5-мерная” модель адсорбированной щетки*

В работе [85] изучали монослои адсорбированных из хорошего растворителя гребнеобразных макромолекул с одинаковой длиной основной цепи (полигидроксиэтилметакрилат, степень полимеризации  $N = 2150 \pm 100$ ) и разной длиной боковых цепей (ПБА, степень полимеризации  $n$  ( $12 \pm 1$ ) – ( $140 \pm 12$ )). Монослои были приготовлены путем адсорбции макромолекул из хорошего растворителя, после чего были перенесены на слюду для визуализации. Персистентная длина, полученная из анализа ориентационных корреляций на ССМ-изображениях, хорошо аппроксимируется степенной функцией  $\lambda \sim n^v$ ,  $v = 2.7 \pm 0.2$  (рис. 11). Это значение  $v$  несколько меньше рассчитанного в рамках двумерной модели ( $v = 3$ ). Различие может быть вызвано следующими причинами. Анализ ССМ-изображений показал, что вблизи основной цепи щетки наблюдается возвышение, которому на рис. 11а и 11б отвечают светлые области. Дан-

ное явление можно объяснить неполной адсорбцией боковых цепей, часть из которых образует трехмерную цилиндрическую (или полуцилиндрическую) щетку вдоль основной цепи. Поэтому для аппроксимации формы адсорбированной щетки можно выбрать “2.5-мерную” модель, включающую в себя два объекта: двумерный монослой и трехмерный полуцилиндр (рис. 12). Как уже упоминалось, можно полагать, что при адсорбции макромолекул из хорошего растворителя распределение двумерных боковых цепей близко к симметричному, а параметр  $\Delta$  мал (формула (4)), и его можно принять равным нулю. В таком случае персистентную длину можно отождествлять с модулем изгиба. Это аддитивная величина, значит, двух- и трехмерный вклад можно оценивать отдельно. В работе [86] предполагалось, что растворитель является плохим для боковых цепей, и для персистентной длины было получено выражение

$$\lambda = \lambda_{2D} + \lambda_{3D} = a\left(\frac{\Phi}{x}\right)^5 M^3 + a\left(\frac{1-\Phi}{x}\right)^3 M, \quad (5)$$

где  $\Phi$  – доля адсорбированных цепей, а параметр  $x \leq 1$  – отношение длины щетки  $L$  к контурной длине основной цепи  $aN$ . Параметры  $\Phi$  и  $x$  зависят от энергии притяжения к поверхности. В частности, при очень сильном притяжении практически все боковые цепи принимают двумерную конформацию, что сопровождается полной вытяжкой основной цепи:  $\Phi = x \approx 1$  и  $\lambda \approx aM^3$ . В противоположном пределе слабой адсорбции, когда большая доля цепей десорбируется, а оставшиеся

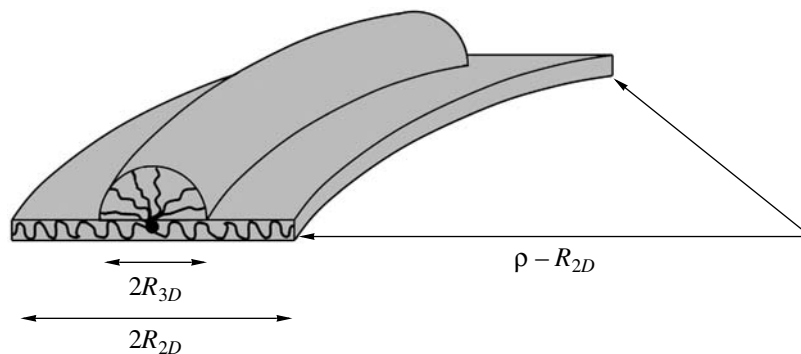


Рис. 12. Схематическое представление адсорбированной макромолекулы [86].

двумерные цепи предотвращают образование сферической глобулы,  $\phi \approx 0$ , контурная длина щетки существенно сокращается:  $x \sim 1/M^{1/3}$  и  $\lambda \approx aM^2$ . Таким образом, если аппроксимировать персистентную длину одной степенной функцией  $\lambda \sim aM^v$ , то в зависимости от силы адсорбции показатель степени будет находиться в интервале 2–3, в который попадает экспериментальное значение  $v \approx 2.7$  [85].

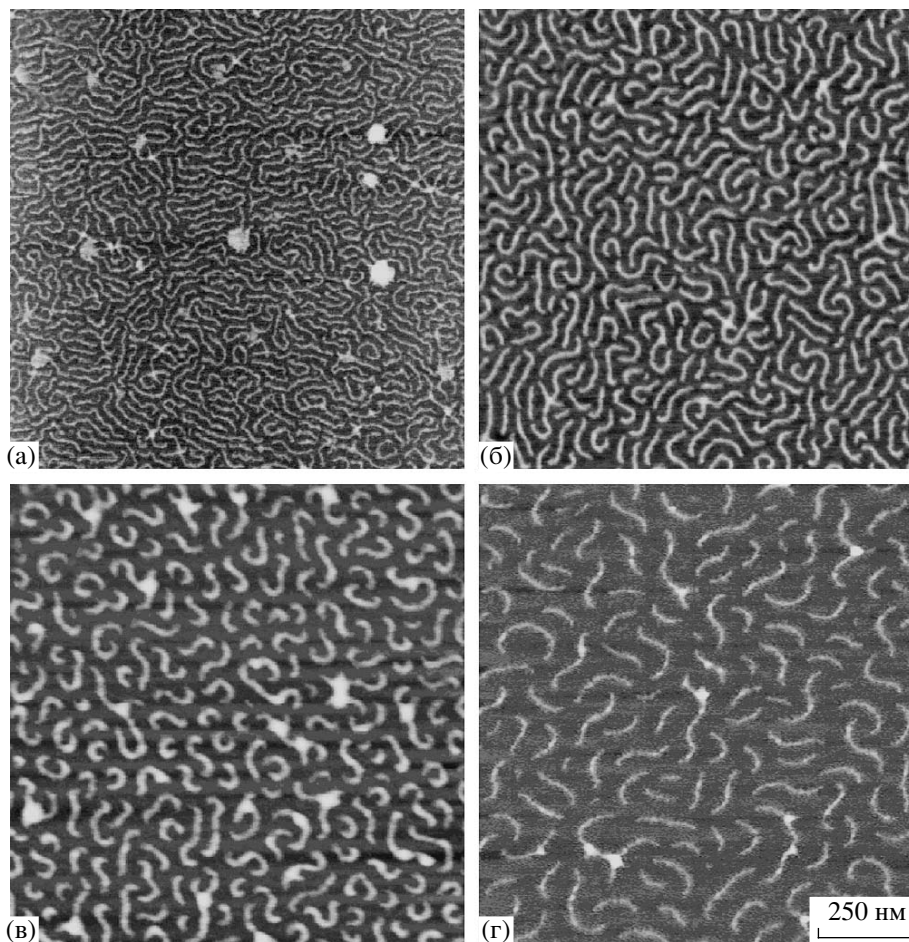
Следует отметить, что если доля адсорбированных цепей близка к единице, то сильное межмолекулярное взаимодействие боковых цепей может приводить к разрыву химических связей основной цепи. Такой эффект наблюдался в монослоях полигидроксиэтилметакрилата с привитыми цепями ПБА при степени полимеризации полибутилакрилата  $n = 140$  [85].

*Равновесное распределение боковых цепей.  
Эффект спонтанного искривления*

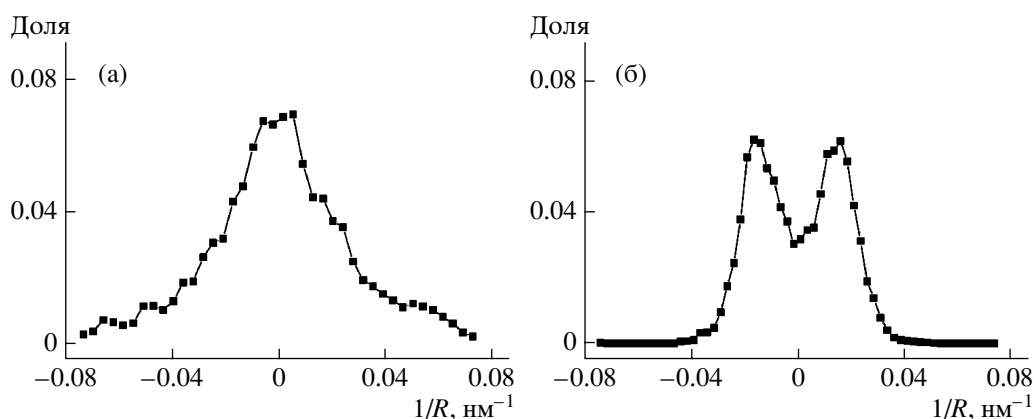
Преыдущие разделы были посвящены случаю фиксированного распределения боковых цепей. Возникает естественный вопрос: если боковым цепям, случайно адсорбированным на поверхности, позволить перераспределиться по отношению к основной цепи, то каким будет их равновесное распределение? В экспериментах по сжатию монослоев щеток ПБА на поверхности воды [79], когда сила притяжения боковых цепей к поверхности очень велика, роль “уравновешивающего” фактора, позволяющего перераспределять боковые цепи, может играть многократный процесс сжатия и растяжения монослоя. И, действительно, при сжатии монослоя и образовании глобул на поверхности (рис. 2, изображение а4) боковые цепи десорбируются, а после растяжения слоя адсорбируются снова. Поэтому при

повторной адсорбции они располагаются таким образом, чтобы уменьшить свободную энергию. Повторяя многократно процесс сжатия–растяжения, можно ожидать, что в конечном итоге система существенно приблизится к равновесию по отношению к состоянию сразу после адсорбции макромолекул из раствора. Если сравнивать первоначальное состояние макромолекул в несжатом монослое (рис. 2, изображение а1) и конечное (после нескольких циклов процедуры сжатия–растяжения) (рис. 2, изображение а5), то можно заметить, что в конечном состоянии макромолекулы гораздо более искривлены. В предположении, что конечное состояние имеет меньшую свободную энергию, чем первоначальное, можно говорить о спонтанном искривлении макромолекул, кривизна которых характеризуется оптимальным радиусом.

В работе [87] изучали функцию распределения кривизны адсорбированных на поверхности воды гребнеобразных макромолекул с боковыми цепями ПБА. Монослои макромолекул с разной длиной боковых цепей подвергали многократной процедуре сжатия–растяжения, после которой их переносили на поверхность слюды для визуализации методом ССМ (рис. 13). Функцию распределения кривизны (доля макромолекул, имеющая данную среднюю кривизну) получали из результатов анализа ССМ-изображений (рис. 14). Для макромолекул с минимальной длиной боковых цепей (рис. 13а) максимум функции распределения соответствует нулевой кривизне (рис. 14а). Это означает, что большинство макромолекул имеет среднюю нулевую кривизну. Иными словами, можно ожидать, что каждый короткий фрагмент щетки – прямолинейный (нулевая кривизна). В случае длинных боковых цепей (рис. 13д)



**Рис. 13.** ССМ-изображения щеток полибутилакрилата со степенью полимеризации боковых цепей  $n = 9$  (а), 27 (б), 35 (в) и 51 (г). Монослой щеток переносили на слюду после нескольких циклов сжатия–растяжения на поверхности воды. Масштаб, указанный на рисунке г, относится ко всем изображениям [87].

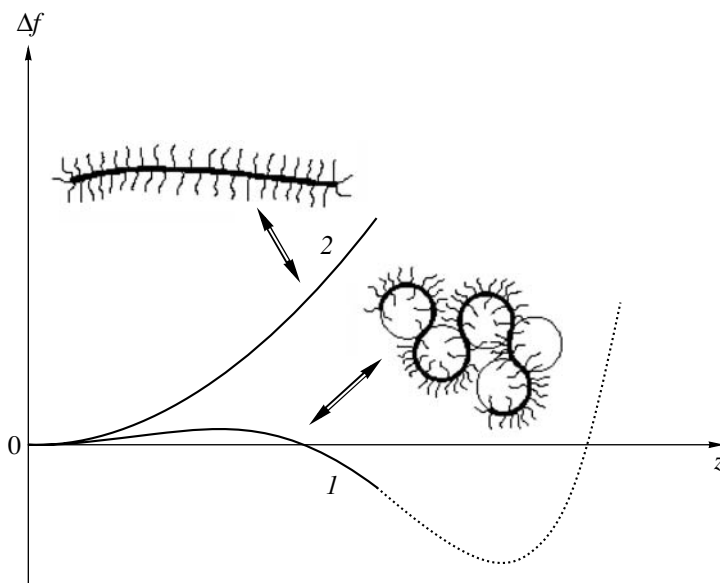


**Рис. 14.** Функции распределения кривизны. Показана доля гребнеобразных сополимеров, характеризующихся кривизной  $1/R$ .  $n = 9$  (а) и 51 (б) [87].

функция распределения имеет два симметричных максимума, соответствующих положительной и отрицательной кривизне (два направления

изгиба) (рис. 14б). Это свидетельствует о том, что большинство макромолекул имеет некоторую оптимальную кривизну.





**Рис. 15.** Характерные зависимости свободной энергии изгиба  $\Delta f$  от кривизны  $z$  для длинных (1) и коротких (2) боковых цепей [89].

Теоретическое объяснение спонтанного искривления было предложено в работах [88, 89] на основе простой модели, в которой предполагалось, что все свободные концы боковых цепей располагаются на границах щетки (аналог приближения Александра и де Жена для планарных щеток [90, 91]). В предположении, что растворитель является хорошим для боковых цепей двумерной щетки, было показано, что с увеличением асимметрии распределения боковых цепей и уменьшением радиуса кривизны их свободная энергия уменьшается [88]. Иными словами, прямолинейная конформация симметричной щетки оказывается неустойчивой относительно изгиба с перебросом боковых цепей. Физическая причина неустойчивости связана с уменьшением вытяжки боковых цепей при их асимметричном распределении. На выпуклой стороне щетки вытяжка спадает по мере удаления от основной цепи, а на вогнутой стороне она уменьшается за счет сокращения числа боковых цепей. В работе [89] был изучен случай, когда растворитель является плохим для боковых цепей, и также была предсказана неустойчивость, вызванная упругостью боковых цепей. В этой модели помимо свободной энергии упругости боковых цепей учитывали энергию изгиба основной цепи и энтропию смешения боковых цепей. Эти дополнительные вклады в свободную энергию играют стабилизирующую роль, т.е. их величина минимальна при

симметричном распределении боковых цепей и неизогнутой основной цепи.

Характерные зависимости свободной энергии изгиба (разность свободных энергий изогнутой и неизогнутой щетки на единицу длины) от кривизны  $z$  представлены на рис. 15. Для молекул с длинными боковыми цепями  $\Delta f$  сначала возрастает, а затем начинает убывать (часть кривой 1). Наличие барьера при малых  $z$  связано со стабилизирующей ролью энтропии смешения боковых цепей (вклад, аналогичный энтропии смеси идеальных газов) и энергии изгиба основной цепи. Убывание  $\Delta f$  обусловлено упругостью боковых цепей, которым выгоднее распределяться асимметрично относительно основной цепи, и если  $\Delta f$  становится отрицательной, то это означает термодинамическую устойчивость спонтанного искривления. Анализ свободной энергии изогнутой щетки показал [89], что энтропия смешения боковых цепей и энергия изгиба основной цепи не могут предотвратить спонтанное искривление при достижении некоторой оптимальной кривизны, т.е. свободная энергия на единицу длины бесконечно убывает с ростом  $z$ , если не принимать во внимание влияние исключенного объема щетки. Учет последнего приводит к появлению второго минимума (пунктирная часть кривой 1), который и определяет радиус кривизны. По порядку величины радиус равен толщине макромолекулы и про-

порционален числу сегментов боковой цепи  $M$ , что согласуется с экспериментальными данными [89]. В случае коротких боковых цепей  $\Delta f$  возрастает при всех значениях  $z$  (рис. 15, кривая 2) – энтропия смещения и энергия изгиба “переигрывают” упругую энергию боковых цепей при определении конформационных свойств гребнеобразных полимеров. В этом случае макромолекула проявляет персистентную гибкость, т.е. при любом изгибе возникает возвращающая сила. Таким образом, полученные в работе [89] теоретические результаты по влиянию длины боковых цепей на искривление полностью согласуются с экспериментальными данными [87].

Дальнейшие исследования, посвященные изучению гребнеобразных макромолекул методами компьютерного моделирования [92], в приближении среднего поля с учетом равновесного распределения свободных концов боковых цепей [93], а также в приближении самосогласованного поля [94] подтвердили существование спонтанного искривления. Все теории предсказывают наличие небольшого барьера свободной энергии изгиба (как на рис. 15, кривая 1), хотя пока не сформировалось единого мнения о природе его происхождения, и последующее уменьшение  $\Delta f$  (до отрицательных значений) с увеличением кривизны.

#### *Конформационные переходы на твердых поверхностях*

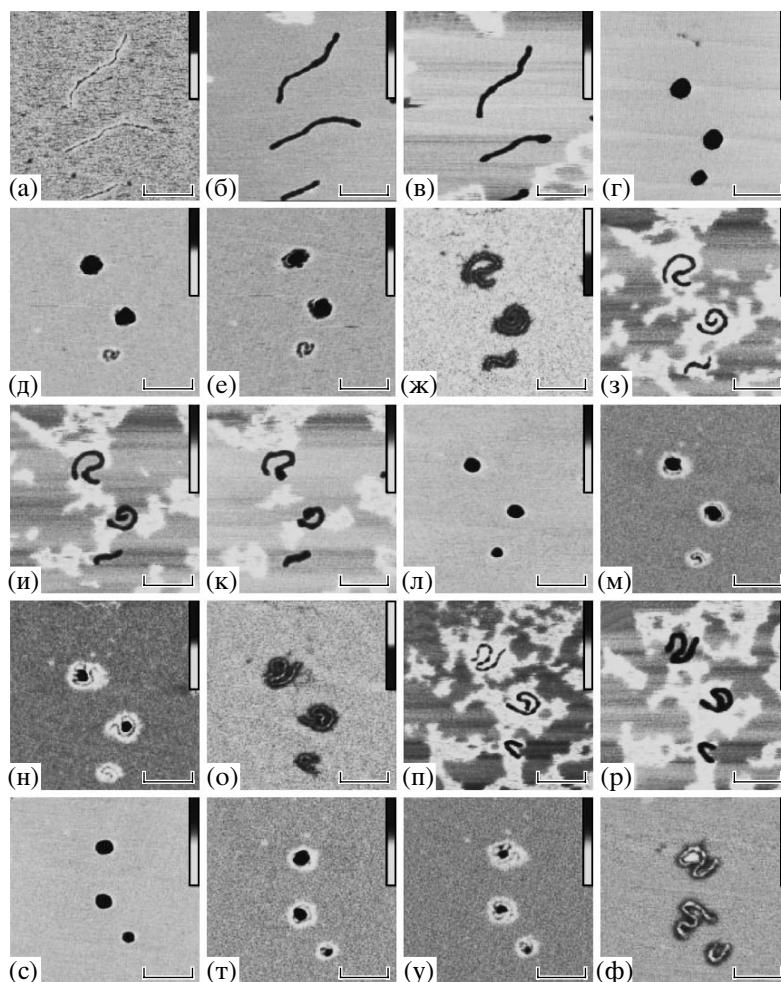
Переходы типа стержень–глобула, вызванные сжатием монослоев, наблюдают не только на жидких межфазных границах, но и на твердых поверхностях, причем в последнем случае можно индуцировать переходы в одиночных, не взаимодействующих друг с другом, макромолекулах. В серии работ [95–98] было показано, что если адсорбировать макромолекулы на подложках и обрабатывать их парами различных растворителей, то можно добиться обратимых переходов из клубкового (стержнеобразного) в глобулярное состояние. Например, коллапс макромолекул полиметакрилата с привитыми цепями ПБА, адсорбированных на поверхности слюды, происходил при их обработке смесью паров воды и этанола (рис. 16). На рис. 16а ССМ-изображение было получено сразу после адсорбции макромолекул из хорошего растворителя. При этом макромолекулы достаточно вытянуты, что свидетельствует о примерно симметричном распределении боковых

цепей (не видны на изображении). То, что на рис. 16а макромолекулы видны как очень тонкие нити, объясняется большой долей адсорбированных цепей. Сразу после впрыскивания паров этанола (рис. 16б) щетки становятся толще. Это связано с началом десорбции боковых цепей, которые образуют цилиндрическую или полуцилиндрическую корону вокруг основной цепи.

По истечении времени (рис. 16в) десорбция значительной доли боковых цепей ведет к десорбции всей макромолекулы. При этом зародыши глобулярной фазы возникают на концах молекулы (рис. 16в) и со временем, захватывая внутренние сегменты, они сливаются вместе, образуя сферическую или полусферическую глобулу (рис. 16г). Помещая глобулы в пары воды, можно добиться разворачивания молекул в клубки (рис. 16д–16ж). После такого цикла коллапса–деколлапса щетки становятся более искривленными по сравнению с начальной конформацией (рис. 16а), что свидетельствует о менее симметричном распределении боковых цепей, поскольку, во-первых, адсорбция происходит уже из глобулярного состояния, а, во-вторых, для данного полимера со степенью полимеризации боковых цепей, равной 30 [95], асимметричное распределение может быть термодинамически более выгодным (спонтанное искривление). Среднеквадратичное расстояние между концами как функция контурной длины щетки сразу после адсорбции характеризуется показателем степени  $\nu \sim 0.7–0.8$ , что примерно соответствует двумерной цепи с исключенным объемом. После нескольких циклов коллапса–деколлапса показатель существенно уменьшается ( $\nu \sim 0.5–0.6$ ) и лишь немного превышает показатель для двумерной глобулы [98].

#### *Идея создания молекулярного мотора*

Возможность управления конформацией макромолекул на твердых поверхностях может использоваться для создания синтетических молекулярных моторов, которые под изотропным внешним воздействием могут совершать детерминированное направленное движение. В недавней теоретической работе [99] была показана принципиальная возможность создания молекулярного мотора на основе диблок-сополимера. Макромолекула могла адсорбироваться только на “светло-серые” полосы полособразной поверхности (рис. 17), принимая вытянутую двумер-

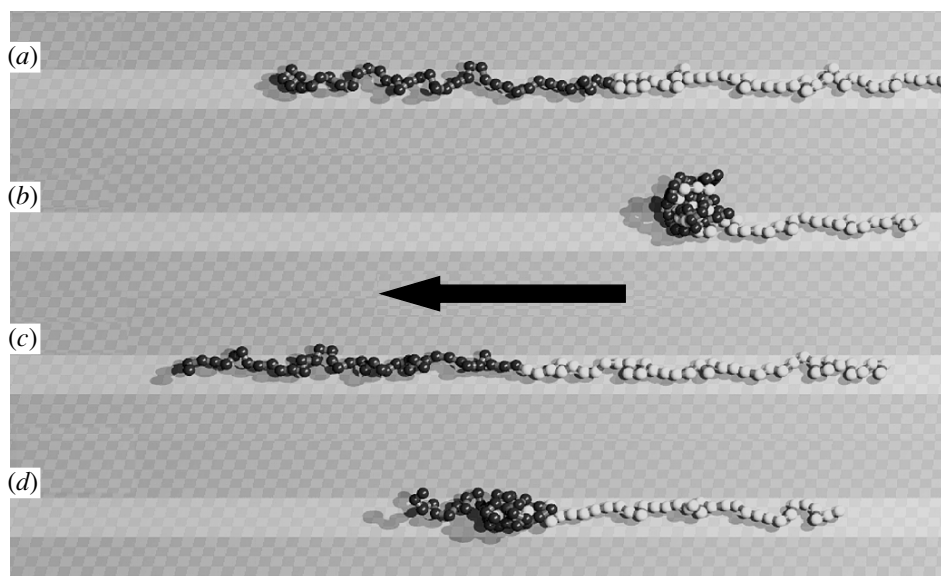


**Рис. 16.** Последовательность ССМ-изображений, демонстрирующая три цикла (а–ж – первый, з–о – второй, п–ф – третий) коллапса и последующего деколлапса трех одиночных макромолекул полиметакрилата с привитыми цепями ПБА на слюде в парах смеси этанола с водой (80 об. % этанола) и воды [95]. а – Изображение, полученное сразу после адсорбции макромолекул из хорошего растворителя; б, в, з, и, к, п, р – изображения, полученные через 9 (п), 18 (б, з, р), 27 (в, и) и 36 мин (к) после помещения подложки в пары этанола с водой; а, г, ж, л, о, с, ф – изображения, полученные после сушки азотом; д, е, и, н, т, у – изображения, полученные через 27 (д, т), 36 (е, и, у) и 54 мин (н) после помещения подложки в пары воды. Размер полосы в левом нижнем углу каждого из изображений соответствует 250 нм.

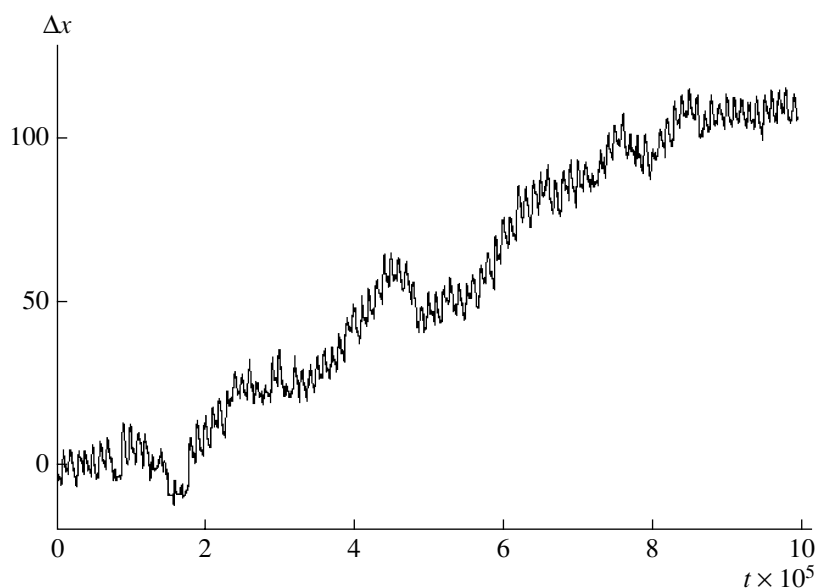
ную конформацию. Один из блоков, показанный на рисунке черным цветом, моделировали как чувствительный к внешним воздействиям. Взаимодействия между его звеньями изменялись от отталкивания до сильного притяжения, а между звеньями другого блока действовали только силы отталкивания. Поэтому конформация “черного” блока менялась от вытянутой клубковой до компактной глобулярной (рис. 17). Оказалось, что периодические воздействия, приводящие к коллапсу–деколлапсу “черного” блока, способны вызывать направленное движение блок-сополимера, скорость и направление которого контролируются энергетическими параметрами (энергией

адсорбции, притяжением и отталкиванием звеньев), частотой воздействия и композицией сополимера. При этом центр масс совершает челночное движение с постоянным дрейфом в одном направлении (рис. 18).

С физической точки зрения для реализации направленного движения необходимо, чтобы выполнялись следующие три условия: система должна получать внешнюю энергию, должно задаваться направление движения и должна присутствовать анизотропия трения, т.е. коэффициент трения в разных направлениях должен быть разным. В качестве источника внешней энергии мо-



**Рис. 17.** Изображения моделируемого диблок-сополимера, адсорбированного на полосообразной подложке, в разные моменты времени. Адсорбция возможна только на светло-серые полосы, поэтому рептация происходит только вдоль них. Блок типа А (черный) подвержен внешним воздействиям, которые приводят к периодическому коллапсу–разворачиванию блока. Блок типа В (белый) всегда адсорбирован. Стрелка указывает направление движения. Месторасположение цепи показано в различные моменты времени:  $t_a < t_b < t_c < t_d$  [99].



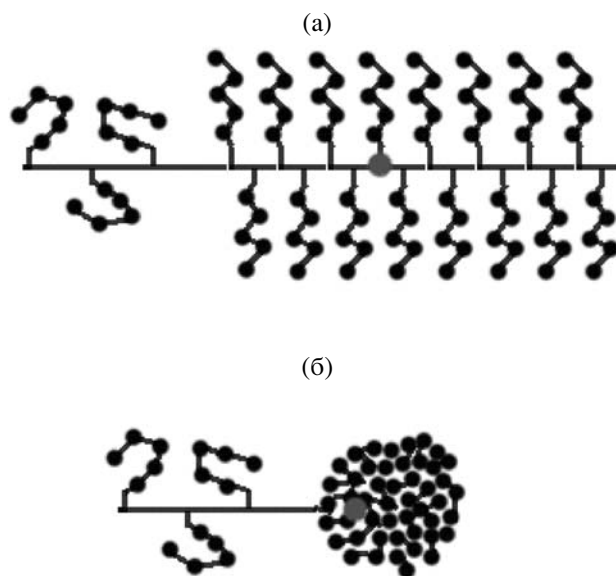
**Рис. 18.** Характерная зависимость смещения центра масс диблок-сополимера  $\Delta x$  от числа шагов моделирования  $t$  [99].

гут выступать пары различных растворителей, которые приводят к чередованию коллапса и разворачивания блока. Для обеспечения более высокой частоты воздействия можно использовать световое излучение, если полимер содержит фоточувствительные группы. Направление движе-

ния задается структурой подложки (в данном случае полосы). Анизотропия трения в моделируемой системе возникает вследствие анизотропии химической структуры и за счет того, что внешним воздействиям подвергается только один блок.

Почему гребнеобразная макромолекула может использоваться для создания молекулярного мотора? Как уже было отмечено, плотно привитые полимеры являются молекулами с “врожденной” упругостью, и трансформация энергии внешних воздействий в упругую энергию боковых цепей с последующим ее высвобождением может происходить достаточно быстро и резко, т.е. такие молекулы очень чувствительны к внешним воздействиям. Одним из примеров служит фазовый переход первого рода из стержнеобразной в глобулярную конформацию и обратно [79], когда небольшое изменение параметра растекания приводит к значительным конформационным изменениям (рис. 4). Комбинируя результаты моделирования для диблок-сополимеров [99] с привитой структурой, можно предложить в качестве возможного претендента на роль молекулярного мотора гребнеобразную макромолекулу с градиентной плотностью прививки боковых цепей (плотность прививки уменьшается или увеличивается от точки к точке плавным образом) или с бимодальной плотностью прививки (рис. 19). При этом боковые цепи могут быть одинаковой химической структуры, а различие в свойствах блоков возникает из-за разной плотности прививки. Действительно, с уменьшением энергии притяжения к поверхности (параметра растекания) или с увеличением притяжения между боковыми цепями можно ожидать, что плотно привитые боковые цепи будут десорбироваться раньше (рис. 19б), чем редко привитые, потому что они более сильно вытянуты, что энтропийно невыгодно. Или, если рассматривать сжатие монослоев щеток с бимодальной плотностью прививки, можно ожидать, что десорбция плотно привитых боковых цепей начнется при меньшем давлении. Такой эффект наблюдали в недавних экспериментах [100]. Гребнеобразные макромолекулы с градиентной плотностью прививки боковых цепей (ПБА) адсорбировались вместе с линейными цепями ПБА на поверхности воды. Монослой сжимался, и наблюдалась десорбция плотно привитых боковых цепей, которая приводила к образованию структуры типа голова-хвост (рис. 20).

Одна из первых попыток воспроизвести переход типа стержень-глобула однородно привитых макромолекул на неоднородной подложке была предпринята в работе [97]. В частности, изучали

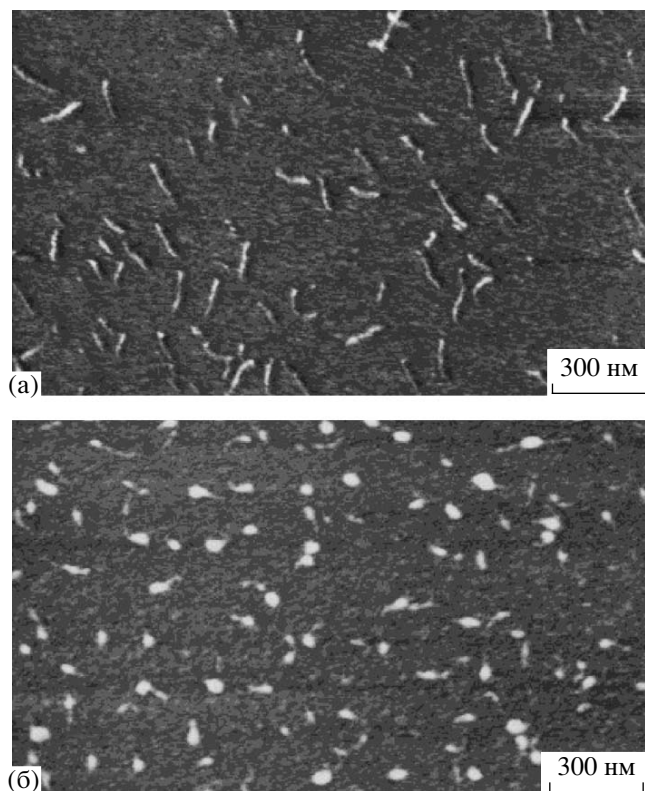


**Рис. 19.** а – Гребнеобразная макромолекула с бимодальной плотностью прививки боковых цепей, адсорбированная на плоской поверхности; б – с уменьшением энергии притяжения боковых цепей к поверхности более плотно привитые боковые цепи коллапсируют раньше.

щетки с боковыми цепями ПБА, адсорбированные на поверхности  $\text{SrTiO}_3$ , которая при отжиге становится рельефной (пилообразный рельеф с шириной “канавки” 15–20 нм и глубиной 1–3 нм). Коллапс макромолекул удалось воспроизвести в смеси паров этанола и воды, а их распрямление – в парах воды. После многократного повторения процедуры коллапса-деколлапса наблюдалась ориентация молекул вдоль “канавок” и их случайное движение (преимущественно вдоль них). Таким образом, первые шаги к реализации условий, обеспечивающих молекулярное движение, были осуществлены. Стоит, правда, отметить, что эта система еще далека от оптимальной, в которой происходило бы направленное движение, обусловленное внешним воздействием, приводящим к более быстрому отклику системы (например, при воздействии светом).

#### АМФИФИЛЬНЫЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Усложнение химической структуры гребнеобразных полимеров может приводить к новым физическим явлениям. Так, введение амфифильности в структуру макромолекулы может способствовать как внутри-, так и межмолекулярной



**Рис. 20.** ССМ-изображения монослоев одиночных гребнеобразных макромолекул с градиентной плотностью пришивки боковых цепей, внедренных в матрицу линейных цепей. Боковые и непривитые линейные цепи одной химической структуры (ПБА). Изображения получены при различных степенях сжатия: а – стержнеобразные конформации с выраженным градиентом по ширине и высоте при давлении  $\pi = 5$  мН/м; б – структура типа “голова–хвост” при давлении  $\pi = 22$  мН/м [100].

самоорганизации (образованию внутри- и межмолекулярных пространственных структур).

#### *Полимеры с двумя типами несовместимых боковых цепей*

**Внутримолекулярная сегрегация в трехмерных макромолекулах.** Полимеры с двумя типами несовместимых боковых цепей – один из наиболее изучаемых объектов в последние годы. В случае одиночных щеток основной задачей является изучение сегрегации боковых цепей разного типа (А и В) и влияния сегрегации на конформацию макромолекулы. Путем сравнения свободных энергий смешанного и сегрегированного состояний в работах [101, 102] оценивали значения параметра Флори–Хаггинса, при котором происходит

разделение боковых цепей. Свободную энергию рассчитывали методами самосогласованного поля и скейлинга для различных типов растворителей: хорошего (по отношению к боковым цепям), пограничного (маргинального), тета- и плохого. Было показано, что с ухудшением качества растворителя сегрегация происходит при меньших значениях параметра  $\chi_{AB}$ . В случае плохого растворителя условие разделения  $\chi_{AB}M \sim 1$  качественно совпадает с условиями спинодали при микрофазном расслоении в расплавах блок-сополимеров [103]. Вычисление свободной энергии гребнеобразного сополимера с полным разделением боковых цепей показало, что молекула будет спонтанно изгибаться. Спонтанная кривизна появляется либо из-за разницы длины боковых цепей различного типа, либо из-за разницы в их числе.

Для проверки выводов работы [101] было проведено моделирование с использованием метода Монте-Карло с флуктуирующей длиной связи [104]. Длину основной цепи выбирали равной 100 звеньям, а длина боковых цепей менялась от 10 до 25 звеньев. Моделирование выполняли для плохого, тета- и хорошего растворителей. В случае жесткой основной цепи с ростом параметра  $\chi_{AB}$  наблюдали постепенное разделение боковых цепей, причем оно было выражено сильнее в тета-растворителе по сравнению с хорошим растворителем. Анализ угловых корреляций расположения звеньев различного типа показал, что полного разделения по углам не происходит, а переходная область очень велика. Также было показано, что влияние длины боковых цепей на степень расслоения сильнее для тета-растворителя. Авторы отмечают, что им не удалось определить момент перехода, поэтому сравнение с результатами работы [101] затруднительно. При переходе от жесткой основной цепи к гибкой в случае хорошего растворителя каких-либо новых эффектов нет. В случае плохого растворителя и жесткой цепи наблюдается конформация типа ожерелья, а для гибкой основной цепи можно обнаружить чередование доменов повышенной концентрации звеньев типов А и В вдоль по цепи. Наиболее интересные результаты получаются, когда качество растворителя различно для двух типов боковых цепей. Равновесные конформации напоминают знаки вопроса, подковы, змеевидные

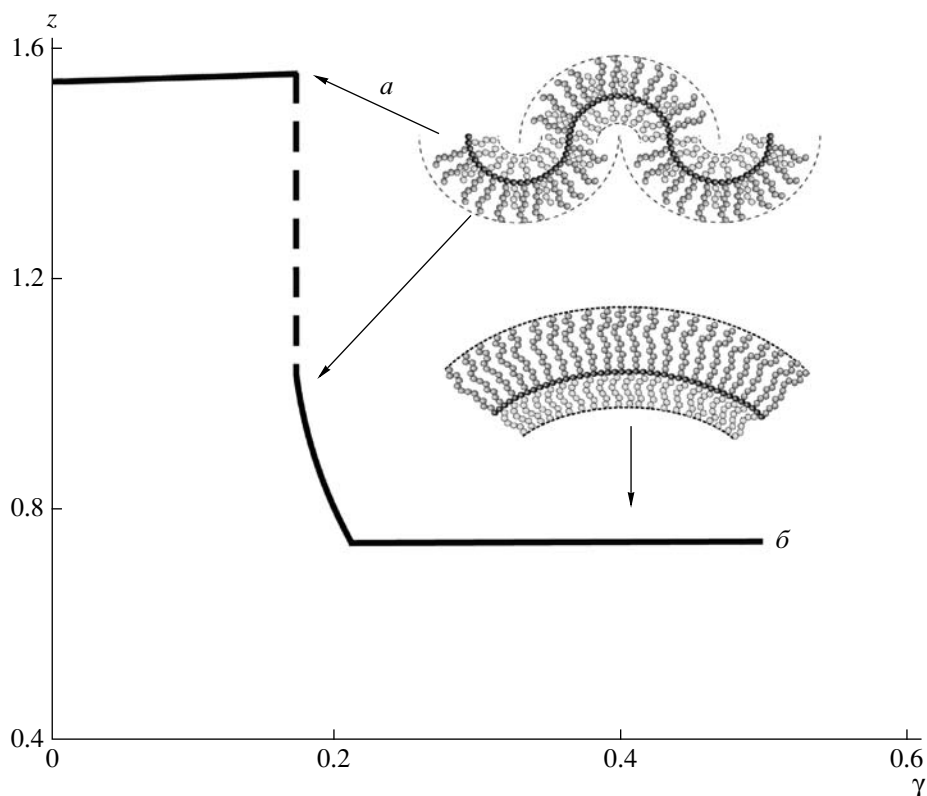
конформации, т.е. происходит искривление макромолекулы.

Вопрос о принципиальной невозможности фазового расслоения и появления янусоподобных цилиндров при расслоении боковых цепей в гребнеобразном сополимере с жесткой основной цепью обсуждался в работах [55, 105]. Авторы отмечают, что такой объект является квазиодномерным, а следовательно, по теореме Ландау [106], фазовый переход в упорядоченное состояние невозможен. В работе [105] была проведена аналогия между разделением боковых цепей в пространстве и моделью одномерной цепочки спинов. Моделирование выполняли методом Монте-Карло, а степень формирования янусоподобной структуры анализировали с помощью PERM [56]. Для всех рассмотренных случаев (плохой, тета- и хороший растворители и разные силы взаимодействия звеньев боковых цепей различных типов) наблюдали довольно быстрое затухание корреляций вдоль основной цепи. Корреляционная длина была наибольшей в плохом растворителе, но и в данном случае нельзя было говорить о дальнем порядке. Одной из причин слабого разделения было малое количество контактов между звеньями А и В из-за наличия растворителя. Экстраполяция корреляционной длины при  $T \rightarrow 0$  показала, что даже в этом случае дальний порядок отсутствует. Если же длина боковых цепей растет, то в пределе  $M \rightarrow \infty$  существование дальнего порядка не противоречит результатам моделирования. Такие результаты согласуются с поведением корреляционной длины в ферромагнетиках при переходе от одномерной к многомерной системе [107, 108]. Далее авторы отмечают, что при конечных  $M$  сечение будет выглядеть как цифра 8, а не как круг, поскольку это обеспечивает наибольшее разделение звеньев типов А и В. Разделение по типу янусоподобного цилиндра будет происходить только тогда, когда энергия притяжения между звеньями одного типа значительно превосходит энергию отталкивания между разными типами звеньев. Если качество растворителя различно для разных боковых цепей А и В, то коллапс одних цепей и набухание других приведут к искривлению макромолекулы.

Несмотря на неоднозначность теоретических предсказаний, янусоподобные цилиндры были получены, когда внутримолекулярное разделение предопределялось условиями синтеза. Для та-

ких целей использовали макромолекулы триблок-сополимеров с длинными концевыми блоками и коротким средним блоком [109]. В расплаве концевые блоки формируют ламелярную структуру, а короткие средние блоки – цилиндрическую. Тонкие цилиндры образуются на межфазной границе, разделяющей домены концевых блоков. Поэтому если в расплаве химически сшить между собой все блоки, формирующие цилиндры, превратив их тем самым в основные “цепи”, и растворить полученные цилиндрические макромолекулы, то они сохранят янусоподобную структуру, сформированную в условиях приготовления.

**Внутримолекулярная сегрегация в двумерных макромолекулах.** Искривление гребнеобразных сополимеров с боковыми цепями типов А и В при сильной адсорбции на плоской поверхности (двумерная модель) изучали в работе [110]. Предполагалось, что система может достигать термодинамического равновесия за счет “перескока” боковых цепей с одной стороны основной цепи на другую. Предполагая, что боковые цепи типов А и В несовместимы и что растворитель является плохим для обоих типов боковых цепей, авторы предсказали существование двух механизмов спонтанного искривления – энтропийного и энергетического. В случае сильной несовместимости между боковыми цепями типов А и В они полностью сегрегируют (располагаются по разные стороны от основной цепи), а гребнеобразный сополимер искривляется вследствие различия длины боковых цепей. Поскольку в данном случае сегрегация вызвана энергетическим фактором, механизм возникновения спонтанной кривизны был назван энергетическим. Если отталкивание между звеньями А и В невелико, то они могут смешиваться. Это приводит к перераспределению части боковых цепей с уменьшением свободной энергии, что дополнительно способствует искривлению. Тогда уменьшение свободной энергии вызвано уменьшением вытяжки боковых цепей (как при спонтанном искривлении щеток с боковыми цепями одного типа [89]), поэтому механизм спонтанного искривления был назван энтропийным. Зависимость локальной равновесной кривизны щетки  $z$  от коэффициента поверхностного натяжения  $\gamma$  представлена на рис. 21. Энтропийная кривизна возникает при малых значениях параметра  $\gamma$  и характеризуется большим значением.



**Рис. 21.** Оптимальная кривизна щетки  $z$  как функция коэффициента поверхностного натяжения  $\gamma$  между звеньями типов А и В. Энтропийная кривизна (а) и энергетическая кривизна (б) [110].

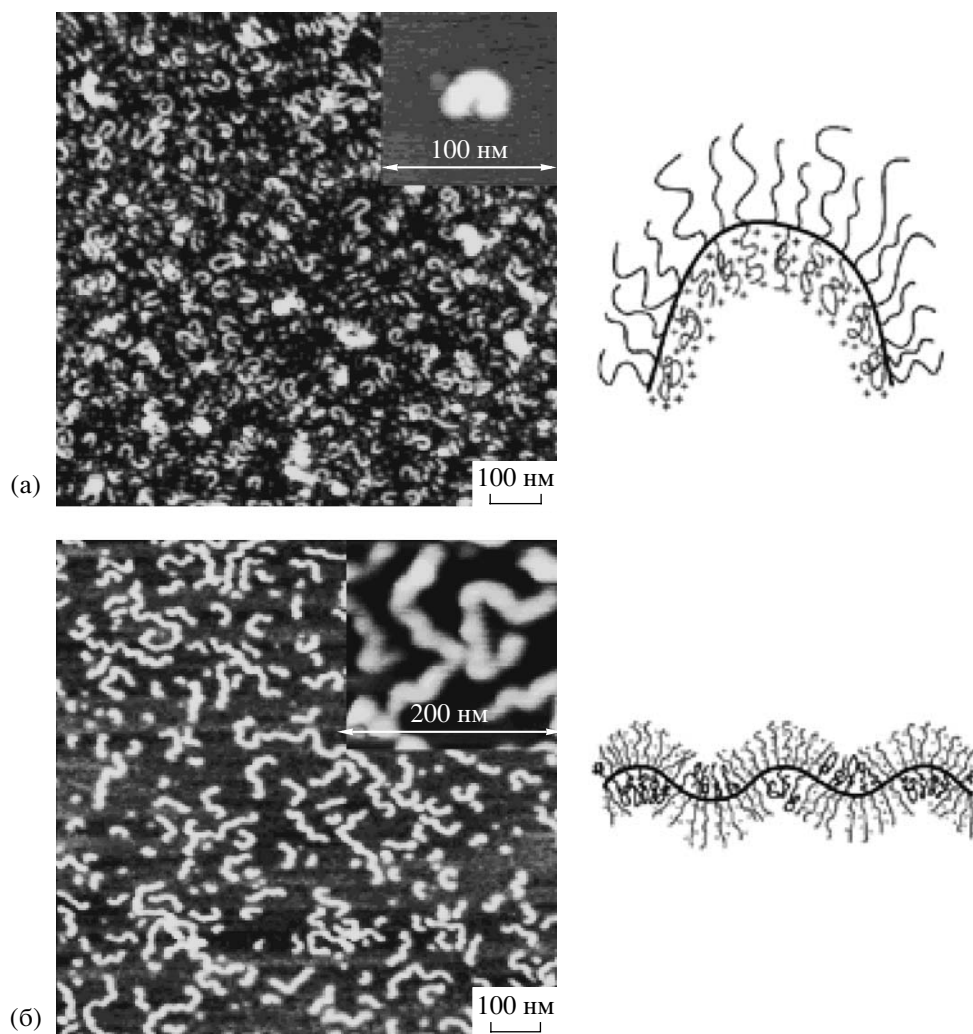
При адсорбции гребнеобразных макромолекул с боковыми цепями поливинилпиридина и ПММА на слюду были обнаружены два типа кривизны (подковообразные и змеевидные конформации) [111]. При кватернизации поливинилпиридина в хлороформе получали подковообразные конформации на слюде, а при более сильной кватернизации в водном растворе – змеевидные конформации (рис. 22). Кватернизация в хлороформе не приводит к сильной диссоциации противоионов из-за низкой диэлектрической проницаемости хлороформа, поэтому можно ожидать, что происходит полная сегрегация несовместимых поливинилпиридина и ПММА на подложке с образованием подковообразной конформации. В водной среде кватернизация ведет к сильной диссоциации с образованием положительного заряда на цепях винилпиридина, и полная сегрегация невыгодна из-за сильного кулоновского отталкивания между цепями винилпиридина. Поэтому можно ожидать, что заряженные цепи будут распределяться по разные стороны от основной цепи, а ПММА распределится таким образом, чтобы минимизировать упругую энергию. Следовательно,

кривизну в змеевидных конформациях можно назвать энтропийной.

*Полимеры, боковые цепи которых являются диблок-сополимерами*

Новые молекулярные структуры возникают у гребнеобразных полимеров, боковые цепи которых являются диблок-сополимерами [16, 112, 113]. В работе [16] методом “grafting from” были синтезированы плотно привитые сополимеры с боковыми цепями ПС–ПБА с пришивкой блоков ПБА к основной цепи. При их адсорбции на поверхность слюды была обнаружена структура типа ожерелья (рис. 23). Блоки ПБА формируют адсорбционный слой, а блоки ПС из-за несовместимости с подложкой и окружающей средой агрегируют, образуя “бусинки”. При этом сильная вытяжка основной цепи объясняется сильным притяжением ПБА к поверхности слюды. Для обратной структуры, в которой блок ПС пришивается к основной цепи, существенно уменьшались размер молекулы и степень вытяжки основной





**Рис. 22.** ССМ-изображения гребнеобразных макромолекул с боковыми цепями поливинилпиридина и ПММА, кватернизованных в хлороформе (а) и воде (б) с последующей адсорбцией на слюду [111].

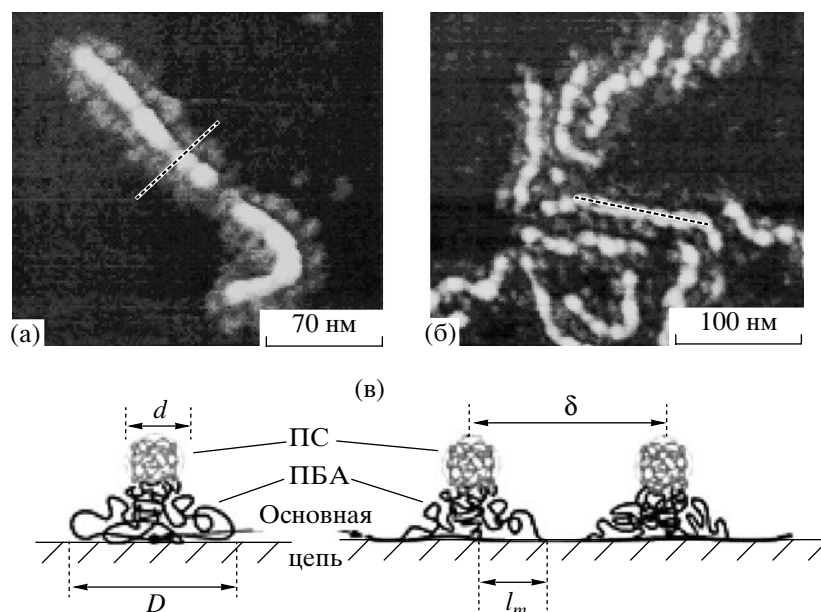
цепи, а конформации типа ожерелья обнаружено не было.

В работе [113] синтезированы гребнеобразные макромолекулы с боковыми цепями ПС–ПВП. В ядро образовавшейся структуры (ПВП) осаждали молекулы кислоты  $\text{HAuCl}_4$  с последующим восстановлением до металла и получением длинных нанопроводов в оболочке из ПС. Стоит отметить, что длина полученных нанопроводов была больше, чем длина отдельных молекул. Это является свидетельством их агрегации.

#### *Полимеры с редкой пришивкой боковых цепей*

Изучению конформационного поведения гребнеобразных полимеров с гидрофобной основной цепью и гидрофильными боковыми цепя-

ми посвящены статьи [114, 115]. В работе [114] была развита скейлинговая теория для одиночных макромолекул, согласно предсказаниям которой коллапс основной цепи приводит к образованию несферических глобул. В частности, была показана стабильность структур типа ожерелья из мицелл. Ядро мицелл образовано гидрофобными звеньями основной цепи, а гидрофильные боковые цепи формируют корону. В случае гребнеобразных сополимеров с редкой пришивкой возможно также образование цилиндрических и дискообразных глобул. Эти предсказания хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования методом Монте-Карло [115]. Рост притяжения между звеньями основной цепи приводил к коллапсу молекулы. При увеличении плотности пришивки боковых цепей происходил



**Рис. 23.** а, б – ССМ-изображения двух типов гребнеобразных макромолекул с боковыми цепями ПБА–ПС, адсорбированных на поверхности слюды; в – схема среза, перпендикулярного к основной цепи молекулы (слева, срез показан на изображении а), и среза вдоль основной цепи (справа, срез показан на изображении б) [16].

переход из сферической глобулы в цилиндрическую, которая в свою очередь распадалась на несколько сферических мицелл, связанных основной цепью (структура типа ожерелья). В дальнейшем изучали влияние ассоциирующих групп на боковых цепях и их расположения на конформационное поведение одиночных макромолекул [116]. Увеличение притяжения между ассоциирующими группами заставляло цепь коллапсировать. При этом возникала глобула сложной структуры. В ядре концентрировались ассоциирующие группы, а на опушке – оставшиеся звенья боковых цепей и звенья основной цепи. Изучение влияния положения ассоциирующих групп на боковых цепях показало, что наименьшая энергия притяжения для образования глобул требуется молекулам с группами на конце боковых цепей, а наибольшая – в середине боковых цепей [116].

#### *Микрофазное расслоение*

Микрофазное расслоение в системах блок-сополимеров привлекает особое внимание исследователей уже на протяжении многих лет [117–120] в связи с возможностью использования микроструктур во многих приложениях, в частности для создания катализаторов, мембран, массивов нанопроводов, фотонных кристаллов и т.д. [121]. После детального изучения особенностей само-

организации в расплавах диблок-сополимеров [103, 122, 123] интерес исследователей сместился к сополимерам более сложного строения, с помощью которых можно получить новые микроструктуры.

В рамках теории слабой сегрегации [103, 124] были построены спинодали микрофазного расслоения расплавов гребнеобразных сополимеров, в которых основная и боковые цепи состояли из различных звеньев [125]. Авторы показали, что переход из однородного в упорядоченное состояние определяется параметрами “повторяющегося элемента”, включающего в себя участок цепи между соседними точками пришивки и боковую цепь. Количество таких элементов перестает сколько-нибудь значительно влиять на переход, если их число становится больше 20. В работе [126] спинодали были построены для регулярного и случайного распределений точки пришивки боковых цепей. Выяснилось, что в зависимости от распределения при увеличении числа повторяющихся элементов спинодали микрофазного расслоения стремятся к разным предельным кривым при одинаковом химическом составе. В работе [127] сравнивали три модели со случайным распределением точек пришивки и строили диаграммы, на которых были показаны области макро- и микрофазного расслоения. В работе [128] были

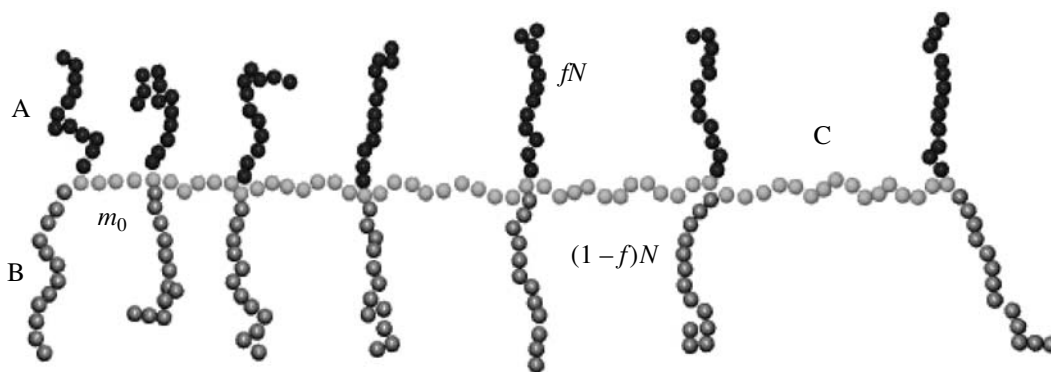


Рис. 24. Двойной гребнеобразный сополимер [131].

найлены области стабильности объемно-центрированной кубической, цилиндрической и ламелярной фаз в расплавах гребнеобразных сополимеров в пределе слабой сегрегации. Более сложный случай микрофазного расслоения в расплавах щеток с боковыми цепями двух типов рассмотрен в работе [129]. Были изучены гребнеобразные сополимеры с регулярной, случайной и статистической пришивкой боковых цепей. Оказалось, что для статистических сополимеров увеличение несовместимости звеньев разных типов может приводить к макрофазному, а не микрофазному расслоению в расплаве.

Изучению спинодалей микрофазного расслоения в двойных гребнеобразных сополимерах, т.е. макромолекул, которые имеют структуру диблок-сополимеров, связанных между собой основной цепью в точках сшивки блоков (рис. 24), посвящены работы [130, 131]. В первой из них рассматривали сополимеры с равномерным распределением точек пришивки боковых цепей. Было предсказано, что связанность точек сшивок линейных диблок-сополимеров основной цепью (плотно привитой гребнеобразный сополимер) стимулирует переход из пространственно-однородного состояния в микрофазно-расслоенное, т.е. уменьшает значение параметра несовместимости блоков в точке перехода по сравнению со случаем несвязанных диблоков. Найдено два характерных типа поведения спинодали как функции числа повторяющихся элементов: при больших и при малых значениях длины участка основной цепи между соседними точками пришивки. Для одной из комбинаций параметров были обнаружены скачкообразные изменения волнового вектора, характеризующего неустойчивость од-

нородного состояния. Такие изменения являются особенностью систем с двумя характерными масштабами [132–135], соответствующими длине основной и боковых цепей. Наличие скачков означает возможность образования периодических микроструктур с двумя различными масштабами.

В работе [131] в рамках теории слабой сегрегации рассматривали влияние распределения точек пришивки боковых цепей на спинодаль микрофазного расслоения в расплавах двойных гребнеобразных сополимеров. Было показано, что рост неоднородности такого распределения приводит к увеличению области упорядоченного состояния. При этом, как и в случае равномерного распределения точек пришивки, возможны скачки величины волнового вектора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая сказанное выше, можно утверждать, что совершенствование методов синтеза гребнеобразных макромолекул позволило получить новые классы полимеров с хорошо определенной структурой. Это в свою очередь привело к обнаружению свойств, не характерных для других типов молекул. В частности, эффекты сильной вытяжки цепи и возможность управления конформационными свойствами на поверхности представляют несомненный интерес для создания различного рода молекулярных машин.

Несмотря на то, что активные исследования гребнеобразных полимеров продолжают уже более 20 лет, вопрос о зависимости конформационных свойств таких молекул в растворе от структурных параметров остается неразрешенным. В то же время достигнут большой прогресс

в изучении полимеров, адсорбированных на поверхности.

К настоящему моменту внимание исследователей смещается к изучению гребнеобразных макромолекул сложного химического строения. Эти системы представляют наибольший интерес с точки зрения открытия новых эффектов и создания новых материалов.

Авторы хотят поблагодарить Фонд некоммерческих программ "Династия" за поддержку работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3747.
2. *Matyjaszewski K., Xia J.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
3. *Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 189. P. 1.
4. *Xenidou M., Hadjichristidis N.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5690.
5. *Uhrig D., Mays J.W.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7182.
6. *Zhu Y., Weildisch R., Gido S.P., Velis G., Hadjichristidis N.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 15. P. 5903.
7. *Velis G., Hadjichristidis N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 7. P. 1136.
8. *Gu L., Shen Z., Zhang S., Lu G., Zhang X., Huang X.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 13. P. 4486.
9. *Li Y., Wang Y., Pan C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 9. P. 1243.
10. *Schubert U., Hohmeier H.* // Macromol. Rapid. Commun. 2002. V. 23. № 9. P. 561.
11. *Liu S., Sen A.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 5. P. 1529.
12. *Lu J., Liang H., Li A., Cheng Q.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 2. P. 397.
13. *Chang J., Park P., Han M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 321.
14. *Wang J.S., Matyjaszewski K.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 20. P. 5614.
15. *Beers K.L., Gaynor S.G., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Möller M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 26. P. 9413.
16. *Börner H.G., Beers K.L., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Moller M.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 13. P. 4375.
17. *Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 25. P. 5201.
18. *Yamada K., Miyazaki M., Ohno K., Fukuda T., Minoda M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 2. P. 290.
19. *Ming G., Ting W., Yin-Fang Z., Cai-Yan P.* // Polymer. 2001. V. 42. № 15. P. 6385.
20. *Schulze U., Fonagy T., Komber H., Pompe G., Piontek J., Ivan B.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 13. P. 4719.
21. *Endo K., Sigita T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 12. P. 2904.
22. *Zhang D., Ortiz C.* // Macromolecules. 2004. № 11. V. 37. P. 4271.
23. *Pantazis D., Chalari I., Hadjichristidis N.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 11. P. 3783.
24. *Onsager L.* // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
25. *Khokhlov A., Semenov A.N.* // Physica A. 1981. V. 108. № 2–3. P. 546.
26. *Gallacher L.V., Windwer S.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 3. P. 1139.
27. *McCrackin F.L., Mazur J.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1214.
28. *Magarik S.Ya., Pavlov G.M., Fomin G.A.* // Macromolecules. 1978. V. 11. № 2. P. 294.
29. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
30. *Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрасова Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
31. *Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 834.
32. *Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 794.
33. *Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
34. *Birshstein T.M., Zhulina E.B.* // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 6. P. 1169.
35. *Fredrickson G.H.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2825.
36. *Wang Z.-G., Safran S.A.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 8. P. 5323.

37. Zhulina E.B., Vilgis T.A. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 4. P. 1008.
38. Lipson J.E.G. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 5. P. 1327.
39. Lipson J.E.G. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 1. P. 203.
40. Gauger A., Pakula T. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 1. P. 190.
41. Rouault Y., Borisov O.V. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 6. P. 2605.
42. Wintermantel M., Fischer K., Gerle M., Ries R., Schmidt M., Kajiwara K., Wataoka I. // *Angew. Chem*. 1995. V. 107. № 13–14. P. 1606.
43. Saariaho M., Ikkala O., Szleifer I., Erukhimovich I., ten Brinke G. // *J. Chem. Phys*. 1997. V. 107. № 8. P. 3267.
44. Saariaho M., Szleifer I., Ikkala O., ten Brinke G. // *Macromol. Theory. Simul*. 1998. V. 7. № 2. P. 211.
45. Saariaho M., Subbotin A., Szleifer I., Ikkala O., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 13. P. 4439.
46. Subbotin A., Saariaho M., Stepanyan R., Ikkala O., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 16. P. 6168.
47. Denesyuk N.A. // *Phys. Rev. E*. 2003. V. 67. № 5. P. 051803.
48. Daoud M., Cotton J.P. // *J. phys. France*. 1982. V. 47. № 3. P. 531.
49. Birstein T.M., Zhulina E.B. // *Polymer*. 1984. V. 25. № 10. P. 1453.
50. Shiokava K., Itoh K., Nemoto N. // *J. Chem. Phys*. 1999. V. 111. № 17. P. 8165.
51. Feuz L., Leermakers F.A.M., Textor M., Borisov O. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 21. P. 8891.
52. Yethiraj A. // *J. Chem. Phys*. 2006. V. 125. № 20. P. 204901.
53. Schmidt M., Fischer K. // *Macromol. Rapid Commun*. 2001. V. 22. № 10. P. 787.
54. Rathgeber S., Pakula T., Wilk A., Matyjaszewski K., Beers K.L. // *J. Chem. Phys*. 2005. V. 122. № 12. P. 124904.
55. Hsu H.-P., Paul W., Binder K. // *Macromol. Theory Simul*. 2007. V. 16. № 7. P. 660.
56. Grassberger P. // *Phys. Rev. E*. 1997. V. 56. № 3. P. 3682.
57. Tsukahara Y., Mizuno K., Segawa A., Yamashita Y. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 4. P. 1546.
58. Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 25. P. 5201.
59. Tsukahara Y., Kohjiya S., Tsutsumi K., Okamoto Y. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 6. P. 1662.
60. Wintermantel M., Schmidt M., Tsukahara Y., Kajiwara K., Kohjiya S. // *Macromol. Rapid. Commun*. 1994. V. 15. № 3. P. 279.
61. Yamakawa H., Fujii M. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
62. Yoshizaki T., Nitta I., Yamakawa H. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 1. P. 165.
63. Yamakawa H., Yoshizaki T. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
64. Wintermantel M., Gerle M., Fischer K., Schmidt M., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K., Tsukahara Y. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 3. P. 978.
65. Rathgeber S., Pakula T., Wilk A., Matyjaszewski K., Lee H., Beers K.L. // *Polymer*. 2006. V. 47. № 20. P. 7318.
66. Zhang B., Gröhn F., Pedersen J.S., Fischer K., Schmidt M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 24. P. 8440.
67. Koyama R. // *J. Phys. Soc. Jpn*. 1973. V. 34. № 4. P. 1029.
68. Kratky O., Porod G. // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1949. V. 68. P. 1106.
69. Benout H., Doty P. // *J. Phys. Chem*. 1953. V. 57. № 9. P. 958.
70. Terao K., Nakamura Y., Norisuye T. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 3. P. 711.
71. Terao K., Hokajo T., Nakamura Y., Norisuye T. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 11. P. 3690.
72. Nemoto N., Nagai M., Koike A., Okada S. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 11. P. 3854.
73. Gerle M., Fischer K., Roos S., Muller A., Schmidt M., Sheiko S., Prokorova S., Möller M. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 8. P. 2629.
74. Sheiko S.S., Möller M. // *Chem. Rev*. 2001. V. 101. № 12. P. 4099.
75. Percec V., Ahn C.-H., Ungar G., Yeardley D.J.P., Möller M., Sheiko S.S. // *Nature*. 1998. V. 391. № 6663. P. 161.

76. Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Möller M., Ahn C.-H., Percec V. // *Macromol. Rapid. Commun.* 1998. V. 19. № 7. P. 359.
77. Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Möller M., Ahn C.-H., Percec V. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 8. P. 2653.
78. Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Mourran A., Semenov A.N., Möller M., Beginn U., Zipp G., Ahn C.-H., Percec V. // *Langmuir.* 2000. V. 17. № 17. P. 6862.
79. Sheiko S.S., Prokhorova S.A., Beers K.L., Matyjaszewski K., Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Möller M. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 23. P. 8354.
80. Sun F., Sheiko S.S., Moller M., Prokhorova S.A., Beers K.L., Matyjaszewski K. // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. № 45. P. 9682.
81. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Möller M., Reineker P., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N. // *Eur. Phys. J. E.* 2000. V. 1. № 1. P. 99.
82. Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Reineker P. // *Eur. Phys. J. E.* 2001. V. 4. № 1. P. 93.
83. Potemkin I.I. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 4. P. 1238.
84. Хохлов А.Р., Гросберг А.Ю. *Статистическая физика макромолекул.* М.: Наука, 1989.
85. Sheiko S.S., Sun F.C., Randall A., Shirvanyants D., Rubinstein M., Lee H., Matyjaszewski K. // *Nature.* 2006. V. 440. № 7081. P. 191.
86. Potemkin I.I. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 21. P. 7178.
87. Sheiko S.S., da Silva M., Shirvanians D.G., Rodrigues C.A., Beers K., Matyjaszewski K., Potemkin I.I., Moeller M. // *Polym. Prepr.* 2003. V. 44. P. 544.
88. Potemkin I.I. // *Eur. Phys. J. E.* 2003. V. 12. № 2. P. 207.
89. Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Prokhorova S., Sheiko S.S., Möller M., Beers K., Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 10. P. 3918.
90. Alexander S. // *J. phys. France.* 1977. V. 38. № 8. P. 983.
91. De Gennes P.G. // *Macromolecules.* 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
92. De Jong J., Subbotin A., ten Brinke G. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 18. P. 6718.
93. Subbotin A., de Jong J., ten Brinke G. // *Eur. Phys. J. E.* 2006. V. 20. № 1. P. 99.
94. Birshtein T.M., Iakovlev P.A., Amoskov V.M., Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., Borisov O.V. // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 2. P. 478.
95. Gallyamov M.O., Tartsch B., Khokhlov A.R., Sheiko S.S., Börner H.G., Matyjaszewski K., Möller M. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2004. V. 25. № 19. P. 1703.
96. Gallyamov M.O., Tartsch B., Khokhlov A.R., Sheiko S.S., Börner H.G., Matyjaszewski K., Möller M. // *Chem. Eur. J.* 2004. V. 10. № 18. P. 4599.
97. Gallyamov M.O., Tartsch B., Mela P., Börner H.G., Matyjaszewski K., Sheiko S.S., Khokhlov A.R., Möller M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. № 3. P. 346.
98. Gallyamov M.O., Tartsch B., Mela P., Potemkin I.I., Sheiko S.S., Börner H.G., Matyjaszewski K., Khokhlov A.R., Möller M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2007. V. 45. № 14. P. 2368.
99. Perelstein O.E., Ivanov V.A., Velichko Yu.S., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Potemkin I.I. // *Macromol. Rapid Commun.* 2007. V. 28. № 8. P. 977.
100. Lord S.J., Sheiko S.S., LaRue I., Lee H., Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 11. P. 4235.
101. Stepanyan R., Subbotin A., ten Brinke G. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 14. P. 5640.
102. Субботин А.В., Семенов А.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 12. С. 2139.
103. Leibler L. // *Macromolecules.* 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
104. De Jong J., ten Brinke G. // *Macromol. Theory Simul.* 2004. V. 13. № 4. P. 318.
105. Hsu H.-P., Paul W., Binder K. // *Europhys. Lett.* 2006. V. 76. № 3. P. 526.
106. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика.* М.: Наука, 1976. Ч. 1.
107. Richard J.L., Sarma G. // *J. Phys. C.* 1981. V. 14. № 21. P. L617.
108. Fisher M.E., Privman V. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. № 1. P. 477.
109. Zhang M., Müller A.H.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. P. 3461.
110. Popov K.I., Potemkin I.I. // *Langmuir.* 2007. V. 23. № 15. P. 8252.
111. Stephan T., Muth S., Schmidt M. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 27. P. 9857.

112. *Cheng G., Böker A., Zhang M., Krausch G., Müller A.H.E.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 20. P. 6883.
113. *Djalali R., Li S., Schmidt M.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 11. P. 4282.
114. *Borisov O.V., Zhulina E.B.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 6. P. 2506.
115. *Kramarenko E.Yu., Pevnaya O.S., Khokhlov A.R.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 8. P. 084902.
116. *Певная О.С., Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р.* // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 11. С. 1988.
117. *Bates F.S., Fredrickson G.H.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 525.
118. *Bates F.S., Fredrickson G.H.* // *Physics Today*. 1999. V. 52. № 2. P. 32.
119. *Matsen M.W.* // *J. Phys., Condens. Matter*. 2002. V. 14. № 2. P. R21.
120. *Lodge T.M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 2. P. 265.
121. *Park C., Yoon J., Thomas E.L.* // *Polymer*. 2003. V. 44. V. 22. P. 6725.
122. *Matsen M.W., Schick M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. № 16. P. 2660.
123. *Khandpur A.K., Foster S., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W., Almdal K., Mortensen K.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 26. P. 8796.
124. *Ерухимович И.Я.* // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
125. *Benoit H., Hadziioannou G.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 5. P. 1449.
126. *Shinozaki A., Jasnow D., Balazs A.C.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 9. P. 2496.
127. *Foster D.P., Jasnow D., Balazs A.C.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 9. P. 3450.
128. *Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Ya.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 2. P. 276.
129. *Werner A., Fredrickson G.H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 35. № 5. P. 849.
130. *Палюлин В.В., Потемкин И.И.* // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 4. С. 713.
131. *Palyulin V.V., Potemkin I.I.* // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. № 12. P. 124903.
132. *Nap R.J., Kok C., ten Brinke G., Kuchanov S.J.* // *Eur. Phys. J. E*. 2001. V. 4. № 4. P. 515.
133. *Nap R.J., ten Brinke G.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 3. P. 952.
134. *Nap R.J., Erukhimovich I., ten Brinke G.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 11. P. 4296.
135. *Smirnova Yu.G., ten Brinke G., Erukhimovich I.Ya.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 5. P. 054907.

УДК 541.64:539.199:532.5

## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВЕТВЕЙ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. Б. Тарабукина\*, А. А. Шпырков\*, Э. В. Тарасова\*,  
А. И. Амирова\*, А. П. Филиппов\*, Н. А. Шереметьева\*\*, А. М. Музафаров\*\*

\*Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 24.10.2007 г.

Принята в печать 24.03.2008 г.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах в гексане изучены гидродинамические и конформационные свойства сверхразветвленных поликарбосиланов, различающихся длиной ветвей – полиметил(аллил)карбосилана, содержащего три группы  $\text{CH}_2$  между центрами ветвления, и полиметил(ундецил)карбосилана, ветви которого состоят из одиннадцати групп  $\text{CH}_2$ . Эксперименты проводили с фракциями с  $M < 17.5 \times 10^4$ . Гидродинамические свойства исследованных поликарбосиланов сильно отличаются от свойств линейных полимеров вследствие того, что сверхразветвленные макромолекулы являются компактными, и их форма незначительно отличается от сферической. Удлинение цепей между точками ветвления приводит к изменению гидродинамических характеристик, увеличивая отличие сверхразветвленных полимеров от дендримеров. При возрастании длины ветвей изменяется их конформация от вытянутой *транс*-цепи до более или менее изогнутого стержня.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимеры сложной архитектуры (дендримеры, сверхразветвленные полимеры, многолучевые звезды, молекулярные щетки, нано- и микрогели) часто рассматриваются как обособленные представители высокомолекулярных соединений. Такое отношение отчасти справедливо, поскольку перечисленные системы, являясь молекулярными наноразмерными объектами, заметно отличаются по комплексу физико-химических свойств от классических линейных полимеров. Анализ различий представляется актуальной задачей, так как на сегодняшний день полимеры

сложной архитектуры остаются слабо охарактеризованными. Недостаток экспериментальных результатов обуславливает замедление решения фундаментальной задачи по установлению корреляции структура–свойства для подобных систем и определенный скепсис в оценках перспектив их практического применения.

Заметные успехи в этом направлении достигнуты для звездообразных полимеров и дендримеров [1–4]. Однако, несмотря на активные работы в области синтеза сверхразветвленных полимеров, информация об их свойствах в литературе ограничена. Экспериментально относительно подробно изучена зависимость их свойств от степени ветвления [5–7]. Представляется важным проследить, в какой степени изменение архитектуры макромолекул сказывается на поведении сверхразветвленных полимеров, тем более что широкие возможности варьирования степени ветвления, длины и жесткости ветвей открывают уникальные перспективы регулирования их свойств.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33152), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4439.2006.3), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

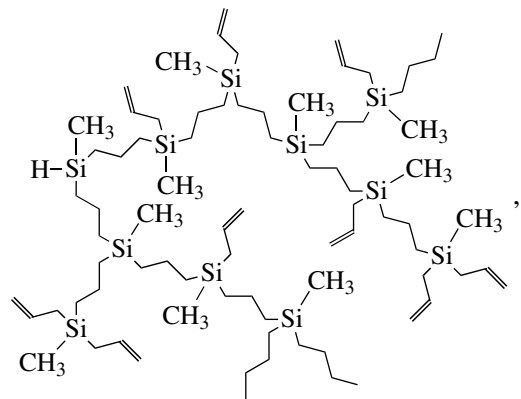
E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).



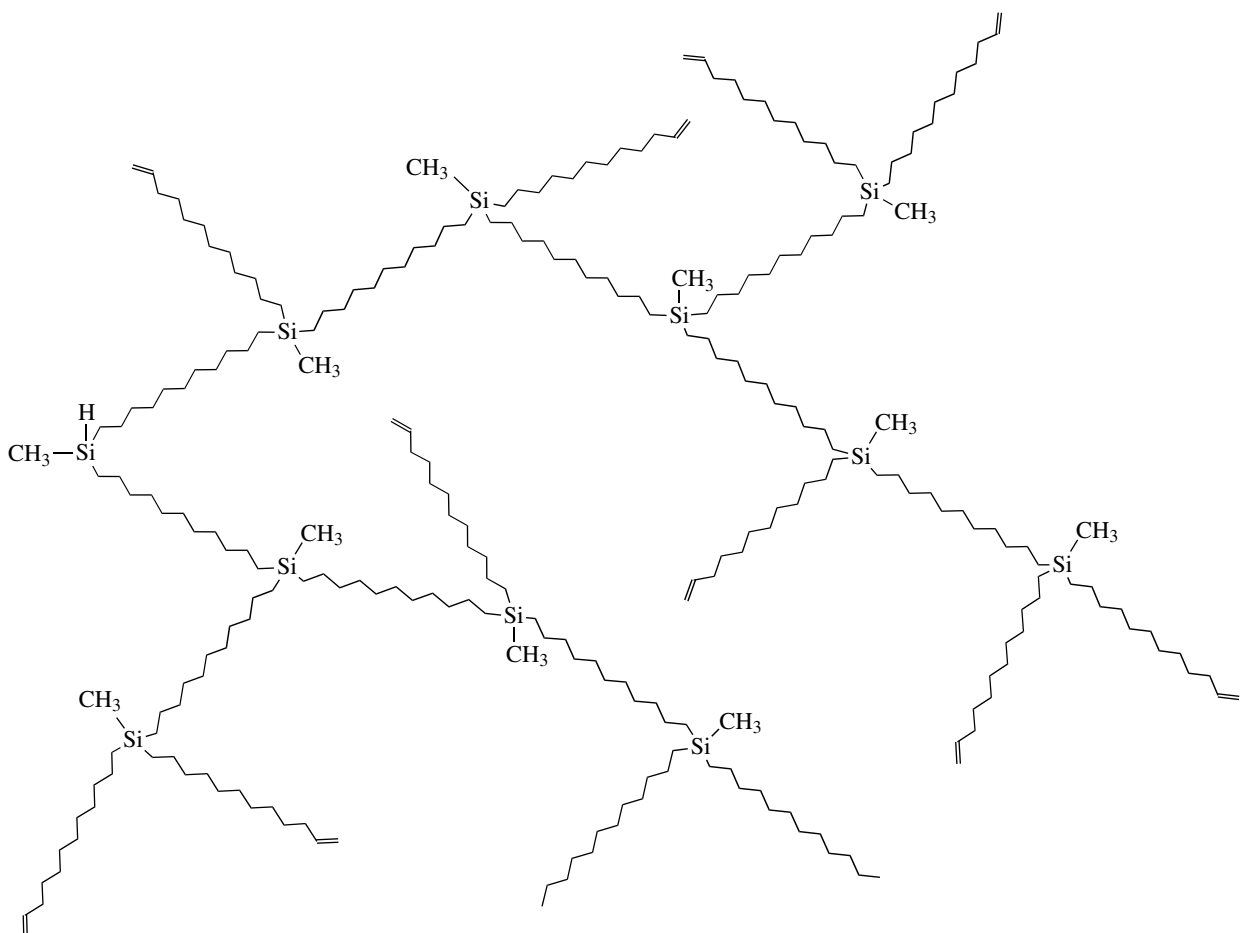
Но данные о систематических исследованиях влияния размеров и тем более химического строения структурных элементов на характеристики сверхразветвленных систем в литературе практически отсутствуют. О важности такой проблемы свидетельствует, например, богатый опыт изучения оптических, гидродинамических и структурно-конформационных свойств линейных полимеров [8–10].

Цель настоящей работы – установить влияние длины ветвей и ММ сверхразветвленных полимеров на их гидродинамические и конформационные свойства. Для этого сопоставляются определенные методами статического и динамического светорассеяния, седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии характеристики фракций двух поликарбосиланов (**ПКС**), различающихся длиной цепей между центрами ветвле-

ния: полиметил(аллил)карбосилан (**ПКС-3**), ветви которого состоят из трех групп  $\text{CH}_2$

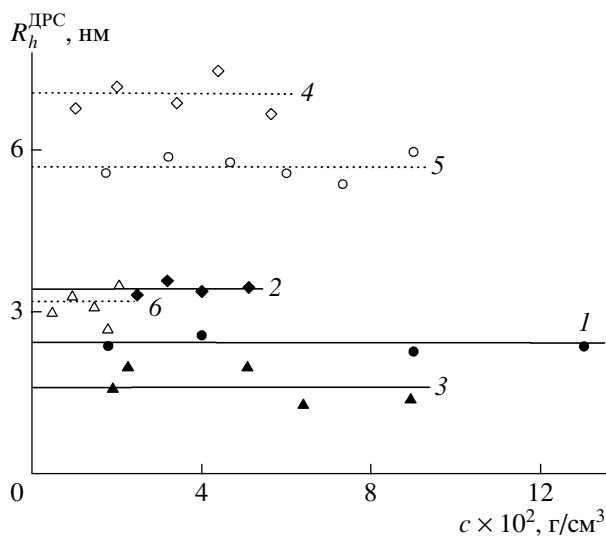


и полиметил(ундецил)карбосилан (**ПКС-11**), в ветвях которого имеется по одиннадцать групп  $\text{CH}_2$ :



Степень ветвления изучавшихся полимеров одинакова – 0.5.

Проведенные ранее исследования **ПКС-3** [11, 12] показали, что его поведение в растворах за-



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость гидродинамического радиуса  $R_h^{\text{ДРС}}$  для фракций 1 (1), 2 (2), 5 (3) ПКС-3 и фракций 2 (4), 4 (5), 5 (6) ПКС-11.

метно отличается от свойств как линейных полимеров, так и жестких сферических частиц. Это обусловлено структурно-конформационными характеристиками макромолекул ПКС-3, которые в растворах имеют пониженные размеры и фактор асимметрии формы  $p$ , лежащий в пределах 1.2–1.5 ( $p = L_1/L_2$ , где  $L_1$  и  $L_2$  – размеры длинной и короткой осей эллипсоида вращения, моделирующего макромолекулу). Такие значения  $p$ , с одной стороны, указывают на асферичность сверхразветвленных макромолекул, а с другой стороны, на то, что их асимметрия заметно меньше, чем у линейных цепей в конформации гауссова клубка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез и фракционирование

Образцы ПКС-3 и ПКС-11 получали по известной методике [13, 14]. К 50 об. % раствору мономера в сухом гексане добавляли катализатор РС-072 (раствор комплекса нульвалентной платины с 1,3-дивинилтетраметилсилилоксаном в ксилоле) в расчете 1 мкл катализатора на 1 мл смеси. Смесь выдерживали в продутой аргоном и плотно закрытой колбе 24 ч при комнатной температуре. За исчезновением связей Si–H следили по данным спектров ЯМР. Полученные образцы очищали колоночной хроматографией на силикагеле

60 (0.063–0.100 мм, “Merck”, растворитель толуол). Фракционирование проводили методом препаративной эксклюзионной гель-фильтрации. Препаративная хроматографическая система состояла из изократического насоса высокого давления фирмы “Аквилон”, рефрактометрического детектора RIDK-102 (Чехия) и препаративных колонок  $300 \times 21.2$  мм “Phenomenex” (США), заполненных сорбентом “Phenogel” с размером частиц 10 мкм, элюент ТГФ. Растворители удаляли вакуумированием до постоянной массы при  $40^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 1 мм рт. ст.

Нефракционированные образцы и фракции ПКС-3 и ПКС-11 исследовали методами молекулярной оптики и гидродинамики в растворах в гексане (плотность  $\rho = 0.667$  г/см³, динамическая вязкость  $\eta_0 = 0.31$  сП и показатель преломления  $n_0 = 1.375$ ). Все опыты проводили при  $21.0^\circ\text{C}$ .

### Светорассеяние

Статическое и динамическое светорассеяние изучали на установке “Photocor” (ЗАО “Photocor”, Россия), оптическая часть которой укомплектована гониометром “Photocor” и He-Ne-лазером “Spectra-Physics” с длиной волны  $\lambda_0 = 632.8$  нм и мощностью  $\sim 10$  мВ. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора “Photocor-FC” с числом каналов 288. Обработку данных осуществляли методами кумулянтов и регуляризации Тихонова.

В исследованной области концентраций  $c$  для всех образцов гидродинамические радиусы  $R_h$ , определенные методом динамического рассеяния света  $R_h^{\text{ДРС}}$ , макромолекул ПКС не зависели от  $c$  (рис. 1). Значения  $R_h^{\text{ДРС}}$  приведены в табл. 1.

Величины  $M_w$  полимеров находили по обычной процедуре [8, 15], значения  $M_w$  полимера рассчитывали по формуле

$$\frac{cH}{I_{90}} = \frac{1}{P(90^\circ)M_w} + 2A_2c, \quad (1)$$

где  $H$  – оптическая постоянная, определяемая как

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (2)$$

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики фракций сверхразветвленных поликарбосиланов

Полимер	Фракция, №	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г	$k'$	$S_0$ , ед. Сведберга	$D_0 \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^3$ , см <sup>3</sup> моль/г <sup>2</sup>	$R_h^{DPC}$ , нм	$A_0 \times 10^{10}$ , эрг/град/моль <sup>1/3</sup>
ПКС-3	1*	6.2	0.96	3.2	21	13.8	13.9	–	2.4	2.13
	2	10.0	0.9	5.6	7.7	66	76	0.5	3.4	1.52
	3	8.2	0.9	4.3	13	31	41	0.73	3.2	1.83
	4	7.2	0.7	3.0	17	15.3	18.6	0.61	1.6	1.91
	5	5.5	0.9	1.7	–	–	10.1	1.3	1.7	1.33**
	6	4.3	0.8	1.33	40	3.0	–	–	–	2.12
	7	3.4	0.7	0.63	58	0.98	–	–	–	2.02
	8*	6.5	0.8	2.5	16	10.0	14.2	1.6	2.1	1.64
ПКС-11	1	42	0.65	10.0	5.4	175	–	–	13	2.38
	2	21	0.52	5.3	9.4	53	65	0.88	7.0	2.33
	3	18	0.65	2.8	11.3	23	25	0.68	5.9	1.92
	4*	16	0.65	2.6	10.5	23	38	0.64	5.7	1.71
	5	13	0.61	1.8	17	9.7	16	0.61	3.2	2.07
	6	10.0	0.33	1.2	16	7.0	–	–	–	1.48

\* Нефракционированные образцы.

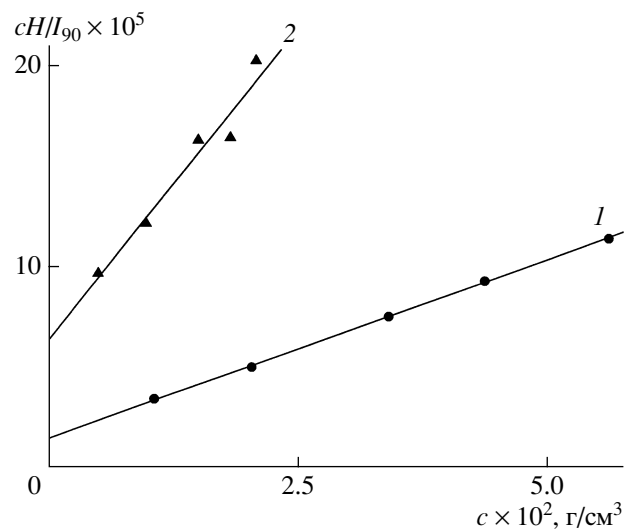
\*\* Определено с использованием величин  $S_0$ ,  $[\eta]$  и  $M_w$ .

Здесь  $I_{90}$  – избыточная интенсивность света, рассеянного под углом  $90^\circ$ ;  $P(90^\circ)$  – дебаевский фактор рассеяния для угла  $90^\circ$ ;  $A_2$  – второй вириальный коэффициент;  $N_A$  – число Авогадро;  $dn/dc$  – инкремент показателя преломления, который измеряли на рефрактометре ИРФ-23 (Россия). Для каждого полимера значения  $dn/dc$  для различных фракций совпадали в пределах погрешности, и при расчетах использовали усредненные величины  $dn/dc = 0.135$  см<sup>3</sup>/г для ПКС-3 и  $dn/dc = 0.139$  см<sup>3</sup>/г для ПКС-11. Экспериментальные зависимости  $cH/I_{90}$  от концентрации  $c$  имели вид, обычный для разбавленных растворов полимеров (рис. 2). Как видно из табл. 1, где представлены значения  $M_w$  и  $A_2$ , второй вириальный коэффициент для изученных образцов и фракций положителен и имеет достаточно высокие значения ( $A_2 \sim 10^{-3}$  см<sup>3</sup> моль/г<sup>2</sup>), т.е. гексан для ПКС-3 и ПКС-11 является термодинамически хорошим растворителем.

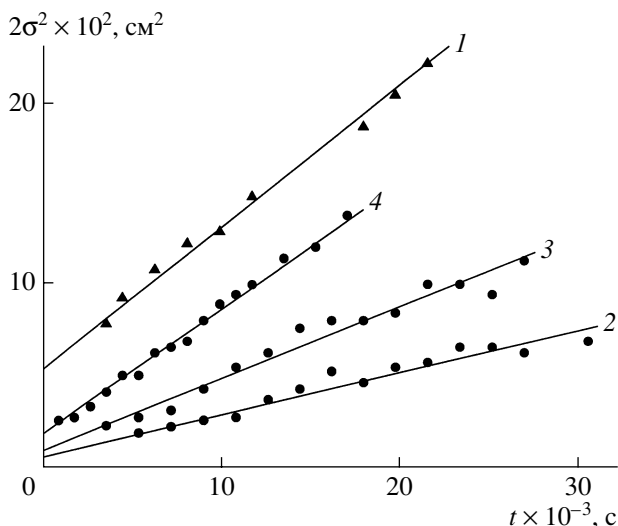
#### Методы молекулярной гидродинамики

Поступательную диффузию изучали на диффузомере Цветкова, оснащенный поляризационным интерферометром Лебедева. Коэффициент диффузии  $D$  раствора с концентрацией  $c$  находи-

ли по методу площадей и максимальных ординат [8, 9]. Зависимости дисперсии  $\sigma^2$  диффузионной границы от времени  $t$  хорошо аппроксимируются прямыми линиями (рис. 3), наклон которых дает значения  $D$ . Поскольку в области сильного разбавления  $D$  обычно не зависит от  $c$  [8, 9], в качестве константы поступательной диффузии  $D_0$



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость обратной интенсивности рассеянного света  $cH/I_{90}$  для фракций 1 (1) и 5 (2) ПКС-11.

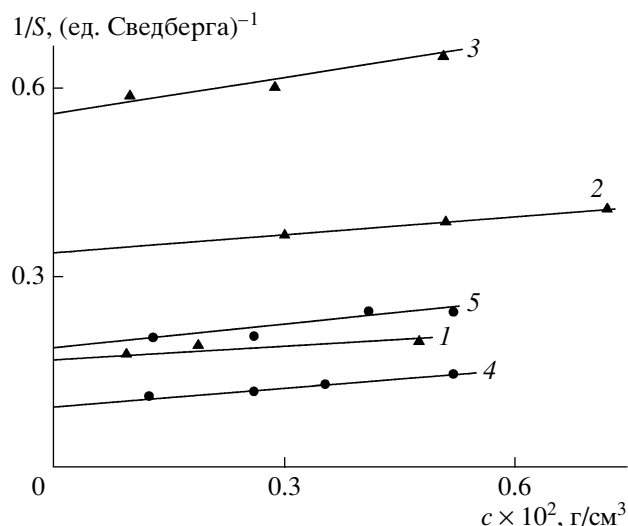


**Рис. 3.** Зависимость дисперсии  $\sigma^2$  диффузионной границы от времени  $t$  для фракции 4 (1) ПКС-3 при концентрации  $c = 0.60 \times 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> и фракций 2 (2), 3 (3) и 5 (4) ПКС-11 при  $c = 0.56 \times 10^{-3}$ ,  $0.61 \times 10^{-3}$  и  $0.81 \times 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> соответственно.

макромолекул ПКС-3 и ПКС-11 (табл. 1) принимали значения  $D$ , полученные при конечных концентрациях (все измерения диффузии проводили при  $c \leq 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>).

Для исследования скоростной седиментации применяли аналитическую ультрацентрифугу МОМ-3180 (Венгрия). Частота вращения ротора  $\omega = 45000$  об/мин. Седиментационную границу формировали искусственно методом наслаивания растворителя на раствор и регистрировали с помощью рефрактометрической оптической системы Филпота–Свенссона. Седиментационные диаграммы для всех изученных образцов были унимодалными, и коэффициент седиментации  $S$  рассчитывали по скорости движения седиментационной границы [8, 9]. Для зависимостей  $S$  от  $c$  с хорошей точностью выполняется закономерность Гралена  $1/S = 1/S_0(1 + k_s c)$ , где  $k_s$  – концентрационный седиментационный коэффициент (рис. 4). Экстраполяция  $S^{-1}$  к нулевой концентрации дает значение константы седиментации  $S_0$  (табл. 1).

Удельный парциальный объем  $\bar{v}$  определяли пикнометрически, используя стеклянный пикнометр объемом 2.038 см<sup>3</sup>. Для обоих полимеров величины  $\bar{v}$  для разных фракций совпадают в пределах погрешности. Отметим, что при удлинении



**Рис. 4.** Зависимость обратного коэффициента седиментации  $1/S$  от концентрации  $c$  для фракций 2 (1), 4 (2), 5 (3) ПКС-3 и фракций 1 (4), 2 (5) ПКС-11.

ветвей удельный парциальный объем практически не изменяется:  $\bar{v} = (1.09 \pm 0.03)$  см<sup>3</sup>/г для ПКС-3 и  $(1.12 \pm 0.05)$  см<sup>3</sup>/г для ПКС-11.

Гидродинамические молекулярные массы  $M_{SD}$  фракций и образцов ПКС (табл. 1) рассчитывали по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT S_0}{1 - \bar{v} \rho D_0} \quad (3)$$

( $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура). Как видно из табл. 1, для обоих исследованных полимеров ММ, определенные разными методами, хорошо соответствуют друг другу. За исключением двух низкомолекулярных образцов ПКС-11 различие между  $M_w$  и  $M_{SD}$  не превышает 20%. Напомним, что погрешность при определении ММ методами светорассеяния и седиментационно-диффузионного анализа составляет около 10%, а в области низких ММ ( $< 2 \times 10^4$ ) – 20%.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя  $t_0 = 88.5$  с. На рис. 5 представлены полученные для растворов ряда фракций ПКС-3 и ПКС-11 концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{уд}/c$ , которые анализировали, используя уравнение Хаггинса

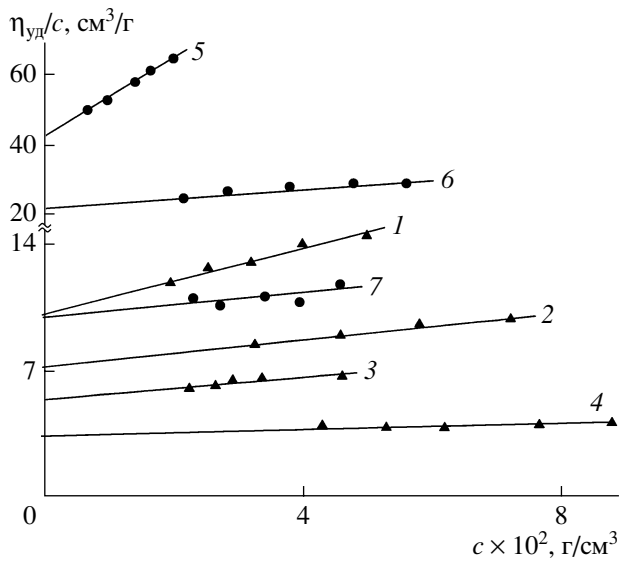


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/c$  от концентрации  $c$  для образцов 2 (1), 4 (2), 5 (3), 7 (4) ПКС-3 и 1 (5), 2 (6), 6 (7) ПКС-11.

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c, \quad (4)$$

где  $k'$  – константа Хаггинса, характеризующая термодинамическое взаимодействие полимер–растворитель и гидродинамическое поведение раствора [8, 16, 17]. Значения  $[\eta]$  и  $k'$  приведены в табл. 1. Для ПКС-11 величина  $k'$  лежит в интервале 0.40–0.65. В случае ПКС-3 константа Хаггинса заметно выше и для ряда фракций приближается к теоретическому пределу для раствора твердых сфер. Уже этот факт косвенно указывает на различие в форме и плотности макромолекул изученных сверхразветвленных полимеров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристическая вязкость

Из табл. 1 видно, что оба полимера имеют относительно низкие значения характеристической вязкости. Они заметно меньше величин  $[\eta]$ , которые можно было бы ожидать для линейных полисилоксанов соответствующей ММ [8]. В частности, при  $M \approx 10^4$  для полисилоксанов  $[\eta] \approx 18 \text{ см}^3/\text{г}$ , в то время как для ПКС-3 (фракция 5)  $[\eta] = 5.5 \text{ см}^3/\text{г}$ , а для ПКС-11 (фракция 5)  $[\eta] = 13 \text{ см}^3/\text{г}$ . Различие еще больше увеличивается при повышении ММ: при  $M \approx 6.5 \times 10^4$  для линейных полисилоксанов  $[\eta] \approx 45 \text{ см}^3/\text{г}$ , а для фракций 5 ПКС-3 и ПКС-11

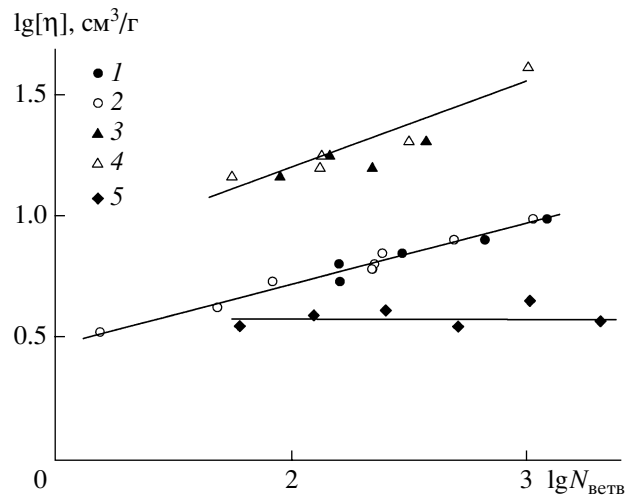


Рис. 6. Зависимость  $[\eta]$  от числа ветвей  $N_{ветв}$  для ПКС-3 (1, 2), ПКС-11 (3, 4) и карбосилонового дендримера (5) [22]. Значения  $N_{ветв}$  определены по величинам  $M_w$  (1, 3) и  $M_{SD}$  (2, 4).

$[\eta] = 10$  и  $21 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. Невысокие  $[\eta]$  свидетельствуют о том, что макромолекулы ПКС-3 и ПКС-11 имеют в растворе более компактную структуру по сравнению с линейными аналогами.

С другой стороны, характеристическая вязкость исследованных ПКС выше типичных значений  $[\eta]$  для дендримеров [18–25]. Данное различие увеличивается как при удлинении ветвей, так и при возрастании ММ полимера. Последнее иллюстрирует рис. 6, на котором сопоставляются данные для исследованных сверхразветвленных полимеров и поликарбосилонового дендримера с бутильными концевыми группами [22]. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  на рисунке отложены в зависимости от числа ветвей  $N_{ветв}$ . Под ветвью мы понимаем структурные элементы макромолекул двух типов. Во-первых, это – внутренние цепи, т.е. линейные фрагменты от одного центра ветвления до другого; во-вторых, это – концевые цепочки, т.е. линейные участки от центра ветвления до аллильной (ПКС) или бутильной (дендример) группы. Отметим, что при сопоставлении свойств сверхразветвленных макромолекул, различающихся длиной ветвей, зависимости физико-химических характеристик от  $N_{ветв}$  нагляднее, чем зависимости от ММ, поскольку в них учитывается различие в ММ повторяющихся звеньев. Зависимости от  $N_{ветв}$  более

удобны и по сравнению с зависимостями от степени полимеризации, так как при их анализе мы имеем дело с более простым по форме фрагментом макромолекулы. В частности, учесть искривление линейной цепочки гораздо легче, чем изменение конфигурации V-образного повторяющегося звена.

Как видно на рис. 6, при одинаковом числе линейных структурных фрагментов, из которых “собрана” сверхразветвленная макромолекула, характеристическая вязкость полимера с длинными ветвями в 1.5–2 раза выше, чем полимера с короткими ветвями. Данное различие указывает на то, что плотность полимерного вещества в молекулярном клубке в растворе для ПКС-11 меньше, чем для ПКС-3, а также на то, что макромолекулы исследованных ПКС имеют различную форму.

Последнее заключение подтверждается при сопоставлении значений показателя степени  $a$  в уравнении типа Марка–Куна–Хаувинка, связывающем величины  $[\eta]$  и ММ (или числа ветвей)

$$[\eta] = K_{\eta} M^a \quad (5)$$

$$[\eta] = K'_{\eta} N_{\text{ветв}}^a \quad (5a)$$

Показатель степени  $a$  изменяется от  $0.27 \pm 0.02$  для ПКС-3 до  $0.39 \pm 0.05$  для ПКС-11, что, в частности, обусловлено увеличением асимметрии формы макромолекул при удлинении ветвей.

Отметим, что использование  $N_{\text{ветв}}$ , вычисленных из величин ММ, определенных разными методами ( $M_w$  – классическое светорассеяние и  $M_{SD}$  – седиментационно-диффузионный анализ), приводит к значениям  $a$ , совпадающим в пределах погрешности измерения. Например, для ПКС-3 из зависимости  $[\eta] = f(M_w)$  получается  $a = 0.28 \pm 0.01$ , а из зависимости  $[\eta] = f(M_{SD})$  –  $a = 0.26 \pm 0.02$ . В данном случае и в дальнейшем при обсуждении молекулярно-массовой зависимости гидродинамических радиусов  $R_h$  мы используем средние значения показателей степени во всех уравнениях типа Марка–Куна–Хаувинка.

Полученные для ПКС-3 и ПКС-11 величины  $a$  находятся в хорошем соответствии с данными для разветвленных полимеров с высокой степенью ветвления [5–7]. Значения  $a$  для ПКС выше соответствующих характеристик для дендримеров,

для которых обычно  $a$  находится в интервале 0–0.2 [18–25]. С другой стороны, показатели  $a$  для ПКС-3 и ПКС-11 существенно меньше величин  $a$  (0.6–0.8), получаемых для линейных гибкоцепных полимеров в хороших растворителях [8].

Таким образом, анализируя данные рис. 6, можно заключить, что форма макромолекул исследованных сверхразветвленных ПКС отличается как от сферической, так и от конформации гауссова клубка. Относительно невысокие значения  $a$ , близкие к величинам, получаемым для дендримеров, позволяют предположить незначительное отличие формы макромолекул ПКС от сферической. При удлинении ветвей при переходе от ПКС-3 к ПКС-11 асимметрия формы макромолекул несколько возрастает, не достигая однако ее значений для гауссовых клубков.

#### Коэффициент поступательного трения

Данные седиментационно-диффузионного анализа подтверждают вывод о том, что конформация макромолекул изучавшихся ПКС незначительно отличается от сферической. По значениям коэффициента диффузии  $D_0$  и константы седиментации  $S_0$  и соотношениям

$$f = k_B T / D_0 \quad (6)$$

$$f = \frac{M(1 - \bar{v}\rho_0)}{S_0 N_A} \quad (7)$$

рассчитаны коэффициенты поступательного трения  $f$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана). Зависимость  $f$  от ММ может быть описана соотношениями типа Марка–Куна–Хаувинка

$$f = K_f M^b \quad (8)$$

$$f = K'_f N_{\text{ветв}}^b \quad (8a)$$

Полученные значения показателя степени  $b = 0.47 \pm 0.05$  для ПКС-3 и  $b = 0.39 \pm 0.04$  для ПКС-11 превосходят теоретическую величину  $b = 1/3$  для жестких сфер и много меньше предсказания  $b = 1$  для палочек. Отметим, что экспериментально для дендримеров обычно получают  $b$  от 0.33 до 0.45 [18, 19], а для линейных высокомолекулярных полимеров в хороших растворителях  $b$  от 0.55 до 0.65 [9].

Однако в отличие от случая характеристической вязкости по полученным значениям  $b$  невозможно сделать заключение об изменении формы макромолекул сверхразветвленных ПКС при удлинении ветвей. Это связано, во-первых, с тем, что экспериментальная ошибка в определении показателя в соотношениях (8) и (8а) достигает 20%, и, строго говоря, значения  $b$  для ПКС-3 и ПКС-11 совпадают в пределах погрешности. Во-вторых, величина  $b$  вообще менее чувствительна к изменению формы растворенных частиц, чем показатель  $a$  в соотношениях (5) и (5а). Напомним, что при переходе от сферы к длинному стержню  $a$  изменяется от 0 до 2, а  $b$  – от 1/3 до 1.

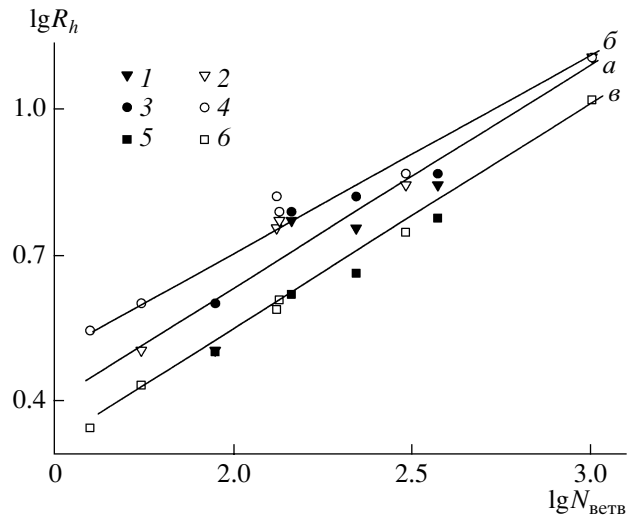
*Гидродинамические размеры макромолекул*

ММ большинства исследованных образцов ПКС-3 и ПКС-11 не превышают  $8 \times 10^4$ . Соответственно относительно невелики и статистические размеры их макромолекул – среднеквадратичные радиусы инерции  $R_g$ . Действительно, при  $M < 8 \times 10^4$  для линейных полиэтилена и полисилоксанов  $R_g < 10$  нм, а для сверхразветвленных полимеров размеры макромолекул заметно меньше. Например, для макромолекул с трифункциональными точками ветвления и одинаковой длиной ветвей теория предсказывает уменьшение размеров в 2 раза при  $N_{ветв} = 50$  по сравнению с линейным аналогом той же ММ [26, 27]. Метод статического светорассеяния позволяет надежно измерять статистические размеры  $R_g > 10$  нм. Поэтому нам не удалось определить значения  $R_g$  для ПКС-3 и ПКС-11.

Соответственно сопоставление размеров макромолекул ПКС-3 и ПКС-11 мы проводим в терминах гидродинамических радиусов  $R_h$ . При этом используем гидродинамические радиусы трех типов:  $R_h^{ДРС}$ , определенные методом динамического рассеяния света;  $R_h^D$ , вычисленные из коэффици-

**Таблица 2.** Показатели степени  $\nu_{ДРС}$ ,  $\nu_D$  и  $\nu_\eta$  в уравнениях (11а)–(11в) для ПКС-3 и ПКС-11

Полимер	$\nu_{ДРС}$	$\nu_D$	$\nu_\eta$
ПКС-3	$0.36 \pm 0.09$	$0.45 \pm 0.04$	$0.41 \pm 0.01$
ПКС-11	$0.46 \pm 0.06$	$0.39 \pm 0.05$	$0.46 \pm 0.02$



**Рис. 7.** Зависимость  $R_h^{ДРС}$  (1, 2),  $R_h^D$  (3, 4),  $R_h^\eta$  (5, 6) от числа ветвей  $N_{ветв}$  для ПКС-11. Значения  $N_{ветв}$  определены по величинам  $M_w$  (1, 3, 5) и  $M_{SD}$  (2, 4, 6). Прямые – зависимости типа Марка–Куна–Хаувинка для  $R_h^{ДРС}$  (а),  $R_h^D$  (б),  $R_h^\eta$  (в).

ентов поступательной диффузии  $D_0$  по соотношению Стокса

$$R_h^D = f/6\pi\eta_0 = k_B T/6\pi\eta_0 D_0, \tag{9}$$

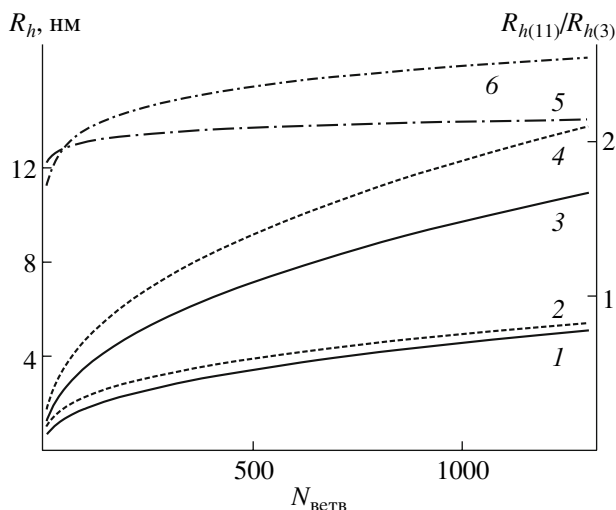
и  $R_h^\eta$ , найденные из характеристической вязкости  $[\eta]$  по формуле Эйнштейна

$$R_h^\eta = (3M[\eta]/10\pi N_A)^{1/3} \tag{10}$$

Для каждого из исследованных сверхразветвленных полимеров величины  $R_h^{ДРС}$ ,  $R_h^D$  и  $R_h^\eta$  несколько различаются (рис. 7). Однако, во-первых, изменение гидродинамических радиусов, определенных разными способами, не имеет систематического характера: для ПКС-3  $R_h^D > R_h^\eta > R_h^{ДРС}$ , а для ПКС-13  $R_h^{ДРС} > R_h^D > R_h^\eta$ . Во-вторых, для каждого полимера показатели  $\nu_h$  ( $\nu_{ДРС}$ ,  $\nu_D$  и  $\nu_\eta$ ) в соотношениях типа Марка–Куна–Хаувинка для гидродинамических радиусов

$$R_h^{ДРС} = K_h^{ДРС} N_{ветв}^{\nu_{ДРС}} \tag{11а}$$

$$R_h^D = K_h^D N_{ветв}^{\nu_D} \tag{11б}$$



**Рис. 8.** Зависимости гидродинамических размеров (1–4) и их отношения (5–6) от числа ветвей  $N_{ветв}$ : вязкостный  $R_h^\eta$  (1, 3) и диффузионный  $R_h^{diff}$  (2, 4) гидродинамические радиусы макромолекул ПКС-3 (1, 2) и ПКС-11 (3, 4); 5, 6 – отношение вязкостных (5) и диффузионных (6) радиусов макромолекул ПКС-11 и ПКС-3.

$$R_h^\eta = K_h^\eta N_{ветв}^{\nu_\eta} \quad (11в)$$

совпадают в пределах погрешности (табл. 2).

Необходимо отметить, что теоретическое рассмотрение зависимости размеров макромолекул от ММ проводится в терминах радиуса инерции  $R_g$ . Теория предсказывает, что в зависимости

$$R_g = K_{R_g} M^\nu \quad (12)$$

показатель степени  $\nu$  изменяется от  $1/3$  для твердых сфер до 1 для жестких прямолинейных палочек [28]. Для гауссовых клубков в хорошем растворителе  $\nu = 0.588$ . Для одного и того же полимера показатели степени в уравнениях (11) и (12) могут не совпадать, поскольку отношение  $x = R_g/R_h$  зависит от конформации макромолекулы и гидродинамического взаимодействия в растворе. Например, для твердой непротекаемой сферы  $x = 0.78$  [2], для гауссова клубка от 1.78 до 2.05 в зависимости от качества растворителя [2, 29], а для сверхразветвленных макромолекул  $x = 1.225$  [30]. Если при увеличении ММ конформация макромолекул не изменяется, то  $x = \text{const}$ , и показатели степени в соотношениях (11) и (12) совпадают. Например, для дендримеров форма

молекул практически не зависит от ММ, и  $\nu = \nu_h$ . Можно предположить, что подобная ситуация имеет место для ПКС-3 и ПКС-11 по крайней мере при относительно высоких степенях полимеризации.

Как видно из табл. 2, показатели степени  $\nu_{ДРС}$  и  $\nu_D$  для ПКС-3 и ПКС-11 совпадают в пределах погрешности, а  $\nu_\eta$  различаются менее чем на 10%. При этом найденные для исследованных сверхразветвленных ПКС значения  $\nu_{ДРС}$ ,  $\nu_D$  и  $\nu_\eta$  близки к величинам  $\nu_h$ , получаемым обычно для дендримеров, и заметно меньше соответствующей характеристики для гауссовых клубков [2]. Тот факт, что  $\nu_h > 1/3$ , еще раз свидетельствует в пользу того, что форма макромолекул ПКС отличается от сферической.

Важный вывод о конформации цепей в макромолекулах исследованных полимеров можно сделать, сравнивая величины  $R_h$ . На рис. 8 гидродинамические размеры макромолекул ПКС-3 и ПКС-11 и их отношения отложены в зависимости от числа ветвей  $N_{ветв}$ . При этом мы отдельно сопоставляем гидродинамические размеры макромолекул в явлениях вращательного  $R_h^\eta$  (характеристическая вязкость) и поступательного  $R_h^{diff}$  (динамическое светорассеяние и поступательная диффузия) трения. Кривые  $R_h^\eta$  от  $N_{ветв}$  построены по соотношению (11в), полученному для ПКС-3 и ПКС-11 с использованием как  $M_w$ , так и гидродинамических  $M_{SD}$  молекулярных масс. Зависимости диффузионных размеров  $R_h^{diff}$  от числа ветвей получены по соотношениям типа Марка–Куна–Хаувинка, определенным по совокупности всех экспериментальных точек  $R_h^{ДРС}$  и  $R_h^D$ , а также с использованием  $M_w$  и  $M_{SD}$ . Соответственно мы имеем две зависимости отношения  $R_{h(11)}/R_{h(3)}$  размеров макромолекул ПКС-11 ( $R_{h(11)}$ ) и ПКС-3 ( $R_{h(3)}$ ), вычисленные по значениям  $R_h^{diff}$  и  $R_h^\eta$ .

При фиксированном числе ветвей гидродинамические размеры макромолекул с более длинными цепочками между точками ветвления больше, чем полимера с короткими ветвями (рис. 8). Однако это различие не превышает 2.5. Если предположить, что цепочки между центрами ветвления в исследованных полимерах имеют



полностью вытянутую плоскую *транс*-конформацию, то, пренебрегая различием в длине валентных связей С–С и Si–С и в величине валентных углов при атомах С и Si, легко показать, что отношение длины этих структурных элементов  $l_{11}/l_3 = 12/4 = 3$  ( $l_{11}$  и  $l_3$  – длины ветвей в ПКС-11 и ПКС-3 соответственно). Тогда и размеры  $R_{g(11)}$  и  $R_{g(3)}$  макромолекул ПКС-11 и ПКС-3 должны различаться в 3 раза, т.е. можно было бы ожидать, что  $R_{h(11)}/R_{h(3)} \approx R_{g(11)}/R_{g(3)} = 3$ . Учитывая, что экспериментальные значения  $R_{h(11)}/R_{h(3)} < 2.5$ , можно предположить, что конформация ветвей в ПКС-11 и ПКС-3 различна. Вероятно, в макромолекулах ПКС-11 в цепях между точками ветвления реализуется значительное количество *цис*-изомеров, и соответственно эти цепочки имеют конформацию изогнутого стержня, в то время как в макромолекулах ПКС-3 между точками ветвления преобладают *транс*-цепи.

Существенным представляется и то обстоятельство, что  $R_{h(11)}/R_{h(3)}$  зависит от числа ветвей (рис. 8). Вероятно, при увеличении ММ исследованных ПКС изменяется конфигурация ветвей, по крайней мере в случае ПКС-11. В области низких ММ цепи между точками ветвления в макромолекулах ПКС-11, по-видимому, относительно сильно изогнуты, и отношение  $R_{h(11)}/R_{h(3)}$  имеет минимальное значение. По мере роста ММ стерические взаимодействия препятствуют сворачиванию цепей, т.е. повышают их жесткость. Соответственно размеры макромолекул ПКС-11 увеличиваются, обуславливая возрастание  $R_{h(11)}/R_{h(3)}$ . Что касается ПКС-3, то, если в его макромолекулах и происходят подобные изменения, они выражены гораздо слабее вследствие их небольшой длины. Кстати отметим, что длина ветвей  $l_3$  в ПКС-3 составляет около 0.5 персистентной длины  $a_p$  свободного линейного полиэтилена, в то время как для ПКС-11 длина ветвей  $l_{11} \approx 2a_p$ , что уже позволяет сделать предположение о заметной свернутости последних (в отсутствие или при слабых стерических взаимодействиях).

В пользу высказанного предположения свидетельствует и характер зависимости  $R_{h(11)}/R_{h(3)}$  от числа ветвей (рис. 8). Наиболее быстрое увеличение  $R_{h(11)}/R_{h(3)}$  наблюдается в области умеренных ММ при  $N_{\text{ветв}} \leq 200$  ( $M \leq 1.2 \times 10^4$  для ПКС-3 и  $M \leq 3.0 \times 10^4$  для ПКС-11), а при  $N_{\text{ветв}} > 200$  изменение отношения гидродинамических радиусов за-

медляется. Представляется разумным предположить, что в высокомолекулярной области стерические препятствия достигают максимума, и внутренняя структура макромолекул ПКС-11 остается “замороженной”, т.е. конфигурация ветвей почти не изменяется. При невысоких ММ стерические взаимодействия, препятствующие сворачиванию цепочек, быстро нарастают с ММ, что сопровождается увеличением фактического расстояния между точками ветвления и соответственно размеров молекул ПКС-11.

### Гидродинамический инвариант

В заключение рассмотрим поведение гидродинамического инварианта  $A_0$ , т.е. характеристики, связывающей экспериментальные значения константы седиментации, коэффициента поступательной диффузии и характеристической вязкости [8, 9, 31]:

$$A_0 \equiv \eta_0 \left( \frac{D_0}{T} \right)^{2/3} \left[ \frac{[\eta] S_0 R}{100(1 - \bar{v}\rho)} \right]^{1/3} = \\ = \eta_0 D_0 \left( \frac{M[\eta]}{100} \right)^{1/3} / T = \eta_0 \frac{S_0 R}{1 - \bar{v}\rho} \left( \frac{M^{-2}[\eta]}{100} \right)^{1/3} \quad (13)$$

Как показывает обширный экспериментальный материал [9, 32], для линейных полимеров инвариант  $A_0$  постоянен в широкой области ММ. При этом его величина зависит от характера гидродинамического взаимодействия: для длинных гибкоцепных полимеров среднее экспериментальное значение  $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup>, а для длинных жесткоцепных макромолекул  $A_0 = 3.8 \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup> [9, 32]. Теоретическое рассмотрение, проведенное для различных статистических и гидродинамических моделей линейных макромолекул, приводит к близким значениям  $A_0$ . Наименьшее значение  $A_0 = 2.88 \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup> теория предсказывает для жесткой непротекаемой сферы.

Отметим, что данные о значениях гидродинамического инварианта для полимеров сложной архитектуры в литературе практически отсутствуют. Такая ситуация связана с тем, что обычно молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики разветвленных полимеров определяют методами статического и динамического светорассеяния и хроматографии, а седиментаци-

онно-диффузионный анализ используется только в отдельных работах.

Гидродинамические инварианты  $A_0$  фракций ПКС-3 и ПКС-11, рассчитанные по экспериментальным величинам  $[\eta]$ ,  $S_0$  и  $D_0$ , приведены в табл. 1. Разброс значений  $A_0$  достаточно большой, однако для обоих полимеров систематического изменения  $A_0$  с ММ не прослеживается. Средние значения  $A_0 = (1.8 \pm 0.3) \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup> для ПКС-3 и  $A_0 = (2.0 \pm 0.4) \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup> для ПКС-11 намного меньше теоретического значения для непроницаемых сфер и тем более экспериментальных величин для линейных макромолекул. Отметим, что и для дендримеров получают значения  $A_0 < 2.5 \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup> [18].

Причина столь существенного различия остается непонятной. Прояснить ситуацию мог бы анализ полученных для сверхразветвленных полимеров значений постоянной Флори  $\Phi_0$

$$[\eta] = 6^{3/2} \Phi_0 R_g^3 / M \quad (14)$$

и параметра гидродинамического взаимодействия  $P_0$  в явлении поступательного трения

$$f = 6^{1/2} \eta_0 P_0 R_g \quad (15)$$

Эти величины связаны с гидродинамическим инвариантом простым соотношением:

$$A_0 = k_B P_0^{-1} (\Phi_0 / 100)^{1/3} \quad (16)$$

Как известно, для линейных полимеров в отличие от  $A_0$  параметры  $\Phi_0$  и  $P_0$  являются константами только в гауссовой области. При этом в зависимости от используемой модели гидродинамического взаимодействия теории предсказывают заметно различающиеся значения  $\Phi_0$  и  $P_0$ . Например, Kiriwood и Riseman получили  $\Phi_0 = 3.62 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> и  $P_0 = 5.2$  [33], а Zimm –  $\Phi_0 = 2.51 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> и  $P_0 = 5.99$  [34]. Легко показать, что для жесткой сферы  $\Phi_0 = 9.23 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> и  $P_0 = 9.93$ . Экспериментальные величины  $\Phi_0$  и  $P_0$  также изменяются в широких пределах для разных полимерных систем, но для гибкоцепных полимеров в гауссовой области обычно  $\Phi_0 = (2.3-3.0) \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>, а  $P_0 = 5.5-5.7$  [9].

Для определения  $\Phi_0$  и  $P_0$  для исследованных сверхразветвленных полимеров необходимо знать значения радиуса инерции  $R_g$ . Использование теоретического соотношения  $R_g/R_h = 1.225$  [2] приводит к неоднозначным результатам. Параметр Флори  $\Phi_0$  лежит в интервале  $(2.5-10) \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> для ПКС-3 и  $(1.0-2.5) \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> для ПКС-11. Значения  $P_0$  также заметно отличаются от теоретических:  $P_0 = 8-17$  для ПКС-3 и  $6.2-8.8$  для ПКС-11. Анализ литературных данных для дендримеров еще более запутывает ситуацию. Для них параметр Флори часто зависит от номера генерации, однако характер этой зависимости различен. Обычно  $\Phi_0$  увеличивается с ростом числа генераций, как, например, для лактодендримеров [18] и полипропилениминовых дендримеров [24]. С другой стороны, для полипропилениминовых дендримеров с циановыми концевыми группами  $\Phi_0$  убывает с ММ [19]. Здесь уместно отметить, что в тех случаях, когда параметр Флори зависит от ММ, молекулы дендримера нельзя моделировать жесткой сферой, по крайней мере при анализе гидродинамических данных. Что касается абсолютных значений  $\Phi_0$  для дендримеров, то они лежат в очень широких пределах от  $3 \times 10^{23}$  до  $25 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Конечно, расчетные значения  $\Phi_0$  в значительной степени меняются в зависимости от выбора отношения  $R_g/R_h$ . Мы в наших оценках использовали  $R_g/R_h = 0.7746$  для жестких сфер и  $R_g/R_h = 0.977$  для дендримеров высокой генерации [2].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что по гидродинамическому поведению сверхразветвленные полимеры, заметно отличаясь от линейных, приближаются к дендримерам. Это в значительной степени обусловлено тем, что сверхразветвленные макромолекулы характеризуются высокой плотностью полимерного вещества, а их форма не очень сильно отличается от сферической – фактор геометрической асимметрии заметно меньше такового для линейных цепей в конформации гауссова клубка.

Удлинение цепей между точками ветвления сопровождается изменением гидродинамических характеристик, увеличивая отличие сверхразветвленных полимеров от дендримеров. Наибо-

лее важным представляется тот факт, что при удлинении ветвей меняется их конфигурация. Для коротких ветвей преимущественной является конформация вытянутой *транс*-цепи, а для ветвей, содержащих по одиннадцать групп  $\text{CH}_2$ , характерна конформация более или менее изогнутого стержня. При этом увеличение ММ приводит к уменьшению свернутости ветвей, т.е. к некоторому увеличению расстояния между точками ветвления.

Полученные для сверхразветвленных ПКС и вычисленные для дендримеров значения  $A_0$ ,  $\Phi_0$  и  $P_0$  указывают на то, что для адекватного описания гидродинамических свойств таких полимерных систем необходимо уточнение молекулярной модели их конформационных и гидродинамических свойств. При этом необходимо достаточно строго учитывать влияние степени ветвления, размеров и жесткости ветвей. Очень важно прояснить зависимость гидродинамических свойств сверхразветвленных полимеров от полидисперсности по ММ, а также по степени ветвления и по размерам ветвей. Наконец, при анализе гидродинамического поведения разветвленных макромолекул необходимо выявить влияние неравномерного распределения плотности полимерного вещества по объему макромолекул. Отметим, что на большинство из этих вопросов эксперимент дает пока только качественные ответы.

А.И. Амирова выражает благодарность Фонду содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа У.М.Н.И.К.) за финансовую поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freire J.J. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 35.
2. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
3. Музафаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
4. Твердохлебова И.И. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 7. С. 1279.
5. Mimon P.F.W., Müller A.H.E., Pakula T. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 1677.
6. Mori H., Seng D.C., Lecher H., Zhang M., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 25. P. 9270.
7. Mori H., Walther A., Andre X., Lanzendörfer M.G., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2054.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
11. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2157.
12. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Филиппов А.П., Шумилкина Н.А., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1655.
13. Музафаров А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
14. Drohmann C., Moller M., Gorbatsevich O.B., Muzaфарov A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 3. P. 741.
15. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
16. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
17. Rueb C.J., Zukoski C.F. // J. Reol. 1998. V. 42. № 6. P. 1451.
18. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.E. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
19. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Meijer E.W. // Colloid Polym. Sci. 2002. V. 280. № 2. P. 416.
20. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Новицкая М.Е., Бойко Н.И., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Шибяев В.П., Рюмцев Е.И., Музафаров А.М. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 1. С. 69.
21. Mourey T.H., Turner S.R., Rubinstein M., Frechet J.M.J., Hawker C.J., Wooley K.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2401.
22. Татарина Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Мешков И.Б., Демченко Н.В., Быстрова А.В., Лебедева О.В., Музафаров А.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2484.

23. *Rietveld I.B., Smith J.A.M.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 14. P. 4608.
24. *Scherrenberg R., Coussens B., Vliet P., Edouard G., Brackman J., Brabander E.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 2. P. 456.
25. *Jeong M., Mackay M.E., Vestberg R., Hawker C.J.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 13. P. 4927.
26. *Zimm B., Stockmayer W.H.* // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. № 12. P. 1301.
27. *Цветков В.Н.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 78. № 4. С. 1123.
28. *Freed K.F.* *Renormalization Group Theory of Macromolecules*. New York: Wiley, 1987.
29. *Schmidt M., Stockmayer W.H.* // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 4. P. 509.
30. *Burchard W.* // *Macromolecules*. 1977. V. 10. № 5. P. 919.
31. *Цветков В.Н., Кленин С.И.* // Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. № 1. С. 49.
32. *Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
33. *Kirwood J.G., Riseman J.* // *J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. № 6. P. 565.
34. *Zimm B.H.* // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 3. P. 592.

УДК 541.64:547(458.68+563)

## АГРЕГАЦИЯ ДЕКСТРАНА, ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ ФЕНОЛАМИ

© 2009 г. С. К. Филиппов\*, А. С. Комолов\*, О. Ю. Сергеева\*\*,  
А. С. Олифиренко\*\*, С. Б. Лесничин\*\*, Е. А. Комарова\*\*, Б. А. Логинов\*\*\*,  
Н. С. Домнина\*\*, А. В. Лезов\*

\*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

\*\*Санкт-Петербургский государственный университет.  
Химический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

\*\*\*Московский государственный институт электронной техники  
(Технический университет)  
124498 Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5

Поступила в редакцию 26.06.2007 г.

Принята в печать 09.04.2008 г.

Методами динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и флуоресцентной спектроскопии исследован процесс агрегации в водной среде конъюгатов, представляющих собой образцы гидрофобно модифицированного пространственно-затрудненными фенолами декстрана. Установлено, что в растворах декстрана и конъюгатов на его основе присутствуют индивидуальные молекулы и их агрегаты. Концентрация, размер и форма агрегатов, а также число агрегации определяются степенью замещения гликозидных групп декстрана. Показано, что при увеличении степени замещения молекул декстрана критическая концентрация агрегирования конъюгатов уменьшается.

### ВВЕДЕНИЕ

Гидрофильные биополимеры широко используются для создания конъюгатов – полимерных форм биологически активных веществ (БАВ). Такой подход позволяет снизить токсичность БАВ и пролонгировать их действие, причем природное происхождение полимеров обеспечивает биodeградируемость основы. Растворимость конъюгатов в воде определяется природой гидрофильного полимера и количеством гидрофобного БАВ в составе макромолекулы.

Конъюгаты, имеющие гидрофильные и гидрофобные группы в цепи, можно отнести к амфифильным полимерам, поведение которых в растворах в последние годы широко изучается [1]. В ряде работ показано, что в растворах гидрофобно модифицированных полисахаридов, таких как

пуллулан [2–5], пектин [6, 7], хитозан [8–16] и декстран [17–21], происходит образование агрегатов. Установлено, что растворимость в воде, вязкость и поверхностное натяжение растворов существенно изменяются в результате модификации этих полимеров.

В работах [22–24] получены конъюгаты на основе гидрофильного биополимера декстрана и БАВ – антиоксидантов из класса пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ). Известно, что антиоксиданты в малых дозах препятствуют перекисному окислению, которое чрезвычайно интенсивно происходит в тканях и клетках различных биосистем при патологических состояниях [25]. Широкому применению эффективных антиоксидантов из класса ПЗФ препятствует их плохая растворимость в воде. Конъюгаты, созданные путем модификации декстрана функциональными производными ПЗФ, растворимы в воде и

E-mail: Ninadomnina@mail.ru (Домнина Нина Семеновна).

обладают антиоксидантной активностью, намного превышающей эффективность низкомолекулярных аналогов. Предварительные биологические испытания, проведенные на лабораторных животных, подтвердили эффективность синтезированных конъюгатов [26]. Одним из возможных направлений реализации уникальных свойств подобных соединений является использование их в составе плазмозамещающих растворов [27]. Предполагаемое применение конъюгатов, которые по своей структуре являются амфифильными полимерами, диктует необходимость знания их поведения в водных средах.

В настоящей работе методами динамического рассеяния света (ДРС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), АСМ и флуоресцентной спектроскопии были исследованы молекулярные характеристики конъюгатов декстрана и ПЗФ в водных растворах и на атомно-гладких подложках. Цель работы – изучение влияния степени замещения гликозидных групп декстрана гидрофобными антиоксидантами на размеры и форму макромолекул конъюгатов и процессы их самосборки в водных растворах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали декстран, являющийся основой плазмозамениителя “Реополиглюкин”. Декстран выделяли диализом против воды и далее лиофильно высушивали. ММ исходного декстрана  $M_n = 32.7 \times 10^3$  вычисляли по уравнению Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta] = 7.34 \times 10^{-4} M^{0.538}$  [28]. Характеристическую вязкость декстрана определяли путем экстраполяции концентрационной зависимости приведенной вязкости раствора к бесконечному разбавлению. Измерения выполняли при 25°C, растворителем служила вода.

ДМСО, изопропанол, катализатор диметиламинопиридин фирмы “Acros” применяли без дополнительной очистки. Использованный для модификации декстрана 5-кето-2-фенил-4-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензильден)-4,5-дигидрооксазол получали по методике [29].

Для синтеза конъюгатов 0.2 г декстрана и 0.025 г (0.2 ммоль) диметиламинопиридина рас-

творяли в 2 мл ДМСО. Далее вводили 0.1 г (2.9 ммоль) модификатора. Реакционную смесь нагревали до 60°C. Через 6–24 ч ее осаждали изопропанолом (20-кратный избыток) с последующим выделением на фильтре Шотта. Выделенный полимер переосаждали из воды в изопропанол, 3 раза промывали осадителем и сушили на воздухе [24].

Электронные спектры поглощения конъюгатов в смешанном растворителе вода–этанол (1 : 1 по объему) регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (“ЛОМО”, Санкт-Петербург). Количество фрагментов ПЗФ, введенных в гликозидные звенья декстрана,  $X$  мас. % рассчитывали из оптической плотности  $D_{\lambda_{max}}$ , измеренной в максимуме поглощения на длине волны 320 нм, по формуле

$$X = \frac{D_{\lambda_{max}}}{\epsilon_{\lambda_{max}} c L} \times 100, \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация раствора (г/л),  $L$  – толщина кюветы (см),  $\epsilon_{\lambda_{max}}$  – удельный коэффициент поглощения (л/г см) модельного соединения, которым являлась  $\beta$ -(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)- $\alpha$ -N-бензоиламиноакриловая кислота [29]. Из значения  $X$  для каждого конъюгата рассчитывали степень замещения гликозидных звеньев в молекуле декстрана  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{M_d X}{M_{ПЗФ}(100 - X)} \times 100, \quad (2)$$

где  $M_d$  – молекулярная масса мономерного звена декстрана,  $M_{ПЗФ}$  – молекулярная масса введенного фрагмента ПЗФ.

Растворимыми в воде были конъюгаты, степень замещения  $\gamma$  гликозидных звеньев которых лежала в интервале 0.8–5.7 мол. % (таблица).

Растворы конъюгатов готовили из воды двойной дистилляции, перед измерениями их фильтровали. Концентрация растворов для всех исследованных образцов 0.6 г/дл.

Эксперименты по ДРС проводили на установке “PhotoCor Complex” (Россия), снабженной го- ниометром, термостатом, коррелятором реаль-

Размер конъюгатов в растворах и на атомно-гладких подложках

Образец	$\gamma$ , мол. %	ККА, г/дл	$R_{h1}$ , нм ДРС	$R_{h2}$ , нм ДРС	$R$ , нм ПЭМ	$R : d$ , нм АСМ
Д-0	0	–	6	500	–	–
Д-1	0.8	0.11	4	240	–	70 : 10
Д-2	1.9	0.09	7	190	96	–
Д-3	4.7	0.06	7	160	81	–
Д-4	5.7	0.05	5	154	76	70 : 10

ного времени “PhotoCor-FC” (288 каналов, 20 нс), работающим в режиме “multiple- $\tau$ ”, и одномоновым гелий-неоновым лазером ( $\lambda_0 = 632.8$  нм). Измерения выполняли в диапазоне углов рассеяния  $\theta = 25^\circ - 90^\circ$ . Автокорреляционные функции интенсивности обрабатывали с помощью программы “DynaLS” методом обратного преобразования Лапласа. Это позволило получить функции распределения конъюгатов в растворе по временам релаксации  $\tau$  или гидродинамическим радиусам  $R_h$ . Коэффициент поступательной диффузии  $D$  находили из наклона зависимости обратного времени релаксации  $\tau$  от квадрата вектора рассеяния  $q$ :

$$1/\tau = Dq^2 \quad (3)$$

Здесь  $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2)$ ,  $n$  – показатель преломления среды. Гидродинамический радиус конъюгатов  $R_h$  рассчитывали по формуле Эйнштейна–Стокса

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D}, \quad (4)$$

где  $\eta_0$  – вязкость растворителя.

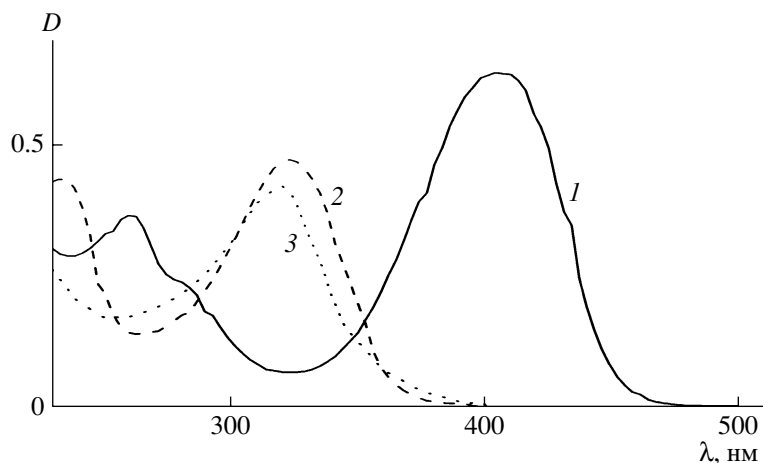
Измерения проводили в цилиндрических стеклянных кюветах с диаметром 1 см при  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Спектры флуоресценции были получены на спектрофлуорометре “SPEX FluoroMax 1680”. В качестве флуоресцентного зонда использовали пирен фирмы “Fluka”. Спектры флуоресценции записывали при длине волны возбуждения 335 нм в диапазоне длины волн 350–500 нм в ячейке с длиной пути 1 см. Перед измерением раствор непрерывно перемешивали в течение 1 дня. Конечная концентрация пирена в водном растворе составляла

0.8 мкмоль/л. Для определения полярности микроокружения пирена вычисляли интенсивность его флуоресценции на пиках 373 нм ( $I_1$ ) и 383 нм ( $I_3$ ). Ширина щели была равна 1.5 нм на возбуждение и 2 нм на испускание. Температуру образца во время измерений поддерживали  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

В экспериментах по ПЭМ каплю раствора переносили на медную сетку, покрытую перфорированной полимерной пленкой. Избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой. Образцы готовили при постоянной температуре  $25^\circ\text{C}$  и относительной влажности 98–99%, чтобы предотвратить испарение жидкости. Путем быстрого погружения сетки с полимерной пленкой в жидкий этан достигалось быстрое стеклование образца. Затем образец переносили в электронный микроскоп “Zeiss 902A” с ускоряющим напряжением 80 кВ. Во время измерения температура образца поддерживалась ниже  $-165^\circ\text{C}$ , чтобы предотвратить возмущение образца и формирование артефактов в виде льда. Концентрация всех исследованных образцов 0.5 г/дл. Разрешение этого метода составляло 4–5 нм.

Для измерения размеров частиц конъюгатов методом АСМ использовали многофункциональный сканирующий микроскоп СММ2000 (“Протон-МИЭТ”, Зеленоград) в контактном режиме измерений. Подложки из слюды (Asheville-Schoonmaker Mica Co.) изготавливали путем механического скола непосредственно перед осаждением исследуемых молекул. АСМ-изображения поверхностей подложек представляли собой атомно-гладкие домены, характерные для поверхности слюды. Молекулярные покрытия осаждали на подложки из капли водного раствора молекул. Растворитель испаряли при комнатной температуре не менее 20 ч до проведения измерений. Примерный объем раствора, осаждаемого на поверхность, составлял 1 мкл, а концентрация

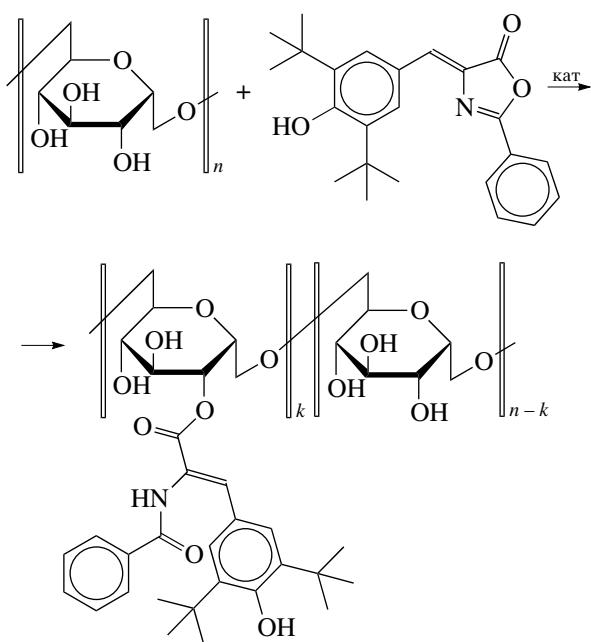


**Рис. 1.** Электронные спектры модификатора (1), конъюгата Д-2 (2) и модельного соединения (3).  $c = 0.025$  (1), 0.024 (2) и 0.007 г/л (3).

исследуемых растворов изменялась от 0.01 до 0.1 мг/мл. Измерения проводили при атмосферном давлении и комнатной температуре. Микроскоп был откалиброван на стандартных тестовых поверхностях и измерениях с атомным разрешением на поверхностях высокоупорядоченного пиролитического графита и слюды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез конъюгатов осуществляли по следующей схеме:



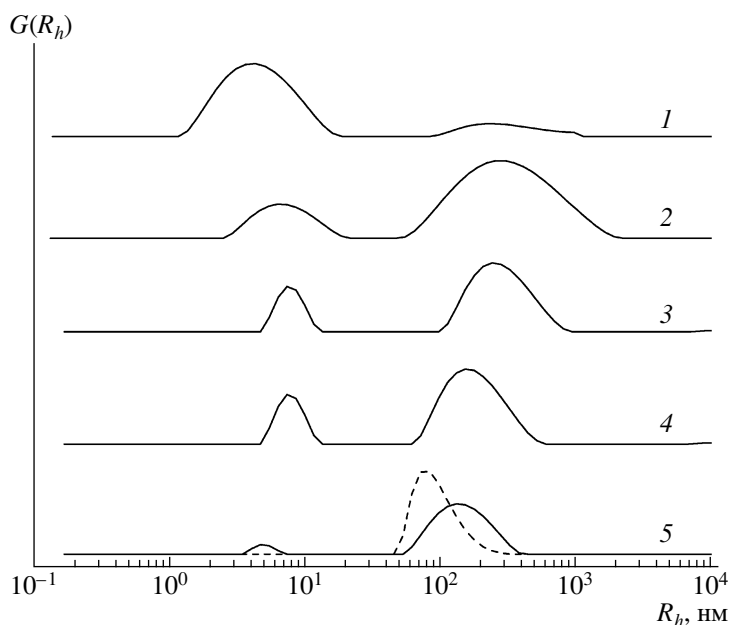
Наличие в структуре конъюгатов ковалентно связанных фрагментов ПЗФ подтверждено дан-

ными электронными спектрами (рис. 1). Декстран в области 230–500 нм оптически прозрачен, а модификатор 5-кето-2-фенил-4-(4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензилиден)-4,5-дигидроказол имеет максимум поглощения при 404 нм. Во всех спектрах конъюгатов имеется максимум поглощения при длине волны 320 нм, характерный для модельного соединения и обусловленный появлением в структуре конъюгатов присоединенных фрагментов ПЗФ.

На рис. 2 представлены функции распределения  $G$  по гидродинамическим радиусам  $R_h$  для исходного декстрана (Д-0) и конъюгатов Д-1–Д-4, полученные из анализа автокорреляционных функций рассеянного света. Для всех исследованных образцов на функции распределения  $G(R_h)$  обнаружены два пика. В таблице приведены гидродинамические радиусы, характеризующие положение максимумов первого  $R_{h1}$  и второго  $R_{h2}$  пиков, рассчитанные из наклона линейной зависимости  $1/\tau$  от  $q^2$  по формулам (3) и (4).

Гидродинамические исследования декстранов с близкой к Д-0 молекулярной массой показали, что в водных растворах их макромолекулы находятся в клубкообразной конформации [30–33]. Это позволяет рассчитать радиус инерции молекул декстрана  $R_g$  по модели свободно сочлененной цепи [34] как





**Рис. 2.** Функция распределения  $G$  по гидродинамическим радиусам  $R_h$  для исходного декстрана Д-0 (1) и конъюгатов Д-1 (2), Д-2 (3), Д-3 (4) и Д-4 (5). Штриховая линия показывает пик, соответствующий крупным частицам, для образца Д-4 после пересчета в функцию распределения, взвешенную по числу частиц.

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{6} \frac{M}{M_0} \lambda A} \quad (5)$$

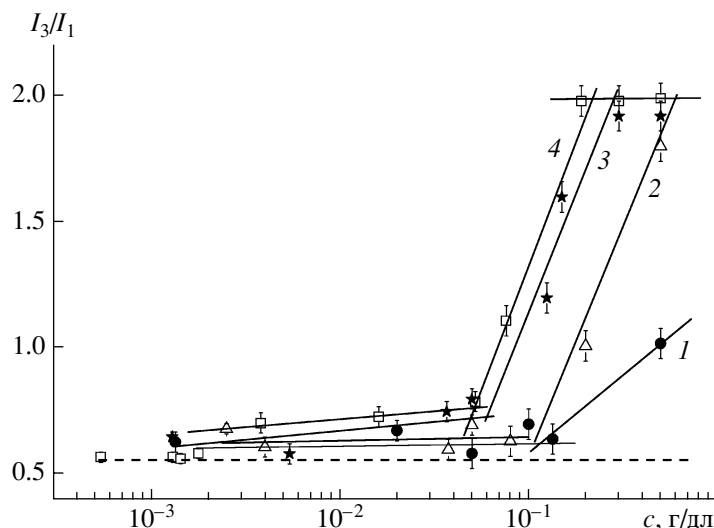
При значениях длины сегмента Куна  $A = 1.3$  нм, проекции повторяющегося звена на направление цепи  $\lambda = 0.57$  нм и ММ мономерного звена  $M_0 = 162$  величина  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  оказалась равной 5 нм [32]. Вычисленное значение  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  практически совпадает с  $R_{h1}$ , что позволяет отнести левый пик на функции распределения  $G(R_h)$  для образца Д-0 к индивидуальным молекулам исходного декстрана (таблица). Второй пик с  $R_{h2} = 500$  нм можно связать с агрегатами молекул немодифицированного декстрана, присутствие которых в водных растворах ряда полисахаридов было зафиксировано ранее. Поскольку площадь левого пика на функции распределения  $G(R_h)$  близка к единице, можно считать, что концентрация агрегатов в растворах Д-0 существенно ниже, чем концентрация индивидуальных молекул.

Модификация молекул декстрана не вызывает систематического изменения гидродинамического радиуса  $R_{h1}$ , в то время как величина  $R_{h2}$  уменьшается при увеличении степени замещения  $\gamma$  (таблица). При этом площадь второго пика на функ-

ции распределения  $G(R_h)$  возрастает и при высоких степенях замещения  $\gamma$  существенно превосходит площадь первого (рис. 2).

Необходимо, однако, заметить, что функции распределения  $G(R_h)$ , представленные на рис. 2, являются взвешенными по интенсивности рассеянного света. Это не позволяет напрямую соотносить площадь первого и второго пиков с концентрацией индивидуальных молекул и агрегатов в растворе. Интенсивность рассеяния зависит не только от концентрации, но и от размеров рассеивателей. В результате большие по размерам агрегаты рассеивают свет гораздо эффективнее, чем индивидуальные молекулы. Это позволяет предположить, что доля агрегатов в растворах конъюгатов меньше, чем доля индивидуальных молекул, но больше по сравнению с долей агрегатов в растворе Д-0.

Таким образом, модификация молекул декстрана гидрофобными фрагментами ПЗФ приводит к формированию агрегатов, доля которых в растворе заметно больше, чем у исходного образца. Уменьшение гидродинамического радиуса агрегатов  $R_{h2}$  при возрастании  $\gamma$  показывает, что при повышении степени гидрофобности молеку-



**Рис. 3.** Зависимость  $I_3/I_1$  от концентрации полимера в растворе для конъюгатов Д-1 (1), Д-2 (2), Д-3 (3) и Д-4 (4). Штриховая линия показывает величину  $I_3/I_1$  для пиррена в чистой воде.

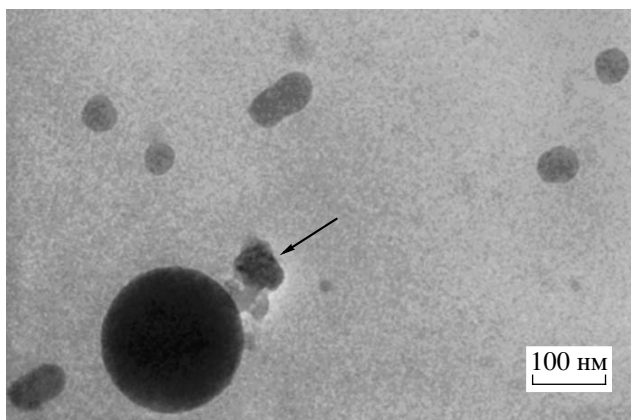
лам декстрана выгодно собираться в меньшие по размерам частицы, доля которых в растворе увеличивается. Необходимо отметить, что повторные измерения динамического рассеяния света, проведенные через 6 месяцев, не обнаружили каких-либо изменений гидродинамических радиусов индивидуальных молекул и агрегатов исследованных конъюгатов.

Критическую концентрацию агрегирования (ККА) конъюгатов Д-1–Д-4 в растворах определяли методом флуоресцентной спектроскопии. На рис. 3 приведена зависимость отношения  $I_3/I_1$ , характеризующего полярность микроокружения пирена, от концентрации полимера в растворе  $c$ .

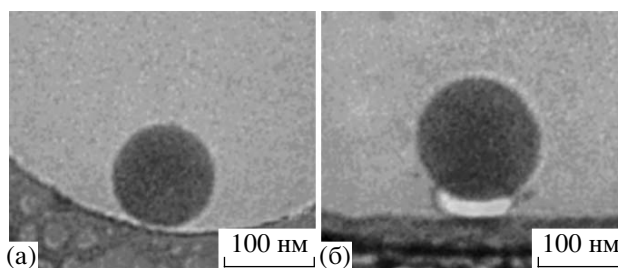
Следует отметить, что величина полярности микроокружения пирена для раствора немодифицированного декстрана, равная 0.69, оказалась больше, чем для чистой воды, где  $I_3/I_1 = 0.56$ . Это согласуется с выводом о присутствии агрегатов в растворе декстрана.

Для всех образцов модифицированного декстрана экспериментальные зависимости были аппроксимированы двумя прямыми с разным наклоном (рис. 3). Величины ККА для конъюгатов Д-1–Д-4, представленные в таблице, определялись из точек пересечения этих прямых. Рост степени замещения молекул декстрана  $\gamma$  приводит к смещению величины ККА в область низких концентраций полимера в растворе.

Методы ПЭМ и АСМ также были использованы для определения размеров и формы агрега-



**Рис. 4.** Микрофотографии ПЭМ для образца Д-2. Стрелка указывает на артефакт в виде льда.



**Рис. 5.** Микрофотографии ПЭМ для образца Д-3. Пояснения в тексте.

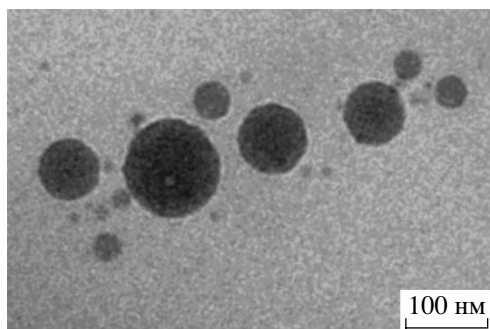


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ для образца Д-4.

тов. На микрофотографиях ПЭМ, полученных для образца Д-1, не удалось обнаружить агрегаты сколько-нибудь правильной формы. На снимках видны небольшие палочкообразные структуры. Индивидуальные молекулы, которые хорошо детектируются методом ДРС, также не были обнаружены. Это можно объяснить малым рассеянием электронов одиночными молекулами конъюгата и, как результат, их низким контрастом. Для образца Д-2 на микрофотографиях имеются образования различного типа, которые можно отнести к агрегатам (рис. 4). Помимо сферических частиц, видимых как темные окружности, можно наблюдать структуры неправильной формы (рис. 4). На микрофотографиях конъюгатов Д-3 и Д-4 присутствуют частицы сферической формы (рис. 5, 6). Светлое пятно ниже агрегата справа (рис. 5б) является результатом радиационной деформации образца из-за большой интенсивности электронного потока.

Изображения на микрофотографиях ПЭМ были подвергнуты статистическому анализу, а для образцов Д-2, Д-3 и Д-4 рассчитаны среднечисленные характеристические размеры  $R$  (таблица). Обнаружено, что радиусы агрегатов  $R$  уменьшаются с ростом степени замещения  $\gamma$ , как и их гидродинамические радиусы  $R_h$ , определенные методом динамического рассеяния света.

АСМ-измерения проводили для образцов Д-1 и Д-4 на поверхности слюды с характерным размером области сканирования  $2 \times 2$  мкм (рис. 7). На поверхности видны частицы эллипсоидной формы. Участки поверхности между частицами представляли собой периодическую атомную

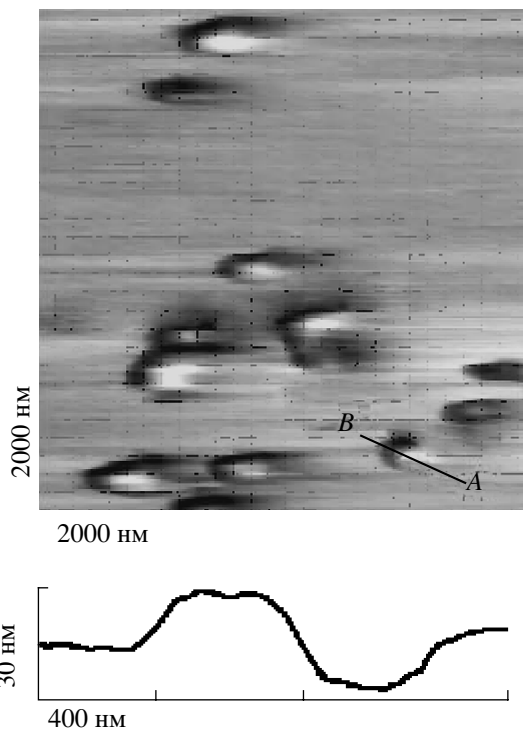


Рис. 7. АСМ-изображение образца Д-2, помещенного на поверхности слюды. Ниже приведен профиль поверхности покрытия. Прямая А-В указывает направление, в котором определяли размер частиц.

структуру, идентичную структуре поверхности используемых подложек слюды. Хорошо воспроизводимые результаты были получены при многократном сканировании каждого из серии тестируемых участков поверхности. Таким образом, можно считать, что разрушения молекулярных покрытий сканирующим острием не происходило. Латеральный  $R$  и нормальный  $d$  размеры частиц конъюгатов Д-1 и Д-4 приведены в таблице. Значения  $R$ , полученные методом АСМ, хорошо согласуются с результатами ПЭМ. Необходимо отметить, что для конъюгата Д-1 были также обнаружены частицы с  $R = 130$  нм и  $d = 20$  нм, доля которых была незначительна.

Обращает на себя внимание расхождение в величинах  $R_h$  и  $R$  агрегатов, определенных методами ДРС, ПЭМ и АСМ (таблица). Это различие становится меньше, если пересчитать функцию распределения  $G(R_h)$ , которая взвешена по интенсивности, в функцию распределения, взвешенную по числу частиц. Для образца Д-4 такой пересчет,

выполненный с помощью программы “DynaLS”, привел к сдвигу положения максимума второго пика в область меньших значений  $R_h$  и приблизил его к величине  $R$ , определенной для этого образца из данных ПЭМ (рис. 2).

Применение методов ПЭМ и АСМ подтвердило вывод о присутствии агрегатов в растворах декстранов, модифицированных ПЗФ. Форма агрегатов конъюгатов с высокой степенью замещения  $\gamma$  близка к сферической.

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что в растворах гидрофобно модифицированного пространственно-затрудненными фенолами декстрана присутствуют индивидуальные молекулы и их агрегаты. Концентрация агрегатов, как и их размер, зависит от степени замещения гликозидных звеньев в молекулах декстрана. Увеличение степени замещения приводит к возрастанию доли агрегатов в растворе и уменьшению их размеров. Критическая концентрация агрегирования в растворах конъюгатов уменьшается при повышении степени замещения декстрана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymers / Ed. by Charles L. McCormick. New York: Am. Chem. Soc., 2001.
2. Akiyoshi K., Deguchi S., Moriguchi N., Yamaguchi S., Sunamoto J. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 12. P. 3062.
3. Akiyoshi K., Deguchi S., Tajima H., Nishikawa T., Sunamoto J. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 4. P. 857.
4. Akiyoshi K., Sunamoto J. // *Supramolec. Sci*. 1996. V. 3. № 1–3. P. 157.
5. Kuroda K., Fujimoto K., Sunamoto J., Akiyoshi K. // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 10. P. 3780.
6. Fischer A., Houzelle M.C., Hubert P., Axelos M.A.V., Geoffroy-Chapotot C., Carre M.C., Viriot M.L., Dellacherie E. // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 16. P. 4482.
7. Miralles-Houzelle M.C., Hubert P., Dellacherie E. // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 5. P. 1384.
8. Amiji M.M. // *Carbohydr. Polym*. 1995. V. 26. № 3. P. 211.
9. Philippova O.E., Volkov E.V., Sitnikova N.L., Khokhlov A.R., Desbrieres J., Rinaudo M. // *Biomacromolecules*. 2001. V. 2. № 2. P. 483.
10. Волков Е.В., Филиппова О.Е., Смирнов В.А., Хохлов А.Р., Ринодо М. // Сб. докл. X Всерос. конф. “Структура и динамика молекулярных систем”. Яльчик, Россия. 2003. С. 234.
11. Esquenet C., Buhler E. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 15. P. 5287.
12. Esquenet C., Terech P., Boue F., Buhler E. // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 9. P. 3583.
13. Kjoniksen A.L., Nystrom B., Iversen C., Nakken T., Palmgren O., Tande T. // *Langmuir*. 1997. V. 13. № 19. P. 4948.
14. Kjoniksen A.L., Iversen C., Nystrom B., Nakken T., Palmgren O. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 23. P. 8142.
15. Lee K.Y., Jo W.H., Kwon I.C., Kim Y.-H., Jeong S.Y. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 2. P. 378.
16. Lee K.Y., Jo W.H., Kwon I.C., Kim Y.-H., Jeong S.Y. // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 9. P. 2329.
17. Nichifor M., Stanciu M.C., Zhu X.X. // *React. Functional Polymers*. 2004. V. 59. № 2. P. 141.
18. Nichifor M., Lopes A., Carпов A., Melo E. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 21. P. 7078.
19. Nichifor M., Lopes S., Bastos M., Lopes A. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 42. P. 16463.
20. Nichifor M., Zhu X.X., Cristea D., Carпов A. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 12. P. 2314.
21. Pelton Z., Wagberg R. // *Colloid Polym. Sci*. 1998. V. 276. № 5. P. 476.
22. Domnina N., Arefev D., Komarova E., Bilibin A. // *Macromol. Symp.* “Degradability, Renewability and Recycling – Key Unctions for Future Materials.” Stockholm, Sweden, 1999. V. 144. P. 339.
23. Arefev D., Domnina N., Komarova E., Bilibin A. // *Eur. Polym. J*. 1999. V. 35. № 2. P. 279.
24. Сергеева О.Ю., Арефьев Д.В., Домнина Н.С., Комарова Е.А. // *Журн. прикл. химии*. 2005. Т. 78. № 6. С. 962.
25. Scott G. *Antioxidants in Science, Technology, Medicine and Nutrition*. Chichester, England: Albion Publ., 1997.
26. Домнина Н.С., Сергеева О.Ю., Меркулова Н.К., Плис М.Г., Хрусталева Р.С. // *Психофармакология и клиническая наркология*. 2002. Т. 2. № 3–4. С. 391.

27. Домнина Н.С., Хрусталева Р.С., Арефьев Д.В., Комарова Е.А., Сергеева О.Ю., Цырлин В.А. Пат. 2273483 Россия. 2006.
28. Вирник А.Д., Хомяков К.П., Скокова И.Ф. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 7. С. 1280.
29. Cohen L.A., Jones W.M. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 1629.
30. Huber A.J. // Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1991. V. 48. P. 95.
31. Cleland R. L. // Biopolymers. 1970. V. 9. № 7. P. 881.
32. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Yevlampieva N.P. // Int. J. Biol. Macromol. 1994. V. 16. № 6. P. 318.
33. Nordmeier E. J. // Phys. Chem. 1993. V. 97. № 21. P. 5770.
34. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ СОПОЛИМЕРОВ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С РАЗЛИЧНЫМ ГИДРОФИЛЬНО-ГИДРОФОБНЫМ БАЛАНСОМ

© 2009 г. В. Н. Кижняев\*, Л. В. Адамова\*\*, Ф. А. Покатилов\*,  
Э. А. Крахоткина\*, Т. Л. Петрова\*, А. И. Смирнов\*

\*Иркутский государственный университет  
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

\*\*Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 18.12.2007 г.

Принята в печать 14.07.2008 г.

Изучена термодинамика взаимодействия с водой и поведение в водных средах сополимеров 5-винилтетразола с сомономерами различной химической природы и гидрофильности. Показано, что наличие в макромолекулах сополимеров боковых перфторалкильных и дизамещенных тетразольных фрагментов, обеспечивающих сильную самоассоциацию полимерных цепей, способствует большому снижению сродства полимеров к воде по сравнению с эффектом, создаваемым гидрофобными алкильными заместителями.

Полимеры, содержащие в своей структуре N–H незамещенные тетразольные циклы, наряду с высокой энергоемкостью проявляют комплексобразующую, каталитическую и физиологическую активности и при этом относятся к водосовместимым высокомолекулярным соединениям [1]. Синтез и молекулярный дизайн карбоцепных тетразолсодержащих полимеров не вызывает затруднений вследствие сочетания, с одной стороны, высокой активности 5-винилтетразола (ВТ) в радикальной гомо- и сополимеризации, с другой – склонностью N–H незамещенного тетразольного цикла к разным реакциям полимераналогичных превращений [2]. Это позволило получить на основе ВТ набор различных по структуре амфифильных сополимеров, обладающих способностью ограниченно набухать или растворяться в воде. Нередко сочетание в полимерной цепи тетразольных и гидрофобных фрагментов способствует более выраженному проявлению тех или иных свойств. Так, частичное алкилирование поли-5-винилтетразола (ПВТ) в ряде случаев усиливает эффект физиологического действия полимера, позволяет уменьшить концентрацию тетразолсодержащего полимерного гелеобразующего

компонента при производстве водонаполненных взрывчатых композиций, приводит к проявлению полимерами пленкообразующих свойств. Наибольшей механической прочностью отличаются пленки на основе сополимеров ВТ с перфторированными метакрилатами. Совместимость с водой обуславливает перспективность использования данных пленочных материалов в качестве электродного покрытия при создании селективного электрохимического датчика для измерения содержания окиси азота(II) в биологических средах [3]. Поскольку проявление большинства представляющих практический интерес свойств тетразолсодержащих полимеров связано с водными системами, в настоящей работе предпринята попытка охарактеризовать влияние структурных факторов на взаимодействие указанных полимеров с водой. С этой целью методами изотермической сорбции паров воды, вискозиметрии и потенциометрии изучено влияние на термодинамику взаимодействия с водой и поведение в водных средах химической природы сомономерного звена в сополимерах ВТ с 2-метил-5-винил- (МВТ), 2-амил-5-винил- (АВТ), 2-нонил-5-винилтетразолом (НВТ), 1,1,7-тригидродекафторгептилметакрилатом (ФГМА), 1-винилимидазолом (ВИ), а также в привитых разветвленных сополимерах на основе ПВТ.

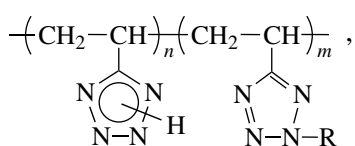
E-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).

Состав сополимеров ВТ ( $M_1$ ) с виниловыми сомономерами ( $M_2$ ) и константы сополимеризации

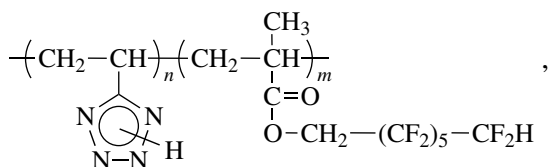
Сополимер	$M_2$	Мольная доля мономера в исходной смеси		Мольная доля звеньев мономера в сополимере		Константы сополимеризации	
		$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$	$r_1$	$r_2$
I	МВТ	0.70	0.30	0.70	0.30	0.61	0.52
II	АВТ	0.67	0.33	0.66	0.34	–	–
III	НВТ	0.80	0.20	0.81	0.19	–	–
IV	ФГМА	0.65	0.35	0.63	0.37	0.73	0.60
V	ВИ	0.75	0.25	0.82	0.18	0.94	0.22
		0.20	0.80	0.52	0.48	–	–

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополимеров проводили в условиях радикального инициирования под действием ДАК в среде ДМФА при 60°C. Двукратно переосажденные в диэтиловый эфир полимерные продукты сушили в вакууме до постоянной массы. Состав и структуру сополимеров определяли по результатам элементного анализа, потенциометрического титрования, ИК- и ПМР-спектроскопии. В системах ВТ–2-алкил-5-винилтетразолы и ВТ–ФГМА проявляется близкий к азотропному характер сополимеризации [3, 4]; состав сополимеров незначительно отличается от исходных соотношений сомономеров (таблица). Получены следующие сополимеры:



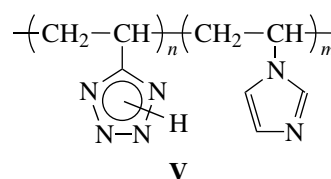
I–III



IV

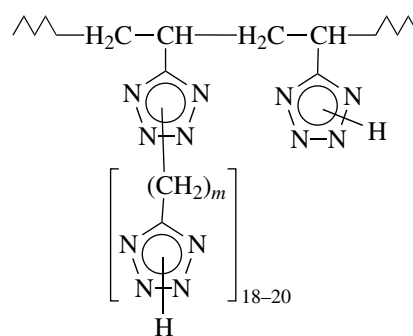
где R = CH<sub>3</sub> (I), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (II) и C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> (III).

Система ВТ–ВИ характеризуется выраженным превосходством в активности винилтетразола, что приводит к обогащению сополимера звеньями ВТ при любых исходных соотношениях сомономеров:



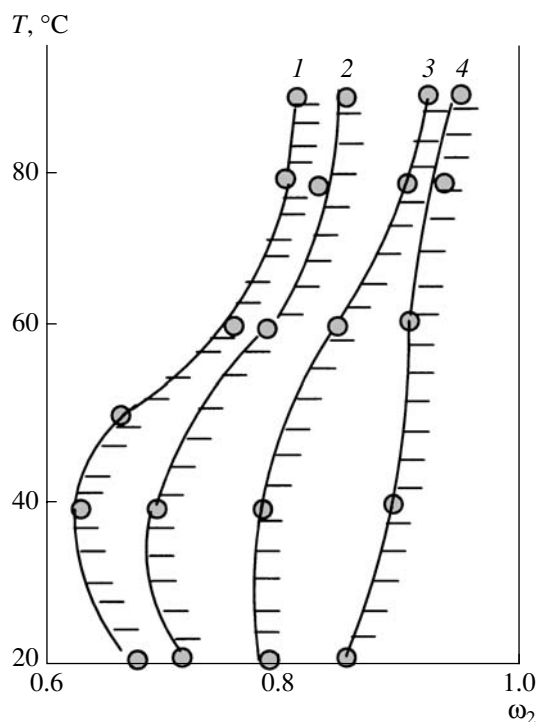
В таблице приведены вычисленные интегральным методом [5] значения констант сополимеризации для некоторых из рассмотренных систем.

Привитые разветвленные сополимеры на основе ПВТ синтезировали прививочной поликонденсацией 5-хлорметил- и 5-хлорэтилтетразола на полимерную матрицу согласно методике, приведенной в работе [6]. Сополимерам VI и VII соответствует общая формула



( $m = 1$  (VI) и  $2$  (VII)). Соотношение мономерных звеньев алкилентетразол (боковая цепь) : винилтетразол (основная цепь) для сополимеров VI и VII равно 6 : 1 и 5 : 1 соответственно.

Все изученные сополимеры переводили в натриевые соли посредством их обработки водным раствором NaOH. Фазовые диаграммы систем сополимеры I–III–вода получали методом равновес-

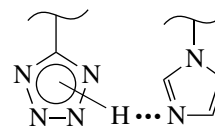


**Рис. 1.** Фазовая диаграмма системы сополимер-вода: 1 – ПВТ, 2–4 – сополимеры I–III соответственно.  $M_w \times 10^{-5} = 5.9$  (1), 6.3 (2), 4.9 (3); для сополимера III ММ не определена. Заштрихована область существования гомогенной системы.  $\omega_2$  – массовая доля полимера.

ного набухания образца полимера в парах воды при заданной температуре. Для термодинамических исследований взаимодействия с водой использовали образцы сополимеров, тщательно высушенные в вакууме при остаточном давлении  $10^{-2}$  Па. Изотермическую сорбцию паров воды указанными полимерами при  $25^\circ\text{C}$  изучали с помощью весового варианта сорбционного метода с высокочувствительными кварцевыми спиралями [7]. Изотермы сорбции строили в координатах  $x/m$  от  $p/p_s$ , где  $x$  – количество паров воды, поглощенных навеской полимера  $m$ ,  $p/p_s$  – относительное давление паров воды. Энергию смешения Гиббса  $\Delta g_m$  сополимеров с водой определяли на основании изотерм сорбции паров воды, согласно работе [8]. Функции кластерообразования  $G_{11}/V_1$  и размеры кластеров  $N_c$  воды в полимерной матрице рассчитывали в соответствии с методиками [9, 10]. Вязкость растворов сополимеров определяли на вискозиметре Уббелодде при  $20^\circ\text{C}$ . Потенциометрические измерения осуществляли на иономере ЭВ-74.

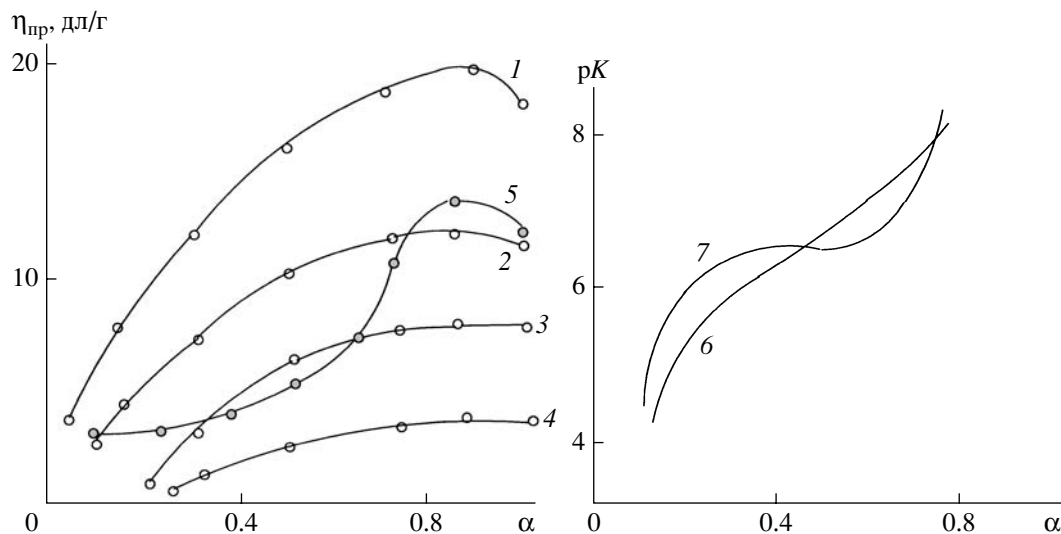
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все изученные сополимеры, содержащие звенья ВТ в неионизованной Н-форме, не растворимы в воде, а лишь ограниченно набухают в ней. Причем для сополимеров I–III (рис. 1) область гомогенных смесей с водой уменьшается с увеличением размеров алкильного заместителя в сомономерном звене. Сополимер V, несмотря на содержание в структуре гидрофильных винилимидазольных звеньев, также не растворим в воде. Причиной является существование внутри- и межмолекулярных водородных связей между протонодонорными тетразольными и протоноакцепторными имидазольными циклами:



Ионизация звеньев ВТ, как и в случае гомополимера [11], способствует возрастанию термодинамического сродства сополимеров к воде; в солевой форме сополимеры (за исключением привитого сополимера VI) неограниченно смешиваются с водой. При этом степень ионизации, при которой проявляется свойство водорастворимости у сополимеров I–III, повышается, а эффект полиэлектролитного набухания, наоборот, снижается с увеличением алкильного заместителя в сомономерном звене (рис. 2, кривые 1–5). Следует обратить внимание на характер изменения вязкости раствора сополимера IV при ионизации; на кривой вискозиметрического титрования наблюдается перегиб в области малых степеней ионизации, характерный для макромолекул, претерпевающих конформационный переход. На это указывает и вид зависимости  $\rho K$  от  $\alpha$  (рис. 2, кривые 6, 7), на которой также присутствует свидетельствующий о наличии конформационного перехода горизонтальный участок при  $0.3 < \alpha < 0.6$ . Вероятно, наличие в сополимере относительно длинных боковых перфторалкильных цепочек обуславливает существование между ними сильных диполь-дипольных взаимодействий, которые являются фактором стабилизации компактной конформации полимерного клубка в неионизованном состоянии. Конформационный переход, связанный с разрушением подобной структуры, происходит при степенях ионизации звеньев ВТ в указанной области  $\alpha$ . Аналогичный эффект ком-



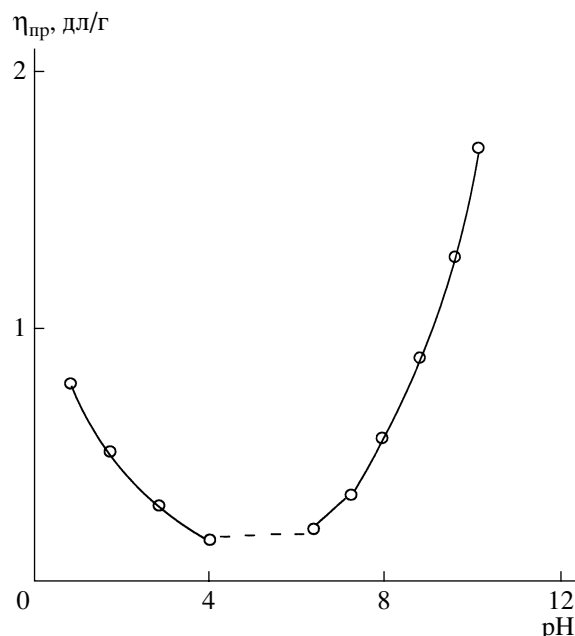


**Рис. 2.** Зависимость приведенной вязкости водных растворов при 20°C (1–5) и константы кислотности  $pK$  в воде (6, 7) от степени ионизации для ПВТ (1) и сополимеров I (2), II (3), III (4, 6), IV (5, 7).

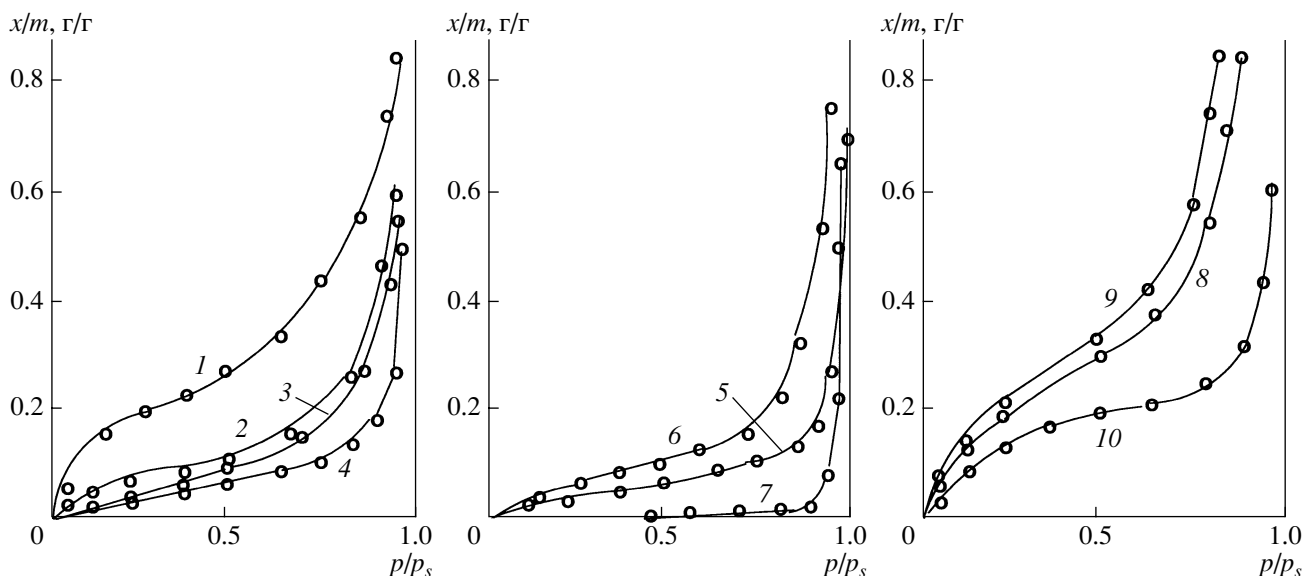
пактизации макромолекулярных клубков проявляется и у привитых разветвленных сополимеров VI и VII вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий боковых цепей, сформированных из полярных дизамещенных тетразольных фрагментов [6]. И, наоборот, наличие в структуре сополимера III относительно длинных боковых нонильных фрагментов подобного эффекта не оказывает (рис. 2); ионизация макромолекул данного сополимера в водных растворах не сопровождается конформационным переходом. Сополимер V по своей природе является полиамфолитом, поэтому растворимость его в водной среде достигается ионизацией как основных имидазольных, так и кислотных тетразольных циклов вследствие разрушения системы водородных связей с появлением заряженных фрагментов. Зависимость вязкости водного раствора сополимера V от pH среды приведена на рис. 3. Растворимость и эффект полиэлектролитного разворачивания полимерных клубков наблюдается при  $pH < 4$  вследствие протонирования имидазольных циклов и  $pH > 6.5$  при образовании анионной формы тетразольных фрагментов.

Количественная оценка термодинамических параметров взаимодействия с водой сополимеров ВТ в ионизованной форме была дана с использованием сорбционного метода. На рис. 4 представлены изотермы сорбции паров воды при 25°C натриевыми солями сополимеров. Во всех случаях (за исключением сополимера V) присутствие в

полимерной цепи алкилзамещенных тетразольных, полиалкилентетразольных или перфторалкильных фрагментов приводит к уменьшению сорбционной способности по сравнению с натриевой солью ПВТ (кривая 1). Более того, сополимер VI даже в солевой форме ограниченно набухает в воде, вследствие чего его изотерма сорбции



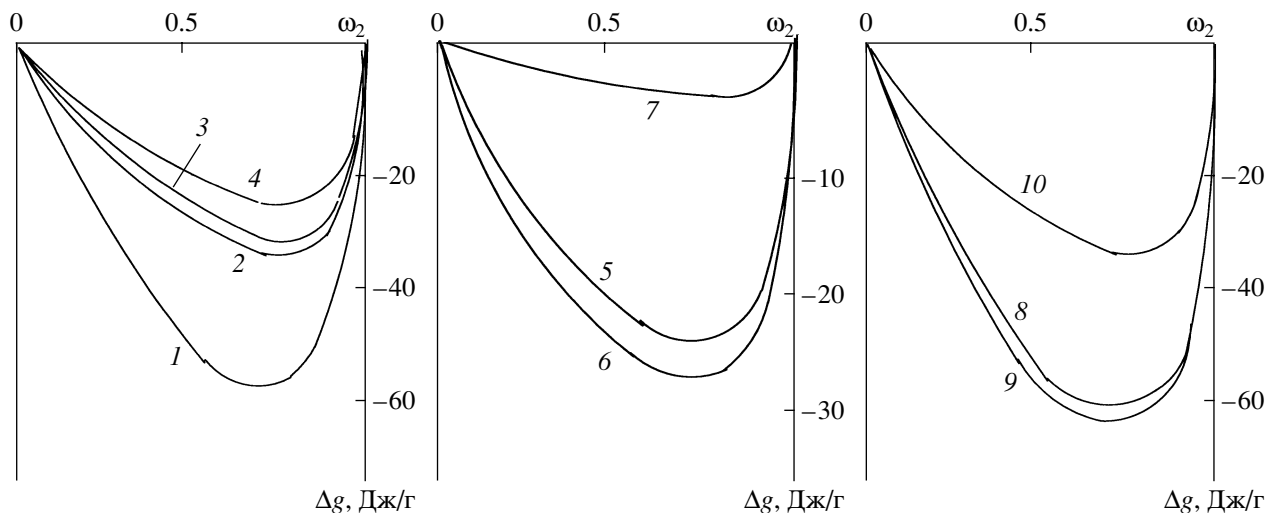
**Рис. 3.** Зависимость приведенной вязкости водного раствора сополимера V от pH среды. Мольная доля звеньев ВТ 0.52,  $T = 20^\circ C$ . Штриховой линией показана область, в которой полимер не растворим.



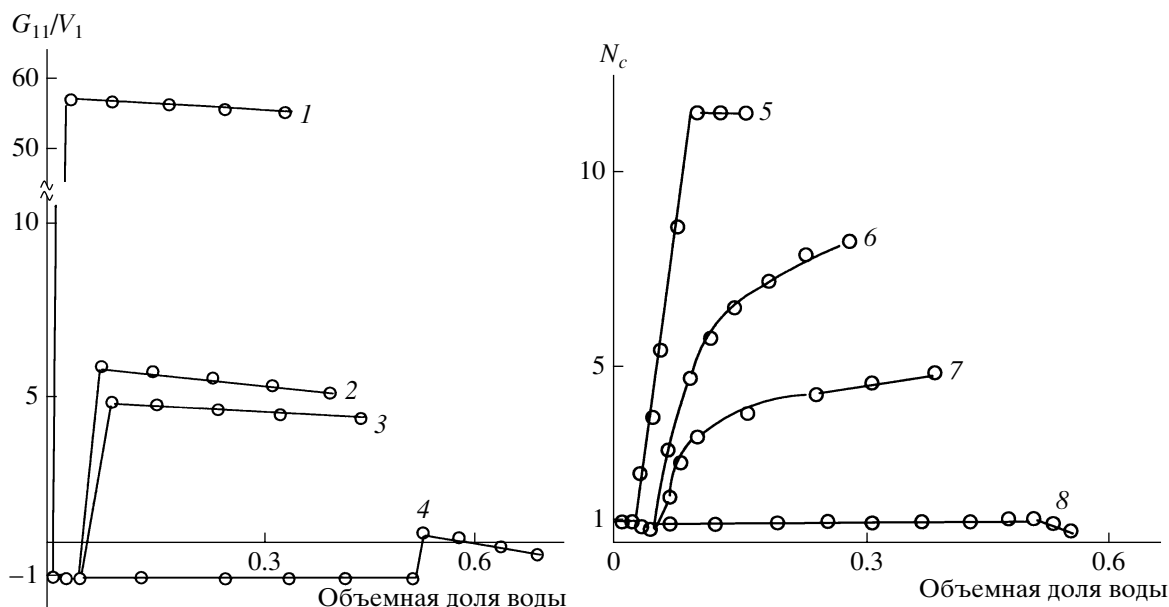
**Рис. 4.** Изотермы сорбции паров воды Na-солями ПВТ (1) [11], сополимеров I (2), II (3), III (4), VI (5), VII (6), IV (7), V (8, 9) и поли-1-винилимидазолом (10). Мольная доля звеньев ВТ в сополимере V 0.52 (8) и 0.82 (9).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

паров воды упирается в ось ординат. Для всех остальных образцов изотермы сорбции, как и для натриевой соли ПВТ, асимптотически стремятся к бесконечности при  $p/p_s \rightarrow 1$ . Для сополимеров I–III наблюдается тенденция снижения сорбционной способности с увеличением размеров гидрофобного алкильного радикала и доли звеньев гидрофобизированного сомономера в полимерной цепи. Отсутствие для сополимеров II и III S-образного вида кривой сорбции, характерного для гомополимера ВТ и его сополимера с МВТ, связано с тем, что образцы II и III в условиях проведения опыта находятся в высокоэластическом состоянии. В случае привитых сополимеров VI и VII большей сорбционной способностью по отношению к парам воды обладает сополимер с боковыми полиэтилентетразольными цепочками. Вероятно, это связано с повышенной гибкостью привитых полиэтилентетразольных цепей по сравнению с полиметилтетразольными и, как следствие, с большей доступностью тетразольных циклов для молекул воды в сополимере VII. Обращает на себя внимание особенность сорбции паров воды сополимером IV (рис. 4, кривая 7). Подобный вид изотермы в большей степени типичен для сорбции паров кристаллическим, а не стеклообразным полимером. Сополимер до  $p/p_s = 0.4$  практически не поглощает воду, и только при  $p/p_s > 0.9$  количество сорбированной воды резко возраста-

ет. Отмеченная выше сильная самоассоциация макромолекул, вызванная диполь-дипольными взаимодействиями боковых перфторалкильных радикалов мономерных звеньев ФГМА, обуславливает снижение сорбционных свойств сополимера IV. Только при разрушении до определенной степени ассоциированной полимерной структуры молекулами воды происходит рост водопоглощения. Противоположное влияние на сорбционные свойства сополимеров ВТ оказывает присутствие в их макромолекуле гидрофильного сомономера ВИ. Изотермы сорбции паров воды для натриевой соли сополимера V (рис. 4, кривые 8 и 9) расположены выше аналогичных кривых для гомополимеров ВТ и ВИ. В то же время для сополимеров проявляется тенденция увеличения сорбционной способности с повышением содержания в них ионизованных звеньев ВТ. Возможно, данный факт связан с разрыхляющим действием винилимидазольных фрагментов (к тому же гидрофильных) на структуру сополимера и, следовательно, большей доступностью ионизованных тетразольных циклов для молекул воды. Видимо, поэтому водопоглощение натриевой соли сополимера V при различных соотношениях сомономерных звеньев выше, чем у ионизованного гомополимера ПВТ.



**Рис. 5.** Средние удельные энергии Гиббса смешения с водой Na-солей ПВТ (1) [11], сополимеров I (2), II (3), III (4), VI (5), VII (6), IV (7), V (8, 9) и поли-1-винилимидазола (10). Мольная доля звеньев ВТ в сополимере V 0.52 (8) и 0.82 (9).  $T = 25^\circ\text{C}$ .



**Рис. 6.** Зависимость функции кластерообразования воды  $G_{11}/V_1$  (1–4) и размера кластера воды  $N_c$  (5–8) от ее объемной доли для систем вода–Na-соль сополимера. 1, 5 – сополимер IV; 2, 6 – сополимер VI; 3, 7 – сополимер VII; 4, 8 – сополимер V с мольной долей звеньев ВТ 0.82.

На основании изотерм сорбции рассчитывали значения средней удельной энергии смешения Гиббса  $\Delta g_m$  полимеров с водой. Чем выше сорбционная способность полимера, тем отрицательнее величины  $\Delta g_m$  во всей области составов, тем больше термодинамическое сродство полимера к воде (рис. 5). Следовательно, из рассмотренных сополимеров наименьшей гидрофильностью обладает натриевая соль сополимера IV, а наибольшей – соль сополимера V.

Данные по равновесной сорбции паров воды сополимерами использованы для оценки состояния молекул воды в полимерной матрице. С этой целью рассчитывали функции кластерообразования  $G_{11}/V_1$  (если  $G_{11}/V_1 \leq -1$ , то вода кластеров не образует, если  $G_{11}/V_1 > -1$  – кластеры существуют) и размер образующихся кластеров воды  $N_c$ . Снижение термодинамического сродства полимера к воде обуславливает большую склонность мо-

лекул воды к кластерообразованию. Как следствие, для наименее гидрофильного сополимера IV формирование кластеров воды происходит уже при ее объемной доле в полимерной матрице 0.01–0.015 (рис. 6), в то время как для солевой формы ПВТ – при объемной доле воды 0.15–0.2 [12]. У наиболее гидрофильного из изученных полимерных образцов сополимера V параметр  $G_{11}/V_1$  ненамного отклоняется от –1 только в области объемных долей воды 0.45–0.48. Соответствующая тенденция проявляется и в изменении размеров образующихся водных кластеров. Из рис. 6б видно, что наибольших размеров кластеры достигают в матрице натриевой соли фторсодержащего сополимера (до 12 молекул воды). В матрице привитых сополимеров VI и VII максимальное число молекул воды в кластере составляет 5–8, а для соли сополимера V величина  $N_c = 1$ , т.е. кластеры вообще не образуются, и вода в матрице полимера находится в виде отдельных молекул. Эти результаты коррелируют с величинами энергии смешения Гиббса полимеров с водой; улучшение взаимодействия высокомолекулярного соединения с водой влечет за собой возрастание склонности к формированию совместных структур полимер–вода и снижению склонности воды к кластерообразованию [13].

Таким образом, наличие в макромолекулах сополимеров VT боковых фрагментов, склонных к сильным диполь-дипольным взаимодействиям, приводящим к самоассоциации полимерных цепей (сополимеры IV, VI и VII), способствует большему снижению сродства полимеров к воде по сравнению с эффектом, создаваемым гидрофобными алкильными заместителями. В то же время склонность к самоассоциации у сополимера IV позволила получить на его основе гидратированные пленочные покрытия, обладающие доста-

точно высокой механической прочностью и электропроводностью [3].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 159.
2. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И. // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1296.
3. Кашевский А.В., Мамалыга М.А., Петрова Т.Л., Сафронов А.Ю., Кижняев В.Н. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 6. С. 317.
4. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1997.
5. Jen-Feng Kuo, Chuh-Yung Chen // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 1117.
6. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 36.
7. Тагер А.А., Адамова Л.В., Крякунов А.А., Гриншпан Д.Д., Савицкая Г.А., Капуцкий Ф.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 593.
8. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
9. Тагер А.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П., Ключин Е.С., Жигалова Е.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 10.
10. Zimm В.Н., Lundberg J.L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 425.
11. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Сафронов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 527.
12. Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Адамова Л.В., Горковенко О.П. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 7. С. 1246.
13. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.

УДК 541.64:547.458.81:536.7:532.73

## ПРИРОДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ КРАХМАЛА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. П. Сафронов, И. С. Тюкова, А. И. Суворова

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

Поступила в редакцию 02.10.2007 г.

Принята в печать 05.03.2008 г.

Методами сорбции и калориметрии определены энергия Гиббса, энтальпия и энтропия смешения с водой крахмала и карбоксиметильных производных крахмала и целлюлозы при 25°C во всей области составов. Проведено разделение вкладов, обусловленных равновесными межмолекулярными взаимодействиями и релаксацией метастабильной стеклообразной структуры. Релаксация метастабильной структуры, происходящая при физической адсорбции первых порций воды на полимерах, вносит отрицательный вклад во все термодинамические функции смешения. Вклад равновесных взаимодействий, который включает парные невалентные взаимодействия звеньев и молекул воды и электростатические взаимодействия ионов, положителен для энтальпии и энтропии смешения. При этом положительные значения энтропии превышают значения энтальпии, что и обеспечивает термодинамическую совместимость. Проведенный термодинамический анализ процессов растворения крахмала, натриевых солей карбоксиметилкрахмала и карбоксиметилцеллюлозы показал, что вопреки распространенной точке зрения совместимость полисахаридов и их производных с водой имеет в своей основе не энтальпийную, а энтропийную природу и дополнительно усиливается вследствие релаксации метастабильной стеклообразной структуры полимеров.

Применение полисахаридов в самых разных областях жизнедеятельности человека и в промышленности требует изучения процессов, которые сопровождают их взаимодействие с окружающей средой [1–4]. Важное место при этом занимают исследования взаимодействия полисахаридов с водой, которые позволяют прояснить термодинамические причины биосовместимости, биоразлагаемости и экологической безопасности полисахаридов. Для одного из самых распространенных и воспроизводимых в природе полисахаридов – крахмала, взаимодействие с водой рассмотрено главным образом в связи с использованием полимера в пище [5]. Для целлюлозы оно исследовано с точки зрения влияния воды на свойства природных волокон [6]. В то же время число работ, в которых приведены количественные термодинамические данные для систем

полисахарид–вода, весьма ограничено [7–13] как с точки зрения разнообразия производных природных полимеров, так и характера представленных в них термодинамических данных.

В обстоятельной работе [8] был проанализирован процесс сорбции паров воды на семи различных по условиям их получения образцах кукурузного крахмала. Авторы выделили на изотермах сорбции три участка, которые связали с последовательным протеканием монослойной, затем полислойной адсорбции воды и, наконец, ограниченного набухания по механизму гомогенного растворения. В работах [9, 10] дилатометрически и методом ДСК в диапазоне 25–165°C исследованы закономерности изменения объема и энтальпия переходов для системы аморфный крахмал–вода. Было показано, что при взаимодействии крахмала с водой при ее содержании до 0.25 мол. долей в системе наблюдается сжатие, сопровождающееся заметным уменьшением свободного объема. Для описания изотерм сорбции воды крахмалом эти же авторы в работе [11] ис-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-96087).

E-mail: Irina.tyucova@usu.ru (Тюкова Ирина Степановна).

пользовали сочетание адсорбционной теории Фрейндлиха и теории Флори, что позволило им удовлетворительно описать форму полученных зависимостей. В работах [12, 13] приведены изотермы сорбции паров воды на двух образцах крахмала различной природы, метилцеллюлозе и карбоксиметилцеллюлозе. На основании изотерм были рассчитаны интегральные значения энергии Гиббса смешения водных растворов данных полимеров, которые оказались отрицательными во всем диапазоне составов.

Литературные данные достаточно полно характеризуют лишь один термодинамический аспект взаимодействия некоторых полисахаридов с водой – интегральное сродство, проявляющееся в изотермах сорбции и зависимости энергии Гиббса смешения от состава. Однако этого явно недостаточно для понимания термодинамических особенностей растворения таких сложных по химической структуре полимеров. Отсутствуют данные по энтальпии смешения, которые позволили бы сравнить энтальпийную и энтропийную компоненты сродства полисахаридов к воде, остается неясным соотношение вкладов межмолекулярного взаимодействия и структурных изменений в процесс растворения.

Цель настоящей работы – исследование водных растворов **гидрофильного** крахмала, **Na-карбоксиметилкрахмала (Na-КМК)** и **Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ)**. Будут представлены результаты полного термодинамического исследования энтальпии, энтропии и энергии Гиббса смешения их водных растворов во всем диапазоне составов при 25°C и проведен анализ природы термодинамической совместимости в этих системах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись водорастворимый картофельный крахмал с йодным числом 19.05% и вязкостью  $[\eta]$  в воде 0.23 дл/г; натриевые соли карбоксиметилкрахмала ( $M_n = 3.4 \times 10^4$ , степень замещения 0.85) и карбоксиметилцеллюлозы ( $M_n = 1.0 \times 10^5$ , степень замещения 0.80). Пленки индивидуальных полимеров готовили из 1%-ных гомогенных водных растворов методом полива на ПЭ-подложку. Удаление воды проводили при 25°C на воздухе, а затем в вакууме

при той же температуре. Толщина пленок составляла 50–70 мкм. Кристалличность пленок изучали рентгенографически с помощью дифрактометра ДРОН-2 в диапазоне углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$ , используя фильтрованное на Ni излучение  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны 1.542 Å. На дифрактограммах отсутствовали кристаллические рефлексы. Таким образом, исследованные пленки в условиях опытов находились в стеклообразном состоянии, однако, учитывая ограничения дифракционного метода, нельзя было полностью исключить наличие микрокристаллитов в количестве менее 5–7%.

Энергию Гиббса смешения полимеров с водой  $\Delta g^m$  находили методом статической изотермической сорбции, изучая экспериментально сорбцию паров воды пленками. Измерения вели в высоковакуумной установке на спиральных весах Мак-Бена с чувствительностью 0.5 м/г, определяя количество паров воды  $x$ , поглощенное пленкой полимера массой  $m$  из газовой фазы при заданном относительном давлении паров  $p/p_s$ . Давление паров измеряли U-образным ртутным манометром, фиксируя высоту ртутного столба в его коленях с помощью катетометра В-630 с точностью  $5 \times 10^{-6}$  м.

Энтальпии растворения полимеров  $\Delta H_{\text{раств}}$  и энтальпии разбавления  $\Delta H_{\text{разб}}$  заранее приготовленных смесей полисахаридов с водой заданного состава определяли на микрокалориметре ДАК-1-1 типа Кальве с чувствительностью 0.71 В/Вт. Калориметрические опыты заключались в том, чтобы найти количество теплоты, выделявшейся или поглощавшейся при растворении навесок пленок полимеров или полимерных растворов определенного состава массой 0.10–0.15 г в избытке воды при периодическом перемешивании.

Погрешность тепловых и сорбционных параметров не превышала 2%. Все термодинамические измерения проводили при температуре 25°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды пленками крахмала, Na-КМК и Na-КМЦ при 25°C. Сорбционные кривые во всех случаях имеют S-образный вид с выпуклым относительно оси абсцисс начальным участком, характерным для стеклообразных полимеров, неограниченно смешивающихся с растворителем [14].

Изотерма сорбции воды крахмалом (кривая 1) подобна полученным в работе [8] для различных образцов кукурузного крахмала. Из анализа данных рис. 1 следует, что во всей области  $p/p_s$  наибольшей сорбционной способностью по отношению к воде обладает Na-КМЦ, наименьшей – крахмал. Изотерма сорбции паров воды пленкой Na-КМК занимает промежуточное положение.

Для анализа S-образных изотерм полимерных стекол была предложена модель “двойной сорбции” [15], согласно которой экспериментальная изотерма рассматривается как суперпозиция изотермы физической адсорбции растворителя на активных центрах структуры полимера и изотермы молекулярного набухания, переходящего в растворение. В рамках этой модели природа активного центра не конкретизируется. Мы полагаем, что в случае рассматриваемых полисахаридов таковыми могут являться полярные группы звеньев, способные образовывать локальные водородные связи с молекулами воды, что приводит к их сольватации и пластифицирующему эффекту.

Физическую адсорбцию в рамках модели “двойной сорбции” обычно описывают уравнением Лэнгмюра [15]

$$a = a_m \frac{p/p_s}{C + p/p_s},$$

где  $a$  – количество адсорбированного растворителя,  $a_m$  – емкость мономолекулярного слоя,  $p/p_s$  – относительное давление паров растворителя,  $C$  – постоянная, имеющая смысл константы равновесия процессов адсорбция/десорбция.

Для всех исследованных систем параметры уравнения Лэнгмюра определены аппроксимацией начальных выпуклых участков экспериментальных изотерм сорбции. С использованием значений параметров, приведенных в табл. 1, были рассчитаны изотермы физической адсорбции воды во всем диапазоне значений относительного давления пара. Вычитанием изотерм физической адсорбции из экспериментальных получены изотермы сорбции, отвечающие непосредственно набуханию и растворению полимеров в воде. Результат такого разложения представлен на рис. 2а на примере изотермы сорбции паров воды Na-КМЦ. Для других полисахаридов зависимости имели аналогичный вид.

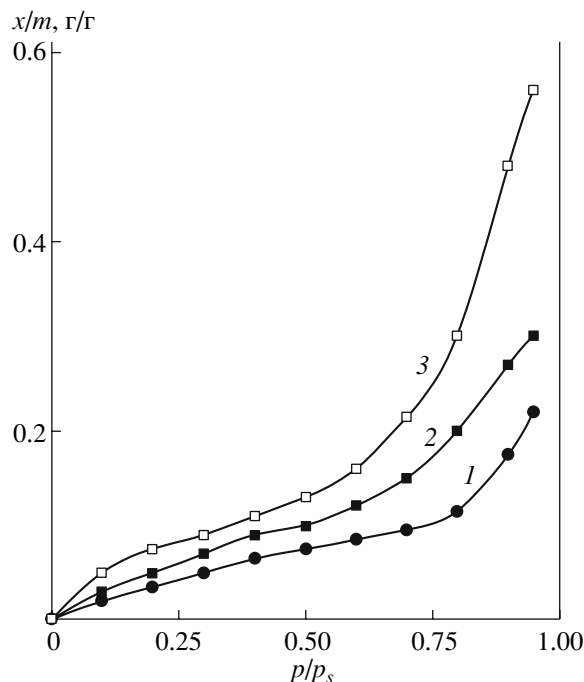


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды крахмалом (1), Na-КМК (2) и Na-КМЦ (3) при 25°C.

На основании изотерм 1 и 3 рис. 2а, а также аналогичных данных для крахмала и Na-КМК, по известному уравнению

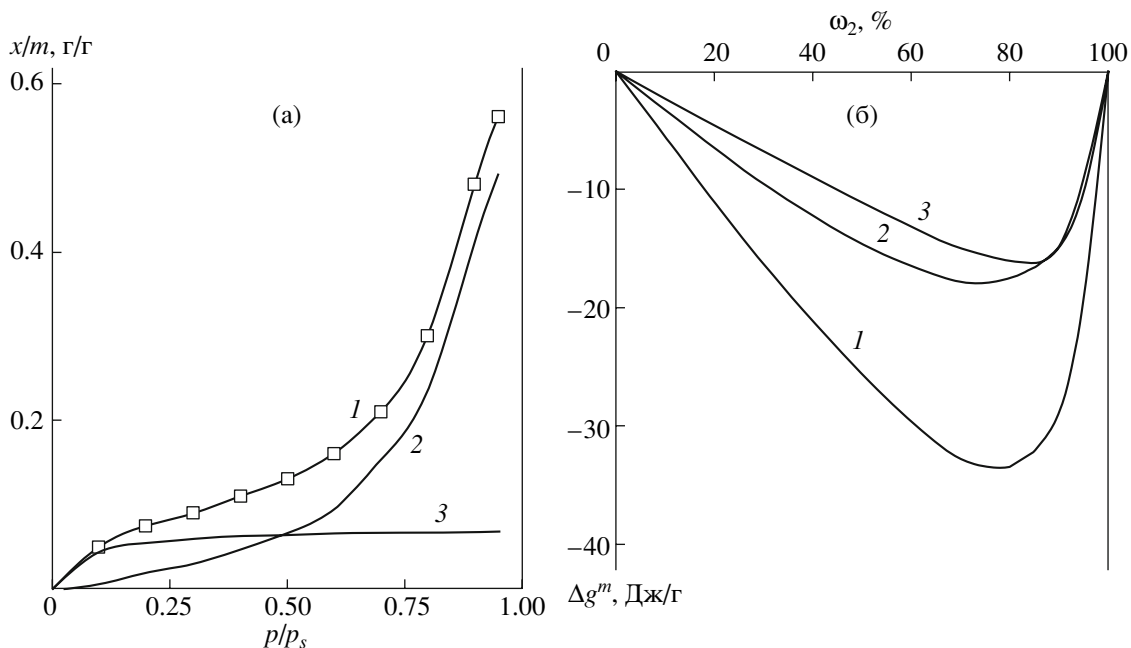
$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{p}{p_s}$$

( $M_1$  – молекулярная масса воды) рассчитывали изменение химического потенциала  $\Delta\mu_1$  воды в суммарном процессе сорбции и вклад в  $\Delta\mu_1$ , обусловленный только взаимодействием компонентов в процессе набухания и растворения полимера.

Изменение химического потенциала полимера  $\Delta\mu_2$  в процессе сорбции воды и вклад в эту величину

Таблица 1. Параметры уравнения Лэнгмюра для систем полисахарид–вода

Система	$a_m$ , г/г	$C$
Крахмал–вода	0.051	4.921
Na-КМК–вода	0.068	5.876
Na-КМЦ–вода	0.073	15.707



**Рис. 2.** Изотермы сорбции (а) и энергии Гиббса смешения (б) паров воды с Na-КМЦ: 1 – интегральная кривая, 2 – вклад растворения, 3 – адсорбционный вклад.

чину набухания и растворения рассчитывали по уравнению Гиббса–Дюгема

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1$$

( $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовые доли воды и полимера соответственно), используя суммарные значения  $\Delta\mu_1$  и выделенный из них вклад взаимодействия компонентов.

Суммарные и обусловленные только взаимодействием компонентов значения средней удельной энергии Гиббса смешения  $\Delta g^m$  крахмала, Na-КМК и Na-КМЦ с водой вычисляли по уравнению

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2$$

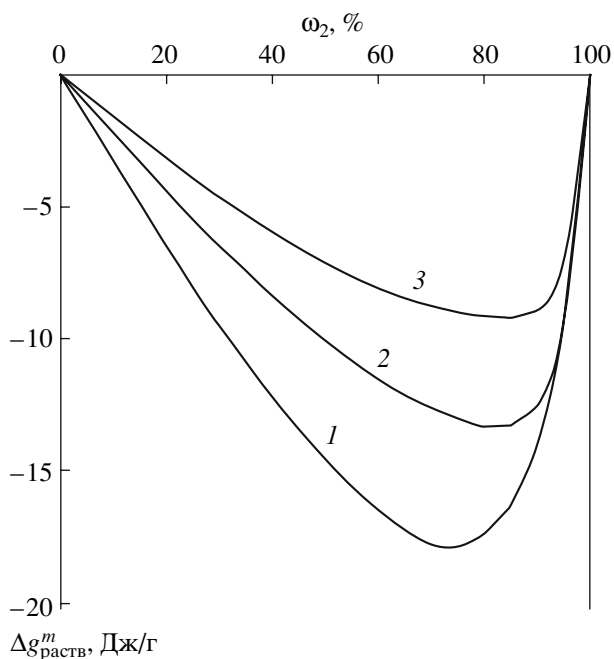
По разности суммарной величины  $\Delta g^m$  и энергии Гиббса, связанной с взаимным растворением компонентов  $\Delta g_{\text{раств}}^m$ , определяли вклад физической адсорбции  $\Delta g_{\text{адс}}^m$ .

Типичные результаты расчетов представлены на рис. 2б в виде зависимости суммарной вели-

чины  $\Delta g^m$  и ее составляющих, обусловленных процессами растворения и адсорбции, от массовой доли Na-КМЦ в растворе. Для других полисахаридов результаты имели аналогичный вид. Для всех исследованных полимеров экспериментальные кривые зависимости  $\Delta g^m$  от состава располагаются в области отрицательных значений и характеризуются положительной второй производной, что свидетельствует о самопроизвольности образования растворов полимер–вода и термодинамической устойчивости всех систем [16]. Значения вкладов растворения и физической адсорбции отрицательны и близки между собой; это указывает на то, что процессы молекулярного смешения и адсорбции паров растворителя вносят приблизительно равный вклад в термодинамическое средство исследованных полимеров к воде.

Адсорбционный вклад  $\Delta g_{\text{адс}}^m$  по своему физическому смыслу зависит от надмолекулярной структуры образца, определяемой предысторией его получения. Вклад  $\Delta g_{\text{раств}}^m$ , обусловленный растворением, в большей степени зависит от химического строения и конфигурации цепи и отвечает равновесному процессу смешения. Он пред-

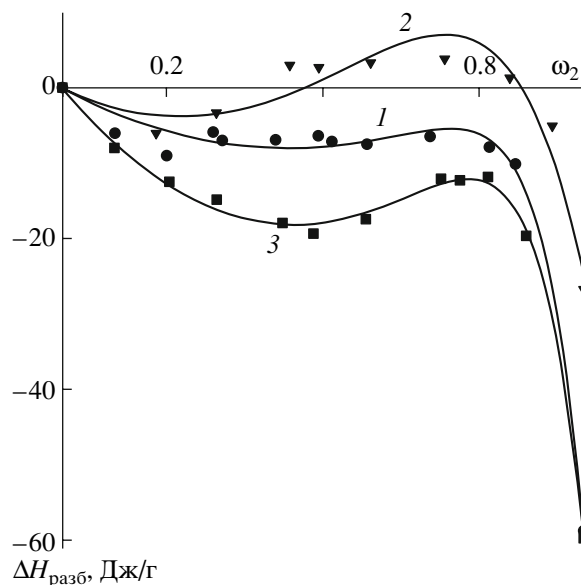




**Рис. 3.** Концентрационная зависимость вклада растворения в энергию Гиббса смешения с водой крахмала (1), Na-КМК (2) и Na-КМЦ (3).

ставляет наибольший интерес для последующего термодинамического анализа. На рис. 3 приведены концентрационные зависимости  $\Delta g_{\text{раств}}^m$  для трех исследованных систем. Во всех случаях экстремальное значение  $\Delta g_{\text{раств}}^m$  соответствует содержанию воды 0.20–0.25, что для крахмала, по данным работы [10], отвечает взаимодействию трех молей воды с глюкозидным звеном цепи полисахарида. Видно, что отрицательные значения  $\Delta g_{\text{раств}}^m$  возрастают в ряду крахмал–Na-КМК–Na-КМЦ, что свидетельствует о наибольшем сродстве Na-КМЦ к воде. Аналогичным образом изменяются отрицательные значения суммарной величины  $\Delta g^m$  и адсорбционного вклада  $\Delta g_{\text{адс}}^m$ .

Величины  $\Delta g^m$  представляют собой интегральные параметры термодинамической устойчивости и сродства и включают энтальпийную и энтропийную составляющие, характеризующие соответственно межмолекулярные взаимодействия и процессы упорядочения/разупорядочения при растворении. С целью их разделения были прове-



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости энтальпий разбавления водой растворов крахмала (1), Na-КМК (2) и Na-КМЦ (3) при 25°C.

дены прямые калориметрические измерения для всех исследованных систем.

На рис. 4 показано изменение энтальпии разбавления растворов полисахаридов с водой в зависимости от массовой доли полимера в исходном (разбавляемом) растворе при 25°C. В результате разбавления избытком воды во всех случаях получали гомогенный раствор с концентрацией полимера 0.1%. Видно, что величины интегральных энтальпий растворения  $\Delta H_{\text{раств}}$ , которым отвечают точки пересечения кривых с осью  $\omega_2 = 1$ , отрицательны для всех систем, что указывает на экзотермический характер растворения, типичный для гидрофильных по природе полисахаридов, образующих водородные связи с водой. Энтальпии растворения Na-КМЦ и крахмала близки по своим значениям и превышают по абсолютной величине энтальпию растворения Na-КМК в воде. Энтальпии разбавления  $\Delta H_{\text{разб}}$  растворов крахмала и Na-КМЦ отрицательны во всей области составов, а для системы Na-КМК–вода имеется область положительных значений  $\Delta H_{\text{разб}}$ .

Представленные на рис. 4 зависимости  $\Delta H_{\text{разб}}$  для исследованных полимеров имеют сложный

**Таблица 2.** Энергетические параметры процесса разбавления водных растворов полисахаридов

Система	$A_2$ , Дж/см <sup>3</sup>	$A_3$ , Дж/см <sup>3</sup>	$\epsilon_{22}$ , Дж/см <sup>3</sup>	$\phi_V^0$
Крахмал–вода	–37.0	42.9	–871	0.074
На-КМК–вода	–33.2	73.5	–568	0.115
На-КМЦ–вода	–81.9	92.3	–851	0.082

вид кривых с экстремумом. Дело в том, что энтальпия разбавления содержит вклад от всех термодинамических процессов, протекающих при растворении полимера и разбавлении его растворов. Известны [17–19] теоретические подходы, позволяющие на основании формы экспериментальной зависимости  $\Delta H_{\text{разб}}$  выделить из последней вклад, связанный с парным межмолекулярным взаимодействием, с релаксацией метастабильной упаковки полимерного стекла, с изотермическим плавлением имеющих в структуре полимера кристаллических упорядоченных участков [17, 20], с электростатическим взаимодействием заряженных цепей друг с другом и с противоионами [17, 21]. Все перечисленные процессы, в принципе, могут происходить в водных растворах исследуемых полисахаридов. Одновременная оценка всех вкладов на основании формы концентрационных зависимостей  $\Delta H_{\text{разб}}$  затруднена главным образом потому, что для рассматриваемых полисахаридов параметры микрокристалличности и плотности электрического заряда на цепи являются неопределенными. В связи с этим в рамках данной работы сочли возможным разбить величину  $\Delta H_{\text{разб}}$  лишь на две основных составляющих: одна из них –  $\Delta H_{\text{разб, с}}$  обусловлена метастабильной природой стеклообразного состояния полимера, другая –  $\Delta H_{\text{разб, равн}}$  описывает энергетику всех равновесных процессов, включающих парные межмолекулярные, электростатические взаимодействия, а также возможное изотермическое плавление остаточных микрокристаллитов, содержание которых ниже предела обнаружения рентгеновским методом.

Мы использовали следующее аналитическое выражение для  $\Delta H_{\text{разб}}$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{разб}} &= \Delta H_{\text{разб, равн}} + \Delta H_{\text{разб, с}} = \\ &= (A_2\phi_2 + A_3\phi_2^2) + \epsilon_{22}\phi_V^0\phi_2^{\frac{1}{\phi_V^0}-2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где первое слагаемое записано в виде вириально-го разложения ( $A_2$  и  $A_3$  – второй и третий вириальные коэффициенты,  $\phi_2$  – объемная доля полимера), а для второго слагаемого взято выражение из работ [17, 18] ( $\epsilon_{22}$  – энергия когезии звеньев,  $\phi_V^0$  – доля метастабильных вакансий в стеклообразной структуре исходного полимера). Параметры  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $\epsilon_{22}$  и  $\phi_V^0$  рассматривали как подгоночные при аппроксимации экспериментальных кривых  $\Delta H_{\text{разб}}$ . Сплошные линии на рис. 4 соответствуют проведенной численной аппроксимации. Видно, что аналитическая зависимость  $l$  хорошо описывает экспериментальные данные. Полученные значения параметров уравнения (1) представлены в табл. 2.

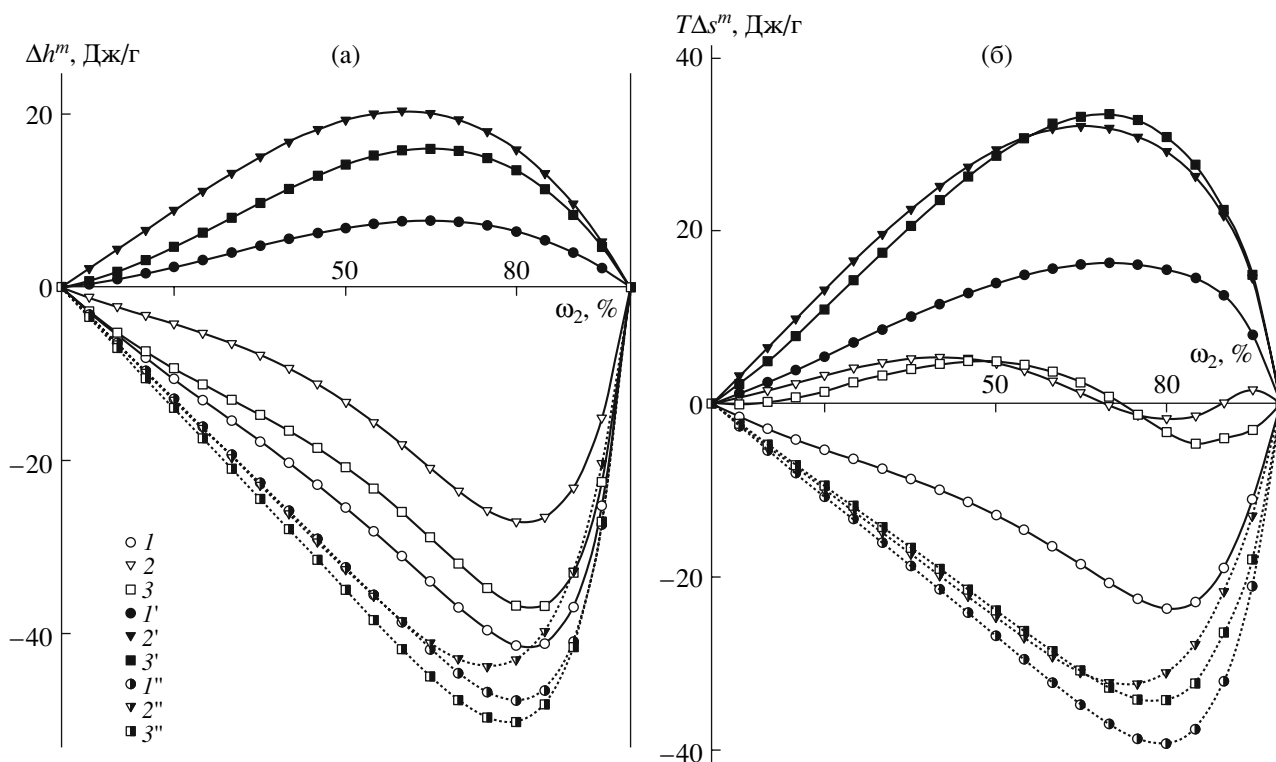
Для всех систем полисахарид–вода вириальный коэффициент  $A_2$  отрицателен, а  $A_3$  – положителен. Энергия когезии полимера отрицательна, что обеспечивает экзотермический эффект при релаксации метастабильной стеклообразной структуры полимера.

Значения приведенных в табл. 2 параметров использовали для построения концентрационных зависимостей двух вкладов в энтальпию смешения водных растворов полисахаридов: вклада, обусловленного метастабильной природой стеклообразной структуры  $\Delta h_c^m$ , и вклада, отвечающего равновесному процессу растворения полимера  $\Delta h_{\text{равн}}^m$ . Расчет значений энтальпии смешения проводили по формулам

$$\Delta h_c^m = \epsilon_{22}\phi_V^0\phi_2 \left( 1 - \phi_2^{\frac{1}{\phi_V^0}-2} \right)$$

$$\Delta h_{\text{равн}}^m = \phi_2(A_2(1 - \phi_2) + A_3(1 - \phi_2^2))$$

В обоих случаях формулы представляют собой известное выражение для расчета энтальпии смешения по термохимическому циклу Тагер–Домбек [22], записанное с учетом аналитических



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость вкладов в энтальпию (а) и энтропию (б) смешения с водой крахмала (1), Na-КМК (2) и Na-КМЦ (3): 1–3 – суммарное значение; 1'–3' – вклад равновесных взаимодействий; 1''–3'' – вклад релаксации метастабильной стеклообразной структуры. Точки на кривых являются расчетными значениями, а не экспериментальными, и приведены для удобства отнесения зависимостей.

выражений для  $\Delta H_{\text{разб, равн}}$  и  $\Delta H_{\text{разб, с}}$ . Зависимости  $\Delta h_{\text{равн}}^m$  и  $\Delta h_c^m$  от состава раствора представлены на рис. 5а, где также приведены интегральные значения энтальпий смешения  $\Delta h^m$  в данных системах.

Видно, что в то время как интегральная энтальпия смешения отрицательна для всех систем, образующие ее вклады имеют разные знаки. Структурный вклад, обусловленный метастабильностью стекла, отрицателен, что соответствует общепринятым представлениям [17], согласно которым при растворении происходит релаксация энтальпии, запасенной в структуре стекла. Стеклообразная структура является энергетически менее выгодной, чем более плотная упаковка эластомера, поэтому данный процесс всегда экзотермический. О повышении плотности упаковки аморфного крахмала при поглощении им первых порций воды (до 0.25 мас. долей) свидетельствуют прямые дилатометрические

данные, приведенные в работе [10]. Концентрационные зависимости  $\Delta h_c^m$  для трех исследованных полимеров очень близки, что вполне разумно, если иметь в виду их общую химическую природу как полисахаридов. Вклад  $\Delta h_{\text{равн}}^m$  положителен во всей области составов для всех трех полимеров и возрастает в ряду крахмал–Na-КМЦ–Na-КМК. Положительные значения энтальпии смешения не означают, однако, плохого межмолекулярного взаимодействия звеньев полисахаридов с водой. Все указанные полимеры, несомненно, образуют с ее молекулами энергетически выгодные водородные связи. Об этом, по видимому, свидетельствуют отрицательные значения вириального коэффициента  $A_2$  для трех систем (табл. 2). Однако в целом при образовании раствора, очевидно, преобладают энергетические затраты на разрушение межмолекулярных водородных связей звеньев полисахаридов, а так-

же связей в структуре самой воды, что приводит к положительным значениям  $\Delta h_{\text{равн}}^m$  и  $A_3$ .

Рассмотрим полученные данные по энтальпии совместно с данными по энергии Гиббса смешения. Для этого требуется установить соответствие между природой различных вкладов в ту и другую величину. В работе [18] показано, что именно метастабильная структура стекла обуславливает появление выпуклого участка на изотермах, и мы посчитали возможным полагать, что адсорбционный вклад  $\Delta g_{\text{адс}}^m$  соответствует вкладу  $\Delta h_c^m$ , а вклад процесса растворения  $\Delta g_{\text{раств}}^m$  – вкладу  $\Delta h_{\text{равн}}^m$ . Такое предположение представляется разумным, если иметь в виду, что пластификацию крахмала и целлюлозы водой обычно объясняют именно гидратацией полярных групп (активных центров) их звеньев. Логично считать, что активным центром физической адсорбции является не любая полярная группа полисахарида, а только та, которая не участвует в межцепном связывании и локализована вблизи метастабильных вакансий [17–19] стеклообразной структуры. В дальнейшем изложении мы будем придерживаться системы обозначений, связанной с энтальпийными характеристиками.

Приведенные соображения позволили рассчитать вклад релаксации метастабильной структуры стекла  $T\Delta s_c^m$  и равновесных межмолекулярных взаимодействий  $T\Delta s_{\text{равн}}^m$  в энтропию смешения водных растворов полисахаридов по уравнению

$$\Delta g^m = \Delta h^m - T\Delta s^m$$

Концентрационные зависимости вкладов  $T\Delta s_c^m$  и  $T\Delta s_{\text{равн}}^m$  для водных растворов исследованных полисахаридов совместно с интегральными значениями представлены на рис. 5б. Для всех трех систем релаксация метастабильной структуры стекла характеризуется отрицательным значением энтропии смешения. Кривые концентрационных зависимостей для разных полимеров близки друг к другу. Природа отрицательных зна-

чений  $T\Delta s_c^m$  не вполне понятна. С формальной точки зрения имеет место тот же процесс релаксации, что и рассмотренный выше в случае энтальпии: ниже температуры стеклования энтропия стекла выше, чем гипотетического равновесного состояния полимера, поэтому при растворении происходит “выделение” запасенной энтропии. Представляется вероятным, что имеет место некоторый неравновесный некомбинаториальный процесс, однако статистическая трактовка отрицательных значений энтропии данного процесса до сих пор отсутствует. В этой связи невозможно провести содержательную трактовку некоторых различий в значениях  $T\Delta s_c^m$  для разных полимеров. Однако в целом полученный отрицательный знак  $T\Delta s_c^m$  согласуется с имеющимися экспериментальными данными для других полимерных систем [18].

Равновесные значения энтропии смешения  $T\Delta s_{\text{равн}}^m$  положительны для всех трех систем. Концентрационные зависимости  $T\Delta s_{\text{равн}}^m$  для Na-КМЦ и Na-КМК практически совпадают, значения  $T\Delta s_{\text{равн}}^m$  для крахмала вдвое меньше. Природа положительных значений  $T\Delta s_{\text{равн}}^m$  вполне понятна: все равновесные процессы, происходящие при растворении полисахаридов в воде, сопровождаются ростом энтропии. Это обусловлено вкладом комбинаториальной энтропии смешения, энтропии плавления остаточных микрокристаллитов и энтропии диссоциации противоионов ионогенных групп. Последний вклад должен наблюдаться только для Na-КМЦ и Na-КМК, которые являются полиэлектролитами. Отсутствие вклада в случае крахмала, по-видимому, и приводит к меньшим величинам  $T\Delta s_{\text{равн}}^m$ . Вклад диссоциации ионогенных групп в энтропию смешения очень велик: кривые  $T\Delta s_{\text{равн}}^m$  для Na-КМЦ (и Na-КМК) в максимуме отстоят от кривой для крахмала на ~20 Дж/г, что в расчете на 1 моль ионогенных групп дает около 5 кДж/моль. Большие положительные значения равновесной энтропии растворения оказываются решающим

фактором, обеспечивающим растворение исследованных полисахаридов.

Разные знаки метастабильного и равновесного вкладов (рис. 5б) обуславливают относительно небольшие интегральные значения  $T\Delta s^m$  для всех систем и знакопеременный характер концентрационной зависимости этой величины в случае Na-КМЦ и Na-КМК.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные отрицательные значения энергии Гиббса смешения водных растворов крахмала, Na-КМК и Na-КМЦ полностью согласуются с фактом самопроизвольного набухания и растворения в воде исследованных полимеров. В этом смысле интегральные значения  $\Delta g^m$  приводят к тривиальному выводу, однако полный термодинамический анализ позволил выявить ряд неожиданных термодинамических деталей процесса растворения. Так, согласно общепринятой точке зрения, хорошая растворимость указанных полисахаридов обусловлена их сильной гидратацией, которая определяет экзотермический характер растворения и в конечном итоге совместимость компонентов. Между тем проведенное выше разделение интегральных значений энтальпии смешения на вклады показывает, что экзотермический эффект смешения в значительной степени связан с релаксацией метастабильной стеклообразной структуры полимеров. Значения равновесной энтальпии смешения водных растворов данных полимеров положительны, что, конечно, не должно благоприятствовать образованию гомогенных растворов. Это не означает отсутствия гидратации в водных растворах крахмала, Na-КМК и Na-КМЦ, а лишь указывает на то, что затраты энергии на разрыв водородных связей между макромолекулярными цепями, а также связей в структуре воды превышает выигрыш энергии за счет возникновения аналогичных связей  $-\text{OH}\dots\text{O}$  полимеров с водой.

Энтропийные эффекты процесса смешения крахмала, Na-КМК и Na-КМЦ с водой имеют те же знаки, что и энтальпийные; это укладывается в концепцию энтальпийно-энтропийной компен-

сации. Релаксация метастабильной стеклообразной структуры сопровождается уменьшением и энтальпии, и энтропии, однако энтальпийный эффект больше по абсолютному значению, что приводит к отрицательным значениям энергии Гиббса процесса физической адсорбции воды на метастабильной структуре полимеров. Сам же процесс растворения характеризуется положительными изменениями как энтальпии, так и энтропии. Однако положительные значения равновесной энтропии растворения превышают значения энтальпии, что и обеспечивает термодинамическую совместимость. Большой вклад в энтропию смешения вносит процесс диссоциации ионогенных групп; это объясняет повышенное сродство к воде полиэлектролитных производных полисахаридов.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ процессов растворения крахмала, Na-КМК и Na-КМЦ показал, что совместимость полисахаридов и их производных с водой имеет в значительной степени энтропийную природу и усиливается за счет эффектов релаксации метастабильной стеклообразной структуры полимеров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arvanitoyannis I.* // Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 39. № 2. P. 205.
2. *Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 494.
3. Starch and Starch Containing Origins-structure, Properties and New Technologies Starch / Ed. by V.P. Yuryev, A. Cesaro, W.J. Berghalter. New York: Nova Sci. Publ., 2002.
4. *Crini G.* // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 1. P. 38.
5. Water Relationships in Food / Ed. by H. Levine, L. Slade. New York: Plenum Press, 1998.
6. *Панков С.П., Файнберг Э.З.* Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
7. *Taylor N.W., Cheskey J.E., Senti F.R.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1810.
8. *Li S., Tang J., Chinachoti P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 1. P. 79.
9. *Benczedi D., Tomka I., Panayiotou C.* // Fluid Phase Equilib. 1997. V. 138. № 2. P. 145.

10. *Benczedi D., Tomka I., Escher F.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 9. P. 3055.
11. *Benczedi D., Tomka I., Escher F.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 9. P. 3062.
12. *Суворова А.И., Сафронов А.П., Мельникова О.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 5. С. 822.
13. *Суворова А.И., Сафронов А.П., Мельникова О.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 1. С. 98.
14. *Тагер А.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 1971. Т. 13. № 2. С. 467.
15. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
16. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
17. *Сафронов А.П., Терзиян Т.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 7. С. 1150.
18. *Сафронов А.П., Адамова Л.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 4. С. 655.
19. *Safronov A.P., Adamova L.V.* // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 2653.
20. *Сафронов А.П., Суворова А.И., Королева Е.В.* // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 2. С. 275.
21. *Safronov A.P., Zubarev A.Yu.* // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 743.
22. *Тагер А.А., Домбек Ж.С.* // *Коллоид. журн.* 1953. Т. 15. № 1. С. 69.

УДК 541.64:535.3:546.26

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Р. Тамеев, Л. Я. Перешивко, А. В. Ванников

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31*

Поступила в редакцию 23.10.2007 г.

Принята в печать 01.04.2008 г.

Исследованы особенности транспорта носителей заряда в пленках поли-N-винилкарбазола, допированных одностенными углеродными нанотрубками. Подвижность электронов и дырок в образцах со структурой вида ИТО–полимерная композиция–Al определяли времяпролетным методом, а также по вольтамперным характеристикам стационарных токов. Согласно времяпролетным экспериментам, в пленках композиции поли-N-винилкарбазола и 0.26 мас. % одностенных углеродных нанотрубок дрейфовая подвижность электронов лежит в пределах  $(1.2–4.5) \times 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В с})$  и превышает подвижность дырок в 5 раз. Форма переходного тока свидетельствует о дисперсионном характере транспорта и электронов, и дырок. С увеличением концентрации одностенных углеродных нанотрубок от 0.26 до 0.43 мас. % проводимость пленок композиции возросла на два порядка, т.е. был достигнут порог перколяции проводимости. Предложена простая модель для описания транспорта носителей заряда в изученной полимерной системе.

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки являются уникальной структурой и проявляют исключительные электрические, оптические, химические и механические свойства [1]. Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют особый интерес для применения в нанoeлектронике, а также в качестве химических и биологических сенсоров. По типу электропроводности различают металлические и полупроводниковые ОУНТ, причем ширина запрещенной зоны зависит от хиральной структуры и диаметра нанотрубки [1]. ОУНТ способны устойчиво пропускать токи свыше  $10^9 \text{ А/см}^2$  [3]. Благодаря этим важным свойствам были получены токопроводящие каналы [4] и полевые транзисторы [5] на одиночных нанотрубках. Длина свободного пробега носителей заряда в ОУНТ составляет единицы микрона [4, 6, 7]. Подвижность носителей заряда в отдельной ОУНТ, измеренная в структуре полевого транзистора, достигает  $7.9 \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В с})$ , что соответ-

ствует собственной подвижности выше  $10^5 \text{ см}^2/(\text{В с})$  при комнатной температуре [8].

В ОУНТ полупроводникового типа электронная и дырочная подвижность лежит в пределах  $(2–6) \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В с})$  [9, 10]. Эти величины заметно превышают подвижность носителей заряда в кристаллах неорганических полупроводников. Благодаря выдающимся зарядо-транспортным характеристикам углеродных нанотрубок, полимерные композиции, содержащие нанотрубки, оказываются также весьма перспективными для разработки светодиодных [11–13] и фотовольтаических устройств [14, 15], фоторефрактивных слоев [16] и электропроводящих материалов [17]. В этой связи изучение механизма транспорта заряда в таких полимерных системах представляет особый интерес.

В настоящей работе приведены результаты исследования дрейфовой подвижности носителей заряда в пленках композиции на основе поли-N-винилкарбазола (ПВК) и ОУНТ. Выбор материала обусловлен тем, что ПВК – широко известный полимер, обладающий хорошими пленкообразующими свойствами и способный транспортировать носители заряда благодаря перескокам дырок по карбазолильным группам [18–21].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00125 и 05-03-90579), Международного научно-технического центра (грант 3718).

E-mail: tameev@elchem.ac.ru (Тамеев Алексей Раисович).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПВК (“Aldrich”) без дополнительной очистки. ОУНТ (“CarboLex Inc.”) готовили методом дугового разряда. По данным изготовителя, согласно результатам рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии, чистое содержание ОУНТ в исходном веществе составляет около 50–70 об. %. Примесь содержит частицы катализатора (Ni, Y) и аморфный углерод. Собственно ОУНТ имеют средний диаметр 1.4 нм и обладают полупроводниковыми (2/3 части) или металлическими (1/3 части) свойствами. С целью очистки ОУНТ от примесей исходное вещество выдерживали в 65%-ной азотной кислоте в течение суток, затем неоднократно промывали в деионизированной воде до достижения pH 7.

Для измерения дрейфовой подвижности носителей заряда времяпролетным методом готовили образцы структуры “сэндвич” ИТО–(ПВК + ОУНТ)–Se–Al. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) стационарных токов измеряли на образцах аналогичной структуры ИТО–(ПВК + ОУНТ)–Al с помощью стандартной электрической измерительной цепи.

Перед приготовлением полимерной композиции раствор ОУНТ в ТХЭ подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 30 мин с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А. Затем добавляли раствор ПВК в ТХЭ и смешивали. Полученную смесь также подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин и выливали на стеклянную подложку с прозрачным электропроводящим слоем ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ), покрытым барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной несколько нанометров. Пленку полимерной композиции сушили при 60°C в течение 2 ч и далее при комнатной температуре до полного удаления ТХЭ. Толщина полученных пленок 9 мкм. Генерационный слой Se толщиной 0.2 мкм и верхний электрод Al наносили последовательно на поверхность пленки композиции методом термического распыления соответствующего вещества в вакууме на установке ВУП-4 при остаточном давлении  $1 \times 10^{-4}$  Па. Толщину слоев определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

При измерениях подвижности времяпролетным методом на один электрод подавали постоянный потенциал, а другой соединяли через нагру-

зочное сопротивление  $R_L$  с входом усилителя (“Tektronix ADA400”) цифрового осциллографа (“Tektronix TDS3032B”). Под действием импульса света 20 нс (на полувысоте) от ксеноновой лампы (“Xenon Corp.”, модель 437B) и приложенного электрического поля в генерационном слое Se происходит фотогенерация носителей заряда и последующая инжекция электронов или дырок (в зависимости от направления вектора напряженности поля) в пленку композиции. Поскольку толщина слоя Se много меньше толщины пленки композиции, инжектированные носители заряда дрейфуют через пленку в виде пакета, изначально узкого, а впоследствии размывающегося в силу разных причин. Кинетика переходного тока позволяет найти характерное время (время пролета –  $t_T$ ), за которое пакет носителей заряда достигает противоположного электрода. Дрейфовая подвижность  $\mu_d$  и время пролета связаны соотношением

$$\mu_d = L/(Ft_T) \quad (1)$$

Здесь  $F$  – напряженность поля в образце,  $L$  – толщина пленки полимерной композиции.

Следует отметить, что в слое аморфного Se подвижность носителей заряда относительно высока и равна  $0.15 \text{ см}^2/(\text{В с})$  [22]. В связи с этим время дрейфа носителей заряда через генерационный слой пренебрежимо мало по сравнению с временем пролета. Переходные токи измеряли в режиме малого сигнала, выдерживая условия  $q \leq 0.05C_S U$  и  $R_L C \ll t_T$ , где  $q$  – суммарный инжектированный заряд,  $C_S$  – емкость образца,  $C$  – емкость измерительной цепи,  $U$  – приложенное напряжение. Все измерения выполняли при комнатной температуре на воздухе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В области низкой концентрации ОУНТ в ПВК пучки нанотрубок отдалены друг от друга и не формируют пути перколяционной проводимости, поэтому реологические и электрические свойства композиции определяются свойствами полимера. На рис. 1 представлены ВАХ стационарных токов в пленке композиции ПВК, содержащей 0.26 и 0.43 мас. % ОУНТ. Полученные ВАХ удобно аппроксимировать степенной функцией вида  $J \sim U^n$ .



Можно выделить несколько областей этой зависимости. Омическая область при низких напряжениях I переходит в квадратичную область II, за которой следует область III быстрого роста тока, переходящая опять в область IV квадратичной зависимости. Рассмотренные особенности ВАХ указывают на то, что для их интерпретации подходит известная модель инжекционных токов, ограниченных пространственным зарядом, при транспорте заряда в присутствии моноэнергетических ловушек [23]. В рамках модели справедливы следующие рассуждения. Переход между областями I и II наблюдается при некотором напряжении  $U_1$  (рис. 1), при котором концентрация тепловых равновесных свободных зарядов становится сравнимой с концентрацией инжектированных зарядов. Область II описывают “ловушечным” квадратичным законом:

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3},$$

где  $J$  – плотность тока,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\theta$  – постоянная, определяющая степень заполнения ловушек,  $\mu$  – эффективная подвижность носителей заряда. Область III вертикального участка ВАХ соответствует предельному заполнению ловушек. При дальнейшем повышении напряжения в области IV ВАХ описывается “безловушечным” квадратичным законом

$$J = \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (2)$$

Эта область начинается при напряжении  $U_2$  (рис. 1). Исходя из выражения (2), можно оценить эффективную подвижность носителей заряда:

$$\mu = \frac{J_2 L^3}{\epsilon \epsilon_0 U_2^2}$$

В расчетах принимали  $\epsilon = 3$  и  $J_2$  при напряжении  $U_2$  (рис. 1). Оценка дает значения эффективной подвижности, равные  $1.7 \times 10^{-7}$  и  $1.3 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/(В с) для пленок композиций, содержащих 0.26 и 0.43 мас. % ОУНТ.

Электропроводность пленок, рассчитанная для напряжений в области I, в которой выполняется закон Ома, составляет  $2.9 \times 10^{-14}$  и  $4.9 \times 10^{-12}$

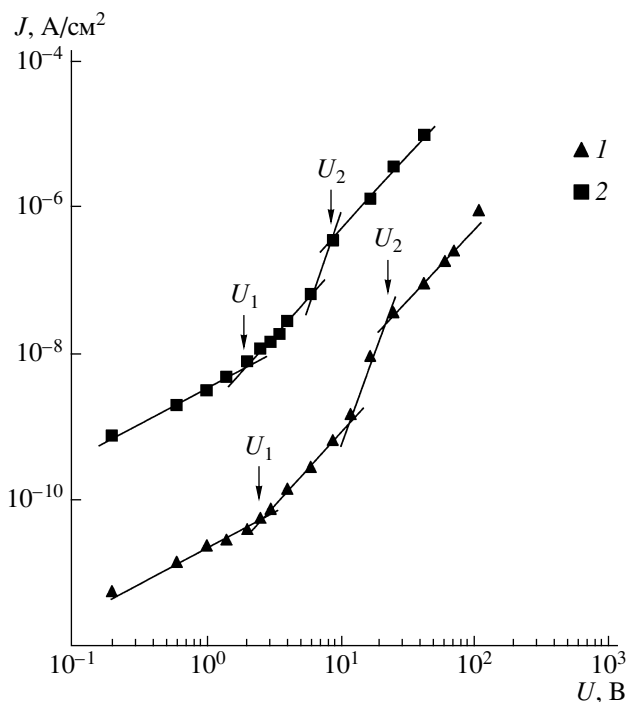
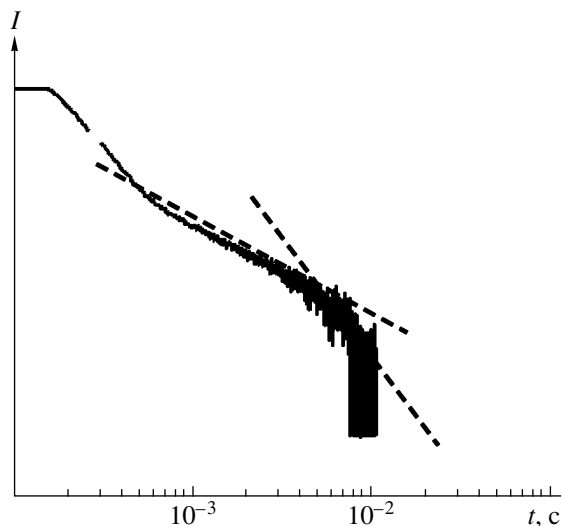


Рис. 1. ВАХ стационарного тока в пленках композита ПВК, содержащего 0.26 (1) и 0.43 мас. % ОУНТ (2).

См/см для композиций 0.26 и 0.43 мас. % ОУНТ, а для пленки ПВК без добавки нанотрубок –  $2.7 \times 10^{-15}$  См/см. Следовательно, увеличение электропроводности при повышении концентрации ОУНТ в основном вызвано ростом эффективной подвижности носителей заряда. Токи при измерении ВАХ не лимитированы скоростью инжекции носителей заряда в пленку из электродов. Несмотря на невысокую концентрацию ОУНТ, т.е. ниже уровня порога перколяции проводимости, в пленке композиции формируются зарядотранспортные пути, обеспечивающие эффективное протекание тока. Эффективный транспорт носителей заряда обусловлен не только электрическими свойствами собственно ОУНТ, но и, видимо, изменением морфологии полимера в присутствии нанотрубок [24, 25].

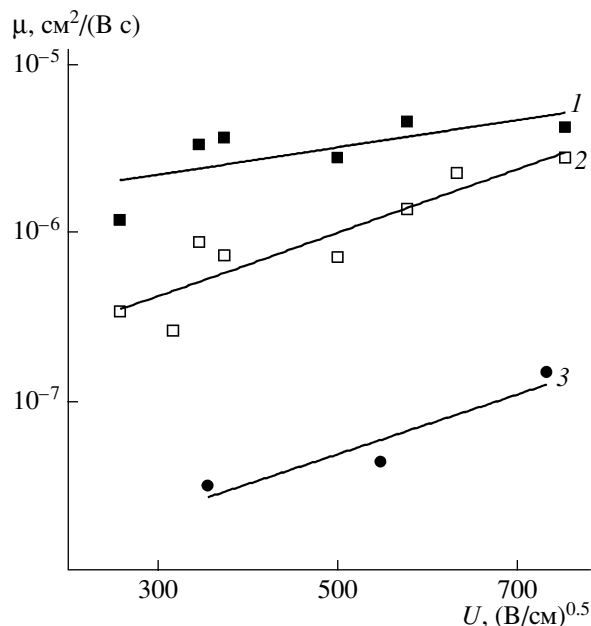
Времяпролетный эксперимент позволяет детально исследовать особенности транспорта носителей заряда. Измерения показали, что переходные токи  $I(t)$  после начального всплеска монотонно падают без выраженного участка плато в случае дрейфа как электронов, так и дырок во всем диапазоне изменения электрического поля от  $6.2 \times 10^4$  до  $5.6 \times 10^5$  В/см. Такая кинетика тока



**Рис. 2.** Импульс переходного тока, измеренный в пленках композита ПВК, содержащего 0.26 мас. % ОУНТ, в логарифмической системе координат.

характерна для дисперсионного транспорта неравновесных носителей заряда. Переходный ток удобно аппроксимировать степенной функцией вида  $I \sim t^{-a}$ , предложенной в дисперсионной модели [26], где  $a < 1$  для  $t \ll t_T$  и  $a > 1$  для  $t \gg t_T$ . Для указанного диапазона электрического поля в пленке ПВК дисперсионный параметр  $\alpha$ , рассчитанный на задержанном участке тока  $\alpha = a - 1$ , лежит в интервале 0.44–0.80, что согласуется со значениями параметра  $\alpha$ , полученными из переходных токов радиационной электропроводности ПВК [21, 27]. На основании дисперсионной модели за время пролета  $t_T$ , фотоинжектированного в слой пакета носителей заряда, принимают время, соответствующее точке пересечения асимптот (штриховые линии), проведенных через начальный и задержанный участок переходного тока, представленного в координатах  $\lg I - \lg t$  (рис. 2). Дрейфовую подвижность рассчитывают согласно формуле (1).

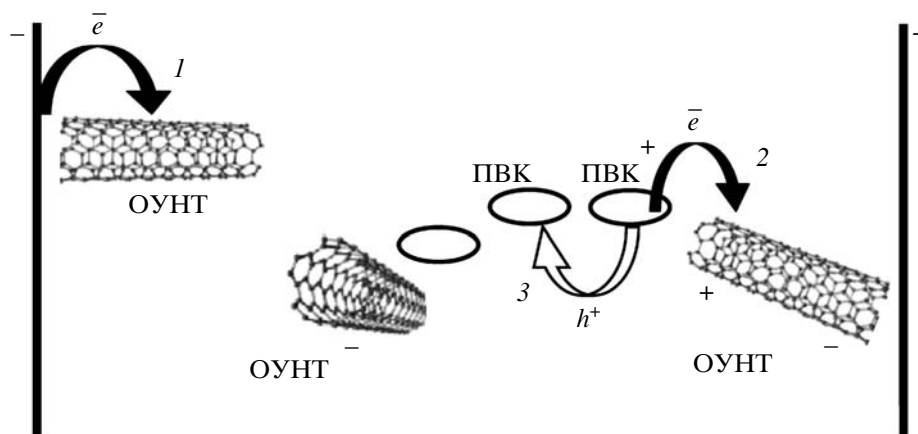
Результаты времяпролетных измерений в виде полевой зависимости дрейфовой подвижности электронов и дырок в пленках ПВК, содержащих 0.26 мас. % ОУНТ, и дрейфовой подвижности дырок в пленках ПВК без добавки нанотрубок приведены на рис. 3. Видно, что подвижности носителей заряда обоих знаков возрастают с увеличением приложенного к образцу электрического поля, и эта зависимость описывается соотноше-



**Рис. 3.** Дрейфовая подвижность электронов (1) и дырок (2) в пленках композита ПВК, содержащего 0.26 мас. % ОУНТ; 3 – подвижность дырок в пленке исходного ПВК.

нием  $\mu_d \sim \exp(F)^{0.5}$ . Такая полевая зависимость подвижности типична для полимерных материалов. Экспоненциальный характер зависимости дрейфовой подвижности от напряженности поля объясняет то, что в пленке ПВК, содержащей 0.26 мас. % ОУНТ, дрейфовая подвижность примерно на порядок величины больше эффективной подвижности, измеренной в режиме инжекционных токов, ограниченных пространственным зарядом ВАХ в диапазоне относительно небольших электрических полей.

Из рис. 3 следует, что дрейфовая подвижность дырок в пленке ПВК–ОУНТ выше, чем в пленке недопированного ПВК, как и можно было ожидать. В то же время подвижность электронов в композиции ПВК–ОУНТ выше подвижности дырок, что не было очевидно заранее, поскольку в ПВК без примесей электронная подвижность вообще не наблюдается. Исключение составляет известная система ПВК с тринитрофлуореноном [28], в которой транспорт электронов и дырок реализуется по не входящим в комплексы молекулам тринитрофлуоренона и ПВК соответственно. В системе ПВК–ОУНТ также возможно формирование комплексов с переносом заряда с образованием заряда  $\delta^+$  на фрагменте ПВК и заряда



**Рис. 4.** Зарядо-транспортные процессы в структуре электрод-(ОУНТ + ПВК): 1 – инжекция электрона на ОУНТ из электрода, 2 – перенос электрона с ПВК на ОУНТ, 3 – прыжковый транспорт дырки по молекулам ПВК.

$\delta$ - на ОУНТ. Очевидно, что эффективный транспорт электронов в композиции реализуется благодаря присутствию в композиции ОУНТ. Однако, поскольку концентрация ОУНТ ниже порога перколяции, вероятность перескока электрона между соседними нанотрубками ничтожно мала. В таком случае следует предположить, что электронный транспорт в слое композиции протекает с участием ПВК. При измерении электронного транспорта времяпролетным методом электроны из слоя Se переходят на ОУНТ и далее дрейфуют по ОУНТ к месту формирования комплекса с переносом заряда с образованием заряда  $e + \delta e$ . Избыточный заряд индуцирует распад ближайшего соседнего комплекса с переносом заряда на свободные носители заряда и дрейф дырки по ПВК-группам к избыточному отрицательному заряду. В результате свободный электрон оказывается на ОУНТ с диссоциировавшим комплексом с переносом заряда, что означает перенос электрона с одной ОУНТ на соседнюю в результате дрейфа дырки. Далее этот процесс многократно повторяется.

Образование вблизи ОУНТ положительно заряженного фрагмента ПВК, у которого на верхней заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) присутствует лишь один электрон, схематично показано на рис. 4 (процесс 2). ВЗМО в таком состоянии принято называть однократно занятой молекулярной орбиталью (ОЗМО). Перескоки электронов с ВЗМО нейтрального фрагмента ПВК на ОЗМО положительно заряженного фрагмента ПВК, происходящие под действием

внешнего приложенного к образцу поля, доставляют дырку (катион-радикал) на другую ОУНТ (рис. 4, процесс 3). Последняя может быть отрицательно заряженной или нейтральной. Заметим, что перескоки электрона по уровням ВЗМО и ОЗМО суть не что иное, как транспорт дырки в отличие от транспорта электрона, при котором электрон перескакивает между уровнем нижней свободной молекулярной орбитали и соответствующим уровнем ОЗМО. Очевидно, что наиболее быстрый транспорт электронов протекает по ОУНТ, а участки ПВК лимитируют скорость дрейфа носителей заряда через слой композиции. Следует добавить, что ПВК по аналогии с ПММА [17], по-видимому, способствует переходу ОУНТ от полупроводникового *p*-типа к металлическому типу, которые, являясь транспортными центрами для электронов, повышают их подвижность.

В пленках композиции, содержащей 0.43 мас. % ОУНТ, время диэлектрической релаксации сопоставимо с типичными временами пролета носителей заряда, поэтому времяпролетные измерения на этих образцах были невозможны. Если принять во внимание возрастание эффективной подвижности с увеличением концентрации ОУНТ от 0.26 до 0.43 мас. % на два порядка величины, то можно ожидать, что дрейфовая подвижность носителей зарядов в пленке композиции ПВК-ОУНТ (0.43 мас. %) может достигать значений  $\sim 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В с})$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были измерены эффективная и дрейфовая подвижности носителей заряда в тонких пленках композиции ПВК–ОУНТ при концентрации ОУНТ 0.26 и 0.43 мас. % (ниже порога перколяции). Эффективная подвижность носителей заряда и электропроводность композиции ПВК–ОУНТ (0.43 мас. %) на два порядка величины выше, чем в пленке ПВК, содержащей ОУНТ (0.26 мас. %). Рост проводимости при незначительном повышении концентрации ОУНТ является результатом увеличения подвижности электронов и дырок благодаря формированию более эффективной зарядо-транспортной сети в пленке композиции.

Авторы благодарят R.W. Rychwalski и L. Licea Jiméneз (Chalmers University of Technology, Швеция) за предоставление очищенных углеродных нанотрубок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004.
2. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. № 18. P. 2204.
3. Yao Z., Kane C.L., Dekker C. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. № 13. P. 2941.
4. Liang W., Bockrath M., Bozovic D., Hafner J.H., Tinkham M., Park H. // *Nature*. 2001. V. 411. № 6838. P. 665.
5. Javey A., Guo J., Wang Q., Lundstrom M., Dai H. // *Nature*. 2003. V. 424. № 6949. P. 654.
6. Kong J., Yenilmez E., Tomblor T.W., Kim W., Dai H., Laughlin R.B., Liu L., Jayanthi C.S., Wu S.U. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. № 10. P. 106801.
7. Park J.-Y., Rosenblatt S., Yaish Y., Sazonova V., Ustunel H., Braig S., Arias T.A., Brouwer P.W., McEuen P.L. // *Nano Lett.* 2004. V. 4. № 3. P. 517.
8. Dürkop T., Getty S. A., Cobas E., Fuhrer M.S. // *Nano Lett.* 2004. V. 4. № 1. P. 35.
9. Martel R., Schmidt T., Shea H.R., Hertel T., Avouris P. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. № 17. P. 2447.
10. Bockrath M., Hone J., Zettl A., McEuen P.L., Rinzler A.G., Smalley R.E. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. № 16. P. R10606.
11. Fournet P., Coleman J.N., Lahr B., Drury A., Blau W.J., O'Brien D.F., Horhold H.-H. // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. № 2. P. 969.
12. Kim J.-Y., Kim M., Kim H., Choi J.-H. // *Optical Mat.* 2002. V. 21. № 1. P. 147.
13. Kim J.-Y., Kim M., Choi J.-H. // *Syn. Met.* 2003. V. 139. № 3. P. 565.
14. Ago H., Petritsch K., Shaffer M.S.P., Windle A.H., Friend R.H. // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. № 15. P. 1281.
15. Kymakis E., Alexandrou I., Amaratunga G.A.J. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 3. P. 1764.
16. Licea-Jiméneз L., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Rychwalski R.W., Vannikov A.V. // *Carbon*. 2006. V. 44. № 1. P. 113.
17. Rajagopal R., Chen J., Liu H. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 83. № 14. P. 2928.
18. Pai D. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. № 5. P. 2285.
19. Tyutnev A.P., Dubenskov P.I., Saenko V.S., Vannikov A.V. // *Phys. Status Solidi A*. 1984. V. 83. № 2. P. 585.
20. Borsenberger P.M., Weiss D. S. *Organic Photoreceptors for Xerography*. New York: Marcel Dekker, 1998.
21. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A. // *J. Phys., Condens. Mater.* 2006. V. 18. № 27. P. 6365.
22. Hortke J.L., Regensburger P.J. // *Phys. Rev.* 1965. V. 139. № 3A. P. A970.
23. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
24. Cadek M., Coleman J.N., Baron V., Hedicke K., Blau W.J. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 27. P. 5123.
25. Chen B., Cinke M., Li J., Meyyappan M., Chi Z., Harmon J.P., Muisener P., Clayton L., D'Angelo J. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. № 7. P. 1183.
26. Sher H., Montroll E.W. // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
27. Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаев Е.Д. // *Химия высоких энергий*. 2006. Т. 40. № 1. С. 8.
28. Gill W.D. // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. № 12. P. 5033.

УДК 541(64+49):547.462.3

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2009 г. Н. А. Самойлова\*, М. А. Краюхина\*, И. О. Волков\*,  
Е. А. Образцова\*\*, Л. И. Комарова\*, И. В. Яминский\*\*, И. А. Ямсков\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.  
Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 12.09.2007 г.

Принята в печать 23.06.2008 г.

Методами АСМ, МНПВО, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также гониометрии исследованы свойства поверхности ПЭ с бислойными и многослойными покрытиями на основе полиэлектролитных комплексов биоспецифического модифицированного сополимера N-винилпирролидона и малеиновой кислоты с хитозаном, амфифильным хитозаном или альбумином. Сополимер N-винилпирролидона и малеиновой кислоты содержал аффинные лиганды к плазминогену – остатки  $\alpha$ -аминосвязанного лизина и придавал модифицируемой поверхности тромборезистентные свойства. Морфология поверхности и размер частиц нанесенных промежуточных слоев из хитозана и альбумина отличались от таковых для бислойных (многослойных) покрытий, содержащих, кроме того, внешний слой из биоспецифического сополимера. Многослойное нанесение полимерных слоев способствовало более полному покрытию защищаемой поверхности. С помощью метода МНПВО выявлены характеристические полосы поглощения, демонстрирующие присутствие на поверхности ПЭ модифицирующих полимеров; этот факт подтвержден данными по атомному составу анализируемых поверхностей, полученными с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Методом контактного угла установлено значительное увеличение гидрофильности модифицируемой поверхности.

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы и изделия на основе синтетических полимеров находят широкое применение в медицине и медицинской технике: это макромолекулярные терапевтические системы (лекарственные формы пролонгированного действия – пероральные, инъекционные, трансдермальные), сорбенты, мембраны и контуры для гемодиализаторов, стенты, катетеры, шовные нити, перевязочные материалы и заплаты, оксигенаторы, искусственные клапаны сердца, синтетические протезы кровеносных сосудов, детали аппаратов искусственного сердца, почек и т.д. В отличие от полимеров природного происхождения синтетические полимеры не вызывают, как правило, им-

мунного ответа и не метаболизируются в организме с большой скоростью.

Наиболее распространенные полимеры, применяемые для изготовления изделий медицинского назначения (например, ПЭ, ПС, ПП, ПЭТФ, ПТФЭ, ПУ и другие), обладают удовлетворительными конструкционными и механическими свойствами, однако существует ряд ограничений, связанных с их низкой гемосовместимостью [1]. В связи с этим возникает необходимость придания контактирующим с кровью медицинским изделиям новых свойств, таких как неиммунногенность, антимикробность, гемосовместимость, в частности тромборезистентность.

Гидрофилизация поверхности, как правило, приводит к улучшению гемосовместимых свойств материала. Исходную гидрофобную поверхность

E-mail: kmalexster@gmail.com (Краюхина Мария Александровна).

можно подвергнуть окислению, химической модификации с прививкой низко- и высокомолекулярных гидрофильных агентов, а также нековалентной модификации гидрофильными полимерами. Тромборезистентность поверхности придают с помощью следующих подходов: введением в состав полимера антикоагулянтов, которые высвобождаются в процессе эксплуатации; ковалентной иммобилизацией на поверхности, контактирующей с кровью, гепарина или других антикоагулянтов, а также синтетических гепариноподобных модификаторов; заселение поверхности эндотелиальными клетками и т.д.

Ранее [2, 3] были синтезированы тромборезистентные материалы на основе ПУ с фотохимической ковалентной иммобилизацией полиакриламида, несущего остатки  $\alpha$ -аминосвязанного лизина ( $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты). Однако получение таких полимерных покрытий достаточно трудоемко.

Для повышения гемосовместимых свойств поверхностей нами были предложены новые гидрофильные аутоselectивные тромборезистентные бислойные и мультислойные полимерные покрытия на основе полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Используемый вариант гидрофильного гемосовместимого покрытия отличается дешевизной, технологической простотой модификации поверхности, доступностью и нетоксичностью используемых полимеров и растворителей. Полученные ПЭК устойчивы при физиологических значениях рН и ионных сил [4].

Нами были модифицированы поверхности изделий из ПЭ – одного из наиболее гидрофобных и сложных для модификации полимеров. ПЭ и другие полиолефины используются в медицине, например, в качестве имплантатов костей, их фрагментов, в суставных соединениях, в частности, с наполнением углеродными волокнами; при операциях на участках стенок полых органов; пористый ПЭ под маркой “Medpor” (“Porex Surgical, Inc.”, США) применяют при создании глазных имплантатов и т.п. [5].

Модификация полиэлектролитными покрытиями поверхности более гидрофильных полимерных материалов медицинского назначения представляет собой заведомо более простую задачу и, как правило, не требует предобработки, например, окислением, исходной поверхности. Модификация поверхности таких полимеров, в частности, полиамидов, полиуретанов, не является предметом рассмотрения данной работы.

В качестве сополиэлектролитов в полиэлектролитном защитном комплексе нами использованы поликатионы – полиаминосакхарид хитозан (и его модифицированное производное – амфифильный хитозан) или белок-полиамфолит (альбумин); полианион – синтетический аффинный полимер, несущий остаток  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты. Присоединение аффинного лиганда осуществляли с использованием *L*-лизина, который вводили в исходный сополимер *N*-винилпирролидона с малеиновым ангидридом, либо исключительно по  $\alpha$ -аминогруппе (в среде апротонного органического растворителя с использованием защитных групп), или, достаточно селективно, в водной среде с контролем рН [4].

Покрытие состояло из внутреннего слоя поликатиона, адсорбированного на ПЭ, и наружного слоя из полианионного биоспецифического полимера. Водные растворы модифицирующих полимеров наносили на модельную поверхность (после или без предварительного окисления полиолефина) методом погружения изделия в соответствующий раствор с последующим высушиванием каждого слоя и гравиметрическим и спектрофотометрическим контролем степени нанесения полимера [4, 6]. Предварительные данные об эффективности таких покрытий были опубликованы нами ранее [6].

Для более корректной интерпретации результатов биохимических и медико-биологических исследований необходимы сведения о строении и физико-химических свойствах поверхности используемого материала до и после его модификации предлагаемыми полимерами и их комплексами. Наиболее информативными, на наш взгляд, являются методы, подтверждающие возрастание гидрофильности поверхности (измерение контактного угла), демонстрирующие наличие модифицирующих полимеров на подложке (метод МНПВО) и количественные данные по их атомному составу (метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – РФЭС). Весьма важен метод визуализации предложенных покрытий, позволяющий исследовать морфологию поверхности, выявлять размер и форму частиц полимеров, степень покрытия модифицируемой поверх-

**Таблица 1.** Характеристические частоты поглощения различных групп атомов полимеров на модифицированной поверхности

Модифицированная поверхность	Спектр	Поглощающие группы	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$
Окисленный ПЭ–хитозан, ПЭ–амфифильный хитозан	Рис. 1а, спектры 2 и 4	C–O(H)	1087, 1043
		C–O–C	1149
		N–H (Амид); COO <sup>–</sup>	1554
		N–H (амин)	1587
		C=O (Амид I)	1653
		O–H; N–H	3426
Окисленный ПЭ–(сополимер ВП–МК)	Рис. 1а, спектр 3	C=O	1600–1750
ПЭ–альбумин	Рис. 1б, спектр 2	C–N (Амид II)	1650
		C=O (Амид I)	1658
		N–H и C–N (Амид II)	1544
Окисленный ПЭ–бислойное покрытие, ПЭ–бислойное покрытие	Рис. 1а, спектр 5; рис. 1б, 1в, спектры 3	C=O (Амид I)	1658
		N–H и C–N (Амид II)	1544
		C=O	1655, 1711
		C–O(H)	1153–1038
		C–N; N–H; COO <sup>–</sup>	1580–1550
		O–H; N–H; NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3400–3200

ности. Это дает возможность судить о наличии и степени конформационных контактов биоспецифического полимера с компонентами фибринолитической системы крови. Такой анализ возможен при получении изображений с использованием метода АСМ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Образцы полиэлектролитных покрытий*

Пленки из ПЭВД, используемые в качестве модельной подложки, предоставлены научно-производственным объединением “Пластик” (Москва).

Методика синтеза аффинного сополимера N-винилпирролидона с малеиновой кислотой, содержащего остатки биоспецифического лиганда –  $\alpha$ -аминосвязанного лизина, а также подробное изложение метода нанесения полиэлектролитных покрытий опубликованы нами ранее [4, 6].

Аффинный полимер, содержащий до 20% специфического лиганда, или модельный сополимер N-винилпирролидона с малеиновой кислотой иммобилизовывали на предварительно активированную окислением поверхность ПЭ непосредственно или после нанесения промежуточного слоя (хитозана, альбумина). Без предварительно-

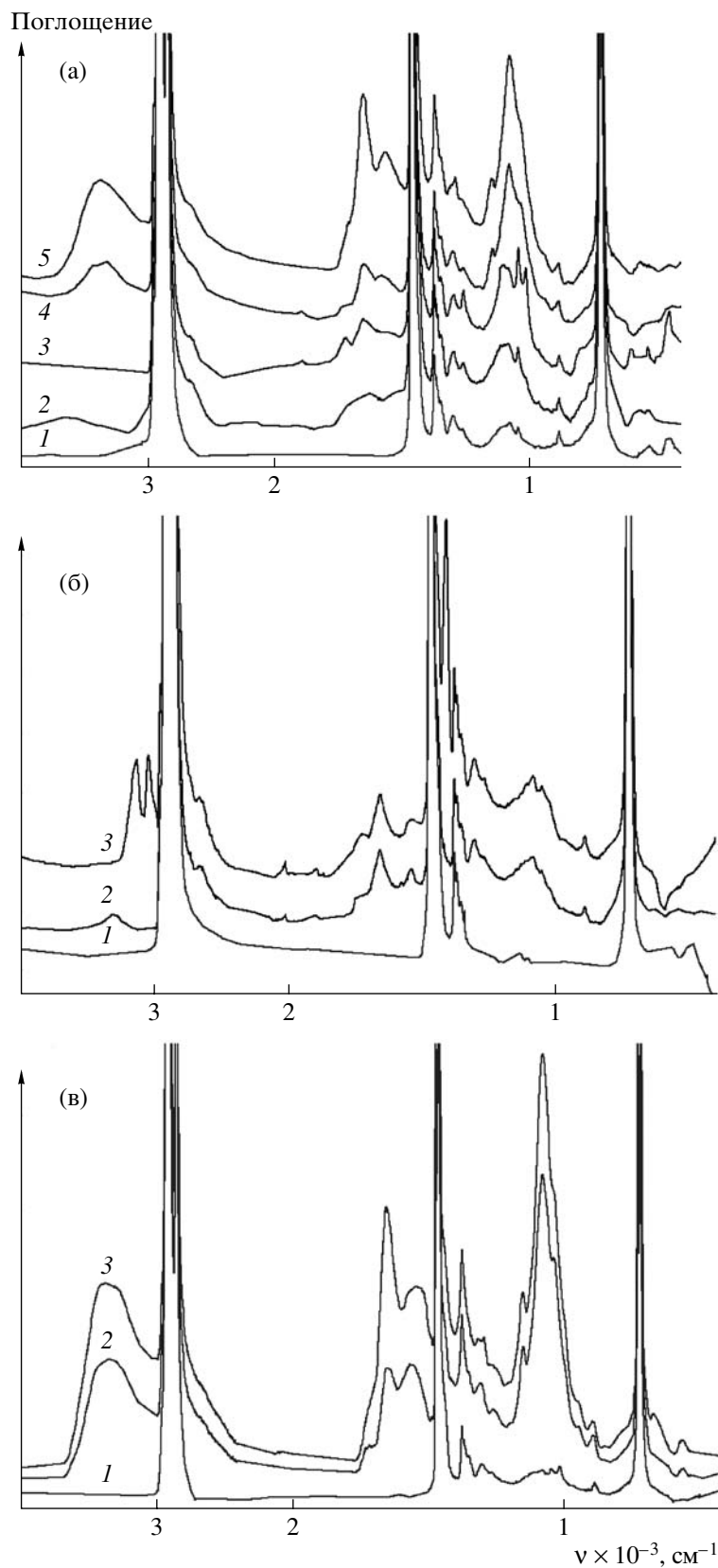
го окисления (гидрофилизации) поверхности ПЭ для лучшей адгезии возможно нанесение на нативный ПЭ промежуточного слоя из гидрофобно-модифицированного амфифильного хитозана, содержащего додеценилсукцинилные группы [7]. Таким образом, получали бислойные полиэлектролитные покрытия.

Кроме того, в настоящем исследовании использовали полиэлектролитное покрытие с многократным нанесением полимерных слоев (мульти-слоевое покрытие).

#### *Методики анализа свойств поверхностей*

Нами были исследованы свойства поверхности модифицированных и исходных пленок ПЭ. В качестве модифицирующих полимерных слоев применяли хитозан, амфифильный хитозан, альбумин (промежуточные слои) и сополимер N-винилпирролидона (ВП) с малеиновой кислотой (МК) – модель наружного слоя в бислойном покрытии или аффинный полимер на его основе.

Спектры МНПВО получали на Фурье спектрометре “Magna IR-720” фирмы “Nicolet” (США). ИК-спектры представлены на рис. 1, характеристические частоты поглощения сведены в табл. 1.



**Рис. 1.** Спектры МНПВО пленок ПЭ, немодифицированных и модифицированных полимерами. а: 1 – ПЭ, 2 – окисленный ПЭ, 3 – окисленный ПЭ–(сополимер ВП–МК), 4 – окисленный ПЭ–хитозан, 5 – окисленный ПЭ–хитозан–(сополимер ВП–МК); б: 1 – ПЭ, 2 – ПЭ–альбумин, 3 – ПЭ–альбумин–(сополимер ВП–МК); в: 1 – ПЭ, 2 – ПЭ–амфифильный хитозан, 3 – ПЭ–амфифильный хитозан–(сополимер ВП–МК).



**Таблица 2.** Контактные углы (воздух–вода) для пленок ПЭ до и после модификации поверхности

Образец	Количество адсорбированного внешнего слоя, мкг/см <sup>2</sup>	Угол смачивания, град	Работа адгезии, мДж/м <sup>2</sup>
ПЭ	–	85.8 ± 0.7	77.3
Окисленный ПЭ	–	68.5 ± 1.5	98.3
Окисленный ПЭ–(сополимер ВП–МК)	2.8 ± 0.7	59.0 ± 2.1	109.0
Окисленный ПЭ–хитозан	4.1 ± 0.6	62.2 ± 1.9	105.5
Окисленный ПЭ–хитозан–(сополимер ВП–МК)	2.0 ± 0.3	57.0 ± 2.9	111.2
ПЭ–амфифильный хитозан	5.3 ± 1.0	73.7 ± 1.6	92.2
ПЭ–амфифильный хитозан–(сополимер ВП–МК)	3.0 ± 0.8	81.0 ± 0.7	83.2
ПЭ–альбумин	1.0 ± 0.5	77.5 ± 2.2	87.5
ПЭ–альбумин–хитозан	4.0 ± 0.6	66.4 ± 1.1	100.8
ПЭ–альбумин–амфифильный хитозан	3.8 ± 0.5	69.2 ± 2.1	97.5
ПЭ–альбумин–(сополимер ВП–МК)	2.0 ± 0.5	64.2 ± 1.1	103.3
ПЭ–альбумин–(сополимер ВП–МК)	0.01 ± 0.005	68.4 ± 2.2	98.4

Краевые углы смачивания исследуемых поверхностей определяли при помощи гониометра “Rame-Hart-100” (США) при 25°С через 15 с после нанесения капли деионизованной воды (3 мкл) на поверхность пленок. Для каждого образца было проведено 10 параллельных измерений. Достоверность экспериментальных данных оценивали с использованием *t*-распределения Стьюдента (*P* = 0.05). Результаты обобщены в табл. 2.

Элементный анализ поверхности пленок осуществляли методом РФЭС на приборе XSAM-800 (“Kratos Analytical Ltd.”, Великобритания) в вакууме 10<sup>-7</sup>–10<sup>-8</sup> Па. В качестве возбуждающего излучения использовали характеристическую линию MgK<sub>α</sub> (*hν* = 1253.6 эВ). Мощность рентгеновской пушки не превышала 90 Вт (15 кВ, 6 мА). Глубина анализа *d* ~ 50 Å, угол 90°. Результаты представлены в табл. 3, обзорные РФЭС-спектры приведены на рис. 2.

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа “Фемтоскан-онлайн” (Центр перспективных технологий, Москва); полученные данные обрабатывали при помощи специализированного программного пакета “Фемтоскан-онлайн”. Измерения проводили в режиме прерывистого контакта. В качестве зондов использовали коммерческие кремниевые кантилеверы: модель NSG11S, типичная жесткость микроконсоли 11.5 Н/м. Изображения 512 × 512 пикселей были получены при скорости сканирования 0.5–1.0 Гц (рис. 3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры МНПВО образцов ПЭ, окисленного ПЭ и ПЭ, модифицированного защитными полимерами. Как следует из рис. 1а (кривые 2 и 4) и табл. 1, в спектрах ПЭ, модифицированного ацетатом хитозана и гидрофобно-модифицированным хитозаном (амфифильным хитозаном), появляются новые полосы поглощения: характерные для сахаров – при 1149 см<sup>-1</sup> (асимметричные валентные колебания С–О–С), 1087 и 1043 см<sup>-1</sup> (скелетные валентные колебания и симметричные валентные колебания связи С–О гидроксидов); широкая полоса поглощения при 3426 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям О–Н и N–H; полоса Амид I при

**Таблица 3.** Атомный состав поверхности пленок ПЭ до и после модификации (определен методом РФЭС)

Образец	Элементный состав поверхности, %		
	С	О	N
Окисленный ПЭ	86.40	13.54	0
Окисленный ПЭ–(сополимер ВП–МК)	83.00	15.31	1.69
Окисленный ПЭ–хитозан	66.99	27.68	5.30
Окисленный ПЭ–хитозан–(сополимер ВП–МК)	77.72	19.72	2.56
ПЭ–альбумин	87.22	9.6	3.18
ПЭ–альбумин–(сополимер ВП–МК)	80.17	14.06	5.77

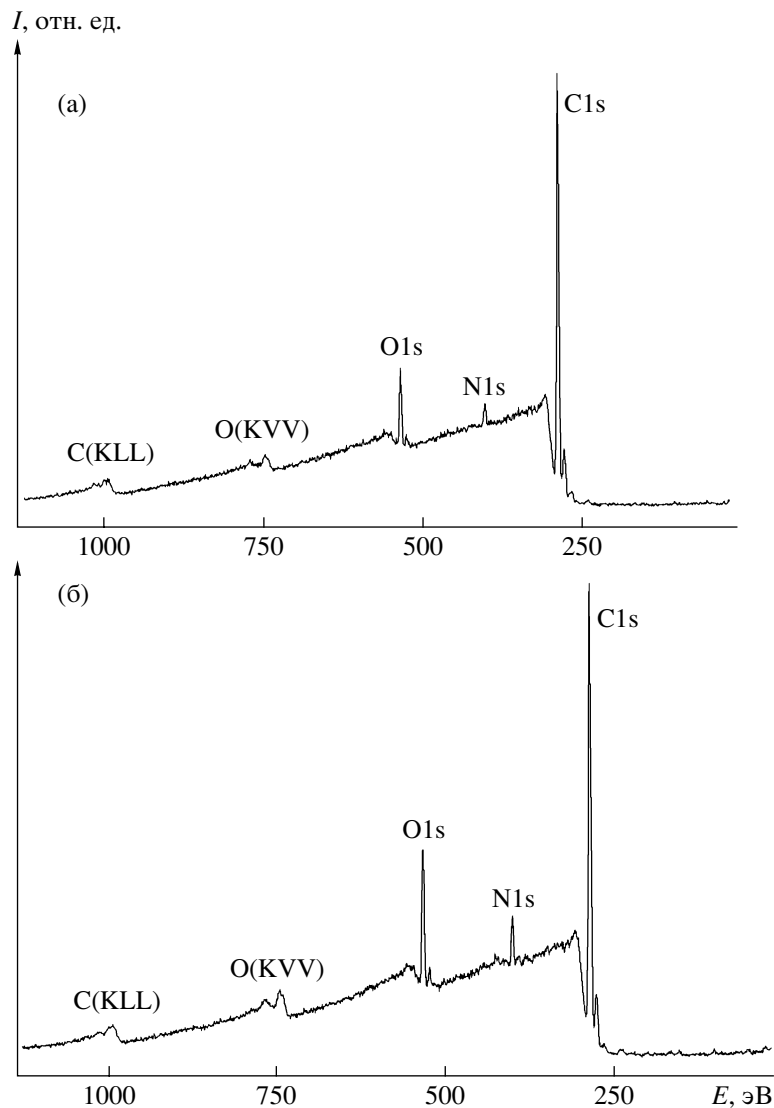


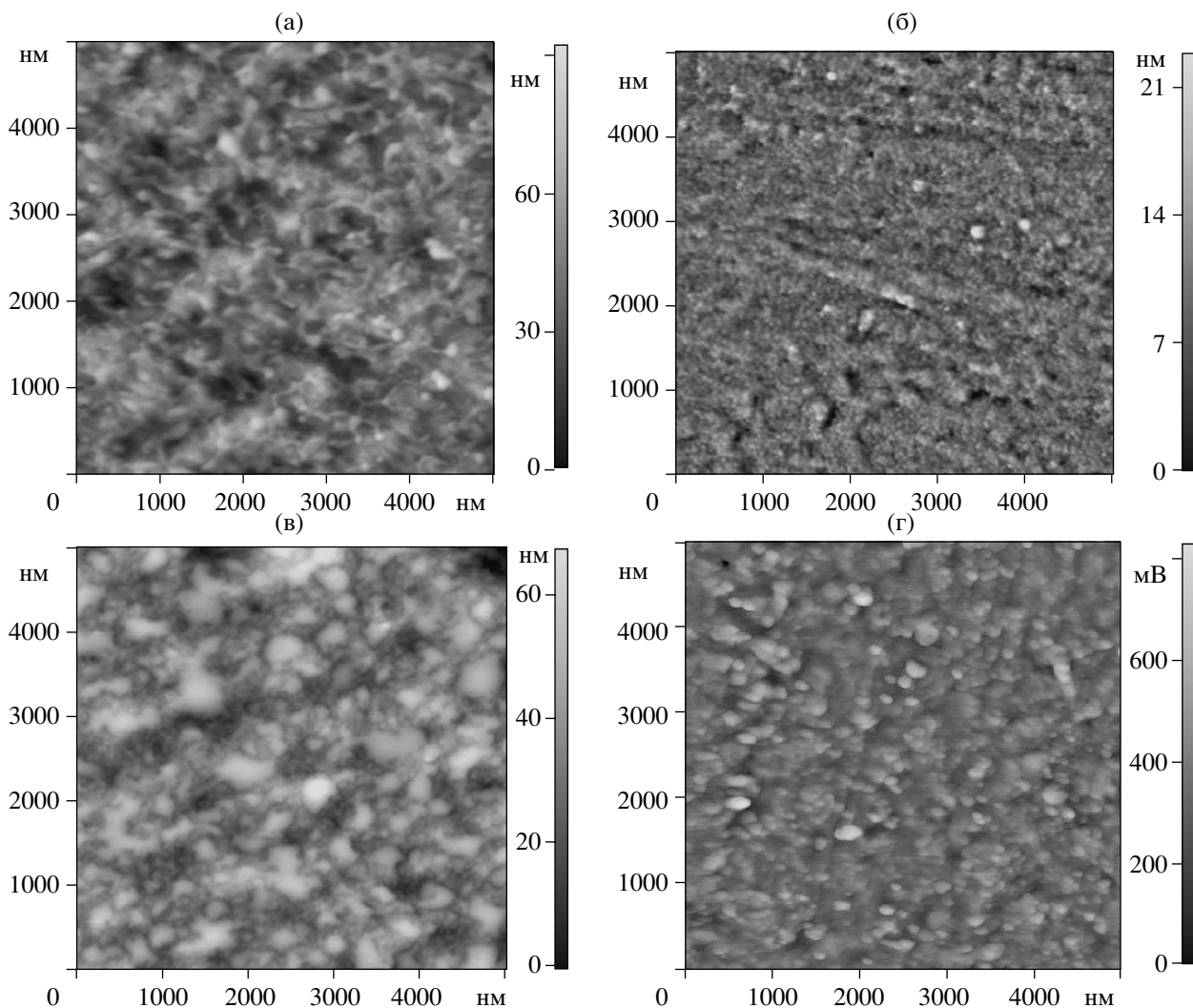
Рис. 2. РФЭС пленок ПЭ после модификации альбумином (а) и покрытием альбумин–(сополимер ВП–МК) (б).

$1653\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1587\text{ см}^{-1}$  (плоские деформационные колебания  $\text{N}-\text{H}$  в амидах), полоса при  $1554\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания  $\text{N}-\text{H}$  амидов и асимметричные валентные колебания ионизированной карбоксильной группы  $\text{COO}^-$  ацетатной соли хитозана.

В спектре пленки, модифицированной сополимером ВП–МК (рис. 1а, кривая 3; табл. 1), появляется поглощение в области  $1600\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , характерное для колебаний карбонила: поглощение при  $1723\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям карбонила ( $\text{C}=\text{O}$ ) карбоксильной группы сополимера, а поглощение в области  $1650\text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям карбонила пирролидинового кольца, а также валентным колебаниям связи

$\text{C}-\text{N}$  (Амид II). На рис. 1б, кривая 2 на пленке ПЭ с альбумином четко идентифицируются полосы поглощения белка, проявляющиеся при  $1658$  и  $1544\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  (Амид I) и деформационным колебаниям  $\text{N}-\text{H}$  и валентным  $\text{C}-\text{N}$  (Амид II).

В спектрах пленок, модифицированных бислойным покрытием (рис. 1а, кривая 5; рис. 1б, кривые 3; табл. 1), можно наблюдать усиление интенсивности характеристических полос поглощения:  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1711, 1655\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{N}, \text{N}-\text{H}, \text{COO}^-} = 1580\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{O}} = 1153\text{--}1038\text{ см}^{-1}$ . В спектре 3 (рис. 1б) усиливается интенсивность полос поглощения Амида I и Амида II ( $1658, 1544\text{ см}^{-1}$ ) и появ-



**Рис. 3.** Топография поверхности пленок ПЭ, модифицированных альбумином (а), хитозаном (б), покрытиями альбумин–(сополимер ВП–МК) (в) и хитозан–(сополимер ВП–МК) (г) со шкалой соответствия цвета и высоты (справа).

ляется полоса поглощения  $\nu_{C=O} = 1711 \text{ см}^{-1}$ . В области  $3400\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$  также увеличивается интенсивность полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям O–H, N–H (рис. 1а, 1в, спектры 3), а также валентным колебаниям ионизированной аминогруппы  $\text{NH}_3^+$ . Наличие заряженной аминогруппы подтверждает образование полиэлектролитного комплекса хитозан/амфифильный хитозан с сополимером ВП–МК на пленке. В спектрах мультислойных покрытий значительно повышается интенсивность характеристических полос.

Результаты измерений краевых углов смачивания модифицированных поверхностей пред-

ставлены в табл. 2. По сравнению с нативным ПЭ (контроль) гидрофильность окисленного ПЭ и гидрофильность модифицированных полимерами поверхностей увеличивается, соответственно растет и работа адгезии. При модификации ПЭ аффинным сополимером ВП–МК и хитозаном угол смачивания снижается с  $68.5^\circ \pm 1.5^\circ$  до  $59.0^\circ \pm 2.1^\circ$  и  $62.2^\circ \pm 1.9^\circ$  соответственно, а в случае иммобилизации на поверхности амфифильного хитозана, несущего неполярные додецилсукцинилные группы, возрастает до  $73.7^\circ \pm 1.6^\circ$ . Поверхность бислойных покрытий с промежуточными слоями альбумина, хитозана и амфифильного хитозана также заметно гидрофильнее исходной поверхности ПЭ – величина углов

смачивания составляет соответственно  $64.2^\circ \pm 1.1^\circ$ ,  $57.0^\circ \pm 2.9^\circ$  и  $63.9^\circ \pm 1.6^\circ$ .

Методом РФЭС были исследованы пленки ПЭ, модифицированные отдельными полимерами и бислойными покрытиями. В частности, РФЭС-спектры покрытий ПЭ–альбумин и ПЭ–альбумин–(сополимер ВП–МК) представлены на рис. 2. РФЭС-спектры других изученных покрытий выглядели аналогично, отличия наблюдали лишь в интенсивности отдельных сигналов. В табл. 3 приведены результаты количественного элементного анализа исследуемых поверхностей. Элементный состав модифицированных поверхностей рассчитывали в сравнении с теоретическим содержанием элементов в полимерах (исключая атомы водорода). Как и ожидалось, для модифицированных пленок (по сравнению с ПЭ нативным и гидрофилизированным) возрастала интенсивность линий O1s и появлялся сигнал азота N1s (рис. 2, табл. 3). Для пленок ПЭ с бислойным покрытием альбумин–(сополимер ВП–МК) содержание азота немного повышалось по сравнению со значением, полученным для системы ПЭ–альбумин. Для поверхности окисленный ПЭ–хитозан–(сополимер ВП–МК) интенсивность спектральной линии N1s была ниже, чем для системы ПЭ–альбумин–(сополимер ВП–МК), но выше, чем для системы окисленный ПЭ–(сополимер ВП–МК). При исследовании поверхностей покрытий с использованием угла анализа  $35^\circ$  было выявлено, что бислойные покрытия с внутренним слоем из альбумина более гомогенны по глубине, чем таковые с внутренним слоем из хитозана.

Для окисленного ПЭ, модифицированного сополимером ВП–МК без промежуточного полимерного слоя, степень покрытия исходной поверхности (согласно данным элементного анализа поверхности, табл. 3) была ниже, чем при модификации окисленного ПЭ хитозаном. Такие данные согласуются с результатами определения контактного угла (табл. 2): для системы окисленный ПЭ–хитозан угол смачивания меньше, чем для системы окисленный ПЭ–(сополимер ВП–МК).

Топография поверхности образцов была изучена методом АСМ. На рис. 3 представлены изображения поверхностей ПЭ, покрытых различными полимерами, использованными в качестве внутренних (промежуточных) слоев, – альбуми-

ном и хитозаном, а также изображения бислойных покрытий: альбумин–(сополимер ВП–МК) и хитозан–(сополимер ВП–МК). Методически использовали режим прерывистого контакта кантилевера с поверхностью, так как при непрерывном контакте отмечали частичное повреждение поверхности.

Видно, что частицы альбумина (рис. 3а) имели неправильную, несферическую форму и высоту  $20 \pm 5$  нм, а высота сферических частиц хитозана (рис. 3б) составляла в среднем  $35 \pm 5$  нм; в том и другом случае полимеры равномерно покрывали поверхность ПЭ. Лишь на некоторых изображениях удалось обнаружить не покрытые полимером участки поверхности размером 100–200 нм. Подобные результаты для хитозана были получены ранее [8] при изучении пленок, отлитых из его уксуснокислых растворов. Так, было отмечено, что частицы хитозана формировали большие сферические агрегаты диаметром 10–15 нм как на поверхности, так и в растворе.

Морфология поверхностей бислойных покрытий (рис. 3в, 3г) заметно отличалась от таковой для ПЭ, модифицированного только альбумином или хитозаном. При этом обнаруживали каплевидные структуры размером 50–500 (рис. 3в) и 50–200 нм (рис. 3г). Существенных отличий в изображениях бислойных и мультислойных покрытий не обнаруживали, в последнем случае не выявлены непокрытые участки поверхности ПЭ.

Таким образом, основываясь на данных РФЭС и АСМ, можно заключить, что, во-первых, содержание сополимера ВП–МК, моделирующего аффинный внешний слой, в покрытиях, представляющих собой полиэлектролитный комплекс (бислойное или мультислойное покрытие), за счет более полного покрытия поверхности было выше, чем в покрытиях, состоящих только из сополимера ВП–МК. Во-вторых, адсорбционные слои имели различную морфологию.

Предварительные данные по исследованию эффективности биоспецифических покрытий на основе мультислойных поликомплексов показали, что их тромборезистентность возрастала по сравнению с бислойными покрытиями, а также многократно нанесенным на подложку аффинным полимером без промежуточных слоев хитозана или альбумина.

В опытах по исследованию сорбции зимогена фибринолиза (плазминогена) из его растворов установлено, что поверхность пленки окисленного полиолефина, модифицированная бислойными покрытиями альбумин–(аффинный сополимер ВП–МК) и хитозан–(аффинный сополимер ВП–МК), сорбировала в среднем в 2.5–3.0 раза больше плазминогена по сравнению с покрытием только из аффинного сополимера ВП–МК и достигала величины 6.8 нмоль/см<sup>2</sup>. Для аналогичных мультислойных покрытий сорбция плазминогена увеличивалась в 7–10 раз и составляла величину 27.8 нмоль/см<sup>2</sup>.

Тромборезистентность поверхности ПЭ, покрытой предложенными ПЭК, значительно возрастала. Например, для системы ПЭ–альбумин–(аффинный сополимер ВП–МК) количество осевших тромбоцитарных масс (в экспериментах с кровью *in vitro* в течение 180 мин) составляло 23–26 мкг/см<sup>2</sup>, а для исходной поверхности ПЭ – 123–125 мкг/см<sup>2</sup>.

Отмеченные эффекты, по-видимому, можно объяснить более полным покрытием исходной подложки полимерами в бислойных и мультислойных покрытиях. Кроме того, возможно, что аффинный лиганд конформационно более доступен на поверхностях, модифицированных ПЭК, чем на подложках, покрытых только биоспецифическим полимером. Иными словами, промежуточный слой из хитозана или альбумина (особенно в мультислойном варианте) способствовал более полному закрытию тромбогенной поверхности, прочному сцеплению с подложкой аффинного полимерного слоя, и, кроме того

(за счет ионного связывания), понижению избыточной кислотности наружного биоспецифического слоя и экспонированию аффинного лиганда на поверхности.

Есть основания полагать, что предложенные би- и мультислойные покрытия на основе полимерных комплексов с биоспецифическими свойствами, нанесенные на имплантаты, могут быть применены для снижения степени тромбогенности контактирующих с кровью изделий, используемых в медицинской практике.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биополимеры / Под ред. Ю. Иманиси. М.: Мир, 1988.
2. McClung W.G., Clapper D.L., Hu S.-P., Brash J.L. // J. Biomed. Mater. Res. 2000. V. 49. P. 409.
3. McClung W.G., Clapper D.L., Hu S.-P., Brash J.L. // Biomaterials. 2001. V. 22. P. 1919.
4. Samojlova N.A., Krayukhina M.A., Yamskov I.A. // J. Chromatogr. B. 2004. V. 800. № 1–2. P. 263.
5. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. М.: Академкнига, 2006.
6. Краюхина М.А., Самойлова Н.А., Новикова С.П., Соколов М.В., Васильев Н.В., Ямсков И.А. // Бюл. НЦССХ им. А.Н. Бакулева РАМН. 2003. Т. 4. № 9. С. 75.
7. Babak V.G., Desbrieres J., Tikhonov V.E. // Colloids Surf. A. 2005. V. 255. № 1–3. P. 119.
8. Тутова Е.Ф., Белавцева Е.М., Гамзададе А.И., Скляр А.М., Павлова С.А., Рогожин С.В. // Acta Polymerica. 1986. V. 37. № 2. P. 121.

УДК 541.64:543.422.4

## ВЛИЯНИЕ ОСАДИТЕЛЯ НА ПОРИСТОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК<sup>1</sup>

© 2009 г. П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, Ю. Н. Михайлова, С. Д. Хижняк

*Тверской государственной университет  
170002 Тверь, Садовый пер., 35*

Поступила в редакцию 20.12.2007 г.

Принята в печать 17.04.2008 г.

Методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии исследовано влияние осадителя на формирование пористой структуры полимерных пленок на основе ПВС и модифицированного ПАН, полученных методом мокрого формования. Установлены условия формирования пористой структуры полимерных пленок в зависимости от параметра растворения и величины рН осадителя. Апробирован спектральный метод оценки пористости полимерных материалов в ближнем и среднем ИК-диапазоне.

В настоящее время пористые полимерные материалы широко применяют в качестве разделительных мембран, сорбентов, фильтров для очистки воды и воздуха, систем гемодиализа и т.д. [1–3]. Известно, что пористость определяет как механические, так и сорбционные свойства материала [4], что особенно важно при изготовлении полимерных волокон или пленок. Зная закономерности формирования пористой структуры для конкретного полимера, можно придавать материалу комплекс свойств, необходимый при его эксплуатации. В связи с этим цель настоящей работы – установление влияния внешних условий на формирование пористой структуры в пленках ПВС и модифицированного ПАН, полученных методом мокрого формования. Был также апробирован спектральный метод оценки пористости полимерных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили пленки ПВС ( $M_w = 1.5 \times 10^5$ ) и модифицированного ПАН. Последний представлял собой сополимер АН и ак-

риловой кислоты (АК) с различным ее содержанием (1.0–25.0 мас.%). Сополимеризацию проводили в ДМФА при 68°C с использованием в качестве инициатора ДАК с добавкой небольших количеств воды (2 мас.%) и яблочной кислоты (0.015 мас.%). Концентрацию мономера 35.0 мас.% поддерживали постоянной. Перед полимеризацией реакционную смесь продували током азота. Далее в процессе полимеризации над реакционной смесью сохранялась инертная газовая подушка. После 11 ч полимеризации и последующей отгонки под вакуумом (70–80 мм рт. ст.) непрореагировавших мономеров и при нагревании реакционной смеси до 70–80°C получали раствор с концентрацией сополимера 22.0–23.0 мас.%. ММ сополимера определяли методом вискозиметрии. Она составляла  $(6.0–12.8) \times 10^4$ , изменяясь в зависимости от концентрации АК в сополимере [5].

Пленки получали методами “сухого” и “мокрого” формования. Порошок ПВС растворяли в дистиллированной воде при постепенном повышении температуры и непрерывном перемешивании [6]. В качестве осадителя для ПВС применяли этиловый, пропиловый, бензиловый, изопропиловый, бутиловый и изоамиловый спирты, “жесткость” которых, определяемая, согласно работам [7, 8], параметром растворимости  $(\delta_1 - \delta_2)^2$ , равна 6.64, 6.97, 7.10, 7.14, 7.23, 7.52 кДж/см<sup>3</sup> соответственно. Здесь  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – параметры растворимости для осадителя и полимера соответственно.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32609а и 06-03-08111офи) и гранта NATO SfP (проект 973925).

E-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru (Пахомов Павел Михайлович).

При изготовлении пленок сополимера ПАН в качестве осадительной ванны использовали дистиллированную воду, 0.1, 0.01, 0.001 N муравьиную кислоту и 0.1, 0.01, 0.001 N гидроксид лития [5]. Тонкий слой раствора сополимера наносили на предметное стекло, которое затем погружали в один из осадителей на 24 ч (в случае мокрого формования) или оставляли сушиться на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы (сухое формование). Пленки, вынутые из осадительной ванны, высушивали при тех же условиях. Толщина пленок из сополимера ПАН и ПВС, приготовленных таким способом, составляла 30–150 мкм.

ИК-спектры пленок записывали на ИК-Фурье спектрометре EQUINOX 55 фирмы “Bruker”. В результате прохождения излучения через пористые пленки толщиной  $l$  наблюдается частичное рассеяние [9]. Уменьшение интенсивности падающего света на образец в общем случае пропорционально коэффициенту экстинкции  $\varepsilon$ , включающему в себя компоненты поглощения  $\varepsilon_A$  и рассеяния  $\varepsilon_S$ , определяемые соотношениями [10, 11]:

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_S \quad (1)$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I} = \frac{D}{l} \quad \text{или} \quad D = \varepsilon_A l = k_A c l \quad (2)$$

$$\varepsilon_S = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_S} = \frac{S}{l} \quad \text{или} \quad S = \varepsilon_S l \sim k_S c l, \quad (3)$$

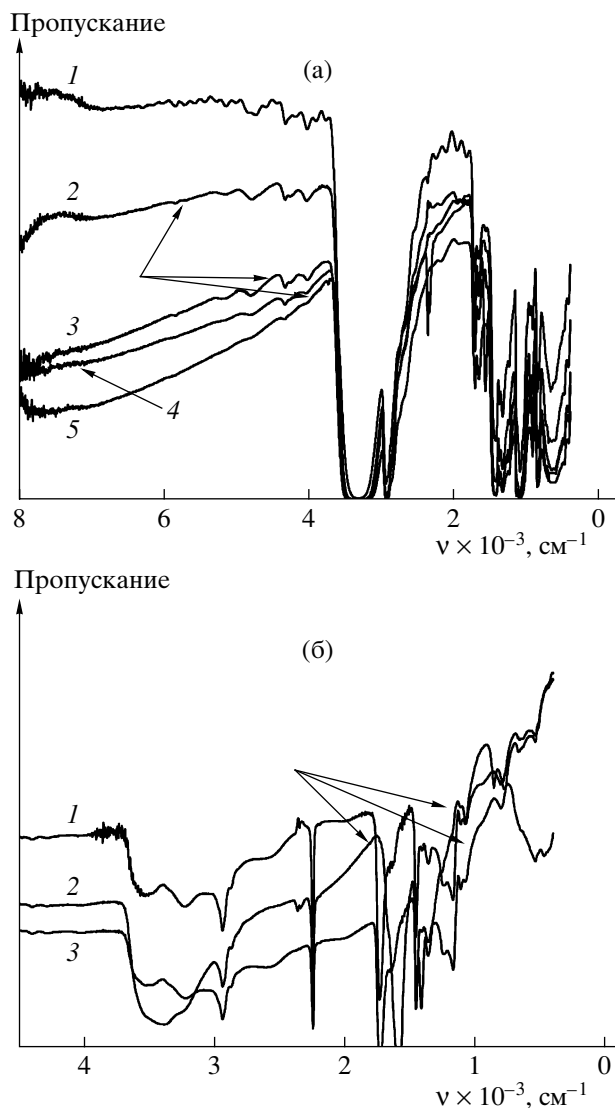
где  $D$  – оптическая плотность,  $S$  – величина рассеяния излучения,  $k_A$  и  $k_S$  – коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно,  $c$  – концентрация поглощающих или рассеивающих центров,  $I_0$ ,  $I_S$  и  $I$  – интенсивность падающего, рассеянного и прошедшего через образец излучения соответственно. Из соотношений (2) и (3) видно, что компоненты экстинкции  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_S$  пропорциональны концентрации поглощающих и рассеивающих частиц соответственно. В зависимости от соотношения между размером рассеивающих центров (в нашем случае пор) и длиной волны излучения, проходящего через образец, доля рассеянного света оказывается различной. Максимальный эффект достигается в том случае, когда размер  $d$  рассеивающих центров (пор) сопоставим с длиной волны  $\lambda$  [12]. Исключив эффект поглощения излучения самим полимером путем вычитания из спектра пористого образца спектр монолитного той же

толщины, получим разностный спектр, представляющий собой рассеяние излучения пористым образцом [13]. Поскольку максимальный коэффициент рассеяния отвечает условию  $d \approx \lambda$  [11], дифференцированием спектра рассеяния пористого полимера по длине волны находим распределение пор по размерам и их средний размер [13]. Перед дифференцированием разностный спектр методом наименьших квадратов аппроксимируется S-образной функцией. При этом в нашем случае для анализа доступны лишь поры микронного размера, поскольку рабочий ИК-диапазон составляет 1.4–25.0 мкм (или 7000–400  $\text{см}^{-1}$ ).

Для оценки общей пористости образца в ИК-спектре полимера выбирали интенсивную и, по возможности, слабо зависящую от структурных изменений полосу поглощения [14, 15]. Для ПАН – это полоса валентных колебаний  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  при 2244  $\text{см}^{-1}$ , для ПВС такой полосой может служить полоса поглощения маятниковых колебаний  $\gamma_R(\text{CH}_2)$  на частоте 850  $\text{см}^{-1}$  [9]. По значению оптической плотности  $D$  для данных полос поглощения по формуле (2) рассчитывали величину экстинкции, обусловленную поглощением ( $\varepsilon_A^{850}$  и  $\varepsilon_A^{2244}$ ) [9, 16]. Величина экстинкции в соответствии с работой [14] является мерой общей пористости образца и обратно пропорциональна концентрации пор. Таким образом, чем меньше значение  $\varepsilon_A^{850}$  или  $\varepsilon_A^{2244}$  (т.е. чем меньше доля полимера в образце), тем выше пористость полимерного материала [13, 16]. Иными словами, по изменению интенсивности (или величины  $\varepsilon_A$ ) характеристической полосы поглощения можно судить об увеличении (или уменьшении) пористости образца.

Микрофотографии поверхности пленок получали с помощью электронного сканирующего микроскопа “Raster Electron Microscope Zeiss DSM 962”, имеющего выход на компьютер. Образцы устанавливали на подложку, напыляли на них золото, а затем высушивали в вакууме. Ускоряющее напряжение микроскопа составляло 10 кВ, а рабочее увеличение – от 200 до 2000 раз.

Построение кривых распределения пор по размерам в пленке по данным электронной сканирующей микроскопии осуществляли путем подсчета и измерения диаметра всех пор на микрофото-

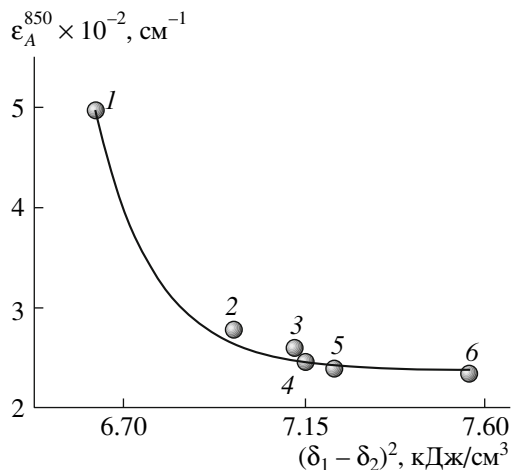


**Рис. 1.** ИК-спектры пропускания пленок ПВХ (а) и модифицированного ПАН (б). а: 1 – сушка на воздухе без осадителя, 2–5 – осадители этиловый (2), бензиловый (3), изопропиловый (4) и бутиловый спирты (5); б: осадители 0.1 N LiOH (1), H<sub>2</sub>O (2) и 0.1 N HCOOH (3).

графии образца. Распределение пор по размерам нормировали на общее число пор. Поскольку поры были асимметричны, рассчитывали средний диаметр пор в предположении их сферичности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания пленок ПВХ и модифицированного ПАН, полученных осаждением при различных условиях. Видно, что в ИК-спектрах обоих полимеров



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента экстинкции  $\epsilon_A^{850}$  в ПВХ от термодинамического параметра растворения.

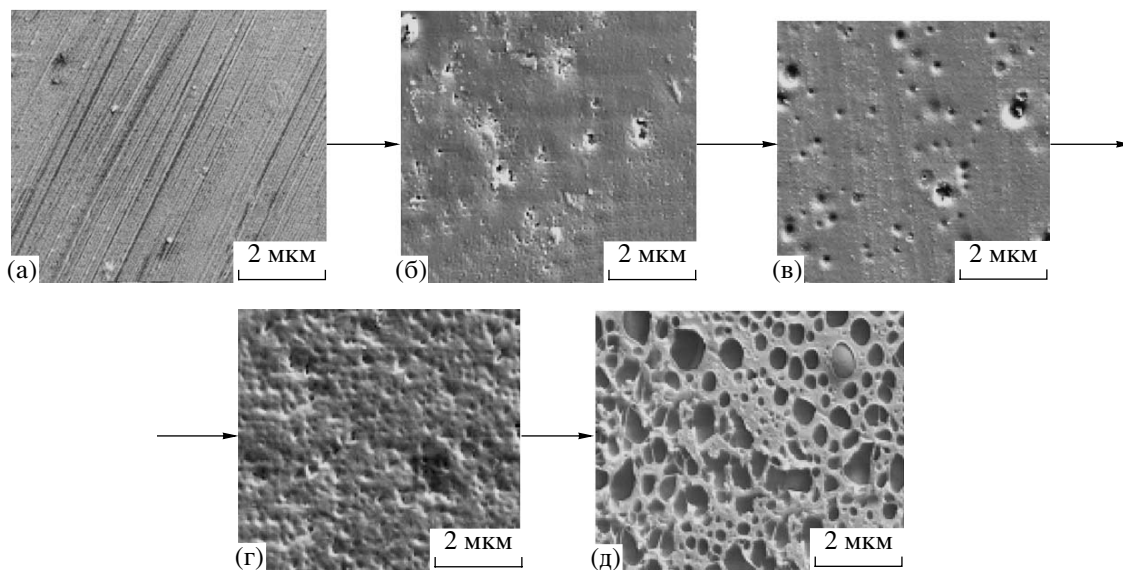
наблюдается S-образный “перегиб” (показан стрелками), который с повышением жесткости осадителя или величины рН становится все более резким, т.е. происходит увеличение интенсивности рассеянного света. С учетом формул (2) и (3) наблюдаемый эффект свидетельствует об изменении пористости образцов в зависимости от используемого осадителя [16].

Изменение компоненты экстинкции за счет поглощения  $\epsilon_A^{850}$  для пленок ПВХ в зависимости от жесткости осадителя показано на рис. 2. Видно, что с увеличением параметра жесткости  $(\delta_1 - \delta_2)^2$  осадительной ванны уменьшается  $\epsilon_A^{850}$ . Выход кривой на плато является отображением того факта, что при данной величине термодинамического параметра растворения полимерная пленка обладает наибольшей пористостью.

Электронные микрофотографии поверхности пленок ПВХ представлены на рис. 3. С ростом жесткости (слева направо) увеличивается пористость пленки, что хорошо коррелирует со спектральными данными (рис. 1а и 2).

Согласно работе [13], дифференцирование разностного спектра полимерной пленки дает кривую распределения пор по размерам в образце. На рис. 4 представлены результаты такого дифференцирования для ПВХ в сравнении с данными метода электронной микроскопии. С повышением параметра  $(\delta_1 - \delta_2)^2$  (этиловый → бензи-



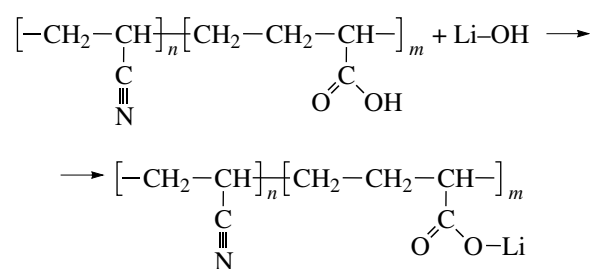


**Рис. 3.** Электронные микрофотографии поверхности пленок ПВХ в ряду возрастания жесткости осадителя: а – без осадителя, б – этиловый спирт, в – бензиловый, г – изопропиловый, д – бутиловый.

ловый → бутиловый спирты) средний диаметр пор возрастает, а кривая распределение пор по размерам смещается в сторону больших размеров. В гомологических рядах соединений (спирты, кетоны, кислоты) с увеличением числа углеродных атомов в цепочке осаждающее действие усиливается. Можно полагать, что это усиление связано с совместимостью веществ с растворителем (водой) ПВХ [3]. Другими словами, осаждающее действие органических осадителей в ряду этиловый → бензиловый → бутиловый спирты возрастает, и, как следствие, образуются поры большего диаметра (рис. 3, 4). Результаты, полученные с помощью метода ИК-спектроскопии, хорошо согласуются с микроскопическими данными, что свидетельствует об эффективности использования метода ИК-спектроскопии для оценки параметров пористой структуры пленочного полимерного материала.

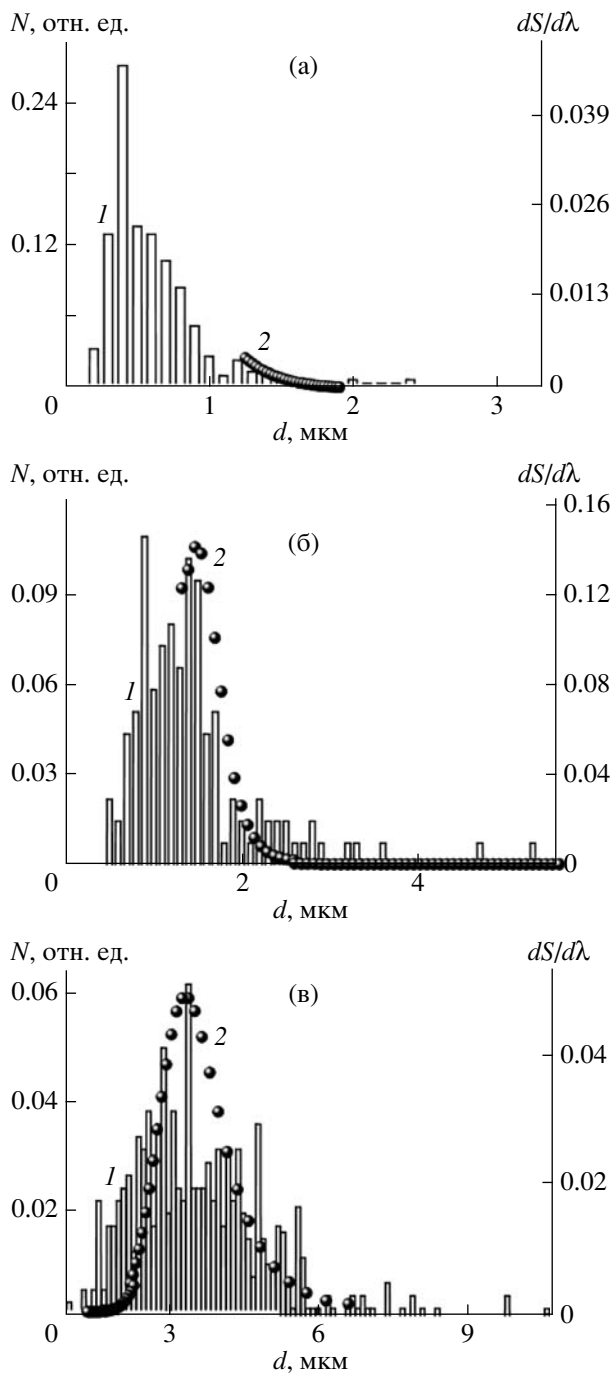
Изменение величины экстинкции за счет поглощения  $\epsilon_A^{2244}$  для ПАН, модифицированного акриловой кислотой, в зависимости от содержания акриловой кислоты, а также от pH осадительной ванны представлено на рис. 5 [5]. Сопоставляя ход кривых на рис. 5а и 5б, можно сделать вывод о том, что для модифицированного ПАН решающим фактором в формировании пористой структуры является величина pH осадительной ванны, а не содержание АК в сополимере, по-

скольку в случае щелочных осадителей ( $\text{pH} > 12$ ) пористость пленок резко снижается. Наиболее пористые образцы (самое низкое значение  $\epsilon_A^{2244}$ ) получаются в случае нейтральных (вода) и кислых ( $\text{pH} < 7$ ) осадителей. Данный эффект можно объяснить конформационными перестройками, происходящими в физической сетке геля, образующейся в процессе осаждения. В случае щелочного осадителя происходит ионизация карбоксильных групп АК (симметричные валентные колебания  $\nu_s(\text{COO}^-) = 1411 \text{ см}^{-1}$ ), согласно реакции



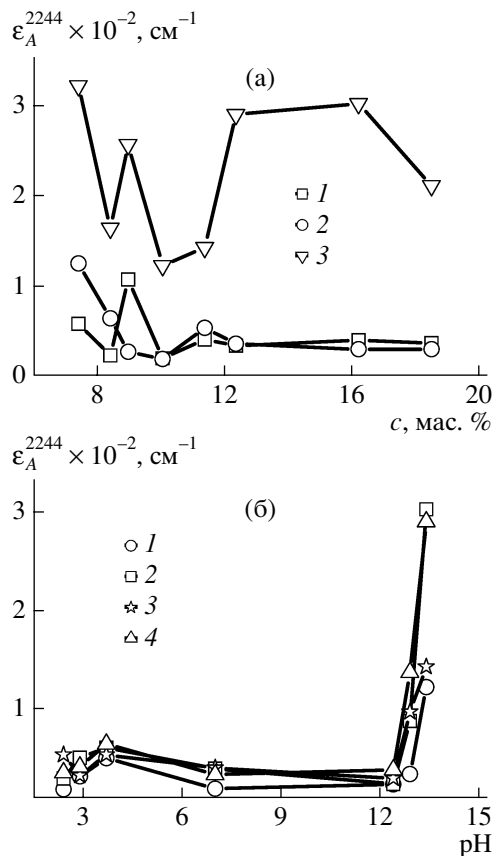
Вследствие этого наблюдается распрямление свернутых участков цепей и образование более упорядоченной структуры [5].

О конформационных перестройках в цепях судили по полосам поглощения веерных колебаний метильных групп  $1240 \text{ см}^{-1}$  (*G-gou*) и маятниковых колебаний метильных групп  $1170 \text{ см}^{-1}$  (*G-gou*) [7] (рис. 6). Было обнаружено также, что при pH 13.4 (рис. 6, спектр 2) максимально увеличивается раз-



**Рис. 4.** Распределение пор по размерам для пленок, полученных осаждением ПВС в этиловом (а), бензиловом (б) и бутиловом спирте (в). Данные электронной сканирующей микроскопии (1) и ИК-спектроскопии (2).

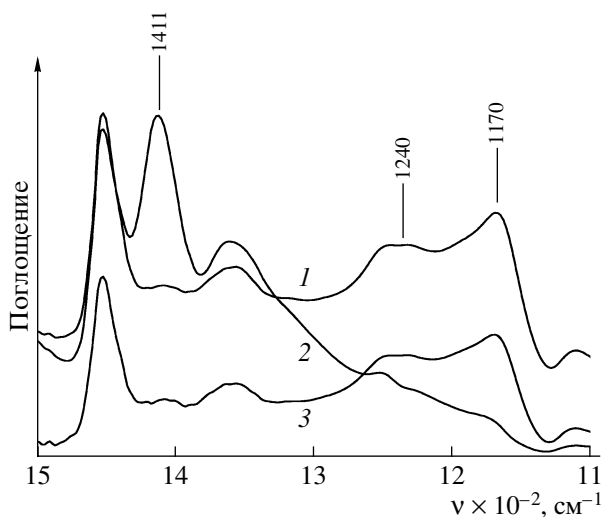
мер образца из-за полной диссоциации карбоксильных групп, что объясняет резкое повышение значения  $\epsilon_A^{2244}$  на рис. 5б. Это способствует уменьшению числа G-изомеров (полосы поглощения при 1240 и 1170  $\text{см}^{-1}$  на спектре 2 практически от-



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента экстинкции  $\epsilon_A^{2244}$  от концентрации АК в сополимере ПАН (а) и от pH осадительной ванны (б). а: 1 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 – 0.1 N  $\text{HCOOH}$ , 3 – 0.1 N  $\text{LiOH}$ ; б: содержание АК в ПАН 7.40 (1), 8.96 (2), 10.05 (3) и 18.5 мас. % (4).

сутствуют) и распрямлению свернутых участков цепей макромолекул [5]. Внутримолекулярная структура полимерного образца становится более упорядоченной, и пористость резко падает, что отмечалось и другими авторами [1, 17]. Наибольшая разница пористости пленок наблюдалась при содержании  $c_{\text{АК}} = 16.2$  и 18.5 мас. % в сополимере.

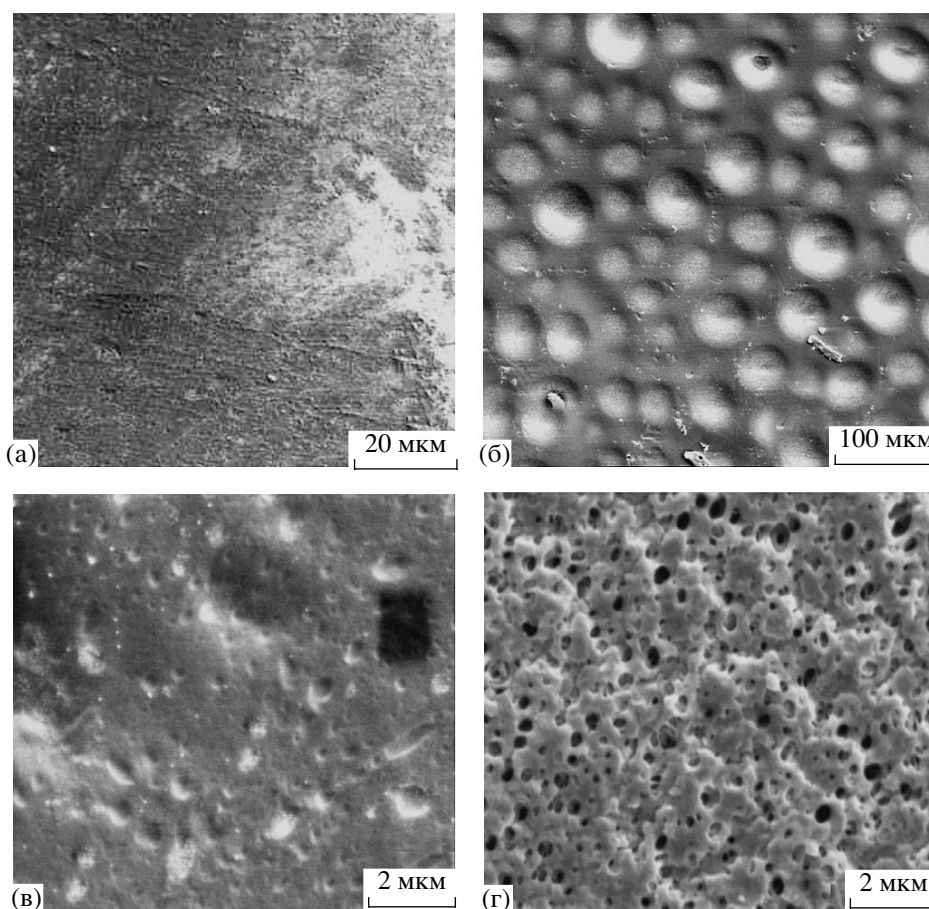
На рис. 7 представлены электронные микрофотографии поверхности модифицированного ПАН. Видно, что с уменьшением pH осадительной ванны (рис. 7б, 7г) увеличивается концентрация пор, что хорошо коррелирует со спектральными данными. Следует отметить некоторые особенности организации пористой структуры модифицированного ПАН. Как видно на рис. 7б, поверхность пленок ПАН содержит тупиковые



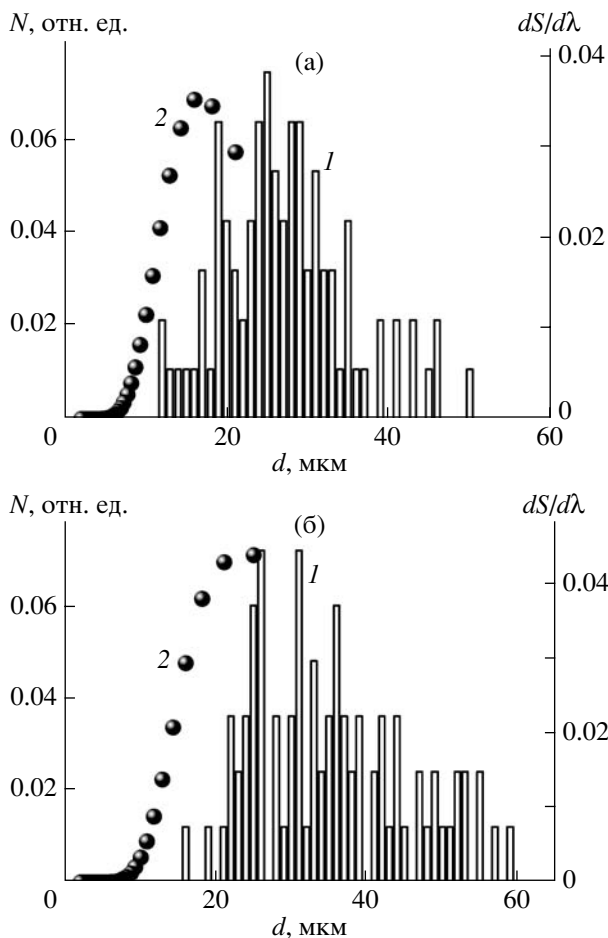
**Рис. 6.** ИК-спектры пленок сополимера ПАН с  $s_{AK} = 16.2$  мас. % в конформационно-чувствительной области: 1 –  $H_2O$ , 2 – 0.1 N LiOH, 3 – 0.1 N HCOOH.

поры микронного размера. Также в образце имеются поры размером 0.2–1.0 мкм (рис. 7г), которые недоступны для наблюдения с помощью ИК-спектроскопии среднего диапазона, поскольку их размеры отвечают УФ- и видимому диапазонам электромагнитного излучения [13, 16]. Распределение пор по размерам в пленках модифицированного ПАН представлено на рис. 8. Видно, что средний размер пор и их распределение по размерам практически не зависят от величины pH. Действительно, как следует из данных, представленных на рис. 3б, до pH 13.4 значение  $\epsilon_A^{2244}$  практически не изменяется. Результаты, полученные с помощью ИК-спектроскопии, согласуются с микроскопическими данными.

Выражаем благодарность Ю.С. Игнатьеву за синтез сополимера ПАН и Е. Moeller за предоставленные микроснимки поверхности пленок,



**Рис. 7.** Электронные микрофотографии поверхности пленок модифицированного ПАН (а–г), полученных осаждением в 0.01 N LiOH (а, в) и 0.001 N HCOOH (б, г).



**Рис. 8.** Распределение пор по размерам для пленок, полученных осаждением модифицированного ПАН в 0.001 N HCOOH (а) и H<sub>2</sub>O (б). Данные электронной сканирующей микроскопии (1) и ИК-спектроскопии (2).

полученные методом электронной сканирующей микроскопии, а также Германской службе академических обменов (DAAD).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов В.И., Гопоненко А.В., Мащенко В.И., Иванов М.В., Schaumburg K. // *Высокомолек. соед. Б.* 2003. Т. 45. № 3. С. 503.
2. Lin D., Chang C., Huang F., Cheng L. // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 413.
3. Карбоцепные синтетические волокна / Под ред. К.Е. Перепелкина. М.: Химия, 1973.
4. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968.
5. Михайлова Ю.Н. Дис. ... магистра химии. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2002.
6. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Круглова Е.В., Гуркина Ю.А., Маланин М.Н., Глазковский Ю.В. // *Физикохимия полимеров.* Тверь, 1998. Вып. 4. С. 11.
7. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
8. Gharagheizi F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 103. P. 31.
9. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976.
10. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
11. Маланин М.Н., Овчинников М.М., Подгорный Г.Н., Пахомов П.М. // *Физикохимия полимеров.* Тверь, 2007. Вып. 14. С. 148.
12. Зисман Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики. М.: Наука, 1970. Т. 3.
13. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // *Высокомолек. соед. Б.* 2005. Т. 47. № 6. С. 1066.
14. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // *Высокомолек. соед. Б.* 2000. Т. 42. № 6. С. 1081.
15. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // *Высокомолек. соед. Б.* 2001. Т. 43. № 4. С. 764.
16. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* 2002. Т. 68. № 5. С. 31.
17. Minagawa M., Taira T., Yabuta Y., Nozaki K., Yoshii F. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 22. P. 4526.

УДК 541.64:539.2:532.135

## ЛОКАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. М. Вассерман\*, Л. З. Роговина\*\*, В. Г. Васильев\*\*, Н. А. Чурочкина\*\*,  
Л. Л. Ясина\*, М. В. Мотякин\*, И. И. Алиев\*, И. В. Благодатских\*\*, О. В. Васильева\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 23.10.2007 г.  
Принята в печать 07.04.2008 г.

Сопоставлено влияние различных параметров строения макромолекулы гидрофобно модифицированного полиакриламида (количество и длина боковых гидрофобных групп, содержание заряженных групп, тип связи, осуществляющей присоединение боковых групп к основной цепи, степень блочности) на локальную подвижность узлов физической сетки и реологические свойства гелей. Локальная подвижность, определенная методом ЭПР-спектроскопии спиновых зондов, либо не зависит от этих параметров, либо зависит незначительно. В то же время от них резко зависят реологические характеристики гелей. Обнаруженное несоответствие объясняется тем, что локальная подвижность узлов определяется главным образом межмолекулярными взаимодействиями гидрофобных групп и ковалентным связыванием этих групп с макромолекулой, тогда как реологические свойства, кроме того, зависят от количества узлов, их размеров и других факторов.

### ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобно модифицированные полимеры – это полимеры, имеющие гидрофильную основную цепь и небольшое число боковых или концевых гидрофобных групп. Такие группы способны к самоассоциации в водной среде с образованием доменов (или мицелл) [1–4]. Наряду с гидрофобными группами данные полимеры могут содержать заряженные группы в основной цепи, и электростатические взаимодействия между ними существенно изменяют условия ассоциации гидрофобных групп [5].

Самоассоциация гидрофобных групп происходит начиная с весьма низкой концентрации полимера в растворе (десятые и даже сотые доли мас. %)

и может осуществляться как внутри-, так и межмолекулярно [6]. При формировании межмолекулярных самоассоциатов резко возрастает (на несколько порядков) вязкость раствора, а при концентрациях 1–2 мас. % часто возникают физические гели. Концентрационная область образования гелей и прочность узлов сетки зависят в первую очередь от длины и количества гидрофобных групп в макромолекуле.

Одним из наиболее широко распространенных гидрофобно модифицированных полимеров является гидрофобно модифицированный полиакриламид (ПАА), который и был использован в данной работе.

Формирование гелей в растворах полимеров и прочность этих гелей, как и гелей любой природы, характеризуются такими реологическими параметрами, как модуль упругости, наибольшая ньютоновская вязкость, наблюдаемая непосредственно после превышения предела текучести геля, а также характер падения вязкости при дальнейшем увеличении напряжения или скорости

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-3217) и Гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ–1468.2008.3).

E-mail: spinchem@chph.ras.ru (Ясина Лариса Леонидовна).

сдвига [7, 8]. Реологические параметры растворов и гелей гидрофобно модифицированного ПАА очень сильно изменяются в зависимости от особенностей химического строения полимера – количества и длины гидрофобных групп, характера их распределения по макромолекуле (степени блочности) – количества заряженных групп в основной цепи [9]. Представляет интерес установить, насколько указанные параметры влияют на локальную подвижность узлов сетки рассматриваемых гелей.

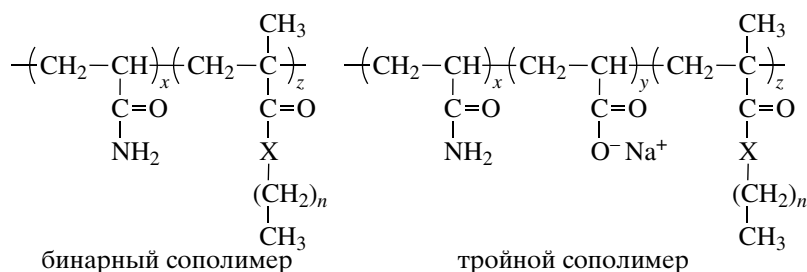
В работе [10] на примере трех гидрофобно модифицированных полимеров различного строения было показано, что локальная подвижность узлов сетки в гелях, образованных ассоциацией боковых гидрофобных групп C12, определенная методом ЭПР-спектроскопии спиновой зонда, почти на порядок меньше, чем в гидрофобном ядре мицеллы низкомолекулярного поверхностно-активного вещества с тем же числом атомов углерода (додецилсульфата натрия – ДСН). Этот результат объясняется тем, что в гидрофобно модифицированном ПАА гидрофобные группы ковалентно связаны с основной полимерной цепью, что ограничивает их подвижность в узле.

Цель нашей работы – сопоставить закономерности изменения локальной подвижности узлов и реологических свойств гелей при систематическом изменении каждого из параметров, определяющих строение гидрофобно модифицированного ПАА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрофобно модифицированные ПАА могут быть бинарными и тройными (их химическое строение приведено ниже). Бинарные сополимеры получали из акриламида и небольшого количества гидрофобно модифицированного акриламида (“амидные” сополимеры) или метакрилата (“эфирные” сополимеры); в обоих случаях модифицированные мономеры имели боковые гидрофобные группы, содержащие 9 (С9) или 12 (С12) атомов углерода. Тройные сополимеры наряду с указанными компонентами содержали в основной цепи различное количество “заряженных” групп (акрилата натрия – АН).

Бинарные и тройные сополимеры синтезировали методом радикальной мицеллярной полимеризации в присутствии мицелл ДСН:



(X = NH (“амидный” сополимер) или X = O (“эфирный” сополимер),  $n = 8$  (С9) или  $n = 11$  (С12)).

Условия синтеза подробно описаны в работе [9]. Исследованы реологические свойства растворов и гелей этих полимеров, а также локальная подвижность узлов сетки гелей.

Использовали также полимеры с разной блочностью, т.е. характером распределения гидрофобных групп по цепи, которое может быть либо случайным, либо “блочным”, когда содержащие гидрофобные группы мономерные звенья образуют длинные последовательности – “блоки” [11].

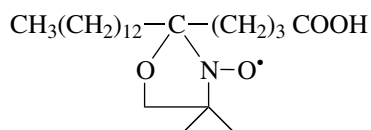
Блочность  $N_h$  можно регулировать, изменяя число молекул мономера в мицелле ПАВ (ДСН) при синтезе [11, 12]. Чем больше число молекул гидрофобного мономера в одной мицелле, тем больше средняя длина гидрофобного блока, т.е. блочность, полимера. Значение  $N_h$  рассчитывали в соответствии с работой [13], исходя из ККМ и агрегационного числа ДСН.

Исследовали 1% и 2%-ные гели бинарных полимеров, содержащих различное количество гидрофобных групп С9 (0.5 и 1.5 мол. %) и гидрофобные группы разной длины (С12 и С9); гели тройных сополимеров с различным содержанием

“заряженных” групп в основной цепи (10, 20 и 30 мол. %), а также гели полимеров, различающихся блочностью. Все полимеры изучали в водно-солевых растворах, содержащих 2 мас. % NaCl.

Наибольшую ньютоновскую и эффективную вязкость в режиме постоянной скорости сдвига измеряли на вискозиметре “Реотест” и вискозиметре постоянных напряжений ВПН. Молекулярную массу полимеров определяли методом светорассеяния.

В качестве спинового зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 5-доксил-стеариновую кислоту (**5-ДСК**), формула которой приведена ниже



Этот радикал, как правило, локализуется в гидрофобных областях сложных молекулярных и макромолекулярных систем и часто применяется для исследования локальной динамики мицелл, эмульсий, биологических мембран, комплексов полиэлектролит–ПАВ [14–19].

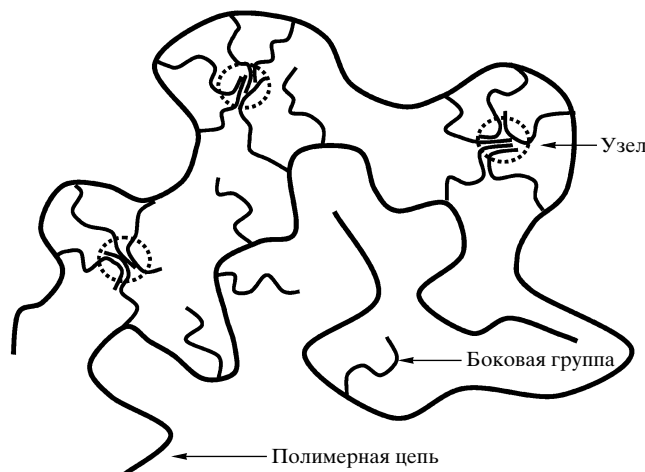
Методика приготовления гелей, содержащих спиновый зонд, заключалась в следующем. Готовили растворы спинового зонда в этаноле (концентрация зонда  $\sim 10^{-3}$  моль/л). Рассчитанное количество раствора помещали в сосуд, этанол полностью испаряли. Затем вносили навеску полимера и добавляли такое количество дистил-

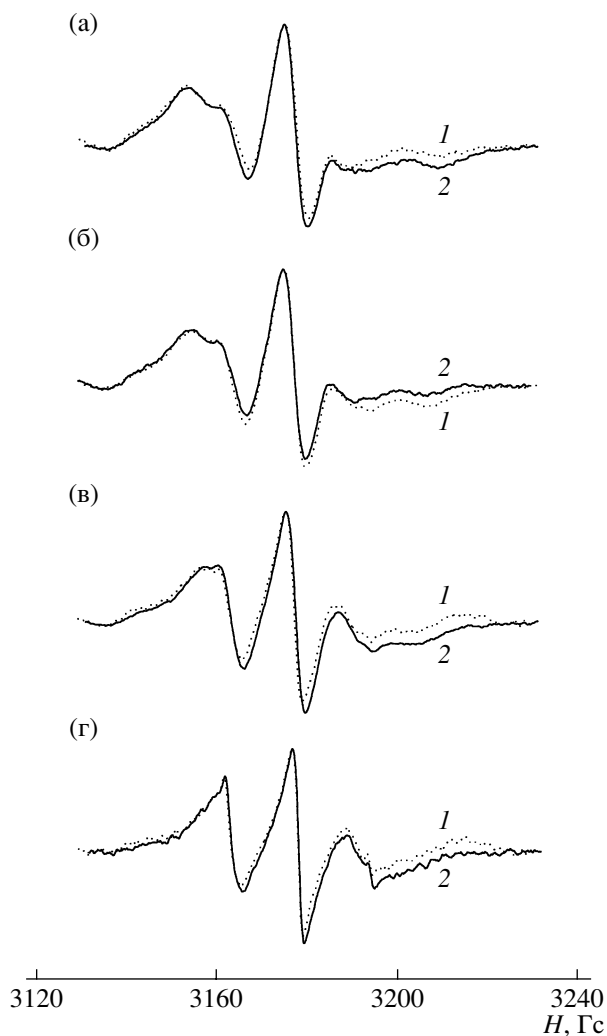
лированной воды, чтобы концентрация полимера в растворе составляла 2 мас. %. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки при 20°C в течение суток (с кратковременным подогревом до 60°C). В процессе перемешивания образовывался гель, и спиновый зонд диффундировал в гидрофобные узлы сетки геля. Концентрация спинового зонда в геле  $\sim (3-8) \times 10^{-5}$  моль/л.

Образцы геля с введенным зондом помещали в тонкие стеклянные ампулы (капилляры), внутренний диаметр которых составлял  $\sim 1$  мм. Спектры ЭПР регистрировали на серийном ЭПР-спектрометре X-диапазона фирмы “Radiopan” в условиях, далеких от насыщения, в интервале 20–70°C. Времена корреляции вращения спиновых зондов определяли сопоставлением экспериментальных спектров с теоретическими, рассчитанными по модели изотропного вращения в рамках программы, изложенной в работе [20]. При расчете спектров использовали следующие значения электронно-спиновых параметров спинового зонда: главные значения  $g$ -тензора  $g_{xx} = 2.0088$ ,  $g_{yy} = 2.0061$ ,  $g_{zz} = 2.0027$ ; главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия ( $A$ -тензора)  $A_{xx} = 6.3$  Гс,  $A_{yy} = 5.8$  Гс,  $A_{zz} = 37.3$  Гс [21].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема образования узлов сетки в гелях гидрофобно модифицированных полимеров вследствие межмолекулярной ассоциации боковых гидрофобных групп приведена ниже.



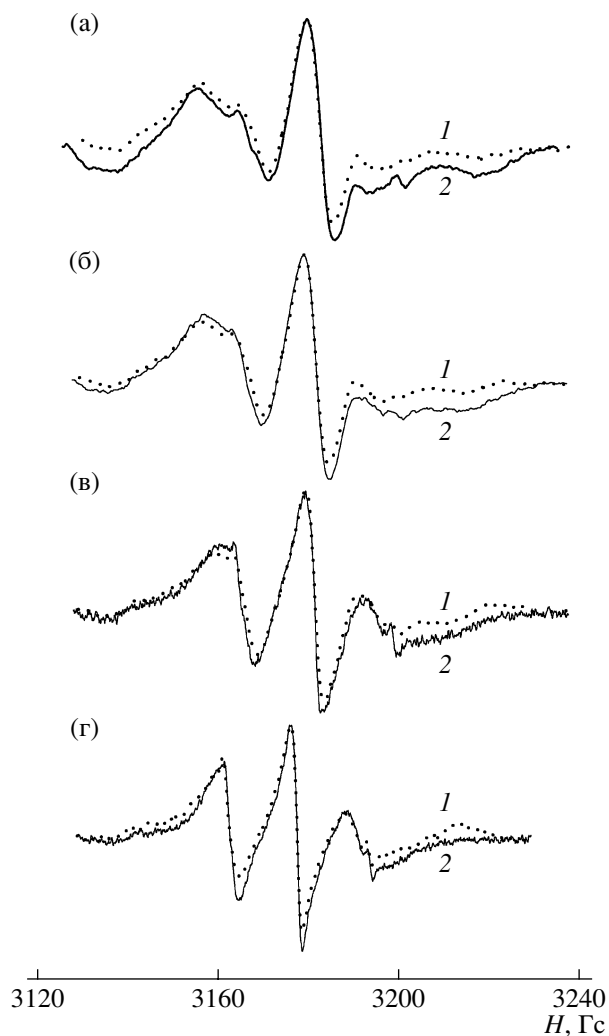


**Рис. 1.** Спектры ЭПР спинового зонда в 2%-ных гелях полимеров, содержащих 1.5 мол. % (1) и 0.5 мол. % (2) гидрофобных групп С9.  $T = 20$  (а), 30 (б), 50 (в) и  $70^\circ\text{C}$  (г);  $M_w \times 10^{-6} = 1.29$  (1) и 1.65 (2).

Такие узлы могут возникать в результате ассоциации гидрофобных групп, ковалентно связанных как с одной и той же, так и с разными макромолекулами. Количество узлов невелико, однако их свойства и размеры могут в значительной степени определять физические характеристики гелей. Рассмотрим влияние строения гидрофобно модифицированных полимеров на локальную подвижность узлов их гелей.

#### Влияние содержания боковых алкильных групп

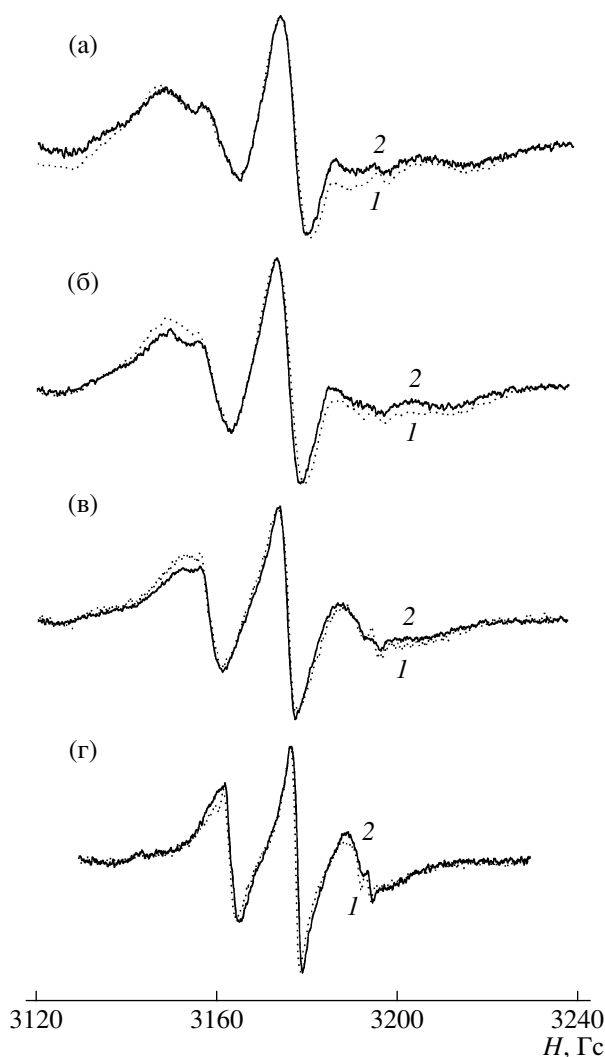
Для решения этой задачи использовали амидные бинарные полимеры, содержащие 0.5 и 1.5 мол. % групп С9. Получить полимер с ббльшим



**Рис. 2.** Спектры ЭПР спинового зонда в 2%-ных гелях “амидных” полимеров, содержащих 1.0 мол. % групп С12 (1) и 1.5 мол. % групп С9 (2).  $T = 20$  (а), 30 (б), 50 (в) и  $70^\circ\text{C}$  (г);  $M_w = 1.0 \times 10^5$  (1) и  $1.29 \times 10^6$  (2).

количеством групп С9 не представляется возможным, поскольку мономер, содержащий больше 1.5 мол. % групп С9, не растворяется в воде, и полимеризацию его провести не удастся. Спектры ЭПР спинового зонда в 2%-ных гелях указанных полимеров в интервале  $20\text{--}70^\circ\text{C}$  отличаются незначительно (рис. 1). Отсюда следует, что локальная подвижность узлов сетки в гелях гидрофобно модифицированных полиакриламидов практически не зависит от содержания алкильных групп в полимерной цепи. Это не удивительно, так как локальная подвижность узлов определяется не количеством гидрофобных групп, формирующих узел, а их локальными свойствами, в частности, подвижностью этих групп. Другой важный ре-



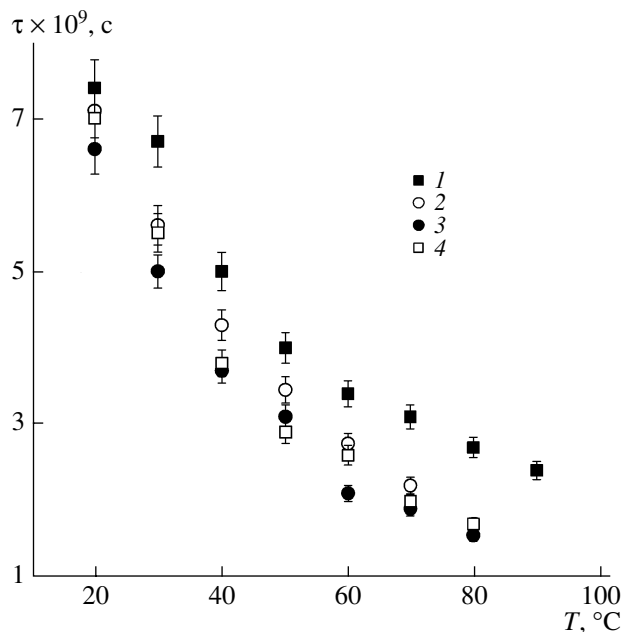


**Рис. 3.** Спектры ЭПР спинового зонда в 2%-ных гелях “эфирного” (0.4 мол. % групп С12) (1) и “амидного” (1.0 мол. % групп С12) (2) полимеров.  $T = 20$  (а), 30 (б), 50 (в) и 70°C (г);  $M_w \times 10^{-5} = 2.5$  (1) и 1.0 (2).

зультат заключается в том, что при изменении температуры от 20 до 70°C время корреляции вращения зонда и, следовательно, локальная подвижность узлов изменяется не больше, чем в 3 раза. (Времена корреляции вращения зонда равны  $7.6 \times 10^{-9}$  с при 20°C,  $7.2 \times 10^{-9}$  с при 30°C,  $4.2 \times 10^{-9}$  с при 50°C,  $3.3 \times 10^{-9}$  с при 70°C.) Подобная закономерность прослеживается практически на всех исследованных нами системах.

#### Влияние длины боковой алкильной группы

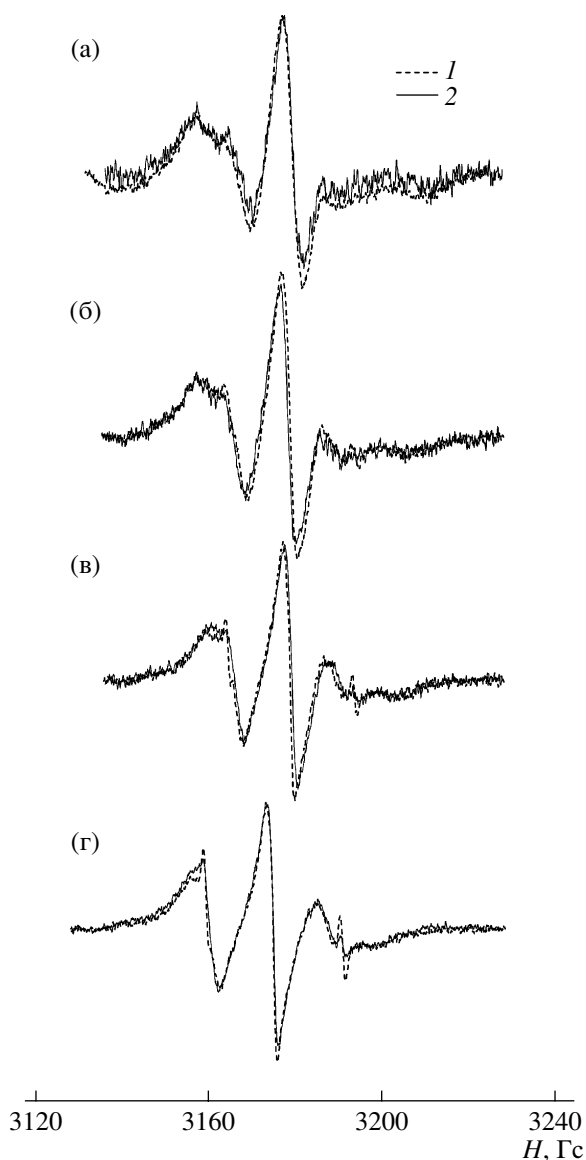
Спектры ЭПР зонда 5-ДСК в 2%-ных гелях двух амидных полимеров, содержащих 1 мол. %



**Рис. 4.** Температурные зависимости времени корреляции вращения спинового зонда в узлах гелей “амидных” полимеров (1.5 мол. % групп С9) с содержанием заряженных групп 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 мол. % (4);  $M_w = 1.29 \times 10^6$  (1),  $8.8 \times 10^5$  (2),  $1.3 \times 10^6$  (3) и  $1.23 \times 10^6$  (4).

групп С12 и 1.5 мол. % групп С9, сопоставлены на рис. 2. Были исследованы образцы, содержащие несколько отличное количество тех и других групп, поскольку уже показано, что от количества гидрофобных групп подвижность узлов не зависит. Видно, что спектры ЭПР зонда в гелях двух полимеров в интервале 20–70°C отличаются незначительно, т.е. локальная подвижность узлов при увеличении длины гидрофобной группы от 9 до 12 звеньев практически не изменяется.

Вывод о том, что локальная подвижность узлов сетки, построенных из алкильных групп С12 и С9, мало отличается, не является неожиданным. Действительно, даже в “свободных” мицеллах алкилсульфатов натрия, содержащих группы С12 и С9, различия вращательной подвижности зонда невелики: в алкилсульфатных мицеллах, имеющих группы С12, время корреляции вращения зонда 5-ДСК  $\tau = 9 \times 10^{-10}$  с, тогда как в мицеллах с группами С9  $\tau = 7 \times 10^{-10}$  с [22]. Не исключено, что при большей длине гидрофобных групп (например, С16 или более) локальная подвижность узлов, сформированных из этих групп, будет замет-



**Рис. 5.** Спектры ЭПР спинового зонда в 2%-ных гелях полимеров, содержащих 1.5 мол. % групп С9 и 13 мол. % “заряженных” групп  $N_h = 12.8$  (1) и 3.7 (2);  $M_w \times 10^{-6} = 1.83$  (1) и 1.26 (2);  $T = 20$  (а), 30 (б), 50 (в) и 70°C (г).

но отличаться от подвижности узлов, построенных из групп С9 или С12.

#### *Влияние способа связывания алкильных групп с макромолекулой*

Спектры ЭПР зонда 5-ДСК в 2%-ных гелях эфирного полимера, содержащего 0.4 мол. % групп С12, и в гелях амидного полимера с 1 мол. % групп С12 были сопоставлены в области 20–70°C (рис. 3). Во всем интервале температур в обоих

гелях спектры ЭПР зонда отличаются незначительно. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что локальная подвижность узлов гелей мало зависит от выбранного нами способа связывания алкильных групп с макромолекулой. Конечно, способ связывания с макромолекулой может влиять на локальную подвижность гидрофобных групп. Следует отметить, что подвижность гидрофобных групп в узлах геля и в “свободных” мицеллах, не связанных с полимерной цепью, отличается почти на порядок [10]. Однако замена присоединения через амидную связь присоединением через эфирную связь не приводит к существенным различиям в локальной подвижности узлов.

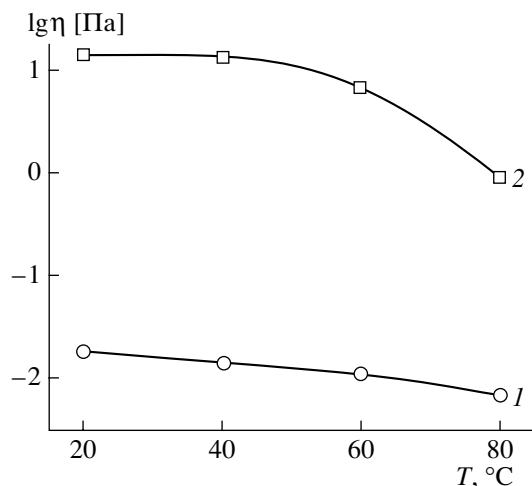
#### *Влияние “заряженных” групп в макромолекуле*

На примере 2%-ных гелей тройных сополимеров было исследовано влияние “заряженных” групп (акрилата натрия) на локальную подвижность узлов сеток. Использовали бинарный сополимер, содержащий 1.5 мол. % групп С9, и тройные сополимеры с тем же количеством групп С9, но с разным содержанием (10, 20 и 30 мол. %) ионного мономера (см. формулу “тройного” сополимера). Вращательная подвижность зонда 5-ДСК исследована в широком интервале температур (рис. 4).

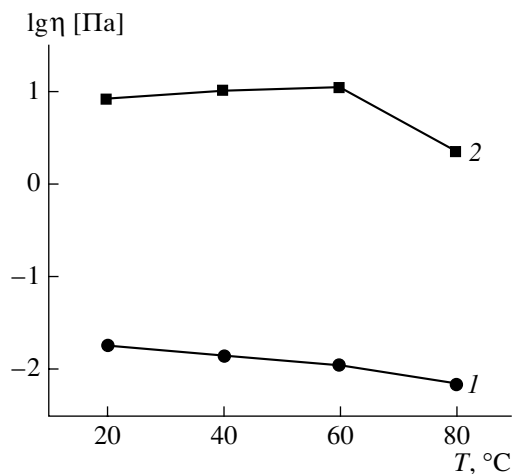
Из полученных результатов следует, что локальная подвижность узлов сетки в гелях, сформированных из “заряженных” полимеров, немного больше, чем в случае “незаряженного” полимера. Различия в подвижности спинового зонда становятся более заметными при  $T > 60^\circ\text{C}$ . Введение в макромолекулу “заряженных” групп приводит, по-видимому, к “разрыхлению” узлов сетки из-за электростатического отталкивания зарядов. Однако даже при 80–90°C локальная подвижность узлов сетки в гелях, сформированных из нейтральных и заряженных макромолекул, отличается не больше, чем в 1.5–2 раза.

#### *Влияние характера распределения боковых гидрофобных групп вдоль основной цепи (блочности полимера) на локальную подвижность узлов*

Влияние характера распределения боковых гидрофобных групп исследовано на примере гелей полимеров, содержащих 1.5 мол. % групп С9



**Рис. 6.** Температурные зависимости эффективной вязкости 1%-ных гелей бинарных сополимеров гидрофобно модифицированных ПАА, содержащих 0.5 мол. % групп С9 (1) и 0.5 мол. % групп С12 (2).  $M_w \times 10^{-5} = 2.6$  (1) и 2.7 (2); скорость сдвига  $D_r = 3 \text{ c}^{-1}$ .



**Рис. 7.** Температурные зависимости эффективной вязкости 1%-ных гелей гидрофобно модифицированных ПАА, содержащих 0.5 (1) и 1.5 мол. % групп С9 (2).  $M_w = 2.6 \times 10^5$  (1) и  $1.29 \times 10^6$  (2);  $D_r = 3 \text{ c}^{-1}$ .

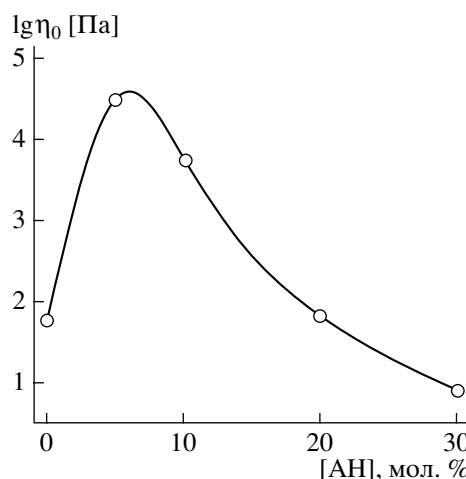
и 13 мол. % “заряженных” групп (акрилат натрия). Блочность у одного полимера  $N_h = 12.8$ , у второго – 3.7. Спектры ЭПР спинового зонда в узлах сеток, образованных этими полимерами, отличаются незначительно (рис. 5). Следовательно, различия в блочности полимеров практически не влияют на локальную подвижность узлов сеток. Такой результат хорошо согласуется с данными, полученными ранее [10], согласно которым локальная подвижность узлов сеток гелей гидрофобно модифицированных полиакриламидов, содержащих алкильные группы С12, не зависит от блочности полимера. Полимеры с разной блочностью могут формировать узлы, отличающиеся размерами. Однако различия размеров узлов не должны влиять на их локальную подвижность.

*Влияние строения гидрофобно модифицированных ПАА на реологические свойства их гелей*

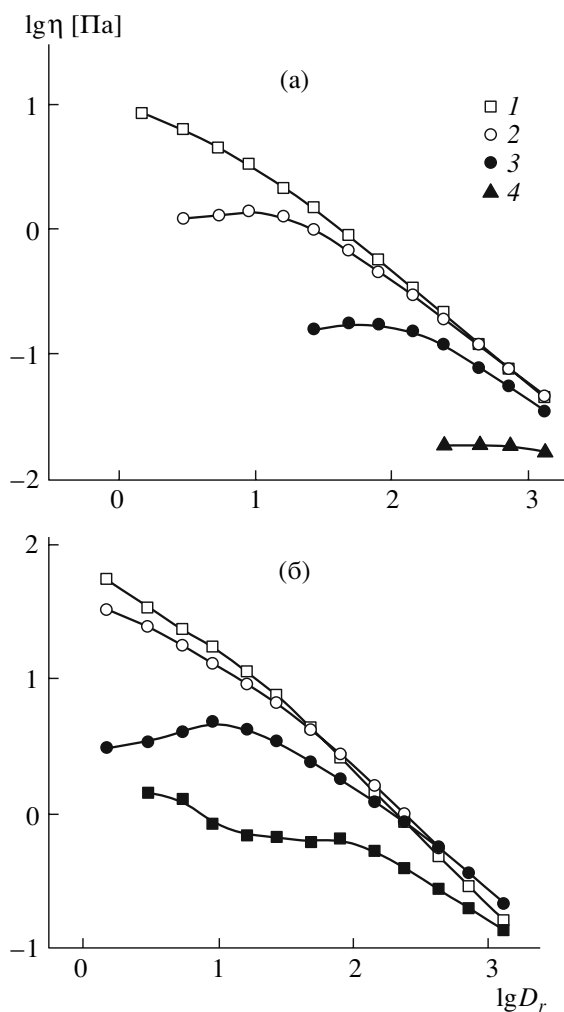
Результаты, представленные ниже, показывают, что реологические свойства гелей весьма существенно зависят от строения полимера.

Длина боковых алкильных групп (С9 или С12) в гидрофобно модифицированных ПАА оказывает значительное влияние как на величину, так и на температурную зависимость вязкости 1%-ных гелей этих полимеров (рис. 6). У гелей из полиме-

ров, содержащих группы С12, вязкость почти на 3 порядка больше, чем у гелей из полимеров с группами С9. Температурная зависимость вязкости растворов для обоих полимеров является слабой, но для полимера с группами С12 в области высоких температур (когда происходит разрушение структуры геля) вязкость резко зависит от температуры.



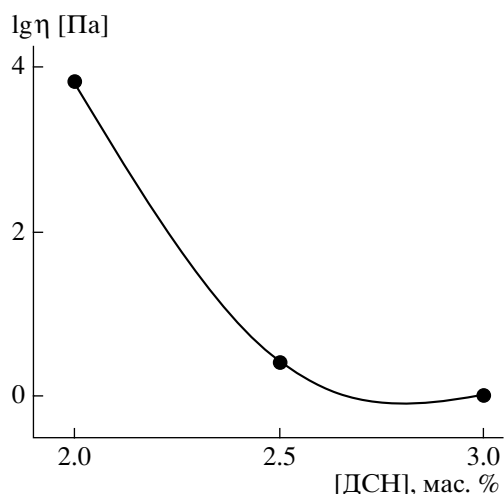
**Рис. 8.** Наибольшая ньютоновская вязкость 1%-ных гелей тройного сополимера, содержащего 1.5 мол. % групп С9 в зависимости от количества акрилата натрия в основной цепи.  $M_w = (1.3-1.6) \times 10^5$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .



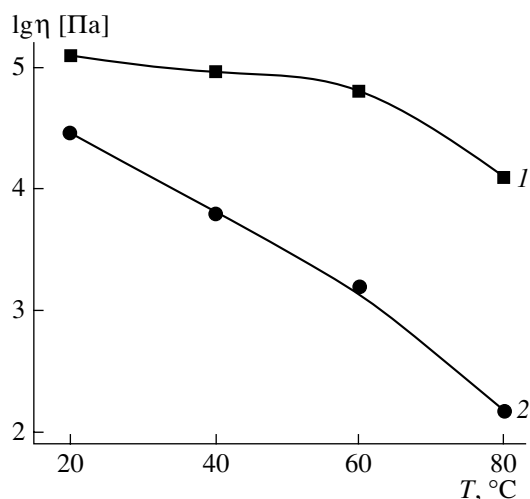
**Рис. 9.** Кривые течения (зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига) 1% (а) и 2%-ных (б) гелей тройного сополимера, содержащего 1.5 мол. % боковых групп С9 и 30 мол. % АН в основной цепи.  $M_w = 1.6 \times 10^5$ ;  $T = 20$  (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

Увеличение количества гидрофобных групп С9 в 3 раза (от 0.5 мол. % до 1.5 мол. %) приводит к результату (рис. 7), аналогичному тому, который наблюдается при увеличении длины гидрофобных групп.

Влияние количества “заряженных” групп в макромолекуле на величину наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  изучено на примере гелей полимеров, содержащих 1.5 мол. % гидрофобных групп С9. Зависимость  $\eta_0$  от содержания акрилата натрия при 20°C имеет максимум при содержании АН 5 мол. % (рис. 8). Аналогичная закономерность наблюдается для полимеров с боковой



**Рис. 10.** Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости 2%-ных гелей тройного сополимера, содержащего 0.5 мол. % групп С9 и 5 мол. % АН, от концентрации ДСН при синтезе. Концентрация мономера 3 мас. %.



**Рис. 11.** Температурные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости 2%-ных гелей “эфирного” (1 мол. % С12, 5 мол. % АН) (1) и “амидного” (1 мол. % С12, 5 мол. % АН) (2) полимеров.  $M_w = 1.4 \times 10^5$ .

группой С12 [9]. Такой характер изменения вязкости обусловлен тем, что при малом содержании зарядов происходит разрыхление клубка (что приводит к возрастанию вязкости), а при дальнейшем увеличении количества зарядов их электростатическое взаимодействие становится столь велико, что частично преобладает над гидрофобным взаимодействием и, по-видимому, разрушает некоторые узлы. В результате при изменении

концентрации АН от 5 до 30 мол. % величина  $\eta_0$  уменьшается на 3.5 порядка. С повышением температуры вязкость гелей падает (гели становятся более “слабыми”), и различие в значениях вязкости гелей с разным количеством “зарядов” уменьшается.

На рис. 9 сопоставлены кривые течения 1% и 2%-ных гелей (значения вязкости, как правило, определяли для 1% и 2%-ных гелей, тогда как локальную подвижность узлов – для 2%-ных гелей). Абсолютные значения вязкости, естественно, возрастают с увеличением концентрации геля, однако закономерности изменения вязкости с температурой отличаются несущественно.

Влияние блочности макромолекул на эффективную вязкость гелей показано на рис. 10. Это влияние оказывается очень сильным: уменьшение количества ПАВ (ДСН) при синтезе полимера от 3 до 2 мас. % (при этом блочность полимера  $N_h$  возрастает от 0.31 до 0.93) приводит к увеличению вязкости почти на 4 порядка.

Способ присоединения боковой гидрофобной группы к основной цепи ПА (по эфирной или по амидной связи) также существенно влияет на реологические свойства гелей (рис. 11): эффективная вязкость существенно различается, причем тем больше, чем выше температура. В интервале 20–80°C наибольшая ньютоновская вязкость геля “амидного” полимера изменяется на несколько порядков, тогда как гель “эфирного” полимера является более температурно-устойчивым.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Локальная подвижность узлов сетки в гелях гидрофобно модифицированного полиакриламида почти не меняется при варьировании количества и длины алкильных групп на полимерной цепи, способа их связывания с макромолекулой и характера распределения по макромолекуле и изменяется не очень сильно при введении “заряженных” групп в макромолекулу. Локальная подвижность узлов определяется, по-видимому, главным образом следующими факторами: гибкостью и межмолекулярным взаимодействием гидрофобных групп, формирующих узлы, а также ковалентным связыванием этих групп с макромолекулой. Несомненно, способ связывания с макромолекулой может влиять на локальную подвижность уз-

лов. Однако способ присоединения гидрофобных групп (через амидную или эфирную связь) слабо влияет на локальную подвижность.

В то же время реологические свойства гелей существенно зависят от структуры полимерной цепи. Реологические свойства определяются не только “локальными” характеристиками (например, локальной подвижностью узлов), но и “макроскопическими” характеристиками геля (размерами узлов, их количеством, способом распределения в системе). Увеличение блочности, приводящее, по-видимому, к росту размеров узлов, не влияет на их локальную подвижность, но сильно изменяет реологические свойства. Варьирование концентрации гидрофобных групп в полимерной цепи влияет на количество узлов и, как следствие, на реологические свойства гелей, но не оказывает влияния на локальную подвижность. Увеличение количества “зарядов” на полимерной цепи, вызывающее, вероятно, разрушение некоторой доли узлов за счет электростатического отталкивания, резко меняет реологические характеристики гелей, но слабо влияет на локальную подвижность узлов. На примере полимеров, несущих “заряды”, видно, что небольшие отличия локальных характеристик узлов могут сопровождаться существенными различиями реологических свойств гелей. Этот очень важный вывод, по нашему мнению, следует иметь в виду при прогнозировании свойств гелей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evani S., Rose G.D.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1987. V. 57. P. 477.
2. *Middleton J.C., Cummins D.F., McCormic C.L.* // Water-Soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties and Applications / Ed. by S.W. Shalaby, C.L. McCormick, G.B. Buttler. Washington: ACS Symp. Ser. 1991. V. 467. P. 339.
3. *Volpert E., Selb J., Candau F.* // Polymer. 1998. V. 39. № 5. P. 1025.
4. *Shashkina Yu.A., Zaroslov Yu.D., Smirnov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Churochkina N.A.* // Polymer. 2003. V. 44. № 8. P. 2289.
5. *Bock J., Siano D.B., Valint P.L., jr., Pace S.J.* // Polymers in Aqueous Media: Performance Through Association / Ed. by J.E. Glass. Washington: Advances in Chem., ACS, 1994. V. 223. P. 411.

6. *McCormick C.L., Nonaka T., Johnson C.B.* // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 731.
7. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 6. С. 1102.
8. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. Гл. 8.
9. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
10. *Мотякин М.В., Ясина Л.Л., Чурочкина Н.А., Васильев В.Г., Роговина Л.З., Вассерман А.М., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 2. С. 342.
11. *Hill A., Candau F., Selb J.* // Progr. Colloid. Polym. Sci. 1991. V. 84. P. 61.
12. *Благодатских И.В., Васильева О.В., Пряхина Т.А., Чурочкина Н.А., Барабанова А.И., Васильев В.Г., Роговина Л.З., Смирнов А.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1157.
13. *Hill A., Candau F., Selb J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 17. P. 4521.
14. *Advanced ESR Methods in Polymer Research* / Ed. by S. Schlick. New York: Wiley, 2006.
15. *Spin Labeling. Theory and Applications* / Ed. by L.J. Berliner. New York: Acad. Press, 1976.
16. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
17. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
18. *Dzikovski B.G., Livshits V.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 23. P. 5271.
19. *Wasserman A.M., Yasina L.L., Aliev I.I., Doseva V., Baranovsky V.Yu.* // Colloid Polym. Sci. 2004. V. 282. № 4. P. 402.
20. *Budel D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H.* // J. Magn. Reson. A. 1996. V. 120. № 1. P. 155.
21. *Gafney B.J., McConnel H.M.* // J. Magn. Reson. 1974. V. 16. № 1. P. 1.
22. *Вассерман А.М., Барашкова И.И., Медведева Т.В., Тарасов В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 509.

УДК 541.64:546.26

## ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕН(C<sub>60</sub>)СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСТИРОЛОВ

© 2009 г. Л. В. Виноградова\*, Г. А. Полоцкая\*, А. А. Шевцова\*\*, А. Ю. Алентьев\*\*\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

\*\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 30.05.2007 г.

Принята в печать 26.02.2008 г.

На основе регулярных звездообразных ПС, различающихся строением центра ветвления (одна или две ковалентно связанные молекулы фуллерена C<sub>60</sub>) и числом ветвлений (6 и 12), получены гомогенные газоразделительные мембраны. С помощью масс-спектрометрической методики исследованы транспортные свойства мембран для ряда газов H<sub>2</sub>, He<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Установлено, что мембраны из шестилучевых ПС характеризуются меньшей плотностью упаковки макромолекул по сравнению с мембранами из двенадцатилучевых полистиролов и вследствие этого обладают более высокой газопроницаемостью. Отмечено, что для звездообразных ПС свойственны более высокие значения фактора селективности разделения пары газов O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> по сравнению с аналогичными характеристиками для линейных ПС. На основании анализа газоразделительных свойств мембран с использованием диаграммы Рейтлингера–Робсона показано качественное превосходство транспортных свойств звездообразных ПС над характеристиками известных полимеров при разделении пары газов CO/N<sub>2</sub>.

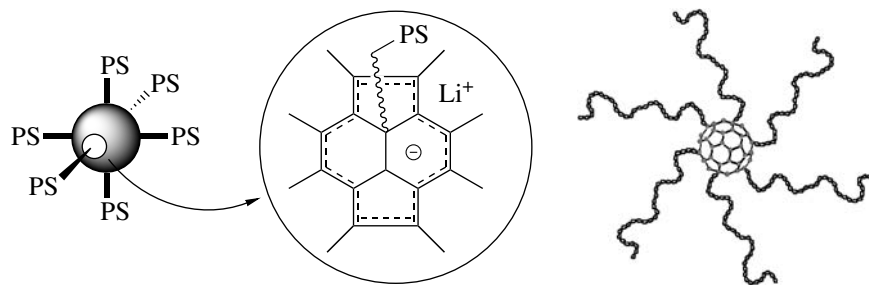
### ВВЕДЕНИЕ

Полимеры с высокоупорядоченной морфологией представляют значительный интерес для использования в области генной инженерии, получения химических сенсоров, фотонных кристаллов, субстратов для выращивания клеток, перапорационных и газоразделительных мембран. В последнее время в качестве перспективных материалов для получения мембран рассматриваются звездообразные полимеры, обладающие структурой, приближающейся к “совершенной”. Варьированием числа и длины лучей в таких звездообразных макромолекулах можно контролировать процессы их самоорганизации в растворах и целенаправленно осуществлять изменение морфологии в пленках. Звездообразные макромолекулы обладают высокой склонностью к образованию в растворах наноразмерных мицеллоподобных агрегатов, что может служить определяющим фактором при

формировании высокоорганизованных пленок [1–6]. Для таких пленок на основе звездообразных ПС, синтезированных различными способами [1, 2, 6, 7], отмечено, что несовершенство строения звездообразных макромолекул, а также наличие примеси линейных цепей нарушают упорядоченность.

В ряду известных звездообразных ПС особое место занимают регулярные фуллерен(C<sub>60</sub>)содержащие звездообразные ПС. Такие полимеры синтезируют с использованием “живущих” полимеров, полученных по механизму анионной полимеризации, что позволяет осуществлять строгий контроль за числом, ММ и полидисперсностью лучей. Высокая симметрия молекулы фуллерена C<sub>60</sub>, служащего центром ветвления макромолекулы, и особенности его π-электронной системы обеспечивают образование “идеальных звезд” с малым по размерам (“точечным”) ядром и шестью лучами, расположенными по его ортогональным осям [8, 9]:

E-mail: VinogradovaLV@rambler.ru (Виноградова Людмила Викторовна).



На основе таких шестилучевых структур изготовлены пленки с морфологией “пчелиных сот” [7].

Высокосимметричная структура макромолекул звездообразных ПС, низкая полидисперсность, наличие фуллерена  $C_{60}$ , а также способность к формированию пленок с высокоупорядоченной структурой послужили поводом для их исследования в качестве материалов для газоразделительных мембран. В настоящей работе были изучены параметры массопереноса гомогенных мембран, сформированных из двух образцов регулярных звездообразных фуллеренсодержащих ПС, один из которых содержал в качестве центра ветвления единичную молекулу  $C_{60}$  (моноядерный) с шестью присоединенными ПС-лучами, а другой обладал центром из двух ковалентно связанных молекул  $C_{60}$  (двухядерный) и двенадцатью ПС-лучами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез звездообразных полистиролов*

Синтез звездообразного моноядерного ПС с формулой  $(PS)_6C_{60}$  осуществляли методом графтирования фуллерена  $C_{60}$  “живущими” цепями ПС с противоионом лития (полистирилитий, ПСЛ) в смеси бензол–толуол при комнатной температуре и соотношении “живущих” цепей ПС к  $C_{60}$ , равном 6 : 1 [8, 9]. ПСЛ-предшественник синтезировали методом анионной полимеризации стирола в бензоле по методике [10].

Звездообразный двухядерный ПС с формулой  $(PS)_6C_{60}-C_{60}(PS)_6$  получали путем сочетания звездообразных макромолекул моноядерного ПС в активном состоянии с помощью диметилдихлорсилана [11]. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением в метанол и сушили в вакууме.

### *Хроматографический анализ*

Эксклюзионную хроматографию полимеров проводили на хроматографе фирмы “Waters” с детекторами 994 UV и 410 RI при 30°C. Фуллеренсодержащие фракции детектировали при  $\lambda = 330$  нм. Использовали колонки с линейным стирогелем и стирогелями  $10^4$  и  $10^3$  Å. Элюентом служил хлороформ с добавкой 0.1% триэтиламина. Калибровку осуществляли по линейным ПС-стандартам.

### *Получение гомогенных мембран*

Гомогенные мембраны (пленки) готовили из растворов звездообразных ПС (6 мас. %) в хлороформе путем отливки в металлические кольца на поверхность целлофана, последующего испарения хлороформа из полимерных растворов и окончательной сушки в вакууме при 40°C до постоянной массы.

Плотность мембран  $\rho$  измеряли флотационным методом в водном растворе сахарозы.

Удельный объем мембран  $v_{уд}$  рассчитывали по формуле

$$v_{уд} = 1/\rho$$

### *Определение коэффициентов проницаемости и диффузии полимеров*

Коэффициенты проницаемости  $P$  и диффузии  $D$  газов в полимерных мембранах измеряли с помощью масс-спектрометрической установки на основе квадрупольного масс-спектрометра “Balzers QMG-420” по методике [12]. Ошибка измерения для коэффициента проницаемости составляла 5–8%, а для коэффициента диффузии 10–15%.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

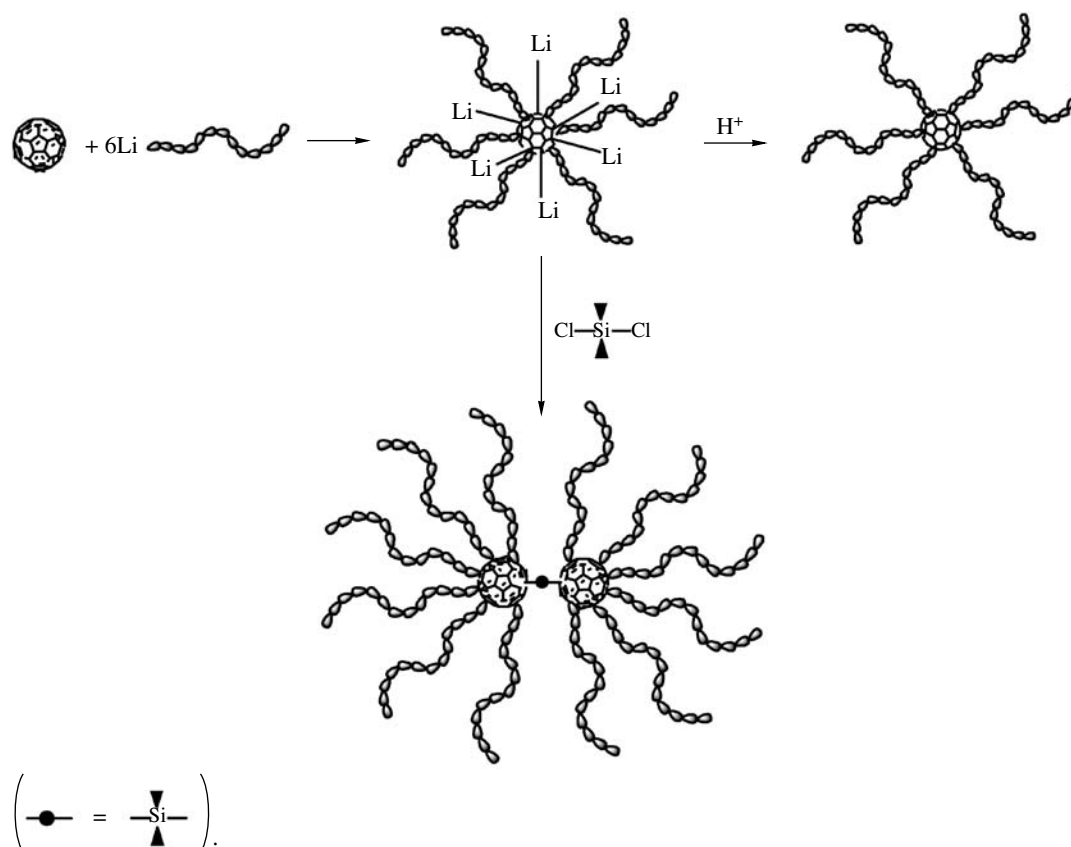
*Хроматографические характеристики полимеров*

Мембраны в настоящей работе изготавливали из двух образцов звездообразных фуллерен(C<sub>60</sub>)содержащих ПС, различающихся строением центра ветвления и числом ветвлений. Полистирол-предшественник, использованный для синтеза обоих образцов, по данным эксклюзионной хроматографии, характеризовался величинами  $M_n = 118 \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 1.06$ .

Синтез звездообразного шестилучевого моноядерного полимера (PS)<sub>6</sub>C<sub>60</sub> (гексааддукт) описан в ряде работ [8, 9, 13]. Известно, что гексааддукт (PS)<sub>6</sub>C<sub>60</sub> является продуктом максимально возможного числа нуклеофильных присоединений цепей ПСЛ к одной молекуле фуллерена C<sub>60</sub> [13–15]. Как следует из данных хроматографии (рис. 1, кривые 1), при соотношении ПСЛ : C<sub>60</sub> = 6 : 1 образуется полимер высокой однородности ( $M_w/M_n = 1.12$ ), содержащий лишь незначитель-

ную примесь ПС-предшественника в виде фракции, не содержащей фуллерен (по данным фотометрического детектирования при  $\lambda = 330$  нм).

В активном состоянии гексааддукт (PS)<sub>6</sub>C<sub>60</sub>(Li<sub>6</sub>)<sup>+</sup> обладает шестью активными центрами C<sub>60</sub>-Li, способными к участию в реакциях с различными агентами. В частности, в нашей предшествующей работе [11] было показано, что активные гексааддукты можно сочетать с помощью бифункционального агента – диметилдихлорсилана. При использовании этого агента в количествах, близких к эквимольным по отношению к числу ядер C<sub>60</sub>, в реакциях участвует только один из шести центров C<sub>60</sub>-Li, находящихся на ядре C<sub>60</sub> гексааддукта, вследствие чего сочетание звездообразных макромолекул происходит попарно с образованием двуядерных двенадцатилучевых “звезд”. Общая схема образования шести- и двенадцатилучевых звезд представлена ниже.



Данные, подтверждающие образование высоко-симметричных регулярных звездообразных две-

надцатилучевых полимеров по приведенной схеме, получены ранее [14] путем сравнительного иссле-

**Таблица 1.** Характеристики мембран из звездообразных ПС

Полимер	Толщина, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г
Шестилучевой ПС	115	1.059	0.944
Двенадцатилучевой ПС	128	1.061	0.942

дования гидродинамических свойств подобных звездообразных моно- и двуядерных ПС с ММ отдельного луча  $\sim 4 \times 10^3$ .

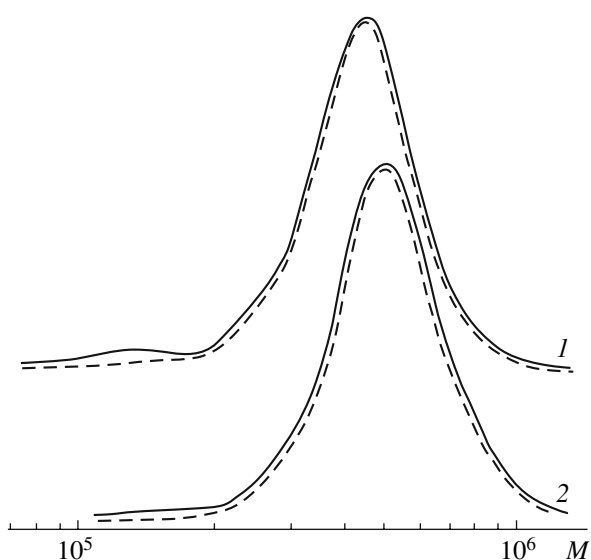
Хроматографические характеристики двенадцатилучевых “звезд”, синтезированных в настоящей работе (рис. 1, кривые 2), лишь незначительно отличались от аналогичных данных для шестилучевых моноядерных полимеров вследствие близких гидродинамических размеров их звездообразных макромолекул. Некоторая асимметрия центра ветвления в двуядерных полимерах лишь слабо отражается на их вязкостных характеристиках при низких значениях ММ лучей ( $M = (3-4) \times 10^3$ ) [14] и утрачивает свое влияние при увеличении длины лучей. По данным хроматографии, двуядерный полимер обладал высокой

однородностью и характеризовался узким ММР ( $M_w/M_n = 1.11$ ).

### Характеристики мембран

Известно, что на механизм транспорта газов через полимерные мембраны существенно влияют химическое строение элементарного звена цепи и физико-химические свойства полимера. Моноядерные  $(PS)_6C_{60}$  и двуядерные  $(PS)_6C_{60}-C_{60}(PS)_6$  звездообразные ПС обладают одинаковым химическим составом и молекулярными характеристиками отдельного луча ( $M \sim 120 \times 10^3$ ). В обоих полимерах содержится равное количество фуллерена  $C_{60}$ , на одну молекулу  $C_{60}$  с  $M = 720$  приходится шесть цепей ПС. В соответствии с условиями синтеза звездообразный моноядерный ПС имеет  $M \sim 720 \times 10^3$ , а двуядерный – удвоенную величину  $M \sim 1440 \times 10^3$ . При сравнительном исследовании транспортных свойств мембран из полимеров одной химической природы – звездообразных ПС решающим фактором, определяющим селективность газоразделения, может служить регулярность упаковки полимерных цепей в матрице, т.е. особенности морфологии мембран.

Для гомогенных пленок, полученных из моно- и двуядерных звездообразных ПС, была определена их плотность  $\rho$ , на основании которой был рассчитан удельный объем полимера  $v_{уд}$  (табл. 1), который может служить мерой свободного объема мембран. Как видно из данных табл. 1, плотность мембраны из двуядерного двенадцатилучевого ПС превышает плотность мембраны из моноядерного шестилучевого полимера, что согласуется с представлениями о структуре их макромолекул. Так, центром ветвления шестилучевого ПС служит молекула  $C_{60}$ , имеющая диаметр  $10.18 \text{ \AA}$  [16]. В двенадцатилучевом полимере центр ветвления представляет собой две молекулы фуллерена  $C_{60}$ , ковалентно связанные через атом кремния. Расстояние между центрами ядер  $C_{60}$  в таких удвоенных макромолекулах с учетом длины двух связей Si–C может быть оценено величиной  $\sim 14 \text{ \AA}$ . Поскольку размеры центров ветвления в обоих звездообразных полимерах сопоставимы, небольшое различие в строении ядра не должно существенно отражаться на структуре полимера. При равенстве длины всех лучей ( $M \sim 120 \times 10^3$ ) оба типа макромолекул представляют



**Рис. 1.** Хроматограммы шестилучевого моноядерного (1) и двенадцатилучевого двуядерного (2) звездообразных ПС. Сплошные кривые – RI-детектирование, штриховые – UV-детектирование ( $\lambda = 330 \text{ нм}$ ).

**Таблица 2.** Транспортные параметры мембраны из звездообразного шестилучевого ПС

Газ	$P$ , Баррер	$D \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$S \times 10^3$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> см рт. ст.	Пара газов	$\alpha$
H <sub>2</sub>	21.4	–	–	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	5.7
He	17.3	–	–	He/N <sub>2</sub>	25
O <sub>2</sub>	4.05	17.2	2.36	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5.9
N <sub>2</sub>	0.69	5.97	1.21	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	31
CO	2.83	25	1.1	CO/N <sub>2</sub>	4.1
CO <sub>2</sub>	11.3	4.59	25	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	16
CH <sub>4</sub>	3.75	1.6	23.6	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	3.0

**Таблица 3.** Транспортные параметры мембраны из звездообразного двенадцатилучевого ПС

Газ	$P$ , Баррер	$D \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с	$S \times 10^3$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> см рт. ст.	Пара газов	$\alpha$
H <sub>2</sub>	19.6	–	–	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	12
He	15.6	–	–	He/N <sub>2</sub>	26
O <sub>2</sub>	2.37	11.80	2.01	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	4.0
N <sub>2</sub>	0.59	3.77	1.64	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	33
CO	1.81	5.67	3.48	CO/N <sub>2</sub>	3.1
CO <sub>2</sub>	10.6	3.97	26.8	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	18
CH <sub>4</sub>	1.59	1.33	11.9	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	6.7

собой регулярные звездообразные полимеры, поэтому плотность приготовленных из них мембран должна определяться главным образом степенью разветвленности “звезд” и более высокой плотностью упаковки цепей у центра ветвления. Повышенная плотность мембраны из двенадцатилучевого полимера определяет уменьшение свободного объема в ее структуре.

*Транспортные свойства мембран*

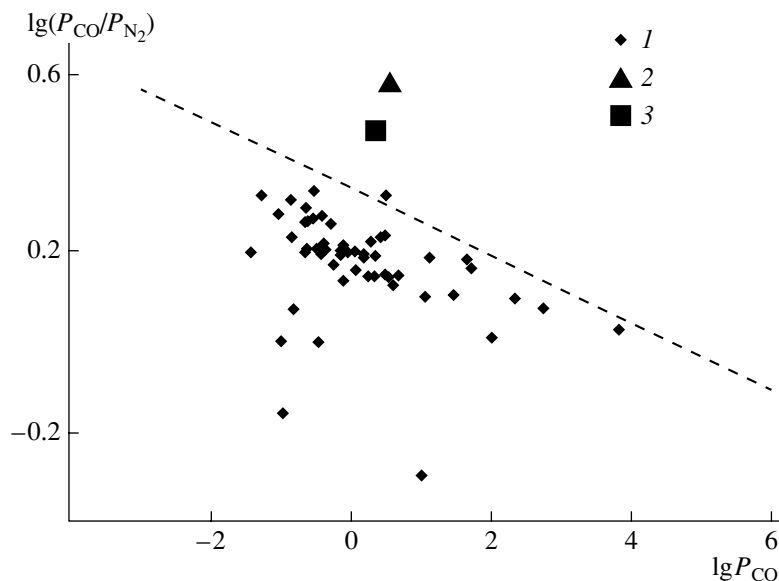
Транспортные параметры гомогенных мембран из моно- и двуядерного звездообразных ПС исследованы для ряда газов. В табл. 2 и 3 представлены данные по измерению коэффициентов проницаемости  $P$  и диффузии  $D$  газов H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> методом масс-спектрометрии, а также коэффициенты растворимости газов в полимерах  $S = P/D$  и факторы селективности разделения пар газов  $\alpha = P_i/P_j$ , где  $P_i, P_j$  – коэффициенты проницаемости для первого и второго газов соответственно.

При сравнении транспортных параметров мембран из звездообразных ПС видно, что по всем газам для шестилучевого ПС характерна бо-

лее высокая проницаемость, чем для двенадцатилучевого ПС. Известно, что проницаемость мембран определяется размером элементов свободного объема и плотностью упаковки полимерных цепей. Как показано выше, пленка из моноядерного шестилучевого ПС имеет меньшую плотность и должна обладать большим свободным объемом, чем пленка из двуядерного двенадцатилучевого ПС (табл. 1). Очевидно, эти факторы и обеспечивают повышенную газопроницаемость в случае шестилучевого звездообразного ПС.

**Таблица 4.** Сравнительные характеристики транспортных свойств звездообразных и линейных ПС для пары газов кислород–азот

Полимер	$P$ , Баррер		$\alpha$	Литература
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	
Шестилучевой ПС	4.05	0.67	6.0	Настоящая работа
Двенадцатилучевой ПС	2.37	0.60	4.0	То же
Линейный ПС	2.63	0.79	3.3	[17]
	7.50	2.55	2.9	[18]
	2.66	0.78	3.3	[19]
	2.52	0.78	3.2	[20]
	7.02	2.50	2.8	[21]



**Рис. 2.** Диаграмма Рейтлингера–Робсона для пары газов монооксид углерода–азот. 1 – стеклообразные полимеры по данным [22], 2 – двуядерный ПС, 3 – моноядерный ПС. Штриховая линия – “верхняя граница” распределения, проведенная по методу Робсона [23].

Отдельного внимания заслуживают результаты определения фактора селективности для пары газов  $O_2/N_2$ . Так, значения  $\alpha$  для мембран из шести- и двенадцатилучевых ПС (5.9 и 4.0 соответственно) превышают величины фактора селективности разделения указанной пары газов для мембран, полученных из линейных ПС в ряде работ [17–21] (табл. 4).

Другой особенностью мембран из звездообразных ПС является высокое значение коэффициента проницаемости для монооксида углерода CO (табл. 2 и 3) по сравнению с коэффициентом проницаемости для азота  $N_2$  и, как следствие, высокое значение фактора селективности разделения пары газов  $CO/N_2$ . Значения  $\alpha_{CO/N_2} = 4.1$  и  $3.1$ , найденные для мембран из моноядерного и двуядерного ПС существенно превосходят величины этого же параметра для газоразделительных мембранных материалов из неполярных полимеров (например, для гидрогенизированного ПБ  $\alpha_{CO/N_2} = 1.52$  [20], а для ПЭ  $\alpha_{CO/N_2} = 1.55$  [20]).

Этот факт находит свое отражение на диаграмме Рейтлингера–Робсона для пары газов  $CO/N_2$  (рис. 2), на которой точками в логарифмических координатах приведены соотношения коэффициентов проницаемости и идеальной селективности разделения этой пары газов для изучен-

ных на сегодняшний день стеклообразных аморфных полимеров по данным работы [22]. Штриховая линия, называемая “верхней границей” распределения, проведена по методу Робсона [23]. Положение точек, соответствующих значениям транспортных параметров для звездообразных ПС, над штриховой линией (рис. 2) показывает, что при достаточном уровне газопроницаемости звездообразные ПС по селективности разделения пары газов  $CO/N_2$  намного превосходят известные полимеры. При этом высокие значения коэффициентов проницаемости для CO, обеспечивающие высокую селективность разделения  $CO/N_2$ , определяются необычно большими коэффициентами диффузии CO (табл. 1, 2), которые для известных полимеров, как правило, сравнимы с коэффициентом диффузии  $N_2$  [24]. Можно полагать, что высокие значения коэффициентов диффузии CO в случае мембран из звездообразных ПС определяются структурой звездообразных макромолекул и физико-химическими особенностями моно ( $C_{60}$ ) и удвоенного ( $C_{60}-C_{60}$ ) центров ветвления, содержащих наряду с присоединенными ПС-цепями подвижные атомы водорода. Истинная природа ядер в таких “звездах” изучена пока недостаточно, однако роль протонных аддендов уже отмечена в качестве фактора, вызывающего особые явления, например смещение максимумов в спектрах фотолю-

минесценции звездообразных ПС при замене протонов на метильные группы [25], резкое изменение диэлектрических и электрооптических свойств в сравнении со свойствами линейных ПС [26], аномальная затянута сегментальная релаксация лучей ниже температуры стеклования [27], способность к ограничению лазерного излучения [28]. Не исключено, что свойства ядра существенно влияют и на механизм диффузии монооксида углерода, изменяя его по сравнению с механизмом этого процесса в стеклообразных линейных полимерах. Возможные специфические обратимые взаимодействия СО с ядром макромолекул могут служить причиной завышения эффективного коэффициента диффузии при расчете по методу Дейнеса–Баррера [12]. Природа наблюдаемого сильного эффекта повышенной селективности разделения пары газов СО/Н<sub>2</sub> пока не ясна и нуждается в дополнительных исследованиях.

Отметим, что, по данным работ [21, 29, 30], мембраны, приготовленные из композиций линейных ПС и фуллерена С<sub>60</sub> (без ковалентного связывания), также отличаются по газоразделительным свойствам от аналогичных мембран из линейных ПС-предшественников, однако экспериментов для СО в этих работах не производилось. Более полное объяснение газоразделительных свойств мембран из звездообразных ПС может быть получено после дополнительного изучения морфологии и других характеристик пленок независимыми методами.

Результаты исследования транспортных свойств мембран из звездообразных ПС позволяют прогнозировать перспективность их использования в газоразделительных процессах, требующих эффективного удаления монооксида углерода из газовой смеси.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Widavski G., Rawiso M., François B.* // Nature. 1994. V. 369. P. 387.
2. *Stensel-Rosenbaum M., Davis T.P.* // Angew. Chem. 2001. V. 113. № 18. P. 35.
3. *Stensel M.* // Aust. J. Chem. 2002. V. 55. P. 239.
4. *Lord H., Quinn J., Angus S., Whittaker M., Stensel M., Davis Th.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 11. P. 2819.
5. *Stensel M.H., Davis T.P., Fane A.G.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 9. P. 2090.
6. *Yu H., Fu J., Han Y., Pan C.* // Macromol. Rapid Commun. 2003. V. 24. № 12. P. 742.
7. *François B., Ederle Y., Mathis C.* // Synth. Metals. 1999. V. 103. № 1–3. P. 2362.
8. *Ederle Y., Mathis C.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
9. *Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Клеин С.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
10. *Еремينا М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
11. *Виноградова Л. В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 213.
12. *Ямпольский Ю.П., Новицкий Е.Г., Дургарян С.Г.* // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
13. *Ederle Y., Mathis C.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4262.
14. *Лавренко П.Н., Виноградова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
15. *Weber V., Duval M., Ederle Y., Marhis C.* // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.
16. *Kroto H.W.* // Nature. 1987. V. 329. P. 529.
17. *Jia L., Xu J.* // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 417.
18. *Koros W.J., Fleming G.K., Jordan S.M., Kim T.H., Hoehn H.H.* // Progr. Polym. Sci. 1988. V. 13. № 4. P. 339.
19. *Yasuda H., Rosengren K.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. P. 2839.
20. *Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut.* New York: Wiley, 1989. С. VI. P. 435.
21. *Гладченко С.В., Полоцкая Г.А., Грибанов А.В., Згонник В.Н.* // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. № 1. С. 105.
22. База данных “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров”. Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
23. *Robeson L.M.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
24. *Тепляков В.В.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 22. № 6. С. 693.

25. Сыкманов Д.А., Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Згонник В.Н. // Физика твердого тела. 2001. Т. 35. № 6. С. 671.
26. Евлампиева Н.П., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 106.
27. Torok Gy., Lebedev V.T., Cser L., Orlova D.N., Brulet A., Kali Gy., Sibilev A.I., Alexeev V.L., Bershtein V.A., Budtov V.P., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu. // Physica B. 2001. V. 297. № 1–4. P. 45.
28. Venturini J., Koudoumas E., Couris S., Janot J.M., Seta P., Mathis C., Leach S. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 7. P. 2071.
29. Higuchi A., Agatsuma T., Uemiya S., Kojima T., Mizoguchi K., Pinnau K., Nagai K., Freeman B.D. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 529.
30. Polotskaya G.A., Gladchenko S.V., Zgonnik V.N. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. P. 2946.

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. О. П. Григорьева, А. М. Файнлейб, В. Ф. Шумский,  
В. А. Виленский, Н. В. Козак, Н. В. Бабкина

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 12.11.2007 г.

Принята в печать 07.04.2008 г.

Изучено влияние многократной переработки на фазовую структуру и свойства термоэластопластов на основе вторичного ПЭВП, этиленпропилендиенового каучука (тройной сополимер этилена, пропилена и 5-этилиден-2-норборнена) и регенерированной шинной резиновой крошки. Вязкотекучие свойства термоэластопластов свидетельствуют о том, что вне зависимости от числа циклов переработки все образцы обладают необходимой текучестью при повышенных температурах. При переработке термоэластопластов имеют место конкурирующие процессы сшивания и деструкции макромолекул полимерной смеси. Результаты ДСК и динамического механического термического анализа показали, что увеличение числа циклов переработки материала приводит к уменьшению фазового разделения между кристаллической и аморфной фазами термоэластопластов. Незначительная межмолекулярная сшивка, обнаруженная при переработке термоэластопластов, практически не сказывается на физико-механических характеристиках полученного материала.

Использование вторичного сырья в настоящее время является особенно актуальной задачей, поскольку загрязнение окружающей среды, в том числе полимерными отходами, достигает критического уровня. Это также позволяет экономить сырье и энергетические ресурсы. Особый интерес представляет синтез так называемых термоэластопластов (ТЭП), которые могут перерабатываться из расплава методами, традиционными для пластмасс [1–7]. Иными словами, технология получения ТЭП предполагает возможность многократной переработки вторичных полимеров. Полиолефин-каучуковые ТЭП обычно получают методом динамической вулканизации, при котором каучуковый компонент одновременно вулканизируется и диспергируется в матрице расплавленного термопласта до частиц размером в несколько микрон. Синтез и свойства ряда полиолефин-каучуковых ТЭП, полученных с ис-

пользованием вторичных полимеров, описаны в работах [2, 7–21].

Особый интерес представляют полиолефин-каучуковые ТЭП, наполненные регенерированной шинной резиновой крошкой (РШРК), поскольку эти ТЭП могут применяться не только в различных изделиях [4, 10], но и, например, как усиливающие добавки для асфальтобетонов в дорожной промышленности [22].

Цель настоящей работы – изучение влияния многократной переработки на структуру и основные свойства ТЭП, полученных на основе СКЭПТ, вторичного ПЭВП и РШРК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СКЭПТ представляет собой тройной сополимер этилена (71%), пропилена (24.5%) и 5-этилиден-2-норборнена (4.5%), торговая марка Buna® EP G 6470 (фирма “Bayer”, Лейпциг, Германия). Вязкость по Муни (МБ(1 + 4) 125°C) равна 59 усл. ед.

Использовали ПЭВП фирмы “Роксана Ltd” (Киев, Украина), индекс течения расплава

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского Содружества (контракт Украинского научно-технологического центра № 3569).

E-mail: polym@ukrpack.net (Григорьева Ольга Петровна).

(ИТР<sub>190/2.16</sub>) 2.13 г/10 мин, прочность при растяжении  $\sigma_p = 17.7$  МПа, относительное удлинение  $\varepsilon_p = 10\%$ .

Высококачественная шинная резиновая крошка с высоким соотношением поверхность : диаметр частиц, полученная ультразвуковым методом, была предоставлена фирмой “SCANRUB AS” (Выборг, Дания). Основу шинной резины составляют натуральный каучук ~30%, бутадиенстирольный каучук ~40%, бутадиеновый каучук ~20%, бутилкаучук и галогенизированный бутилкаучук ~10%. Перед получением ТЭП крошку предварительно частично регенерировали и получали регенерат – РШРК по методикам [19, 20].

ТЭП состава ПЭВП : СКЭПТ : РШРК = 40 : 35 : 25 (мас. %) получали в одношнековом экструдере (модель PLV 150) при скорости вращения шнека 40 об/мин и температурном профиле по зонам нагревания 155–165–175°C. Многократную переработку ТЭП осуществляли в аналогичных условиях, каждая стадия переработки завершалась гранулированием получаемого материала. После каждого из шести циклов переработки ТЭП часть материала отбирали на исследование. Пластины толщиной ~1 мм получали прессованием гранул при 180°C и давлении 10 МПа на гидравлическом лабораторном прессе (CARVER, 4386, Model-CN, США). Таким образом были получены и исследованы образцы ТЭП (исходный), а также образцы ТЭП-1, ТЭП-2, ТЭП-3, ТЭП-4, ТЭП-5 и ТЭП-6 (цифра соответствует циклу переработки).

Реологические исследования ТЭП проводили на реометре “ПИРС-03” (Специальное конструкторское бюро Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва) при 190 и 210°C в диапазоне изменения скорости сдвига  $\dot{\gamma} = (7.3 \times 10^{-3}) - (3.3 \times 10^2) \text{ с}^{-1}$  и частоты  $\omega = (2.5 \times 10^{-2}) - (1.7 \times 10^1) \text{ с}^{-1}$ . Использовали рабочий узел конус–плоскость. Угол при вершине конуса радиусом 19.9 мм составлял 1°58'. Уравнения, использованные для вычисления напряжения сдвига  $\tau$ , скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  и вязкости  $\eta$ , приведены в работе [23].

Энергию активации вязкого течения  $E_a$  ТЭП после многократной переработки (при средней скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 0.0658$ ) рассчитывали обычным способом.

Физико-механические испытания образцов проводили на универсальной тестирующей машине “Instron 1122” при 20°C и скорости растяжения образцов 100 мм/мин.

Гель-фракцию образцов ТЭП определяли экстракцией в *o*-ксилоле в течение 16 ч с последующей сушкой в вакууме (0.133 кПа) при 50°C до постоянной массы.

ТГА выполняли на дериватографе марки Q-1500D системы Паулик–Паулик–Эрдеи (“Magyar Optikai Muevek Vevoszolgalat”, Будапешт, Венгрия) в интервале 20–700°C и скорости нагревания 10 град/мин на воздухе с удалением газообразных продуктов разложения.

Исследования методом ДСК осуществляли на микрокалориметре в интервале 20–200°C в атмосфере азота при скорости нагревания 2 град/мин, масса образцов 0.1–0.15 г [5]. Степень кристалличности ПЭВП-компонента образцов ТЭП рассчитывали, используя стандартный ПЭ марки “Луполен” (Hoedust AG, Франкфурт-на-Майне), который имеет кристалличность 100% и энтальпию плавления  $\Delta H_{пл} = 290$  Дж/г.

Измерения методом динамического механического термического анализа (ДМТА) проводили на вискоэластометре типа “Rheovibron” в интервале –100...+150°C при частоте 100 Гц и скорости нагревания 2 град/мин.

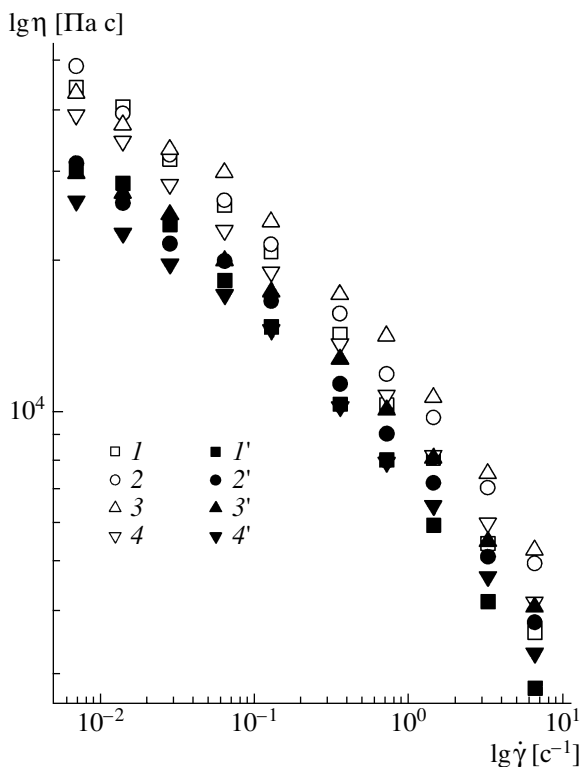
Концентрацию летучих соединений, которые выделяются в процессе переработки, определяли при помощи газоанализатора. Концентрацию формальдегида, сернистого газа и оксида углерода в воздухе измеряли на расстоянии 4 см от головки экструдера.

Испытания на воздействие перепадов температуры, имитирующие один год хранения в любом климатическом районе, проводили при изменении температуры с переходом от –60 до +60°C; охлаждение образцов до –60°C и последующий нагрев до 60°C осуществляли ступенчато с выдержкой при –20 и +20°C. Продолжительность испытаний 6 ч.

Остаточное удлинение при разрыве  $\varepsilon_{ост}$  образцов ТЭП определяли по соотношению

$$\varepsilon_{ост} = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100\%,$$



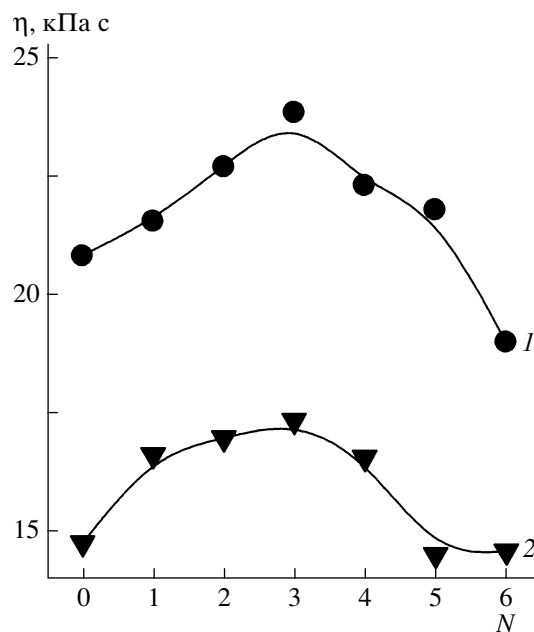


**Рис. 1.** Зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов исходного ТЭП (1, 1'), ТЭП-1 (2, 2'), ТЭП-3 (3, 3') и ТЭП-6 (4, 4') при 190 (1–4) и 210°C (1'–4').

где  $l_0$  – исходная длина рабочей зоны образца (мм),  $l$  – длина рабочей зоны образца после разрыва и 1 мин релаксации (мм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [4], что при переработке ТЭП или формовании из них изделий в условиях воздействия повышенных температур и динамических сдвиговых нагрузок могут одновременно протекать процессы термомеханической деструкции и сшивки полимерных цепей, а также поствулканизации каучука по остаточным ненасыщенным связям, что может приводить к существенному изменению всего комплекса свойств ТЭП. В монографии [24] детально описаны механизмы этих процессов. В исследованных в настоящей работе ТЭП поствулканизация каучуковой фазы может происходить за счет двойных связей РШРК, образующихся при регенерации крошки, ненасыщенных связей СКЭПТ и свободной серы, имеющейся в системе. Сшивание полиолефиновой матрицы возможно вследствие механодеструкции

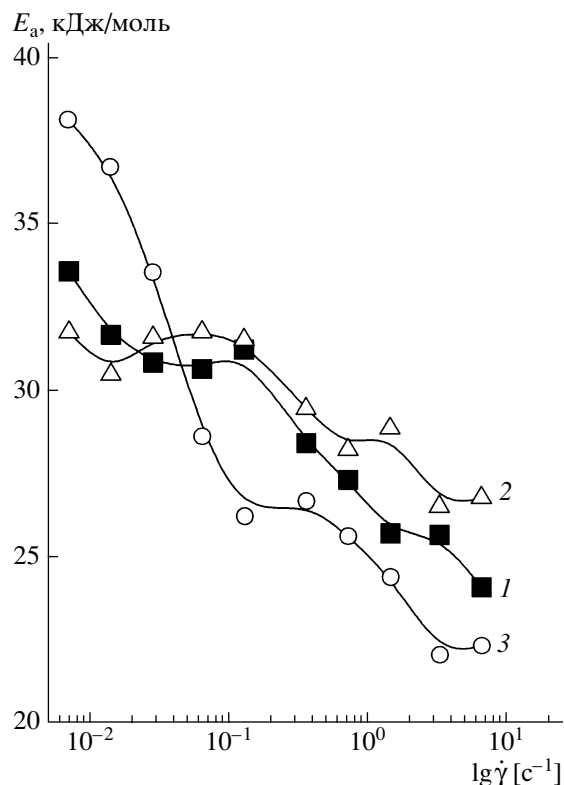


**Рис. 2.** Зависимость вязкости от количества циклов переработки  $N$  образцов ТЭП при 190 (1) и 210°C (2).

макромолекул и образования свободных радикалов, способных участвовать в образовании поперечных сшивков.

Упомянутые выше процессы в первую очередь отражаются на текучести материала. Исходя из сказанного, представляло интерес изучить влияние многократной переработки на реологические свойства исследуемых ТЭП. На рис. 1 представлены типичные зависимости эффективной вязкости ( $\lg \eta$ ) от скорости сдвига ( $\lg \dot{\gamma}$ ) для образцов исходного ТЭП и ТЭП после первого, третьего и шестого циклов переработки в экструдере (ТЭП-1, ТЭП-3, ТЭП-6). Видно, что в условиях проведения эксперимента ( $T = 190$  и  $210^\circ\text{C}$ ) все исследованные ТЭП сохраняют текучесть, при этом эффективная вязкость для всех ТЭП уменьшается при повышении температуры эксперимента (от 190 до  $210^\circ\text{C}$ ) и при увеличении скорости сдвига. Такой характер реологических кривых вполне закономерен и свидетельствует о сохранении термопластичных свойств ТЭП даже после шестикратной переработки материала в экструдере.

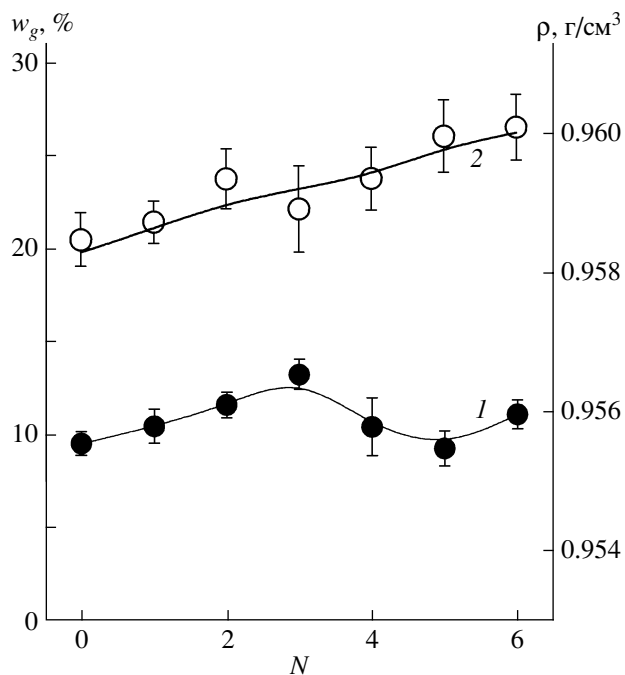
На рис. 2 представлены зависимости эффективной вязкости, определенной при фиксированной скорости сдвига ( $\dot{\gamma} = 0.132 \text{ c}^{-1}$ ), от цикличности переработки образцов ТЭП. Видно, что вяз-



**Рис. 3.** Зависимость энергии активации вязкого течения образцов исходного ТЭП (1), ТЭП-3 (2) и ТЭП-6 (3) от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

кость образцов повышается вплоть до третьего цикла переработки (образец ТЭП-3), однако начиная с четвертого цикла она снижается, приближаясь к значениям вязкости для исходного ТЭП или даже опускаясь ниже этого значения. Практически такой же характер имеют аналогичные кривые, определенные при других (фиксированных) скоростях сдвига.

Известно [25], что при экструзионной переработке полимерных материалов, в частности полиолефин-каучуковых ТЭП, могут протекать одновременно два конкурирующих процесса – сшивание и термомеханическая деструкция полимерных цепей компонентов. Очевидно, что сшивание должно повышать вязкость расплава, а деструкция – понижать. Поэтому полагаем, что при первом–третьем циклах переработки ТЭП преобладают процессы поствулканизации каучуковой фазы и(или) незначительной сшивки полиолефиновой матрицы, в то время как при последующих переработках данных ТЭП (образцы ТЭП-4–ТЭП-6) начинают доминировать процес-



**Рис. 4.** Зависимость содержания гель-фракции (1) и плотности (2) образцов ТЭП от количества циклов переработки  $N$ .

сы термомеханической деструкции полимерных цепей компонентов.

Этот же вывод следует из анализа зависимостей энергии активации течения  $E_a$ , определенной во всем диапазоне значений  $\dot{\gamma}$ , для образцов ТЭП, ТЭП-3 и ТЭП-6 (рис. 3). Действительно, видно, что  $E_a$  для образца ТЭП-3 выше, а для образца ТЭП-6 – ниже, чем у исходного ТЭП. Полагаем, что это обусловлено появлением в ТЭП-3 сшитых участков, которые затрудняют процесс течения расплава ТЭП, а для образца ТЭП-6 – процессами деструкции полимерных цепей. Отметим, что здесь рассматривается область средних и высоких скоростей сдвига, поскольку в данном случае, как известно [26–28], на характер течения полиолефиновой матрицы ТЭП в минимальной степени влияет присутствие сшитой дисперсной каучуковой фазы. Последнее обусловлено тем, что при высоких скоростях сдвига практически отсутствуют релаксационные процессы [26] и наблюдается разрушение агрегированных структур [27, 28].

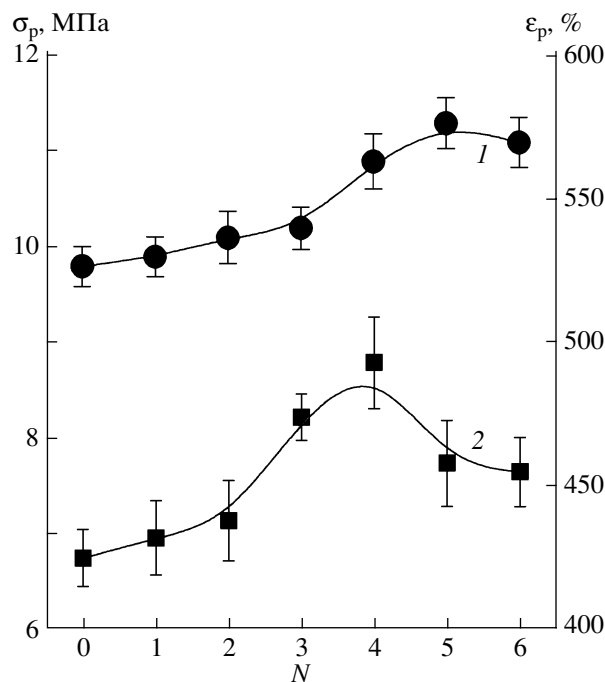
Данные по содержанию гель-фракции образцов ТЭП, представленные на рис. 4, подтверждают сделанные выше выводы. Видно, что содер-

жание гель-фракции повышается при первом-третьем циклах переработки образцов ТЭП, а затем несколько снижается (четвертый–шестой циклы). Следовательно, по сравнению с исходным ТЭП эффективная степень сшивки растет от первого к третьему циклу и падает от четвертого к шестому циклу переработки ТЭП. При этом максимальна степень сшивки у образца ТЭП-3.

Следует отметить, однако, что указанные различия в реологических свойствах (значения  $\eta$ ,  $E_a$  и  $w_g$ ) образцов ТЭП невелики, поэтому при выбранных условиях переработки ТЭП процессы химического сшивания и деструкции малосущественны и не оказывают определяющее влияние на свойства образцов ТЭП-1–ТЭП-6. Так, из данных рис. 4 следует, что плотность образцов изменяется незначительно, однако видна тенденция к ее повышению при увеличении числа циклов переработки ТЭП.

На рис. 5 приведены результаты механических испытаний до и после многократной переработки образцов ТЭП в экструдере. Видно, что по сравнению с исходным ТЭП прочностные свойства образцов ТЭП-1–ТЭП-6 несколько улучшаются. При этом максимальный рост прочности  $\sigma_p$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  составил около 15%. Интересно заметить, что в образцах ТЭП-1–ТЭП-3 прочность практически не меняется, но наблюдается рост  $\epsilon_p$ . Известно [29], что повышение относительного удлинения в полиолефин-каучуковых ТЭП свидетельствует об улучшении совместимости компонентов. Полагаем также, что это указывает на следующее: упомянутые выше процессы сшивания преимущественно происходят либо внутри дисперсной каучуковой (СКЭПТ–РШРК) фазы, либо на межфазной границе каучук–полиолефин, поскольку при сшивании термопластичной полиолефиновой матрицы величина  $\epsilon_p$  должна уменьшаться. Для образцов ТЭП-4–ТЭП-6 наблюдается снижение  $\epsilon_p$  и некоторый рост  $\sigma_p$ , что связано с появлением редких поперечных сшивок в полиолефиновой матрице, которые возникли в результате взаимодействия свободных радикалов, образовавшихся вследствие указанных выше процессов деструкции ПЭ-цепей [24].

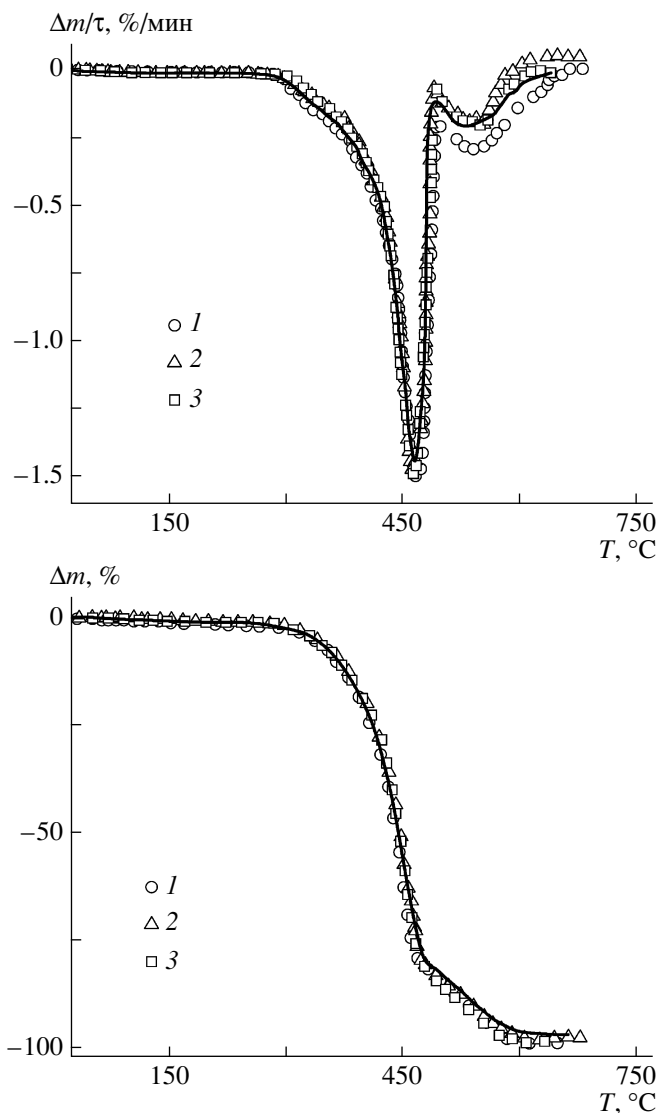
Представляло интерес оценить влияние многократной переработки на термостойкость образцов ТЭП. С этой целью были проведены термо-



**Рис. 5.** Зависимость прочности при разрыве (1) и относительного удлинения (2) образцов ТЭП от количества циклов переработки  $N$ .

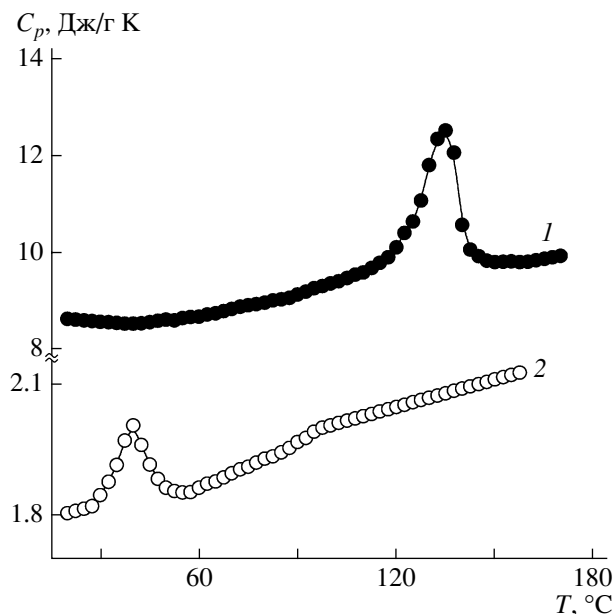
гравиметрические исследования. Типичные кривые ТГА, полученные для образцов ТЭП, ТЭП-1, ТЭП-3 и ТЭП-6, представлены на рис. 6. Аналогичные кривые были получены для других образцов и данные ТГА сведены в табл. 1. Из полученных результатов следует, что количество повторных циклов переработки заметно не влияет на процесс термоокислительной деструкции всех исследованных образцов ТЭП, поскольку кривые практически совпадают, а термические характеристики (потеря массы, скорость потери массы, коксовый остаток и т.п.) различаются несущественно. Важно отметить, что все исследованные образцы ТЭП могут успешно использоваться при повышенных температурах, поскольку видно, что даже при 300°C потеря массы образцов составляет не более ~1–3%.

Ранее в работах [18, 19] было установлено, что ТЭП рассматриваемого типа имеют многофазную структуру, которая включает по крайней мере кристаллическую и аморфную фазы ПЭ-компонента, а также смешанную аморфную фазу, в которой присутствуют макромолекулы ПЭВП, СКЭПТ и РШРК. Представляло интерес изучить, как влияет число циклов переработки на характеристики кристаллической фазы ПЭВП-матрицы



**Рис. 6.** Кривые ТГА исходного ТЭП (сплошная линия), а также ТЭП-1, ТЭП-3 и ТЭП-6 (точки 1, 2 и 3 соответственно).

в образцах ТЭП, а именно на изменение ее температуры плавления  $T_{пл}$  и степени кристалличности  $X$ . Соответствующие данные, полученные методом ДСК, представлены на рис. 7, 8 и в табл. 2. Экспериментальные термограммы образцов ТЭП свидетельствуют о том, что все эти материалы относятся к классу частично кристаллических полимерных смесей. Из сравнения термограмм исходного ПЭВП (рис. 7) и образцов ТЭП (рис. 8) следует, что наблюдаемый эндотермический пик обусловлен процессом плавления кристаллитов ПЭВП-матрицы [30]. Аналогичный эндотермический пик плавления  $T_{пл}$  кристаллитов ПЭ-составляющей СКЭПТ, наблюдаемый в



**Рис. 7.** Температурные зависимости удельной теплоемкости образцов ПЭВП (1) и СКЭПТ (2).

исходном СКЭПТ при 37°C (рис. 7), отсутствует во всех образцах ТЭП (рис. 8). Очевидно, в процессе охлаждения расплава образцов ТЭП при 140–110°C в ПЭ-матрице образуются кристаллиты ПЭ, которые впоследствии подавляют кристаллизацию СКЭПТ.

Из данных табл. 2 следует, что ПЭВП, находясь в составе образцов ТЭП, характеризуется более низкими значениями  $T_{пл}$ ,  $\Delta T_{пл}$ ,  $\Delta H_{пл}$  и  $X$  по сравнению с индивидуальным ПЭВП, что, безусловно, свидетельствует о разрушении части кристаллитов. Температура плавления образцов ТЭП, ТЭП-1–ТЭП-5 одинакова, в то время как у образца ТЭП-6 она на 3°C ниже. Одновременно видна тенденция к сужению интервала плавления, что особенно характерно для образцов ТЭП-3–ТЭП-6. Заметное снижение энтальпии плавления  $\Delta H_{пл}$  и соответственно уменьшение степени кристалличности  $X$  также наблюдается для образцов ТЭП-3–ТЭП-6 и особенно для образца ТЭП-6. Вместе эти факты свидетельствуют о том, что после третьего цикла переработки часть наиболее дефектных кристаллитов ПЭ разрушается, и они переходят в аморфную фазу ТЭП, которая, как было показано в работе [19], представляет собой смешанную фазу ПЭВП–СКЭПТ–РШРК. Из литературных данных известно [31], что для полиолефин-каучуковых ТЭП чем ниже  $T_{пл}$  и  $X$  поли-

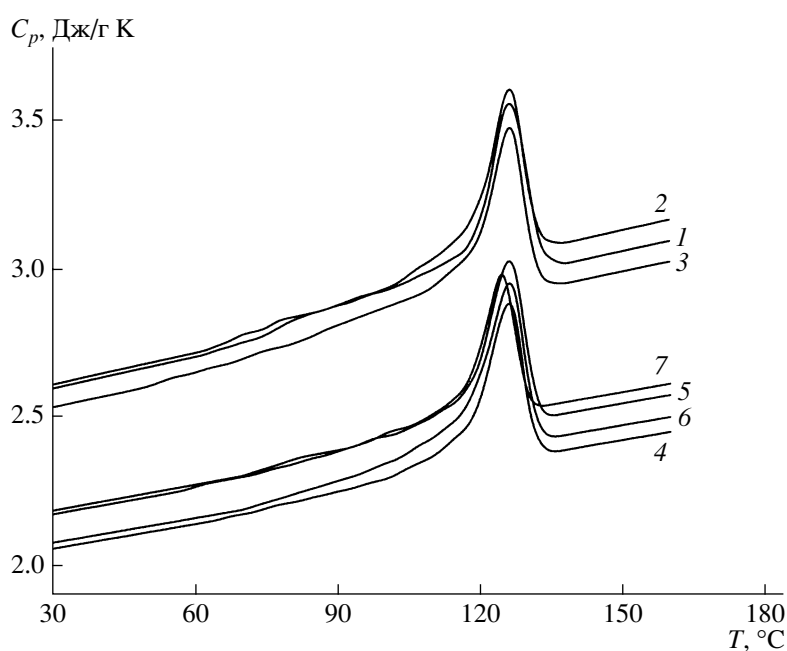
**Таблица 1.** Термические характеристики (данные ТГА) образцов ТЭП до и после многократной переработки в экструдере

Образец	Температура, °С		Потеря массы (%) при разной температуре			Коксовый остаток, %
	максимальной скорости потери массы	50%-ной потери массы	300°С	400°С	500°С	
Исходный ТЭП	466	444	2.1	19	83	3.5
ТЭП-1	460	442	2.7	20	84	1.5
ТЭП-2	471	457	0.2	14	83	3.2
ТЭП-3	462	448	1.7	18	84	3.5
ТЭП-4	466	447	1.9	17	84	2.7
ТЭП-5	467	451	2.2	16	82	2.2
ТЭП-6	464	444	2.4	19	85	1.9

этиленового компонента, тем выше совместимость компонентов ТЭП.

Анализ термограмм образцов ТЭП (рис. 8) свидетельствует также о том, что после третьего цикла переработки удельная теплоемкость  $C_p$  композиций уменьшается на 0.5–0.6 Дж/г К во всем измеренном температурном диапазоне. Удельная теплоемкость  $C_p$  полимерных смесей обычно уменьшается при увеличении плотности упаковки макроцепей компонентов системы, что может быть обусловлено процессами кристаллизации либо химической сшивки [32]. Поскольку,

как видно из табл. 2, наблюдается тенденция к снижению доли кристаллической фазы образцов ТЭП с увеличением числа циклов, уменьшение  $C_p$ , очевидно, следует связывать с процессами сшивания. Для образцов ТЭП-4–ТЭП-6 некоторый рост  $C_p$  может быть вызван одновременным протеканием процессов деструкции (см. выше обсуждение реологических данных и данных ТГА). Однако значения  $C_p$  образцов ТЭП-3–ТЭП-6 остаются все-таки ниже, чем у образцов исходного ТЭП, ТЭП-1 и ТЭП-2, что подтверждает наличие редких узлов сшивки в ПЭВП-матрице. Это

**Рис. 8.** Температурные зависимости удельной теплоемкости исходного ТЭП (1), ТЭП-1 (2), ТЭП-2 (3), ТЭП-3 (4), ТЭП-4 (5), ТЭП-5 (6) и ТЭП-6 (7).

**Таблица 2.** Характеристики кристаллической фазы (данные ДСК) индивидуальных компонентов и ПЭВП-матрицы образцов ТЭП до и после многократной переработки в экструдере

Образец	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$X, \%$
СКЭПТ	37	37	11	4
ПЭВП	135	63	204	70
Исходный ТЭП	128	58	175	60
ТЭП-1	128	54	172	59
ТЭП-2	128	55	170	58
ТЭП-3	128	51	160	55
ТЭП-4	128	51	165	57
ТЭП-5	128	51	150	52
ТЭП-6	125	48	140	48

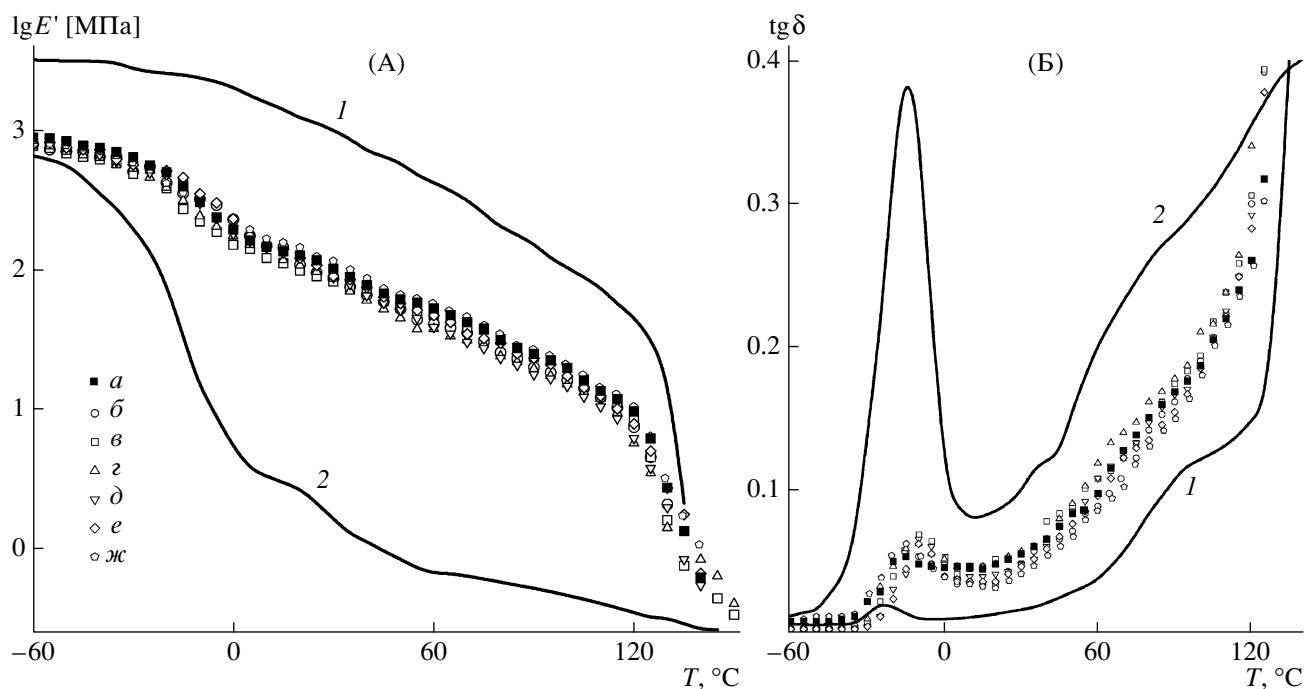
Примечание. Значения  $\Delta H_{пл}$  и  $X$  рассчитаны с учетом массовой доли ПЭ-компонента в системе.

хорошо согласуется с данными физико-механических испытаний (рис. 5).

ДМТА позволяет оценить влияние многократной переработки на характеристики аморфной фазы образцов ТЭП. Температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  и тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  ПЭВП и

СКЭПТ, а также образцов ТЭП представлены на рис. 9А.

Во всех исследованных ТЭП полиэтилен образует непрерывную фазу (матрицу), а СКЭПТ–РШРК – дисперсную фазу. Такой вывод следует из подобия кривых  $E' = f(T)$  для образцов ПЭВП и ТЭП (рис. 9). Видно также, что температурные зависимости  $E'$  существенно не изменяются с увеличением числа циклов переработки ТЭП. Наличие на температурных зависимостях  $\text{tg } \delta$  образцов ТЭП (рис. 9Б) двух релаксационных максимумов подтверждает двухфазную структуру материала. Первый максимум в области температур  $-35...+15^\circ\text{C}$  отражает релаксационные процессы, происходящие в аморфной фазе ТЭП, и является результатом суперпозиции  $\beta$ -релаксаций СКЭПТ ( $T_c = -14^\circ\text{C}$ ) и ПЭВП ( $T_c = -23^\circ\text{C}$ ), а также  $\alpha$ -релаксации РШРК ( $T_c \approx -35^\circ\text{C}$ ). В этой же области температур для всех исследованных образцов наблюдается резкое падение значений  $E'$  (рис. 9А).  $\beta$ -Релаксация ПЭВП обусловлена сегментальной подвижностью в разветвленных цепях ПЭВП [27, 28], интенсивность пика ( $h_{\text{tg } \delta, \text{max}}$ ) невелика из-за высокой степени кристалличности ПЭВП ( $X = 70\%$ , табл. 2). Величины  $T_c$  и  $h_{\text{tg } \delta, \text{max}}$



**Рис. 9.** Температурные зависимости модуля упругости (А) и тангенса угла механических потерь (Б) для ПЭВП (1) и СКЭПТ (2), а также исходного ТЭП и ТЭП-1–ТЭП-6 (точки а и б–ж соответственно).

для всех исследованных образцов приведены в табл. 3.

Второй максимум при  $T > 90^\circ\text{C}$  отражает релаксационные процессы в кристаллической фазе ПЭВП, это так называемая область  $\alpha$ -релаксации, где происходит плавление и рекристаллизация дефектных кристаллитов ПЭ, которые при дальнейшем повышении температуры плавятся ( $T_{\text{пл}} = 135^\circ\text{C}$ , табл. 2).

Из данных, представленных на рис. 9Б и в табл. 3, следует, что для образцов ТЭП-1–ТЭП-5 с увеличением числа циклов переработки  $T_c$  несколько увеличивается по сравнению с исходным ТЭП. Так, например, температура стеклования ТЭП-4 на  $7^\circ\text{C}$  выше, чем исходного ТЭП. Это, безусловно, свидетельствует об определенном уменьшении сегментальной подвижности полимерных цепей в аморфной фазе ТЭП. В изучаемых ТЭП это может происходить либо вследствие повышения эффективной плотности сетки физических (кристаллиты) или химических (поперечных) связей, либо из-за улучшения совместности кристаллической (ПЭВП) и смешанной (ПЭВП–СКЭПТ–РШРК) аморфной фаз. Поскольку степень кристалличности образцов ТЭП-1–ТЭП-5 ниже, чем исходного ТЭП (табл. 2), а содержание гель-фракции увеличивается незначительно (на 1.0–3.5%, рис. 4), возрастание  $T_c$  аморфной фазы образцов ТЭП-1–ТЭП-5 представляется следствием уменьшения фазового разделения между кристаллической и аморфной фазами. На это же указывает и некоторое повышение интенсивности максимумов  $\text{tg}\delta$ , характерное для образцов ТЭП-1–ТЭП-5, по сравнению с исходным ТЭП.

Следует выделить образец ТЭП-6, для которого характерны понижение значения  $T_c$  до  $-15^\circ\text{C}$  (табл. 3) и некоторое увеличение  $E'$  (рис. 9) практически во всем интервале температур. Снижение  $T_c$  может быть обусловлено отмеченными выше процессами деструкции. Однако повышение значений  $E'$  безусловно свидетельствует о росте эффективной плотности сшивки данного образца. Было проведено ДМТА исследование (подробные данные здесь не приводятся) образца ТЭП-6 после 6 месяцев хранения при комнатной температуре. Оказалось, что высота максимума  $\text{tg}\delta$  снизилась, он стал шире, а значения  $E'$  еще

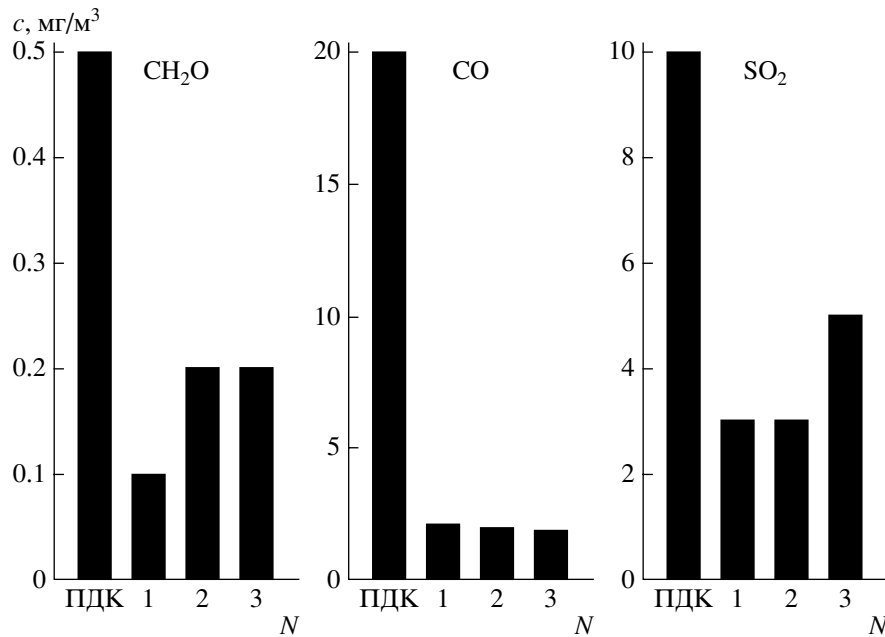
**Таблица 3.** Данные ДМТА для индивидуальных ПЭВП, СКЭПТ и образцов ТЭП до и после многократной переработки в экструдере

Образец	$T_c$ , $^\circ\text{C}$	$h_{\text{tg}\delta, \text{max}}$ (при $T_c$ )
ПЭВП	-23	0.02
СКЭПТ	-14	0.38
Исходный ТЭП	-15	0.05
ТЭП-1	-14	0.06
ТЭП-2	-9	0.07
ТЭП-3	-11	0.06
ТЭП-4	-8	0.07
ТЭП-5	-10	0.06
ТЭП-6	-15	0.06

несколько повысились во всем диапазоне температур. Полученные результаты свидетельствуют о протекании процессов поствулканизации. Сделанный вывод хорошо согласуется с приведенными выше данными реологических исследований и результатами ДСК, так что, действительно, с увеличением количества циклов переработки усиливаются процессы деструкции образцов ТЭП. В результате появляются реакционноспособные группы или макрорадикалы, которые впоследствии могут участвовать в процессах поствулканизации ТЭП.

Таким образом, результаты ДМТА показали, что при увеличении числа циклов переработки наблюдается изменение вязкоупругих свойств ТЭП как следствие уменьшения степени кристалличности ПЭВП-матрицы и повышения степени сшивки. При этом имеет место улучшение совместности кристаллической (ПЭВП) и аморфной (ПЭВП–СКЭПТ–РШРК) фаз образцов ТЭП.

Поскольку любая многократная переработка полимерных материалов сопровождается выбросом в атмосферу химических веществ, большинство из которых вредные, были проведены исследования воздуха рабочей зоны экструдера при первом, третьем и шестом циклах переработки ТЭП и определены концентрации таких летучих токсичных соединений, как формальдегид, угарный газ и диоксид серы. Сравнение полученных экспериментальных результатов и значений предельно допустимых концентраций этих веществ представлено на рис. 10. Видно, что переработка исследуемых ТЭП сопровождается сравнительно незначительными выбросами в атмосферу вред-



**Рис. 10.** Концентрация с вредных веществ, выделяемых в процессе первого (1), третьего (2) и шестого (3) циклов переработки ТЭП (ТЭП-1, ТЭП-3 и ТЭП-6 соответственно). ПДК – предельно допустимая концентрация.

ных летучих соединений, концентрация которых остается в несколько раз ниже соответствующих значений предельно допустимых концентраций.

Были также проведены ускоренные испытания на климатическое старение, которые позволили сделать прогноз относительно долговечности эксплуатации разработанных ТЭП в промышленности. Соответствующие экспериментальные данные представлены в табл. 4. Видно, что исследуемые ТЭП сохраняют приемлемый комплекс свойств как минимум в течение 10 лет.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.Л. Толстову за приготовление образцов для исследований.

**Таблица 4.** Механические свойства образцов ТЭП, подвергшихся климатическому старению

Период старения, годы	Прочность при разрыве $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение $\epsilon_p$ , %	Относительная остаточная деформация $\epsilon_{ост}$ , %
0	7.2	425	82
5	5.7	295	44
10	5.7	318	44
15	5.5	139	24

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spontak R.J., Patel N.P. // Curr. Opinion Colloid Interface Sci. 2000. V. 5. № 5–6. P. 334.
2. George J., Varughese K.T., Thomas S. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1507.
3. Nevatia P., Banerjee T.S., Dutta B., Jha A., Naskar A.K., Bhowmick A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 9. P. 2035.
4. Karger-Kocsis J. // Polymer Blends and Alloys / Ed. by G.O. Shonaike, G.P. Simon. New York: Marcel Dekker, 1999.
5. Yang Y., Chiba T., Saito H., Inoue T. // Polymer. 1998. V. 39. № 15. P. 3365.
6. Corley B., Radusch H.-J. // J. Macromol. Sci., Phys. 1998. V. 37. № 2. P. 265.
7. Чепель Л.М., Компаниец Л.В., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 329.
8. Li Y., Zhang Y., Zhang Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 8. P. 2020.
9. Naskar A.K., Bhowmick A.K., De S.K. // Polym. Eng Sci. 2001. V. 41. № 6. P. 1087.
10. Rudheshkumar S., Fuhrmann I., Karger-Kocsis J. // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 76. № 1. P. 137.
11. Naskar A.K., De S.K., Bhowmick A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. № 2. P. 370.



12. *Pramanik P.K., Baker W.E.* // *Plastics, Rubber and Composites Processing and Application*. 1995. V. 24. № 4. P. 229.
13. *Fainleib A., Grigoryeva O., Starostenko O., Danilenko I., Bardash L.* // *Macromol. Symp.* 2003. V. 202. № 1. P. 117.
14. *Grigoryeva O.P., Fainleib A.M., Tolstov A.L., Starostenko O.N.* // *Nonlinear Optics. Quantum Optics*. 2004. V. 31. № 1–4. P. 185.
15. *Grigoryeva O., Fainleib A., Starostenko O., Tolstov A., Brostow W.* // *Polym. Int.* 2004. V. 53. № 11. P. 1693.
16. *Файнлейб А.М., Григорьева О.П., Старостенко О.Н., Толстов А.Л.* // *Доп. НАН України*. 2004. № 4. С. 147.
17. *Fainleib A.M., Grigoryeva O.P., Tolstov A.L., Starostenko O.M.* // *Composites Technologies for 2020* / Ed. by L. Ye, Y.-W. Mai, Z. Su. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd, 2004.
18. *Grigoryeva O.P., Lievana E., Tolstov A. L., Starostenko O.N., Fainleib A.M., Karger-Kocsis J.* // *Composites Technologies for 2020* / Ed. by L. Ye, Y.-W. Mai, Z. Su. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2004.
19. *Grigoryeva O.P., Fainleib A.M., Tolstov A.L., Starostenko O.M., Lievana E., Karger-Kocsis J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 95. № 3. P. 659.
20. *Файнлейб А.М., Григорьева О.П., Старостенко О.Н., Даниленко И.Ю., Толстов А.Л., Сергеева Л.М., Лебедев Е.В.* Пат. 2241720 Россия. 2004.
21. *Grigoryeva O., Tolstov A., Fainleib A.* // *J. Sci. Isr. Techn. Adv.* 2004. V. 6. № 3. P. 37.
22. *Кириллова Л.Г., Филиппова А.Г., Охотина Н.А., Ликумович А.Г., Самуилов Я.Д.* // *Строит. матер.* 2000. № 3. С. 41.
23. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашенников С.К., Кулапов А.К., Богомолов В.М., Шахрай А.А., Рогов В.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
24. *Грасси Н.* *Химия процессов деструкции полимеров*. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
25. *Jansson A., Moller K., Gevert T.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 82. № 1. P. 37.
26. *Munstedt H.* // *Polym. Eng Sci.* 1981. V. 21. № 5. P. 259.
27. *White J.L., Czarnecki L., Tanaka H.* // *Rubber Chem. Technol.* 1980. V. 53. № 4. P. 823.
28. *Metzner A.B.* // *J. Rheol.* 1985. V. 29. № 6. P. 739.
29. *Li Y., Zhang Y., Zhang Y.X.* // *Polym. Test.* 2003. V. 22. № 8. P. 859.
30. *Brandrup J., Immergut E.H.* *Polymer Handbook*. New York: Wiley, 1989.
31. *Runt J.P.* // *Polymer Blends* / Ed. by D.R. Paul, C.B. Bucknall. New York: Wiley, 2000. V. 1.
32. *Vasile C., Kulshreshtha A.K.* *Handbook of Polymer Blends and Composites*. Shawbury: Rapra Technology Ltd., 2003. V. 3B.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2009, том 51, № 2, с. 286–297

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+14):547.39

### ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (МЕТ)АКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

© 2009 г. Д. А. Сапожников\*, \*\*, Т. В. Волкова\*, А. А. Сахарова\*,  
Р. Г. Гасанов\*, V. Yu. Voytekunas\*\*, M. J. M. Abadie\*\*, J.-Y. Sanchez\*\*\*, Я. С. Выгодский\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Université Montpellier 2  
Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

\*\*\*LEPMI ENSEEG, UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, Domaine Universitaire BP 75,  
F-38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

Поступила в редакцию 07.08.2007 г.

Принята в печать 27.03.2008 г.

Исследована радикальная фотополимеризация (мет)акрилатов в присутствии растворенного в мономере полигетероарилена. Методом дифференциальной сканирующей фотокалориметрии и ИК-спектроскопии изучена кинетика радикальной полимеризации указанных мономеров в присутствии полигетероарилена и модельного соединения. На основании полученных результатов сделано заключение об образовании сополимеров вследствие реакции передачи и(или) обрыва цепи на макромолекулы полигетероарилена. Методом ЭПР обнаружены и охарактеризованы новые радикалы, формирующиеся при добавлении в исходные растворы модельного соединения полигетероарилена, и предложен механизм образования сополимеров.

#### ВВЕДЕНИЕ

В результате проведенных исследований радикальной термической полимеризации акрилатов [1–4] и стирола [5], в том числе и трехмерной сополимеризации ММА с различными бифункциональными соединениями [6, 7], содержащих растворенные полигетероарилены (ПГА), обнаружена возможность синтеза сополимеров, содержащих фрагменты полигетероариленов и звеньев виниловых мономеров. На примере полимеризации стирола было установлено, что карбоцепной гомополимер не образуется даже при незначительном (4 мас. %) добавлении ПИ в соответствующий мономер [5].

С целью определения универсальности указанного выше подхода к формированию сополимеров изучена фотоиницированная полимеризация виниловых мономеров в присутствии растворенного в них ПГА. Проведение настоящего исследования также обусловлено открывшимися

новыми областями использования фотополимеризационных процессов в полиграфии [8], нанесении покрытий [9], печатной технике, нелинейной оптике и т.д. [10–12]. Стоит отметить, что настоящей работе предшествовали некоторые интересные результаты исследования фотополимеризации ММА в присутствии ПИ [13], развитие и углубление которых представлялось весьма целесообразным.

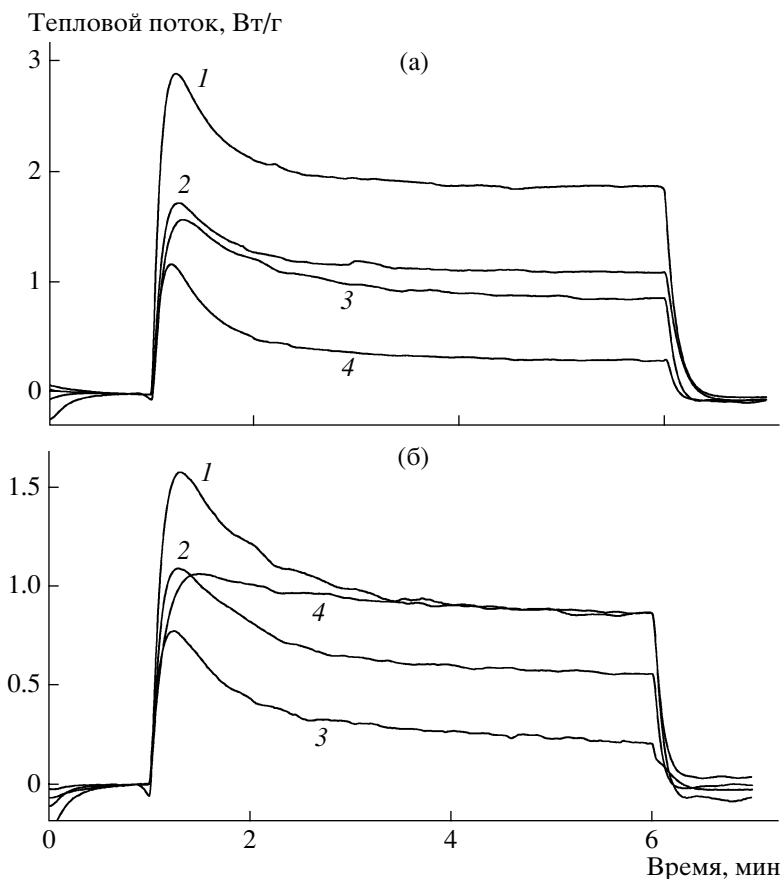
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА, этилакрилат, растворители и мономеры для синтеза ПГА и диимида очищали известными способами [3].

Синтез диимида, ПИ и полиарилата описан ранее [4, 14]. В работе использовали ПИ-1 с  $\eta_{\text{лог}} = 1.24$  дл/г (N-метилпирролидон – МП), ПИ-2 с  $\eta_{\text{лог}} = 0.29$  дл/г (ДМФА) и полиарилат с  $\eta_{\text{лог}} = 0.71$  дл/г (МП).

Фотоинициатор IRGACURE-1700 [13] дополнительно не очищали.

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).



**Рис. 1.** Зависимость тепловыделения от продолжительности фотополимеризации. а: 1 – ММА; 2–4 – ММА, содержащий по 5 мас. % диимида, ПИ-2 и ПИ-1; б: ММА, содержащий ПИ-2 в количестве 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 42 мас. % (4).

Кинетику полимеризации изучали методом дифференциальной сканирующей фотокалориметрии (ДСФК), который позволяет регистрировать тепловой эффект фотополимеризации мономера при УФ-облучении. Ввиду высокой чувствительности дифференциального сканирующего фотокалориметра каждый эксперимент проводился не менее двух раз. Подробнее особенности экспериментальных методик представлены в работе [13].

Фотополимеризацию исследовали методом ИК-спектроскопии в реальном времени на установке, позволяющей непрерывно по ходу фотополимеризации снимать ИК-спектры. Скорость полимеризации оценивали по уменьшению интенсивности полос, отвечающих двойным связям мономера: внеплоскостные колебания С–Н при двойной связи и валентные колебания С=С-связи. ИК-спектры, в том числе и порошков модельных соединений и полимеров, снимали на приборе “Spectrum GX System FTIR Spectrometer, Perkin-Elmer Instruments”.

Мономеры, содержащие добавки ПГА, диимида и фотоинициатора, подвергали УФ-облучению с интенсивностью света 31.5 мВт/см<sup>2</sup>. Полимеризацию осуществляли при комнатной температуре, время облучения составляло 30 мин. Максимальное количество вводимого ПГА лимитировалось растворяющей способностью мономера и вязкостью раствора полимера в мономере. Для лучшей гомогенизации сначала в мономер добавляли фотоинициатор в количестве 5 (или 3) мас. %, а затем ПГА. Полимеры на основе ПММА осаждали из раствора в хлороформе в метанол с последующей промывкой метанолом. Полученные полимеры сушили в вакууме при 70–80°С. Выделение продуктов полимеризации этилакрилата проводили удалением хлороформа из растворов полимеров на чашке Петри.

ЯМР-спектры снимали в растворе CDCl<sub>3</sub> при комнатной температуре на приборе “Bruker-AC 250 MHz”.

Термостойкость полимеров определяли методом динамического ТГА при скорости нагревания

в атмосфере азота 5 град/мин на анализаторе TGA Q50.

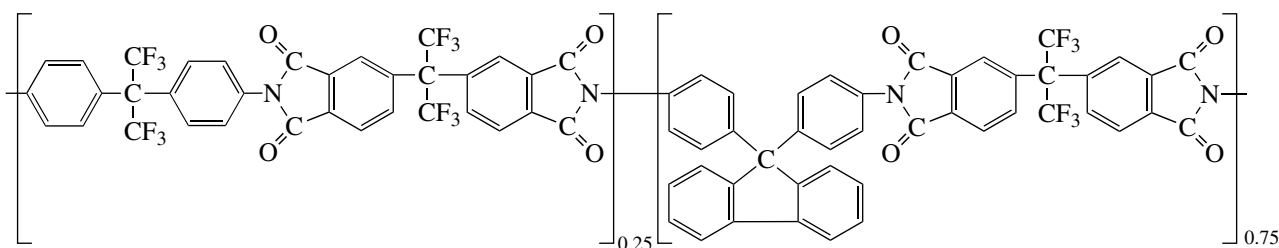
ММР оценивали методом ГПХ на приборе "Spectra Physics apparatus". Условия хроматографирования: тетрагидрофуран, 30°C, скорость 1 мл/мин, калибровка по ПС-стандартам.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре "Varian E-12A". Дегазированные реакционные смеси в стеклянных ампулах облучали лампой ДРШ-1000 непосредственно в резонаторе спектрометра при ~20°C. Полосу с  $\lambda = 366$  нм выделяли с помощью стеклянного светофильтра. При

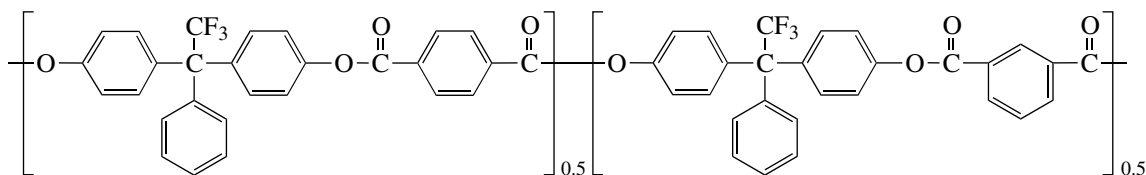
вычислении  $g$ -факторов идентифицируемых радикалов использовали стандарт фирмы "Varian"  $g = 2.0028$  в качестве эталона. Спектры моделированы по программе SimFonia.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

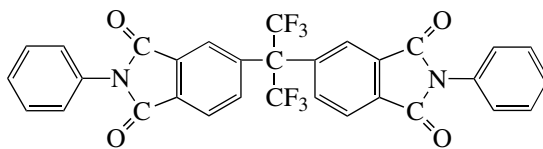
В качестве виниловых мономеров использовали ММА и этилакрилат. Добавляемыми в мономер компонентами были высоко- и низкомолекулярный полиимиды (ПИ-1 и ПИ-2 соответственно), полиарилат и димид.



ПИ-1 ( $\eta_{\text{лог}} = 1.24$  дл/г (МП))  
ПИ-2 ( $\eta_{\text{лог}} = 0.29$  дл/г (ДМФА))



Полиарилат ( $\eta_{\text{лог}} = 0.71$  дл/г (МП))



Димид

### Фотополимеризация ММА и этилакрилата в присутствии ПИ, полиарилата и димида

Массовое соотношение кардового ПИ и ММА варьировали от 5 : 95 до 42 : 58. При использовании ПИ-1 удавалось ввести  $\leq 15$  мас. %, а ПИ-2  $\leq 42\%$ , что лимитировалось вязкостью образующегося раствора ПИ в мономере. С целью оценки химического участия ПИ в фотополимеризации ММА была исследована полимеризация ММА в присутствии модельного димида.

В качестве добавки был также использован полиарилат. Хотя лишь 5 мас. % полиарилата рас-

творимо в ММА, интересно было сравнить влияние различных по классу ПГА на кинетику фотополимеризации ненасыщенного мономера и свойства образующихся при этом полимерных систем.

Установлено, что вводимые компоненты оказывают сильное влияние на ход кинетической кривой полимеризации ММА. При этом интенсивность тепловыделения изменяется в ряду ПИ-1 > ПИ-2 > димид (рис. 1а). На примере ПИ-2 показано, что с увеличением содержания вводимого в исходный раствор компонента от 5 до 42 мас. % скорость полимеризации уменьшает-

ся (рис. 1б). Очевидно, что на ход полимеризации ММА влияет не только вязкостной фактор, но и, вероятнее всего, взаимодействие растущего радикала ПММА и(или) радикала, возникающего при распаде фотоинициатора, с молекулами добавляемого компонента. В результате образуются менее реакционноспособные радикалы, что и приводит к уменьшению скорости полимеризации ММА в присутствии различных компонентов. При этом диимид и ПИ-2 замедляют, а ПИ-1 ускоряет процесс полимеризации ММА. По-видимому, данный эффект связан с вязкостным фактором, обуславливающим повышение скорости полимеризации даже при незначительном содержании высокомолекулярного ПИ-1.

Из температурных зависимостей констант скоростей полимеризации были вычислены эффективные энергии активации реакции  $E_a$ . Как видно из табл. 1, введение добавок ПГА в ММА влечет за собой уменьшение  $E_a$  фотополимеризации. Увеличение их содержания в исходной смеси приводит к дальнейшему понижению  $E_a$ . Однако каждый из вводимых компонентов ведет себя специфически. Так, при добавлении 10 мас. % ПИ-1 (максимально возможная концентрация) наблюдается более чем шестикратное уменьшение  $E_a$  по сравнению с  $E_a$  фотополимеризации ММА в отсутствие ПИ-1. В то же время растворение в мономере 42 мас. % ПИ-2 (также максимально возможная концентрация) приводит к резкому росту  $E_a$  фотополимеризации ММА.

Своеобразно себя ведут растворы, содержащие разное количество диимида. При введении 5 мас. % диимида  $E_a$  полимеризации ММА значительно уменьшается (табл. 1). Увеличение содержания диимида вызывает лишь незначительное дальнейшее понижение  $E_a$ .

Ранее нами было показано, что полиарилат также существенно влияет на кинетику термической полимеризации виниловых мономеров [4] и свойства образующихся полимеров [3, 5]. Результаты расчета кинетических параметров фотополимеризации ММА в присутствии полиарилата не позволяют однозначно сопоставить их с результатами, полученными для систем с ПИ. Так, при введении 5 мас. % полиарилата скорость полимеризации ММА повышается еще в большей степени, чем при введении ПИ-1, а  $E_a$  возрастает по сравнению с  $E_a$  полимеризации ММА в присут-

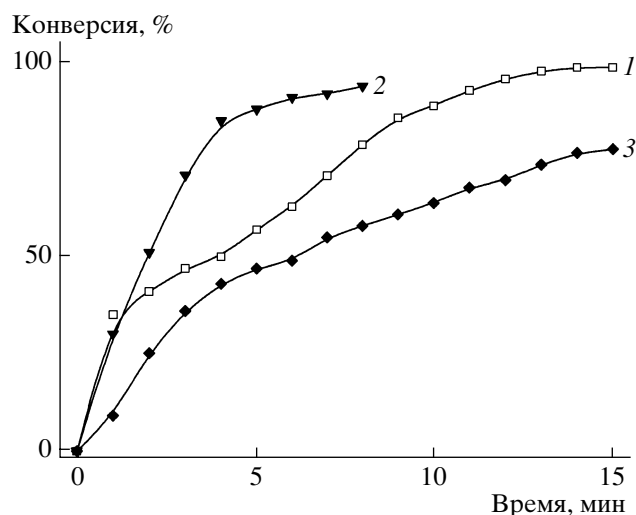
**Таблица 1.** Энергия активации реакции фотополимеризации ММА и этилакрилата в присутствии диимида, ПИ-1, ПИ-2 и полиарилата

Добавляемый компонент, мас. %		$E_a$ фотополимеризации, кДж/моль	
		ММА	этилакрилат
–	–	8.14 ± 0.62	6.99 ± 0.15
ПИ-1	5	6.08 ± 0.69	3.21 ± 0.22
	10	1.27 ± 0.17	0.96 ± 0.26
ПИ-2	5	7.19 ± 0.48	6.68 ± 0.48
	10	6.48 ± 0.15	6.39 ± 0.32
	20	6.10 ± 0.48	5.57 ± 0.31
	42	12.11 ± 1.22	0.34 ± 0.04
Диимид	5	5.00 ± 0.02	4.61 ± 0.37
	10	4.78 ± 0.44	5.35 ± 0.05
	20	4.00 ± 0.17	2.16 ± 0.60
	42	4.42 ± 0.30	3.13 ± 0.45
Полиарилат	5	11.25 ± 0.90	–

ствии только фотоинициатора, что ранее наблюдалось исключительно при добавлении 42 мас. % ПИ-2 (табл. 1).

Полученные калориметрические параметры процесса хорошо согласуются с результатами исследований полимеризации ММА методом ИК-спектроскопии в реальном времени.

За ходом полимеризации следили по изменению интенсивности поглощения полосы валентных колебаний С=C-связи при 1635 см<sup>-1</sup> [15–17].



**Рис. 2.** Зависимость конверсии ММА от времени облучения смесей ММА + 5 мас. % фотоинициатора + добавка: 1 – без добавки, 2 – 10 мас. % ПИ-1, 3 – 10 мас. % диимида.

**Таблица 2.** Параметры спектров ЭПР нитроксильных радикалов, обнаруженных при облучении светом с  $\lambda \approx 366$  нм растворов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Исходный раствор	Параметры радикалов
Стирол, ДАК и нитрозодурол	$a_N = 12.8$ Гс ( $g = 2.0059$ ) $a_N = 13.7$ Гс и $a_{\beta-H} = 4.0$ Гс ( $g = 2.0059$ )
Стирол, ДАК, фенилбензоат и нитрозодурол	$a_N = 12.8$ Гс ( $g = 2.0060$ ) $a_N = 13.7$ Гс и $a_{\beta-H} = 5.2$ Гс ( $g = 2.0061$ ) $a_N = 7.2$ Гс ( $g = 2.0069$ )
ДАК, фенилбензоат и нитрозодурол	$a_N = 13.0$ Гс ( $g = 2.0060$ ) $a_N = 7.2$ Гс ( $g = 2.0069$ )
Фенилбензоат и 2-метил-2-нитрозопропан	$a_N = 8.0$ Гс ( $g = 2.0066$ ) $a_N = 14.2$ Гс и $a_{\beta-H} = 2.7$ Гс ( $g = 2.0060$ )
Стирол, ДАК, диимид и нитрозодурол	$a_N = 13.7$ Гс и $a_{\beta-H} = 4.2$ Гс ( $g = 2.0060$ ) $a_N = 13.7$ Гс и $a_{\beta-H} = 8.2$ Гс ( $g = 2.0060$ )
ДАК, диимид и нитрозодурол	$a_N = 12.9$ Гс ( $g = 2.0060$ ) $a_N = 13.8$ Гс и $a_{\beta-H} = 4.0$ Гс ( $g = 2.0060$ ) $a_N = 5.4$ Гс ( $g = 2.0064$ )
Диимид и 2-метил-2-нитрозопропан	$a_N = 15.7$ Гс ( $g = 2.0060$ ) $a_N = 15.0$ Гс и $a_{\beta-H} = 3.7$ Гс ( $g = 2.0060$ )
ДАК, этилакрилат и нитрозодурол	$a_N = 12.8$ Гс ( $g = 2.0059$ ) $a_N = 13.0$ Гс и $a_{\beta-H} = 8.0$ Гс ( $g = 2.0059$ )
$\text{CH}_3\text{CHBrC(O)OCH}_2\text{CH}_3$ , $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ , диимид и нитрозодурол	$a_N = 13.0$ Гс и $a_{\beta-H} = 8.2$ Гс ( $g = 2.0059$ ) $a_N = 13.6$ Гс и $a_{\beta-H} = 4.0$ Гс ( $g = 2.0059$ )

Из представленных на рис. 2 результатов видно, что введение 10 мас. % ПИ-1 в мономер приводит к значительному увеличению конверсии мономера (рис. 2, кривая 2), в то время как добавление 10 мас. % диимида сильно замедляет фотополимеризацию ММА (рис. 2, кривая 3), что полностью коррелирует с результатами ДСФК (табл. 1).

Понижение скорости полимеризации ММА в присутствии диимида вызвано, по-видимому, взаимодействием радикалов с молекулами диимида и образованием в результате такого взаимодействия менее реакционноспособных частиц (см. выше). При введении высокомолекулярного ПИ-1 вязкость исходного реакционного раствора столь высока, что уже на начальной стадии полимеризации создаются условия, близкие к проявлению гель-эффекта, в результате чего общая скорость полимеризации ММА резко возрастает, несмотря на вероятное взаимодействие радикалов с молекулами ПИ-1.

Известно, что по реакционной способности этилакрилат превосходит ММА, при этом он также растворяет используемые ПИ. Немаловажно, что полиэтилакрилат (ПЭА), представляющий собой эластомер, находит применение в различ-

ных областях как в виде гомополимера, так и его различных сополимеров [18].

Методом ДСФК установлено, что в наибольшей степени фотополимеризация этилакрилата замедляется под влиянием ПИ-2 и диимида, тогда как с ПИ-1, как и при полимеризации ММА, из-за вязкостного фактора скорость полимеризации этилакрилата возрастает.

Растворение 5 мас. % диимида в мономере влечет за собой уменьшение кинетических параметров полимеризации этилакрилата. Однако при дальнейшем увеличении концентрации диимида в исходном растворе константы скорости полимеризации этилакрилата возрастают, что не наблюдалось при фотополимеризации ММА.

Как и в соответствующем процессе с участием ММА, концентрация ПИ-1 практически не влияет на константу скорости полимеризации этилакрилата.

Из табл. 1 следует, что  $E_a$  полимеризации этилакрилата убывает с повышением содержания растворенного в нем компонента и достигает своего минимума при максимальном количестве добавки (исключения составляют растворы с диимидом). Несмотря на неравномерность уменьшения  $E_a$  с

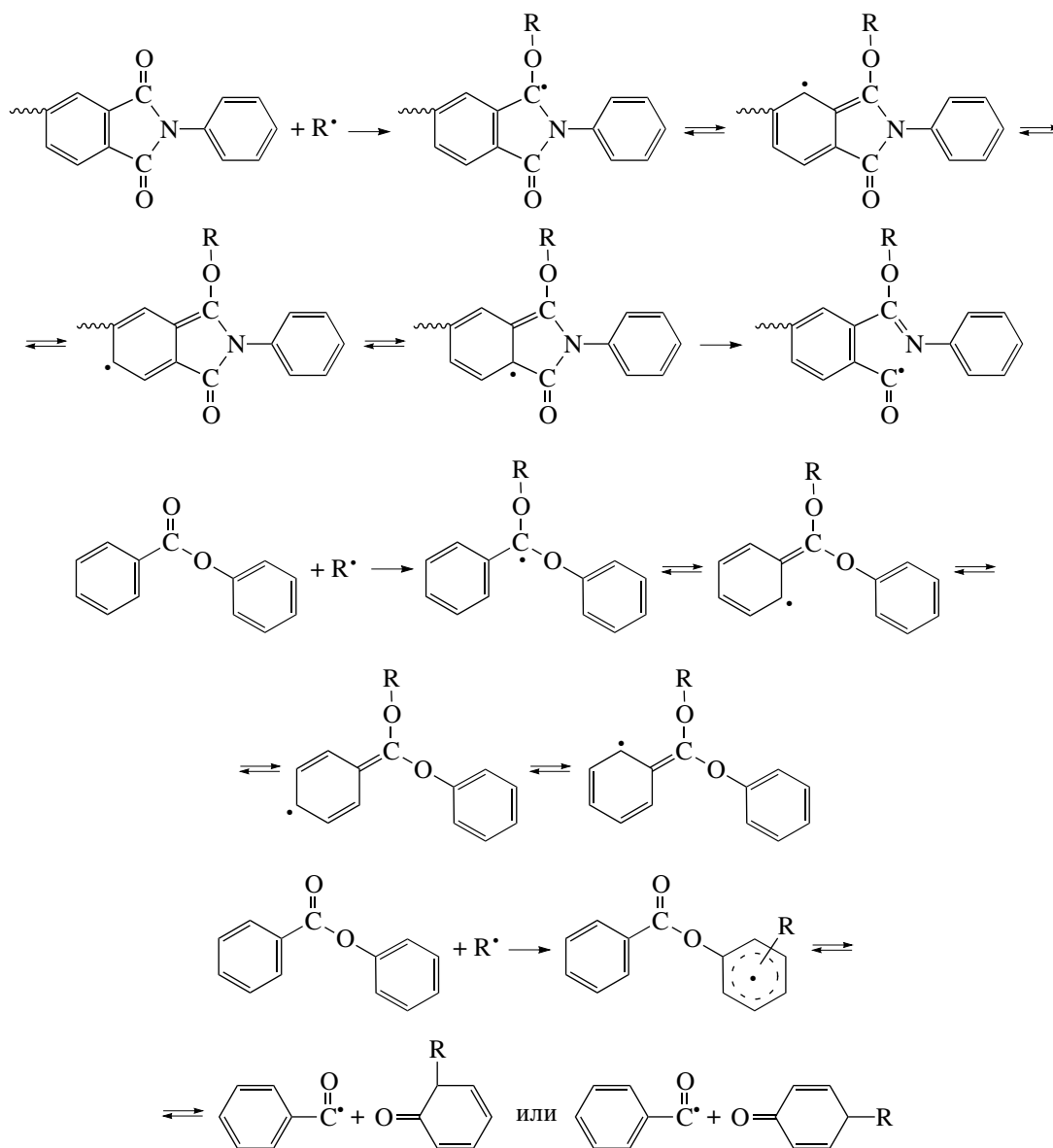
ростом содержания диимида наблюдается общая тенденция ее понижения.

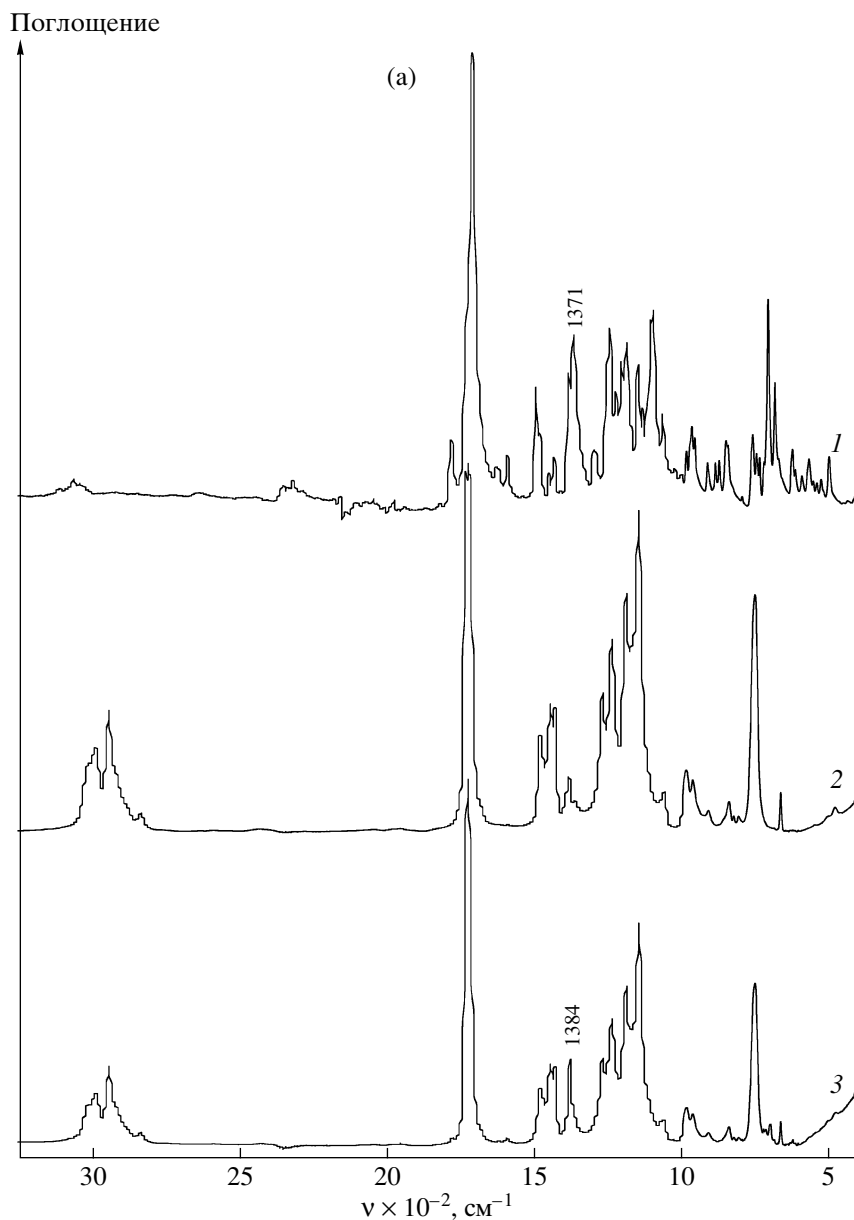
В отличие от радикала ПММА радикал растущей полимерной цепи ПЭА стерически менее затруднен, что, по-видимому, способствует его более вероятному взаимодействию с молекулами вводимых компонентов и, как следствие, большим изменениям в кинетике полимеризации этилакрилата.

С целью доказательства формирования новых радикалов (участия ПГА) в процессе полимеризации виниловых мономеров на стадии иницирования и(или) обрыва цепи нами был использован метод ЭПР-спектроскопии в технике спиновых ловушек [19]. Соединениями, моделирующими полиимид и полиарилат, являлись диимид и фенолбензоат. Результаты исследования представлены в табл. 2.

При облучении светом с  $\lambda \approx 366$  нм растворов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  различных компонентов установлено, что добавление фенолбензоата и диимида приводит к формированию новых радикалов, отличных по своим магнитнорезонансным параметрам от радикалов, обнаруживающихся в реакционной системе без них. Образующиеся радикалы представляют собой вторичные углеродцентрированные или ацильные радикалы, которые улавливаются спиновой ловушкой (табл. 2).

Таким образом, данные метода ЭПР подтверждают предложенный ранее [5] механизм формирования сополимеров полимеризационно-поликонденсационного типа взаимодействием радикалов реакционной системы с функциональными группами вводимых в мономер ПГА:





**Рис. 3.** Спектры ИК (а), ЯМР  $^1\text{H}$  (б) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (в) диимида (1), ПММА (2) и ПММА, полученного в присутствии 20 мас. % диимида (3).

*Свойства (со)полимеров на основе ПММА и ПЭА, синтезированных в присутствии ПИ, полиарилата и диимида*

Поскольку диимид не выпадает в осадок при добавлении к раствору в хлороформе избытка метанола, переосаждение полученного в его присутствии ПММА в метанол и последующая многократная промывка позволили бы удалить диимид, не вступивший во взаимодействие с растущими радикалами ПММА и(или) радикалами, образующимися в результате распада фотоинициатора.

При исследовании методом ИК-спектроскопии системы ПММА–20 мас. % диимида обнаружены изменения в спектрах, обусловленные диимидом: увеличение интенсивности пика в области  $1370\text{--}1385 \text{ cm}^{-1}$  за счет  $-\text{N}=\text{C}$  имидного цикла (рис. 3а).

Наличие диимида в полученном в его присутствии ПММА подтверждено также данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 3б, 3в): сигналы диимида при 7.3–8.3 и 120–140, 165–166 м.д. соответственно.



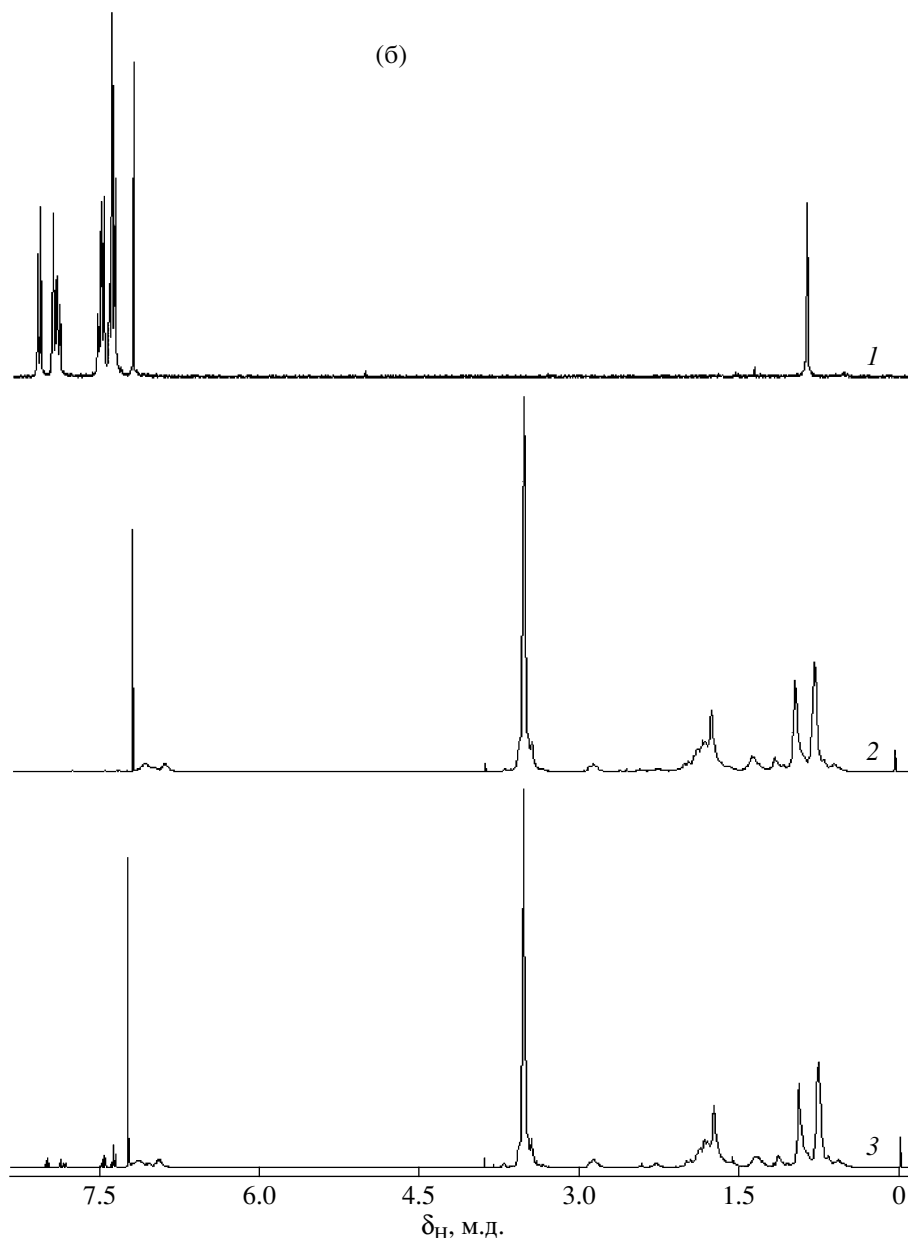


Рис. 3. Продолжение.

Вместе с тем сравнение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии 20 мас. % диимида, и соответствующей механической смеси показывает, что не весь диимид вступает в химическое взаимодействие с образующимся ПММА. Из сопоставления интенсивности сигналов, характеризующих диимид, было рассчитано количество диимида, вступившего во взаимодействие при полимеризации ММА:  $5.3 \pm 1.2$  мас. % от ПММА. Эти результаты были подтверждены данными элементного анализа по содержанию фтора: расчет дает

3.20 мас. %, анализ образца – 0.78 мас. %, т.е. количество диимида в ПММА составляет 4.9 мас. %. Неполное взаимодействие диимида с радикалами, возникающими при фотополимеризации ММА под действием фотоинициатора, подтверждается и проведенными ранее кинетическими исследованиями.

Ряд особенностей имеют также полимеры, синтезированные на основе ПЭА. Так, при фотополимеризации этилакрилата, содержащего 20 и 42 мас. % ПИ-2 и 5 мас. % ПИ-1, были получены

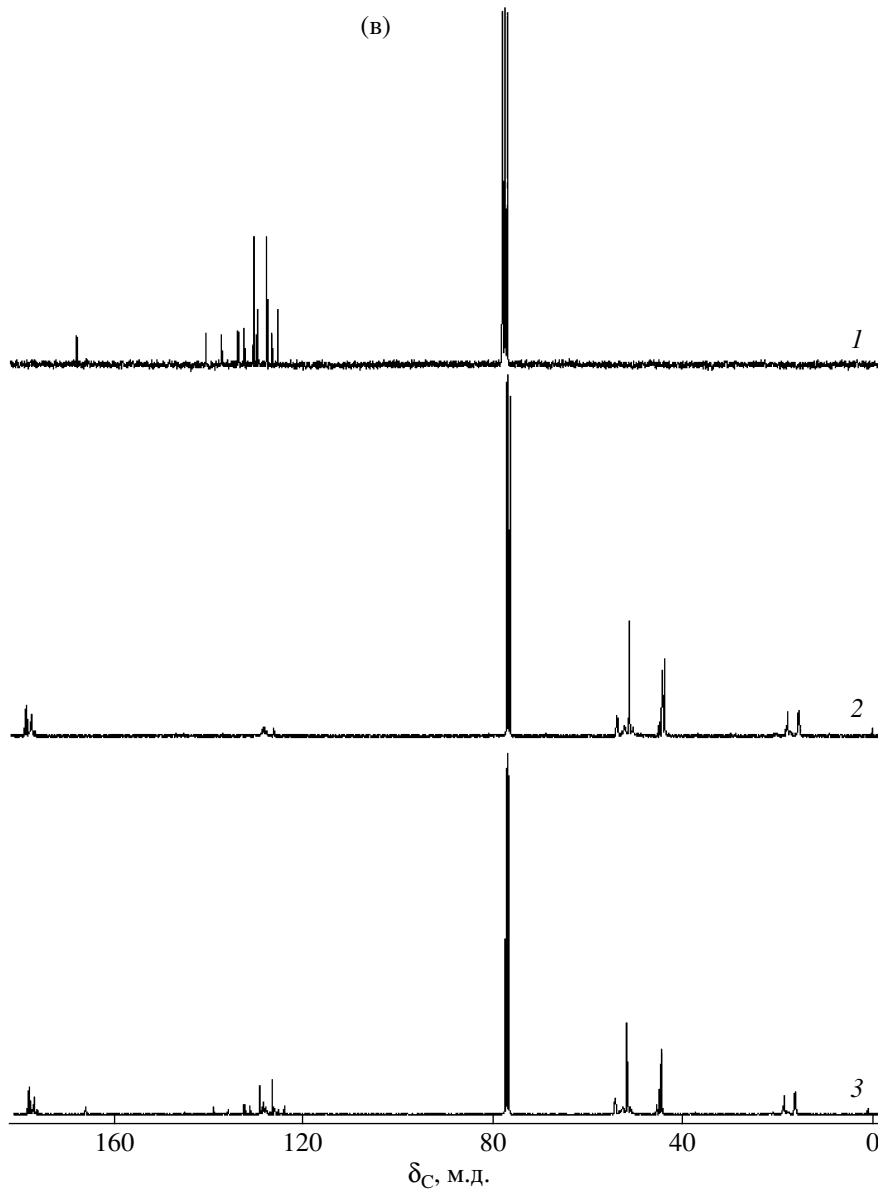


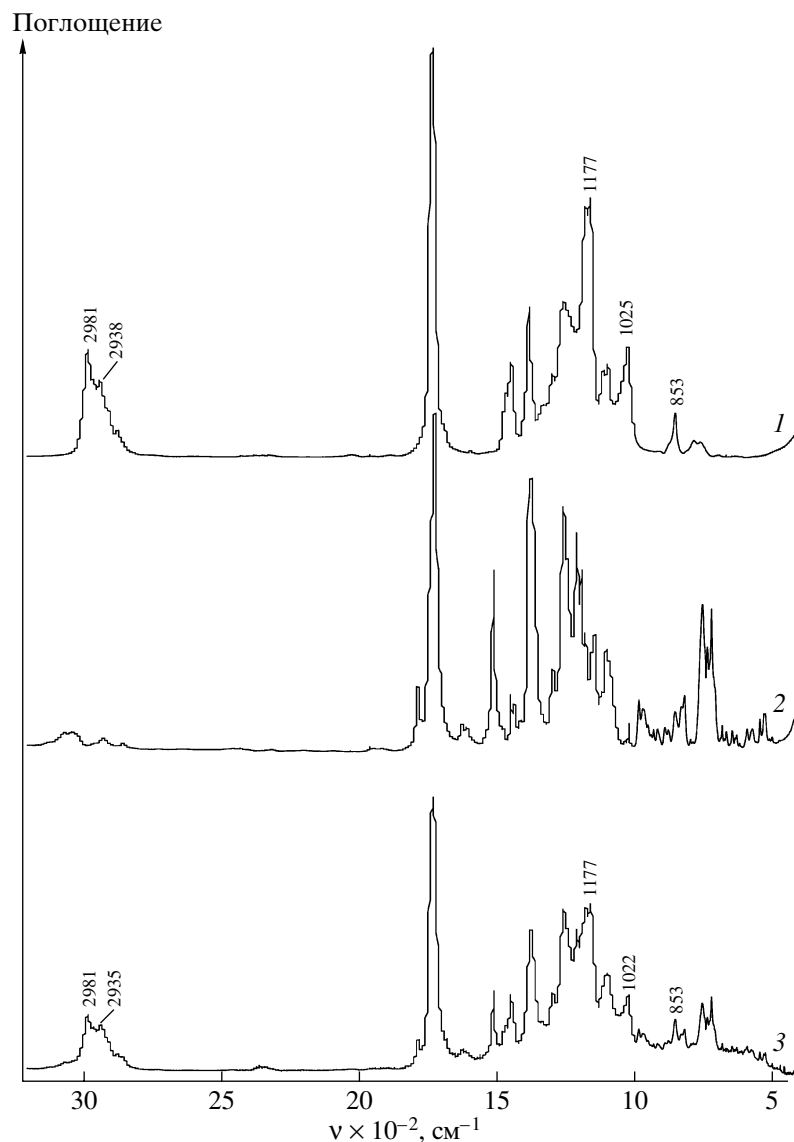
Рис. 3. Окончание.

образцы, представляющие собой гелеобразные массы, растворимые в хлороформе лишь при длительном, интенсивном перемешивании. В то же время образец, содержащий 11 мас. % ПИ-1, так и не растворился в хлороформе. Образование сетчатого полимера связано, на наш взгляд, с повторяющимся присоединением макрорадикала растущей полимерной цепи ПЭА к молекулам вводимых соединений и многократным участием цепей ПИ в указанном процессе.

При этом образцы, содержащие 20 и 42 мас. % ПИ-2, осаждаются при добавлении раствора в

хлороформе в метанол. Выделенный осаждением образец содержит ПЭА, о чем свидетельствует наличие в его ИК-спектре характеристических для данного полимера полос поглощения при 2981, 1177, 1161, 1025 и 853  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4). Заметим, что немодифицированный ПЭА не высаждается из раствора в хлороформе в метанол.

Полученные в присутствии диимида, ПИ и полиарилата полимерные образцы характеризуются большей термостойкостью по сравнению с ПММА и ПЭА (табл. 3). Так, при добавлении 5 мас. % диимида, ПИ-1, ПИ-2 и полиарилата тем-



**Рис. 4.** ИК-спектры ПЭА (1), ПИ-2 (2) и ПЭА, полученного в присутствии 42 мас. % ПИ-2 и осажденного в метанол (3).

пература 10%-ной потери массы модифицированного ПММА повышается на 35, 50, 60 и 20°C по сравнению с чистым ПММА. Максимальный рост  $T_{10\%}$  (85°C) наблюдается при введении 42 мас. % ПИ-2.

Интересно, что  $T_{10\%}$  механических смесей ПММА и 20 мас. % диимида, ПММА и 20 мас. % ПИ-2, приготовленных через совместный раствор, не отличается от соответствующего параметра для самого ПММА (табл. 3). Поэтому отмеченное выше увеличение термостойкости ПММА, на наш взгляд, обусловлено образованием сополимеров наряду с усилением межмолеку-

лярных взаимодействий за счет указанных соединений.

Добавление ПИ-1, ПИ-2 и диимида в этилакрилат также приводит к росту термостойкости образующихся (со)полимеров, хотя и не столь значительному, как с ПММА (табл. 3). Так, максимальное повышение температуры 10%-ной потери массы составляет 30°C при добавлении 20 мас. % ПИ-2.

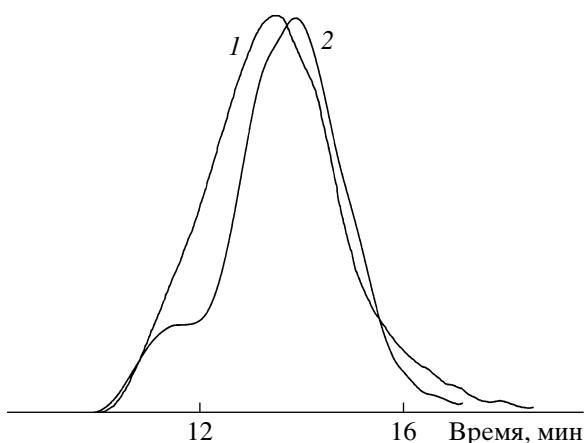
Известно, что механизм термического разложения ПЭА не связан с деполимеризацией, характерной для ПММА [20, 21]. Скорее всего, основной вклад в повышение термостойкости поли-

**Таблица 3.** Температура 10%-ной потери массы полимеров, полученных полимеризацией ММА и этилакрилата в присутствии диимида, ПИ-1, ПИ-2 и полиарилата

Добавляемый компонент	Количество добавки, мас. %	$T_{10\%}$ (°C) (со)полимера на основе	
		ПММА	ПЭА
–	–	210	320
Диимид	5	245	335
	10	245	335
	20	250(210)*	340
	42	225	330
ПИ-1	5	260	345
	10	250	345(345)**
	15	270	–
ПИ-2	5	270	345
	10	270	345
	20	280(210)*	350
	42	295	340(345)***
Полиарилат	5	230	–
Диимид		335****	
ПИ-1, ПИ-2		525****	
Полиарилат		470****	

\* Для сравнения приведены значения  $T_{10\%}$  механической смеси, приготовленной через общий раствор; \*\* гелеобразного продукта полимеризации; \*\*\* сополимера, выделенного осаждением из раствора в хлороформе в метанол; \*\*\*\* использованных добавок.

мерных образцов вносит не сам факт образования (со)полимеров, а дополнительные межмолекулярные взаимодействия ПЭА с ПИ и диимидом.



**Рис. 5.** Кривые ГПХ полиметилметакрилата, полученного полимеризацией ММА в присутствии 10 мас. % ПИ-1 (1), и соответствующей механической смеси (2).

**Таблица 4.** Результаты ГПХ (со)полимеров на основе ММА и этилакрилата

Образец	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПММА*	12.6	27.8	2.2
ММА + 20 мас. % диимида	21.9	49.4	2.3
ММА + 10 мас. % ПИ-1	28.6	96.7	3.4
ММА + 20 мас. % ПИ-2	31.6	75.7	2.4
ММА + 5 мас. % полиарилата	16.0	34.6	2.2
ПЭА*	39.7	107.6	2.7
Этилакрилат + 11 мас. % диимида	56.2	143.1	2.6
Этилакрилат + 42 мас. % диимида	62.6	138.4	2.2
Этилакрилат + 5 мас. % ПИ-1	86.9	348.4	4.0
Этилакрилат + 11 мас. % ПИ-1	70.3	252.2	3.6
Этилакрилат + 5 мас. % ПИ-2	50.9	269.2	5.3
Этилакрилат + 11 мас. % ПИ-2	24.9	200.6	8.1
Этилакрилат + 20 мас. % ПИ-2	42.6	300.1	7.0
Этилакрилат + 42 мас. % ПИ-2	55.1	300.2	5.5
ПИ-1 *	186.7	345.5	1.9
ПИ-2 *	31.5	54.0	1.7
Полиарилат *	54.5	99.9	1.8

\* Приведены для сравнения.

ММ и полидисперсность синтезированных (со)полимеров на основе ПММА и ПЭА представлены в табл. 4. Отметим, что добавление ПИ и полиарилата, как и диимида, способствует формированию более высокомолекулярных продуктов полимеризации ММА. Увеличивается также и полидисперсность образующихся (со)полимеров (исключение составляет образец, содержащий 5 мас. % полиарилата). Повышение полидисперсности, вероятно, есть следствие разветвленной структуры сополимеров. Сопоставление результатов ММР сополимера ПММА с 10 мас. % ПИ-1, имеющего мономодальное ММР, с результатами ММР соответствующей механической смеси лишней раз подтверждает указанное предположение (рис. 5).

Установлено, что добавление диимида в этилакрилат приводит к формированию полимера с более высокой ММ и более узким ММР. В то же время ПИ, вызывая образование сильно разветвленных полимеров этилакрилата (см. выше), спо-

способствует значительному уширению ММР по сравнению с гомополимерами ПЭА и ПИ (табл. 4).

Таким образом, радикальная фотополимеризация (мет)акрилатов в присутствии растворенных полигетероариленов приводит к образованию сополимеров, обладающих более высокими теплофизическими свойствами по сравнению с соответствующими карбоцепными гомополимерами. Методом ЭПР-спектроскопии обнаружены и охарактеризованы вторичные углеродцентрированные и ацильные радикалы, формирующиеся при добавлении в исходные растворы модельных соединений полигетероариленов.

Д.А. Сапожников выражает благодарность посольству Франции в России за поддержку исследований по программе "Cotutelle".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
2. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 538.
3. Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Volkova T.V. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. P. 317.
4. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2096.
5. Выгодский Я.С., Матиева А.М., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 604.
6. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1125.
7. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1066.
8. Introduction to Microlithography. Theory, Materials and Processes / Ed. by L.F. Thompson, C.G. Wilson, M.J. Bowden. Washington: Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 219, 1983.
9. Hoyle C.E. // Radiation Curing Science and Technology / Ed. by S.P. Pappas. New York; London: Plenum Press, 1992.
10. Reiser A. Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resist. New York: Wiley, 1989.
11. Tazuke S. Developments in Polymer Photochemistry. London: Appl. Sci. Publ., 1982. V. 3.
12. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1988. V. 11. P. 186.
13. Abadie M.J.M., Voytekunas V.Yu., Матиева А.М., Выгодский Я.С. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 3. С. 514.
14. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266.
15. Selli E., Bellobono I.R. // Radiation Curing in Polymer Science and Technology / Ed. by J. P. Fouassier, J. F. Rabek. London: Elsevier, 1993. V. 3. Ch. 1.
16. Jöhnck M., Müller L., Neyer A., Hofstraat J.W. // Polymer. 1999. V. 40. № 13. P. 3631.
17. Jöhnck M., Müller L., Neyer A., Hofstraat J.W. // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 6. P. 1251.
18. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1985. V. 1. P. 306.
19. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек: Применение в химии, биологии и медицине. М.: МГУ, 1984.
20. Марек О., Томка М. Акриловые полимеры. М.; Л.: Химия, 1966.
21. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Под ред. С.Р. Рафикова. М.: Мир, 1967.

УДК 541.64:547.538.141

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

© 2009 г. В. В. Зайцева\*, Т. Г. Тюрина\*, С. Ю. Зайцев\*\*

\*Институт физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко Национальной академии наук Украины  
83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

\*\*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова  
Российской академии наук  
117997 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10

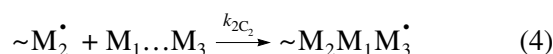
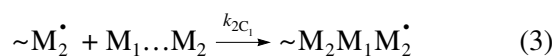
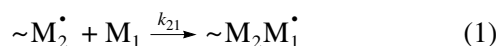
Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Принята в печать 01.04.2008 г.

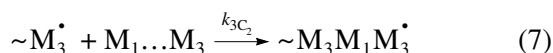
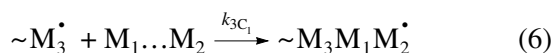
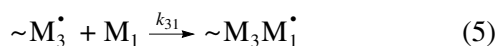
Константы комплексообразования в системах стирола (донор) с акрилонитрилом (акцептор), стирола с малеиновым ангидридом (акцептор) составляют  $0.19 \pm 0.01$  и  $0.28 \pm 0.01$  л/моль (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\text{CCl}_4$ , 298 К); они такие же, как и для трехкомпонентной системы этих мономеров. Расчетные значения (метод АМ1)  $\Delta H_0$  комплексов стирол–акрилонитрил ( $C_1$ ) и стирол–малеиновый ангидрид ( $C_2$ ) равны  $-1.24$  и  $-2.30$  кДж/моль, изменения зарядов на двойных связях комплексно-связанных молекул лежат в пределах  $0.001$ – $0.006$  а.е., что характерно для  $\pi$ – $\pi$ -комплексов. Анализ состава и скорости сополимеризации в массе (333 К,  $0.03$  моль/л ДАК) показывают, что стадия роста цепи протекает с участием двух комплексов:  $r_1 = k_{2C_1}/k_{2C_2} = 0.26 \pm 0.015$  и  $r_2 = k_{3C_2}/k_{3C_1} = 4.17 \pm 0.143$ .

Сополимеризацию в двух- и трехкомпонентных системах с включением малеинового ангидрида изучают давно [1–8]. К настоящему времени имеется как минимум три модели, описывающие стадию роста цепи при сополимеризации трех мономеров, образующих молекулярные комплексы. Если в трехкомпонентной сополимеризации участвуют два донора и акцептор или два акцептора и донор, то стадия роста цепи может включать реакции присоединения комплексно-связанных мономеров к растущим радикалам  $D_1^\bullet$ ,  $D_2^\bullet$  или  $A_1^\bullet$ ,  $A_2^\bullet$ . В данном случае допускается, что в сополимере должно содержаться около 50 мол. % акцептора (донора), и соотношение звеньев двух доноров (акцепторов) позволяет рассчитать константы сополимеризации комплексов [1, 2]. Для ряда систем мономеров применяют также модель, которая описывает стадию роста цепи реакциями присоединения комплекса и одного свободного мономера [1–6]. Третья модель предполагает участие двух комплексов и трех свободных мономеров [7].

В большинстве случаев при трехкомпонентной сополимеризации в качестве акцепторного мономера применяют малеиновый ангидрид, иногда – тетрацианхинодиметан и его производные [1]. В работах [1, 5, 6] участие акрилонитрила рассматривают как реакцию присоединения в виде свободного мономера. Учитывая доказанный ранее [9] комплексно-радикальный характер роста цепи в системе стирол–акрилонитрил, мы считаем, что при сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом и акрилонитрилом (донор + два акцептора) в стадии роста цепи могут участвовать два комплекса (стирол–малеиновый ангидрид, стирол–акрилонитрил) и свободные мономеры. Общую схему роста цепи можно представить следующим образом:



E-mail: zaitseva@infou.donetsk.ua (Зайцева Валентина Васильевна).



Цель настоящей работы – получение экспериментальных данных по структуре молекулярных комплексов и кинетике сополимеризации стирола с акрилонитрилом и малеиновым ангидридом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и акрилонитрил применяли свежеперегнанными с содержанием основного вещества не ниже 99.97 мас. %; малеиновый ангидрид дважды возгоняли. Очистку растворителей для записи спектров проводили по известным методикам, показатели очищенных веществ соответствовали литературным данным.

Электронные спектры записывали для растворов мономеров и их смесей в хлороформе, сохраняя концентрацию малеинового ангидрида 0.05 моль/л при концентрации стирола 0.05–5 моль/л (спектрофотометр “Specord UV-VIS”, кювета 10 мм).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  растворов мономеров и их двух- и трехкомпонентных смесей в четыреххлористом углероде снимали на приборе “Gemini-200” (200 МГц, эталон тетраметилсилан, 293 К), оставляя постоянной концентрацию малеинового ангидрида и(или) акрилонитрила (0.05 моль/л) и изменяя концентрацию стирола от 2.02 до 8.28 моль/л.

Состав комплексов определяли по линейности уравнения Foster–Fyfe [10], константу равновесия  $K_p$  – в соответствии с модифицированным уравнением Hanna–Ashbaugh [11]

$$\frac{1}{[D]_0} = K_p \Delta_k \frac{1}{\Delta} - K_p, \quad (9)$$

где  $\Delta = (\delta_{\text{набл}} - \delta_0)$  и  $\Delta_k$  – наблюдаемое изменение хим. сдвига сигнала протонов акцептора в присут-

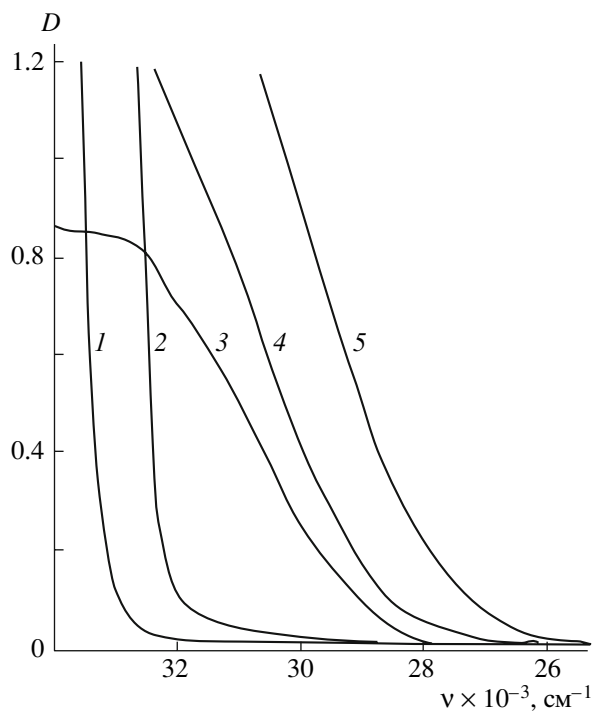
ствии донора  $\delta_{\text{набл}}$ , в растворителе  $\delta_0$  и в недиссоциированном комплексе;  $[D]_0$  – исходная концентрация донора.

Квантово-химические расчеты индивидуальных молекул и их комплексов выполняли с помощью полуэмпирического метода AM1 (пакет программ МОРАС 6 [12]). Оптимизацию молекул проводили с нормой градиента 0.002. Во всех случаях рассчитывали матрицы вторых производных, мнимые частоты отсутствуют.

Сополимеризацию осуществляли в массе при 333 К в присутствии  $3 \times 10^{-2}$  моль/л ДАК. Скорость накопления полимера определяли гравиметрически. Сополимеры очищали двукратным высаждением изопропиловым спиртом из ~1%-ного раствора в метилэтилкетоне, промывали несколькими порциями бензола и сушили в вакууме до постоянной массы. Состав сополимеров находили методом ИК-спектроскопии по полосе 2243  $\text{cm}^{-1}$  и ПМР-спектроскопии по сигналам протонов стирола (звено  $[m_1]$ ) в области 7.6–6.5 и 2.6–1.4 м.д., акрилонитрила (звено  $[m_2]$ ) – 3.0–2.6 и 2.6–1.4 м.д., малеинового ангидрида (звено  $[m_3]$ ) – 3.9–3.0 м.д.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

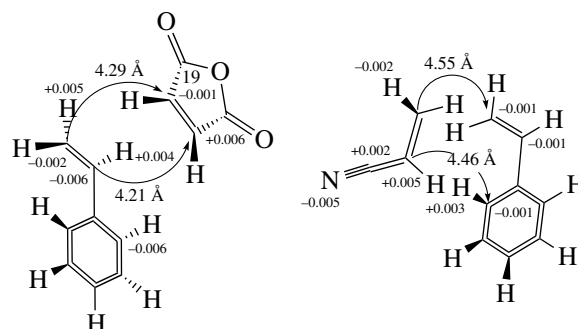
В системе стирол ( $M_1$ )–акрилонитрил ( $M_2$ )–малеиновый ангидрид ( $M_3$ ), согласно работе [13],  $M_1$  является донором, а  $M_2$  и  $M_3$  – акцепторами. Для выявления возможного взаимодействия между компонентами этой системы записывали электронные и ПМР-спектры. Из УФ-спектров следует, что при добавлении малеинового ангидрида к раствору стирола в хлороформе появляется поглощение в области 340–370 нм (рис. 1, кривые 4, 5), в то время как стирол и малеиновый ангидрид поглощают примерно при 315 (кривые 1, 2) и 360 нм (кривая 3). Увеличение оптической плотности смесей стирола с малеиновым ангидридом тем больше, чем выше концентрация стирола в смеси (рис. 1, кривые 1, 4 и 2, 5). Подобного изменения для стирола с акрилонитрилом мы не наблюдали. Тем не менее хим. сдвиг протонов акрилонитрила и малеинового ангидрида (0.05 моль/л) в смеси со стиролом (двухкомпонентные системы) и в системе стирол–акрилонитрил–малеино-



**Рис. 1.** Фрагменты электронных спектров стирола (1, 2), малеинового ангидрида (3) и их смесей (4, 5). Растворитель – хлороформ, концентрация стирола 0.05 (1, 4) и 2.5 (2, 5), малеинового ангидрида 0.05 моль/л (3–5).

вый ангидрид находятся в пределах 5.99–5.61 (акрилонитрил) и 6.46–5.98 м.д. (малеиновый ангидрид) в зависимости от концентрации стирола (2.0–8.0 моль/л). Линейная зависимость смещения хим. сдвига акцептора от концентрации донора (уравнение Foster–Fyfe [10]) позволила принять состав комплексов  $M_1 \dots M_2 = C_1$  и  $M_1 \dots M_3 = C_2$  равным 1 : 1. По модифицированному уравнению (9) Наппа–Ashbaugh [11] рассчитаны константы равновесия, которые составляют для  $C_1$  и  $C_2$   $0.19 \pm 0.01$  и  $0.28 \pm 0.01$  л/моль. Заметим, что в трехкомпонентной системе мономеров, основываясь на смещении хим. сдвига одного и другого акцептора, мы получили те же значения констант равновесия. Полагаем, что такой подход к определению  $K_p$  в двух- и трехкомпонентных системах донорно-акцепторных мономеров имеет право на существование, если предположить, что донор с акцепторами образует два комплекса, которые оказывают слабое влияние друг на друга в смеси (табл. 1, рис. 2).

Поскольку в литературе не описана структура комплексов  $C_1$  и  $C_2$ , хотя дается предположительное расположение молекул акцептора и донора для  $C_2$ , нами проведен расчет энергетических и электронных параметров комплексно-связанных молекул. Ниже приведены оптимизированные структуры  $\pi$ - $\pi$ -комплексов стирола с малеиновым ангидридом и акрилонитрилом соответственно.



Расчетные значения  $\Delta H_0$ , равные  $-1.24$  ( $C_1$ ) и  $-2.30$  кДж/моль ( $C_2$ ), а также то, что величина  $\Delta H_0$  этих комплексов отрицательна, позволяют считать ответственными за их образование слабые  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, отвечающие локальным энергетическим минимумам. Изменения зарядов на двойных связях комплексно-связанных молекул донора и каждого из акцепторов находятся в пределах 0.001–0.006 а.е., что характерно для  $\pi$ - $\pi$ -комплексов. Взаимодействие между молекулами в них не приводит к перекрыванию молекулярных орбиталей. Тем не менее расчетные величины энергий молекулярных орбиталей высшей занятой донора –  $M_1$  ( $E_{ВЗМО}$ ) и низшей свободной акцепторов  $M_2$  и  $M_3$  ( $E_{НСМО}$ ) составили 9.03, 10.86, 12.02 и  $-0.06$ ,  $-0.05$ , 1.62 эВ. Согласно этим величинам, в системах  $M_1$ – $M_2$  и  $M_1$ – $M_3$  выполняется условие образования донорно-акцепторных пар [13]:  $I^D - E^A < I^A - E^D$  ( $I$  – потенциал ионизации,  $E$  – сродство к электрону), так как расчет дает  $9.08 < 10.92$  ( $M_1$ – $M_2$ ) и  $7.41 < 12.08$  ( $M_1$ – $M_3$ ). Исходя из этого, мы приняли, что оба комплекса могут реально существовать в растворе.

Для расчета концентрации комплексов  $C_1$  и  $C_2$  решали систему уравнений (А – акцептор, D – донор):



**Таблица 1.** Экспериментальные данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  смесей стирола (3.03 моль/л) с акрилонитрилом (АН) и(или) малеиновым ангидридом (МА) в растворе  $\text{CCl}_4$  (303 К, тетраметилсилан, 200 МГц)

Мономеры и их смеси	$\delta_{\text{набл}}^a$ , м.д.	$\Delta^a$ , м.д.	$\Delta_{\text{к}}^a$ , м.д.	$K_p$ , л/моль
АН	6.241	–	–	–
МА	6.996	–	–	–
Стирол + АН	5.781	0.460	0.67	$0.19 \pm 0.01$
Стирол + МА	6.086	0.910	1.65	$0.28 \pm 0.01$
Стирол + АН + МА	6.156 (МА) 5.815 (АН)	0.840 0.426	1.53 0.64	$0.27 \pm 0.01$ $0.18 \pm 0.02$

Примечание. Верхний индекс “а” обозначает акцептор.

**Таблица 2.** Концентрация исходных ( $[M_i]_0$ ), равновесных ( $[M_i]_p$ ) и комплексно-связанных ( $[M_1 \dots M_2] = [C_1]$ ;  $[M_1 \dots M_3] = [C_2]$ ) мономеров в системе стирол ( $M_1$ )–АН ( $M_2$ )–МА ( $M_3$ )

[МА], мол. %	Концентрация, моль/л							
	$[M_1]_0$	$[M_2]_0$	$[M_3]_0$	$[C_1]$	$[C_2]$	$[M_1]_p$	$[M_2]_p$	$[M_3]_p$
2.5	5.173	5.173	0.265	1.114	0.136	3.923	4.059	0.129
5	5.068	5.068	0.533	1.053	0.267	3.748	4.015	0.266
7.5	4.961	4.961	0.805	0.993	0.394	3.574	3.968	0.411
10	4.853	4.853	1.078	0.934	0.514	3.405	3.919	0.564
12.5	4.744	4.744	1.355	0.876	0.63	3.238	3.868	0.725
15	4.634	4.634	1.635	0.821	0.738	3.075	3.813	0.897

$$\begin{cases} [C_1]^2 + [C_1][C_2] - [C_1]\left([A_1]_0 + [D]_0 + \frac{1}{K_1}\right) - [C_2][A_1]_0 + [A_1]_0[D]_0 = 0 & (10) \\ [C_2]^2 + [C_1][C_2] - [C_2]\left([A_2]_0 + [D]_0 + \frac{1}{K_2}\right) - [C_1][A_2]_0 + [A_2]_0[D]_0 = 0, & (11) \end{cases}$$

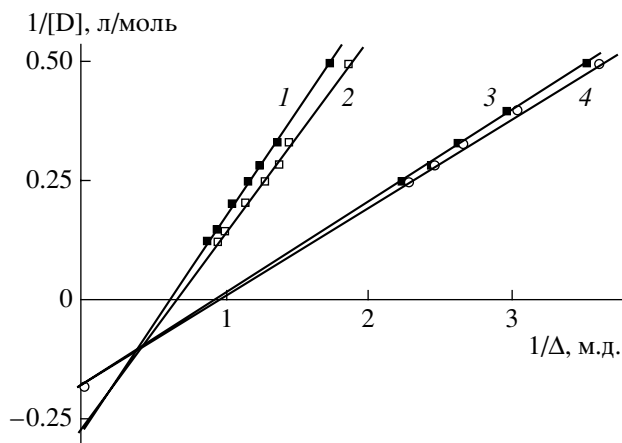
используя известные соотношения [10]

$$K_1 = \frac{[C_1]}{([D]_0 - [C_1] - [C_2])([A_1]_0 - [C_1])} \quad (12)$$

$$K_2 = \frac{[C_2]}{([D]_0 - [C_1] - [C_2])([A_1]_0 - [C_2])} \quad (13)$$

В табл. 2 приведены, кроме  $[C_1]$  и  $[C_2]$ , равновесные концентрации свободных мономеров  $[M_i]_p$ . Как видно, концентрация двух комплек-

сов составляет в сумме 1.25–1.56 моль/л или 12–14% от общей концентрации мономеров, т.е. в реакционной смеси находится большое количество свободных мономеров. Поэтому можно предположить, что стадия роста цепи при сополимеризации стирола с акрилонитрилом и малеиновым ангидридом может протекать с участием либо только комплексно-связанных мономеров со сдвигом равновесия в сторону образования комплексов, либо комплексно-связанных и свободных мономеров (смешанный механизм).



**Рис. 2.** Смещение сигнала ( $\text{CDCl}_3$ , 298 К) протонов акцепторов А в системах D–А (1, 3) и D–А<sub>1</sub>–А<sub>2</sub> (2, 4). Донор – стирол; акцепторы: 1, 2 – малеиновый ангидрид (А<sub>1</sub>); 3, 4 – акрилонитрил (А<sub>2</sub>).

Сопоставление экспериментального (относительная погрешность определения  $\pm 5\%$ ) и расчетного состава сополимеров (табл. 3), полученных при сополимеризации указанных мономеров в массе с постоянным и равным 1 : 1 соотношением стирола с акрилонитрилом и изменяющейся до 15 мол. % концентрации малеинового ангидрида (в соответствии с его растворимостью в смеси мономеров), свидетельствует о том, что при  $[\text{M}_3]_0 = 2.5$  мол. % в состав сополимера входит около 35 мол. %  $[\text{m}_2]$ , 15 мол. %  $[\text{m}_3]$  и 53 мол. %  $[\text{m}_1]$ . При содержании в исходной смеси 5 мол. %  $[\text{M}_3]_0$

наблюдается чередование звеньев обоих акцепторов относительно стирола. Дальнейшее повышение количества  $[\text{M}_3]_0$  в смеси приводит к уменьшению содержания числа звеньев акрилонитрила и к увеличению числа звеньев малеинового ангидрида в сополимере, которое при 12.5 и 15 мол. %  $[\text{M}_3]_0$  в смеси приближается к числу звеньев стирола. Из этих данных можно сделать вывод, что при концентрации малеинового ангидрида до 2.5 мол. % преобладающей в стадии роста цепи будет реакция с участием комплекса С<sub>1</sub>; при содержании малеинового ангидрида 5 мол. % следует учитывать реакции обоих комплексов; при содержании малеинового ангидрида 12.5 и 15 мол. % будет преобладать реакция комплекса С<sub>2</sub>. Однако, учитывая равновесную концентрацию свободных мономеров (табл. 2), трудно представить, что рост цепи протекает только с участием молекулярных комплексов, как это предполагается в работах [1–4]. Тогда рассмотрим возможное присоединение к растущим радикалам свободных мономеров.

Поскольку малеиновый ангидрид ( $\text{M}_3$ ) относится к мономерам, молекулы которых не присоединяются к “своему” радикалу в процессе роста цепи (т.е.  $k_{33}$ ,  $r_{31}$  и  $r_{32}$  равны нулю), расчет состава сополимеров проводили по уравнениям (14)–(16) [14], используя как исходные ( $\text{M}_0$ ), так и равновесные ( $\text{M}_p$ ) концентрации мономеров:

$$d[\text{M}_1] : d[\text{M}_2] : d[\text{M}_3] = [\text{m}_1] : [\text{m}_2] : [\text{m}_3] =$$

$$= [\text{M}_1] \left( \frac{R[\text{M}_1]}{r_{21}} + \frac{[\text{M}_2]}{r_{21}} + \frac{R[\text{M}_3]}{r_{23}} \right) \left( [\text{M}_1] + \frac{[\text{M}_2]}{r_{12}} + \frac{[\text{M}_3]}{r_{13}} \right) : \quad (14)$$

$$: [\text{M}_2] \left( \frac{R[\text{M}_1]}{r_{12}} + \frac{[\text{M}_2]}{r_{12}} + \frac{[\text{M}_3]}{r_{13}} \right) \left( [\text{M}_2] + \frac{[\text{M}_1]}{r_{21}} + \frac{[\text{M}_3]}{r_{23}} \right) : \quad (15)$$

$$: [\text{M}_3] \left( \frac{[\text{M}_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[\text{M}_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[\text{M}_3]}{r_{13}r_{23}} \right) (R[\text{M}_1] + [\text{M}_2]), \quad (16)$$

где  $R = \frac{k_{31}}{k_{32}}$ ,  $r_{12} = 0.41$ ,  $r_{21} = 0.05$  [15] и  $r_{13} = 0.05$  [14].

Так как для систем мономеров с участием малеинового ангидрида экспериментальное определение значений  $k_{31}$  и  $k_{32}$  затруднительно, их соот-

ношение рассчитано нами на основании положений схемы Алфрея–Прайса ( $k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j)$  [14]), т.е.

$$k_{31}/k_{32} = Q_1/Q_2 \exp(-e_3 e_1)/\exp(-e_3 e_2) \quad (17)$$

**Таблица 3.** Состав ( $[m_1]$ ,  $[m_2]$ ,  $[m_3]$ ) сополимеров стирола ( $M_1$ ) с акрилонитрилом ( $M_2$ ) и малеиновым ангидридом ( $M_3$ ) при соотношении  $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$  и изменяющейся концентрации  $M_3$  (ДАК, 333 К, в массе)

[MA], мол. %	Экспериментальный состав, мол. %			Расчетный состав (мол. %) по уравнениям (14)–(16)					
				$[M_i]_0^*$			$[M_i]_p^{**}$		
	$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_3]$	$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_3]$	$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_3]$
2.5	53.0 ± 2.7	32.0 ± 1.6	15.0 ± 0.8	55.4	31.9	12.7	57.8	30.3	11.9
5.0	50.7 ± 2.5	24.1 ± 1.6	25.2 ± 1.3	54.2	25.2	20.6	55.4	24.2	20.4
7.5	47.0 ± 2.4	20.5 ± 1.0	32.5 ± 1.6	53.4	20.6	26.0	53.4	19.8	26.8
10.0	46.2 ± 2.3	16.2 ± 0.8	37.6 ± 1.9	52.8	17.3	29.8	51.7	16.4	31.9
12.5	45.0 ± 2.3	14.0 ± 0.7	41.0 ± 2.1	52.4	14.8	32.7	50.1	13.8	36.1
15.0	45.0 ± 2.3	12.0 ± 0.6	43.0 ± 2.2	52.1	12.9	35.0	48.6	11.7	39.7

\*  $r_{12} = 0.41$  и \*\* 0.63.

Из величин  $Q_1 = 1$ ,  $e_1 = -0.8$  (стирол),  $Q_2 = 0.48$ ,  $e_2 = 1.23$  (акрилонитрил) и  $e_3 = 2.25$  (малеиновый ангидрид) [1, 14] нашли, что  $k_{31}/k_{32} = 200$ .

В составе сополимеров, рассчитанном с учетом значений  $r_{ij}$  и  $[M_i]_0$  (табл. 2), при содержании в исходной смеси  $[M_3]_0 = 2.5$  мол. % количество звеньев стирола и акрилонитрила близко к экспериментальным, но на 2.3 мол. % ниже по звеньям малеинового ангидрида. При увеличении  $[M_3]_0$  в смеси до 12–15 мол. % в расчетном составе на ~7 мол. % больше звеньев стирола и на 8 мол. % меньше звеньев малеинового ангидрида. Следовательно, уравнения (14)–(16) не позволяют привести к согласию экспериментальный и расчетный составы, хотя отклонения по количеству звеньев акрилонитрила не превышают 1 мол. %.

Расчет состава сополимера по уравнениям (14)–(16) и  $[M_i]_p$  (табл. 2) приводит к тому, что с возрастанием  $[M_3]_0$  от 2.5 до 15 мол. % количество звеньев стирола повышается на 3.1–7.8 мол. %, акрилонитрила – на 3.2–5.9 мол. %, и понижается содержание звеньев малеинового ангидрида на 6.3–13.2 мол. %. Такое различие между количеством звеньев мономеров, вошедших в сополимер и найденных расчетным путем, может свидетельствовать о том, что в стадии роста цепи принимают участие частицы, концентрация которых не учитывается уравнениями (14)–(16). Все же расчет состава при использовании  $r_{12} = 0.63$  [9], полученной для бинарной системы стирол–акрило-

нитрил с учетом реакций комплекса  $C_1$ , остальных констант без изменения и  $[M_i]_p$  приводит к лучшему согласию с экспериментом (табл. 3). Но даже в этом случае расчетное количество звеньев стирола повышается на ~5 мол. %, а малеинового ангидрида – понижается на 5–6 мол. %, что выходит за пределы погрешности определения состава сополимера. Это изменение количества звеньев стирола и малеинового ангидрида, их близкое к эквивалентному соотношение при 12.5–15 мол. %  $[M_3]_0$ , а также чередование акцепторов относительно донора при 2.5–7.5 мол. %  $[M_3]_0$  позволяет считать, что основной вклад в стадию роста цепи вносят реакции комплексно-связанных мономеров.

Если допустить, что комплексы  $C_1$  и  $C_2$  присоединяются стороной донора к растущим радикалам с концевым звеном акцепторов, то стадию роста цепи при сополимеризации стирола ( $M_1$ ) с акрилонитрилом ( $M_2$ ) и малеиновым ангидридом ( $M_3$ ) можно предположительно описать реакциями (3), (4), (6) и (7). Согласно этой схеме, в нашем случае можно применить известное уравнение Майо–Льюиса в виде

$$\frac{d[C_1]}{d[C_2]} = \frac{[m_2]}{[m_3]} = \frac{[C_1]}{[C_2]} \left\{ \frac{r_1[C_1] + [C_2]}{[C_1] + r_2[C_2]} \right\} \quad (18)$$

Данное уравнение в рамках метода Келена–Тюдеша дает линейную зависимость величин  $[m_2]/[m_3]$  от  $[C_1]/[C_2]$  и позволяет вычислить кон-

станты:  $r_1 = k_{2C_1}/k_{2C_2} = 0.261 \pm 0.015$  (для присоединения  $C_1$ );  $r_2 = k_{3C_2}/k_{3C_1} = 4.171 \pm 0.143$  (для присоединения  $C_2$ ). Из значений  $r_1$  и  $r_2$  видим, что комплекс  $C_2$  намного активнее  $C_1$ , и скорость присоединения обоих комплексов к радикалу  $\sim M_3^\bullet$  стороной стирола в  $\sim 4$  раза больше, чем к  $\sim M_4^\bullet$ . Величина  $r_1 r_2$ , которая близка к единице, предполагает чередование обоих комплексов в составе сополимера, и такая модель полностью соответствует эксперименту при  $[M_3]_0 = 5$  мол. % (табл. 3).

Хотя данные по составу сополимеров стирола с акрилонитрилом и малеиновым ангидридом аппроксимируются в рамках модели сополимеризации двух комплексов  $C_1$  и  $C_2$  с высоким коэффициентом корреляции ( $R_k = 0.997$ ), все же избыток звеньев стирола в сополимере (табл. 3) при  $[M_3]_0 = 2.5$  мол. % с учетом низкой концентрации  $C_2$  (табл. 2) делает необходимым включение в схему стадии роста цепи реакцию (8), характеризующую присоединение  $M_1$  к "своему" радикалу. Сополимеры, полученные при 10–15 мол. %  $[M_3]_0$ , содержат близкие количества звеньев стирола и малеинового ангидрида, но избыток акрилонитрила в них составляет около 10 мол. % (относительно присоединения в комплексе). Поэтому считаем, что для указанного соотношения исходных мономеров необходимо учитывать, кроме присоединения комплексов, также реакцию (2), отражающую присоединение свободного акрилонитрила к "своему" радикалу.

Подобная модель трехкомпонентной сополимеризации с учетом реакций комплекса донор-малеиновый ангидрид и свободного акрилонитрила предложена в работах [5, 6] для систем с донорами – *n*-диоксеном и 2-хлорэтилвиниловым эфиром. Однако полный учет реакций присоединения комплексов и свободных мономеров приводит к громоздким уравнениям состава [7] и не позволяет получить данные о константах скоростей реакций (1)–(8).

Поскольку результаты по составу не дают основания для однозначного определения вклада реакций свободных и комплексно-связанных мономеров в стадию роста цепи, сделана попытка вывести уравнение общей скорости процесса с учетом полимеризации двух комплексов. Для это-

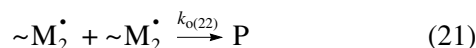
го использованы реакции роста цепи (3), (4), (6) и (7). В условиях квазистационарности выполняется равенство

$$k_{2C_2}[M_2^\bullet][C_2] = k_{3C_1}[M_3^\bullet][C_1] \quad (19)$$

Тогда концентрацию радикалов с концевым звеном  $M_3$  можно выразить

$$[M_3^\bullet] = [M_2^\bullet] \frac{k_{2C_2}[C_2]}{k_{3C_1}[C_1]} \quad (20)$$

Относительно макрорадикалов, которые заканчиваются звеном акрилонитрила ( $\sim M_2^\bullet$ ) и малеинового ангидрида ( $\sim M_3^\bullet$ ), в силу их природы следует предположить единственную реакцию обрыва



Постоянство концентраций радикалов ведет к постоянству скоростей реакций иницирования ( $v_{и}$ ) и обрыва, поэтому можем записать

$$v_{и} = 2k_{o(22)}[M_2^\bullet]^2 \quad (22)$$

Поскольку общая скорость сополимеризации выражается уравнением

$$\begin{aligned} v &= k_{2C_2}[M_2^\bullet][C_2] + k_{2C_1}[M_2^\bullet][C_1] + \\ &+ k_{3C_2}[M_3^\bullet][C_2] + k_{3C_1}[M_3^\bullet][C_1] = \\ &= [M_2^\bullet](k_{2C_2}[C_2] + k_{2C_1}[C_1]) + \\ &+ [M_3^\bullet](k_{3C_2}[C_2] + k_{3C_1}[C_1]), \end{aligned} \quad (23)$$

подставляя в него вместо концентрации радикалов  $M_2^\bullet$  и  $M_3^\bullet$  их выражения через  $\left(\frac{v_{и}}{2k_{o(22)}}\right)^{1/2}$  (соотношение (22)) и (20), а также, проведя соответствующие преобразования, получаем общую скорость сополимеризации трех мономеров:

$$\begin{aligned} v &= [M_2^\bullet] \left( k_{2C_1}[C_1] + 2k_{2C_2}[C_2] + \frac{k_{2C_2}k_{3C_2}}{k_{3C_1}} \frac{[C_2]^2}{[C_1]} \right) = \\ &= \left( \frac{v_{и}}{2k_{o(22)}} \right)^{1/2} k_{2C_2} \left( r_1[C_1] + 2[C_2] + r_2 \frac{[C_2]^2}{[C_1]} \right) \end{aligned} \quad (24)$$

Разделив обе части равенства (24) на  $[C_1]$ , имеем уравнение общей скорости сополимеризации, позволяющее определить вклад реакций свободных и комплексно-связанных мономеров:

$$\frac{v}{[C_1]} = \left( \frac{v_{II}}{2k_{o(22)}} \right)^{1/2} k_{2C_2} \left( r_1 + 2 \frac{[C_2]}{[C_1]} + r_2 \frac{[C_2]^2}{[C_1]^2} \right) \quad (25)$$

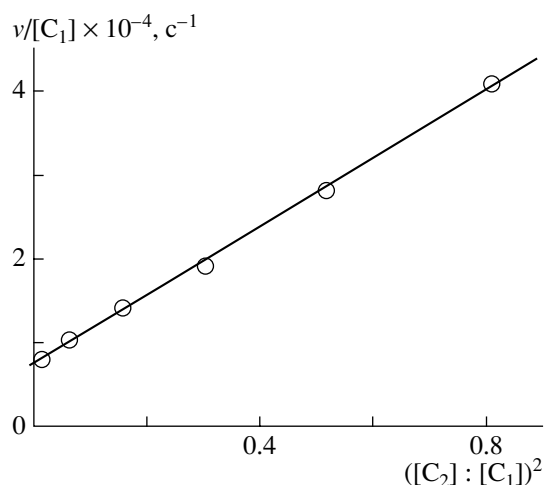
Зависимость экспериментальных величин общей скорости  $v$  от соотношения  $([C_2] : [C_1])^2$  имеет линейный характер (рис. 3). Это означает, что в уравнении (25) член  $2([C_2] : [C_1])$  отсутствует, т.е. скорость реакций (4) и (6) мала, а основной вклад в величину скорости вносит реакция (7).

Если в выражение (23) ввести член  $k_{22}[M_2^*][M_2]$ , который появляется при учете реакции (2), тогда уравнение (25) принимает вид

$$\frac{v}{[C_1]} = \left( \frac{v_{II}}{2k_{o(22)}} \right)^{1/2} k_{2C_2} \left( \frac{k_{22}[M_2]}{k_{2C_2}[C_1]} + r_1 + 2 \frac{[C_2]}{[C_1]} + r_2 \frac{[C_2]^2}{[C_1]^2} \right) \quad (25')$$

Поскольку наличие слагаемого  $\frac{k_{22}[M_2]}{k_{2C_2}[C_1]}$  в формуле (25') не нарушает линейной зависимости  $v$  от  $([C_2] : [C_1])^2$ , что, по нашему мнению, обусловлено незначительным изменением величины соотношения  $[M_2] : [C_1]$  (от 3.64 до 4.64, т.е. на 13% от среднего значения), очевидно, что реакция (2) вносит некоторый вклад только в величину отсекаемого на оси ординат отрезка и влияет на изменение состава сополимеров. Этот отрезок равен  $(0.68 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , что при концентрации комплексно-связанных мономеров в данной точке ( $C_1 = 1.114 \text{ моль/л}$ , табл. 2) дает величину  $v = (0.76 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ моль/л с}$ , которая с учетом ошибки расчета близка к общей скорости сополимеризации стирола с акрилонитрилом ( $0.64 \times 10^{-4} \text{ моль/л с}$ ).

Таким образом, изучение сополимеризации стирола с акрилонитрилом и малеиновым ангидридом в массе показало, что основной вклад в общую скорость процесса и состав сополимера вносят реакции присоединения комплексно-связанных мономеров к растущим радикалам с концевыми звеньями акцепторов. Реакции присоединения свободного акрилонитрила влияют на состав сополимера и величину отрезка на оси



**Рис. 3.** Зависимость общей скорости сополимеризации стирола с акрилонитрилом и малеиновым ангидридом (в массе, 333 К,  $[ДАК] = 3 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ ) от соотношения концентраций комплексов стирола с акрилонитрилом ( $C_1$ ) и малеиновым ангидридом ( $C_2$ ).

ординат, который соответствует суммарному значению общей скорости сополимеризации, включающей реакции свободных и комплексно-связанных стирола с акрилонитрилом. Полученная модель сополимеризации может быть распространена на другие трехкомпонентные системы мономеров с участием малеинового ангидрида, если процесс проводить без растворителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iwatsuki S., Iton T., Shimizu M., Ishikawa S.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 9. P. 1407.
2. *Tsuchida E., Tomono T.* // *Makromol. Chem.* 1971. V. 141. S. 265.
3. *Рзаев З.М., Садых-заде С.И., Брыскина Л.В.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1974. Т. 16. № 1. С. 8.
4. *Акперов О.Г., Ханларов Т.Г., Акперов Э.О., Насиров Ф.М.* // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 7. С. 1081.
5. *Iwatsuki S., Yamashita Y.* // *J. Polym. Sci. A-1*. 1967. V. 5. № 7. P. 1753.
6. *Iwatsuki S., Yamashita Y.* // *Makromol. Chem.* 1965. V. 89. S. 205.
7. *Зайцева В.В., Зайцев Ю.С., Бондаренко А.В.* // *Укр. хим. журн.* 1995. Т. 61. № 11. С. 65.
8. *Голубев В.Б.* Механизм чередующейся сополимеризации // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
9. *Zaitseva V.V., Zaitsev S.Yu., Zaitsev Yu.S.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 9. P. 2551.

10. *Cowie J.M.G.* Radical Initiated Alternating Copolymerization. *Alternating Copolymers*. New York; London: Plenum Press, 1985. P. 19.
11. *Tsuchida E., Tomono T., Sano H.* // *Makromol. Chem.* 1972. В. 151. S. 245.
12. *Stewart J.J.P.* Molecular orbital program WinMOPAC. User manual. 1998. FUJITSU Ltd. <http://www.fujitsu.co.jp/hypertext/>.
13. *Эпиотис Н.* Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981.
14. *Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г.* Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
15. *Фирсов В. А., Анисимова Л.Н., Зайцев Ю.С., Бондаренко А.В.* // Докл. АН УССР. Геол., хим. и биол. науки. 1976. № 6. С. 525.

УДК 541.64:547.315.2

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИБУТАДИЕНА КАПРОЛАКТОНОМ НА СТАДИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2009 г. Л. А. Нехаева\*, В. М. Фролов, Н. А. Коноваленко\*\*, О. А. Хохлова\*\*,  
В. Л. Ходжаева\*, М. П. Филатова\*, Б. Ф. Шклярук\*, Е. М. Антипов\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Открытое акционерное общество "Воронежсинтезкаучук"  
394014 Воронеж, ул. Лебедева, 2

Поступила в редакцию 21. 02. 2007 г.  
Принята в печать 22.05.2008 г.

Модификация ПБ  $\epsilon$ -капролактоном проведена на стадии полимеризации в присутствии каталитических систем на основе неодима и алюминийорганических соединений при конверсии бутадиена 90–96%. Структура, фазовое состояние и температурное поведение полибутадиенов, модифицированных  $\epsilon$ -капролактоном, исследованы методами спектроскопии ИК и ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ДСК и РСА. Предложенный подход представляется достаточно перспективным для получения эластомеров нового поколения, которые по свойствам не уступают традиционным каучукам, но могут обладать способностью к биодеградации.

Лантаноидные каталитические системы в сочетании с алюминийорганическими соединениями являются перспективными катализаторами полимеризации диенов [1, 2]. Стереоспецифическая полимеризация бутадиена под влиянием каталитических систем на основе карбоксилатов редкоземельных элементов и алюминийорганических соединений позволяет получать 1,4-*цис*-ПБ с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев [3, 4]. Карбоксилаты лантаноидов с триизобутилалюминием или диизобутилалюминийгидридом и галогенсодержащим соединением в течение длительного времени применяют для полимеризации сопряженных диенов [2, 5], причем интенсивность экспериментальных работ не ослабевает до настоящего времени [6, 7]. Несмотря на то, что ПБ, полученный с лантаноидными каталитическими системами, обладает комплексом ценных свойств, по некоторым показателям он все же уступает ПБ, синтезированному на титановых катализаторах. Для улучшения хладотекучести неодимового ПБ авторы [8] предлагают изменить строго линейный характер цепи неодимового ПБ путем введения в полимерную цепь некоторого количества разветвлений. Ранее показано, что введение кислородсодержащих соединений сов-

местно с бутадиеном при сополимеризации на лантаноидных системах позволяет изменить микроструктуру ПБ, а, следовательно, и его свойства [9].

Цель настоящей работы – изучение влияния кислородсодержащего сомономера в полимеризации бутадиена на структуру и свойства образующегося полимера. В качестве второго сомономера был использован  $\epsilon$ -капролактон (КЛ), как один из немногих доступных кислородсодержащих мономеров, полимеризующихся с каталитическими системами типа Циглера–Натта на основе редкоземельных элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Приготовление каталитической системы*

$\text{Nd}(\text{COOR})_3$  готовили из водного раствора  $\text{NdCl}_3$  и натриевых солей карбоновых кислот. Карбоксилат неодима извлекали толуолом, толуольный раствор подвергали азеотропной отгонке для удаления воды.

Толуол, промытый  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления ненасыщенных соединений водой до нейтральной реакции, высушенный  $\text{CaCl}_2$  в течение 24 ч, кипятили 5 ч над Na, затем перегоняли в атмосфере азо-

E-mail: nekhaeva @ ips.ac.ru (Нехаева Лидия Алексеевна).

**Таблица 1.** Модификация полибутадиена  $\epsilon$ -капролактоном на стадии полимеризации (каталитический комплекс Nd(версатат)<sub>3</sub>/Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>/бутадиен/Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>H/Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>)

Образец, №	Суммарное содержание мономеров в реакционной смеси, мас. %	Содержание КЛ в смеси с бутадиеном, мас. %	[Nd] × 10 <sup>-4</sup> , моль/л	Н : Nd, моль/моль	Конверсия бутадиена, %	$\eta$ (толуол, 30°C), дл/г	Микроструктура ПБ, мас. %		
							1,4-цис-	1,4-транс-	1,2-
1	10.1	–	1.50	4.7	99	3.41	97.6	1.8	0.6
2	10.7	10.0	1.54	4.7	93	2.86	97.6	1.8	0.6
3	10.6	5.0	1.54	4.7	95	3.17	97.6	1.8	0.6
4	10.3	2.5	1.54	4.7	98	–	97.6	1.8	0.6
5	12.9	15.2	1.53	5.8	68	–	97.2	2.3	0.5
6	14.2	19.8	1.53	5.8	63	–	95.4	4.1	0.5
7	15.3	30.3	1.53	5.8	36		80.1	15.0	4.9

Примечание. Образцы 1, 5–7 синтезированы в ампулах, образцы 2–4 – в реакторе с мешалкой (образцы 5–7 получены при одновременном введении бутадиена и КЛ, образцы 2–4 – с введением КЛ при конверсии бутадиена 96%).

та и хранили над молекулярными ситами. КЛ фирмы “Fluka” перед использованием перегоняли и хранили над молекулярными ситами [10]. Использовали бутадиен (99.5%) производства Тобольского нефтехимического комбината.

#### Модификация полибутадиена

Полимеризацию бутадиена и его сополимеризацию с КЛ проводили в ампулах, реакторе с мешалкой и на пилотной установке Открытого акционерного общества “Воронежсинтезкаучук” в реакторе объемом 13 л.

При использовании в качестве катализатора версатата неодима в стеклянную ампулу в вакууме при –78°C конденсировали необходимое количество осушенного бутадиена. Затем в токе аргона добавляли осушенный толуол, толуольный раствор триизобутилалюминия (ТИБА) и версатата неодима с этилалюминийсесквихлоридом (ЭАСХ) и диизобутилалюминийгидридом (ДИБАГ). Ампулу запаивали и помещали в термостат. Полимеризацию проводили в условиях, указанных в табл. 1. Полученный полимер осаждали и промывали изопропиловым спиртом, сушили в вакууме до постоянной массы. В качестве стабилизатора использовали агидол.

При сополимеризации бутадиена с КЛ после ввода всех компонентов, описанных выше, добав-

ляли сомономер. Далее процесс вели так же, как при полимеризации.

Модификацию ПБ осуществляли в реакторе на стадии полимеризации при конверсии бутадиена 90–96%. При проведении полимеризации на пилотной установке каталитический комплекс готовили в лабораторных условиях по стандартной методике: растворитель–бутадиен–ТИБА–Nd–старение (20–22°C, 20 ч)–ДИБАГ–ЭАСХ. При полимеризации ДИБАГ дополнительно подавали в аппарат для регулирования ММ. Полимеризацию осуществляли в нефрассе, предварительно прошедшем азеотропную осушку и ректификационную колонну, для удаления толуола и тяжелокипящих примесей. Процесс вели 2 ч, после чего отбирали часть реакционной смеси для анализа, а в оставшуюся часть подавали толуольный раствор КЛ и процесс продолжали 1–2 ч при 55–65°C, после чего в продукт добавляли антиоксидант и выделяли ПБ водной дегазацией.

Отдельные образцы полимеров отмывали от гомополимеров бутадиена и КЛ в аппарате Соклета смесью ДМФА и циклогексана по методике, описанной в литературе [11, 12].

#### Методы исследования

Характеристическую вязкость полимеров измеряли в толуоле при 30°C, используя вискозиметр Уббеллоде [13]. Молекулярно-массовые ха-



**Таблица 2.** Молекулярно-массовые и пласто-эластические свойства ПБ, модифицированного КЛ

Образец, №	Молекулярно-массовые характеристики			Пласто-эластические свойства			
	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	вязкость по Муни МБ <sub>1+4</sub> , усл. ед.	пластичность по Карреру Pt, усл. ед.	эластическое восстановле- ние R, мм	хладотеку- щество, мм/ч
1	109	336	3.1	46	0.57	1.03	20.5
2	111	353	3.2	35	0.50	1.25	–
3	156	398	2.6	40	0.46	1.59	5.8
4	125	337	2.7	42	0.47	1.65	4.5
8	134	376	2.8	41	0.49	1.48	5.8

Примечание. Номера образцов – по табл. 1. Образец 8 синтезирован на пилотной установке в две стадии: на первой проводили полимеризацию бутадиена до 90%-ной конверсии (каталитический комплекс [ТИБА] + [бутадиен] + [Nd] до полимеризации выдерживали в течение 20 ч при 20°C, мольное соотношение Al : Nd : бутадиен = 10 : 1 : 5); на второй стадии проводили модификацию ПБ ε-капролактоном (2.5%) при 60°C в течение 2 ч.

характеристики образцов ПБ, модифицированных на пилотной установке, определяли методом ГПХ на приборе “Water” в ТГФ при 30°C. ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup> на Фурье-спектрометре АФ-1 производства Научно-технического центра уникального приборостроения РАН (предельное разрешение 1 см<sup>-1</sup>, точность определения волновых чисел 0.1 см<sup>-1</sup>). Образцы в виде раствора в бензоле наносили на пластины КВг. Количественный анализ продуктов сополимеризации бутадиена с КЛ проводили на основе спектров ЯМР <sup>13</sup>C и калибровочных данных, полученных по ИК-спектрам смесей гомополимеров. В качестве аналитических использовали полосы 1655 (ν<sub>C=C</sub>), 1735 (ν<sub>C=O</sub>) и 740, 967, 910 см<sup>-1</sup>, относящиеся к *цис*-, *транс*- и 1,2-изомерам бутадиена соответственно. При измерении интенсивности полос *цис*- и *транс*-звеньев бутадиена в спектрах гомополимера и сополимеров учитывали вклад полос 733 и 961 см<sup>-1</sup>. Обе полосы присутствуют в спектре гомополимера КЛ с небольшой интенсивностью. Калибровочные данные получили в двух вариантах. В одном случае для определения содержания КЛ в образцах использовали соотношение  $D_{1735}/(D_{1655} + D_{967})$ , где  $D$  – оптическая плотность полос звеньев КЛ (1735 см<sup>-1</sup>) и бутадиена (1655 и 967 см<sup>-1</sup>). В полосе 1655 вносят вклад колебания в *цис*- и 1,2-звеньях бутадиена, полоса 967 см<sup>-1</sup> относится к *транс*-изомеру. Во втором случае для определения

содержания КЛ использовали соотношение  $D_{1735}/(D_{740} + D_{967} + D_{910})$ . Результаты были близки.

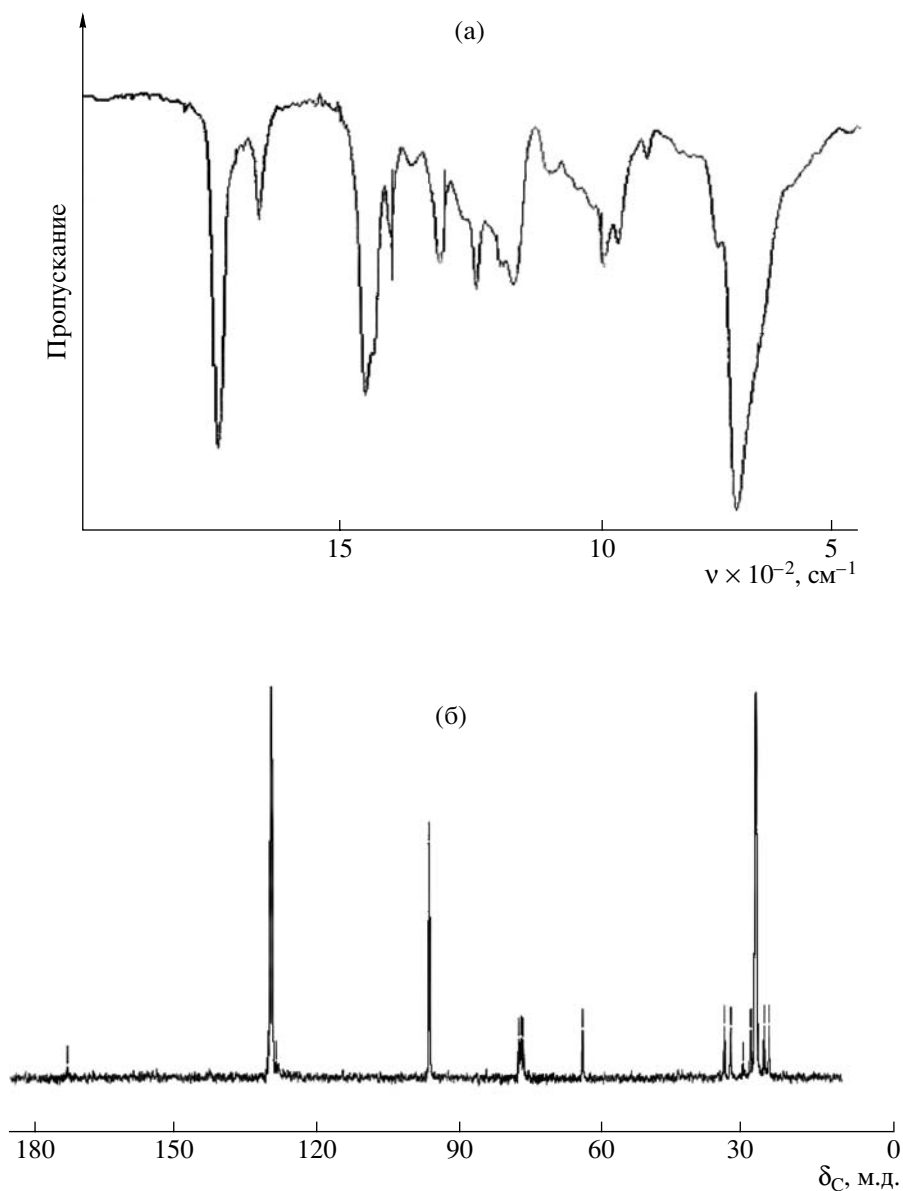
Спектры ЯМР <sup>13</sup>C (75.47 МГц) снимали на ЯМР-спектрометре MSL-300 “Bruker” в CDCl<sub>3</sub> с подавлением эффекта Оверхаузера для точных количественных измерений.

Термограммы получали в микрокалориметре “Mettler DSC30” с TA Controller TC15 и программным обеспечением STAR<sup>e</sup>. Скорость нагревания–охлаждения 20 град/мин; диапазон температур – 120°C...+120°C.

Рентгенографические измерения проводили на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки “на прохождение” (асимметрический, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK<sub>α</sub>-излучение (λ = 1.5418 Å). Для управления гониометром и регистрации дифракционной картины дифрактометр был оснащен программой “Apparatus for X-ray structural analysis” (НИФХИ им. Л.Я. Карпова). Сканирование выполняли в интервале углов дифракции 2θ = 8°–36°, с шагом 0.04° и временем накопления 10 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены условия и результаты поли- и сополимеризации бутадиена и КЛ, а также модификации ПБ капролактоном в присутствии системы Nd(версатат)<sub>3</sub>–Al(*i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>–бутадиен–



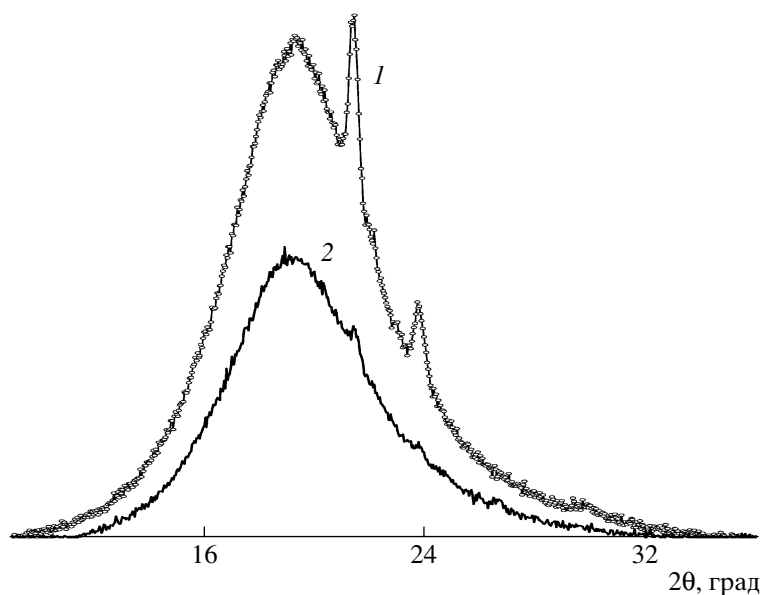
**Рис. 1.** ИК- (а) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б) спектры модифицированного  $\epsilon$ -капролактоном ПБ (образец 4).

$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ , а в табл. 2 – молекулярно-массовые и пласто-эластические свойства синтезированных полимеров. Поскольку добавление 15% и более КЛ к бутадиену в реакционную смесь вызывало резкое понижение активности каталитической системы (табл. 1), было необходимо, во-первых, добавлять КЛ на стадии полимеризации при конверсии бутадиена 90–96%, во-вторых, использовать для испытаний на пилотной установке минимальное количество КЛ. Как видно из табл. 2, эксплуатационные свойства ПБ меняются при добавлении уже 2.5% КЛ (образцы 4 и 8): происходит значительное понижение хладотекучести ПБ.

Результаты лабораторных исследований были подтверждены на пилотной установке. При добавлении в ПБ 2.5% КЛ вязкость по Муни падает на 2%, пластичность – на 0.08–0.10 единицы (табл. 2).

Хладотекучесть ПБ находится на уровне промышленного СКД-НД, однако при введении 2.5 мас. % КЛ она значительно понижается.

Различия в ИК-спектрах продуктов модификации ПБ  $\epsilon$ -капролактоном и гомополимера КЛ наблюдаются в области колебаний сложноэфирной группы (рис. 1а). В спектре частично кристалли-

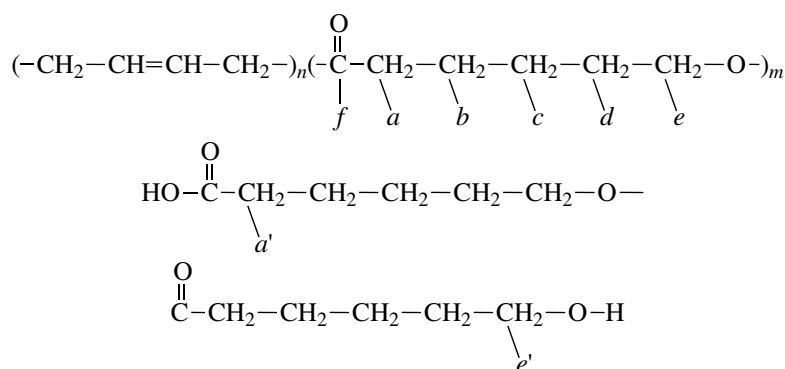


**Рис. 2.** Дифрактограммы нерастворимой (1) и растворимой (2) частей модифицированного  $\epsilon$ -капролактоном ПБ (образец 4).

ческого ПКЛ полосы валентного колебания карбонильной группы  $1727$  и  $1735\text{ см}^{-1}$  относятся к кристаллической и аморфной фазам соответственно. Колебания  $\nu_{\text{C-O}}$  с волновыми числами  $1191$  и  $1161\text{ см}^{-1}$  характерны для кристаллической и аморфной фаз соответственно [14]; при аморфизации полимера наблюдается и уширение этих полос. В ИК-спектрах продуктов модификации

БД  $\epsilon$ -капролактоном колебания сложноэфирной группы проявляются при  $1735$ ,  $1161$ ,  $1191\text{ см}^{-1}$ .

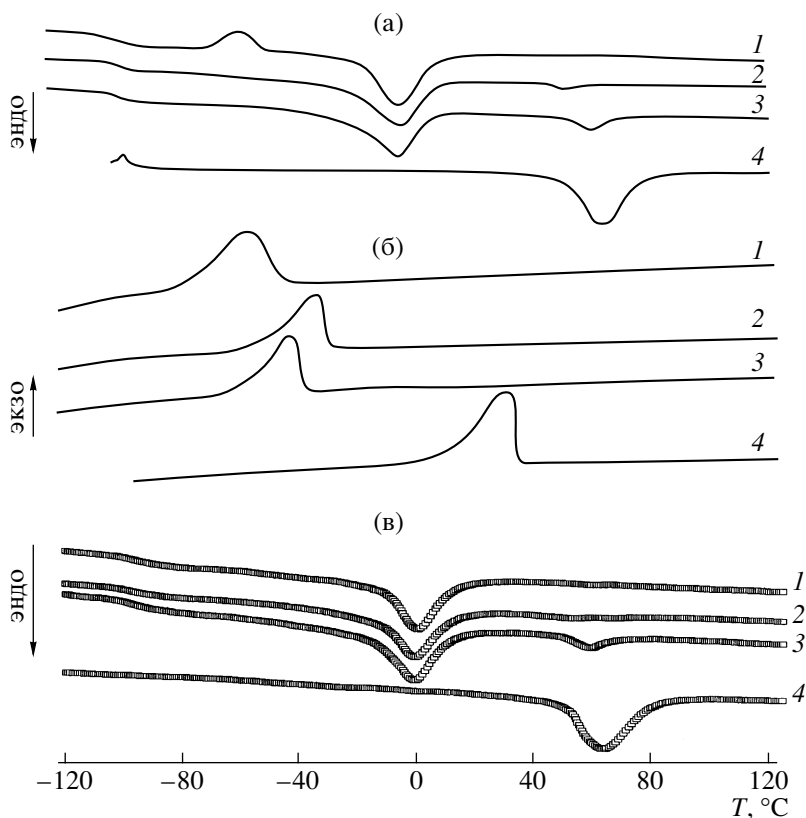
На рис. 16 представлен спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  полибутадиена, модифицированного КЛ. Отнесение сигналов атомов углерода звеньев КЛ в модифицированном полимере сделано на основании данных [10] для гомополимера КЛ:



Сигналы атомов углерода в сополимере  $a$ ,  $a'$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $e'$  практически совпадают с таковыми для гомополимера КЛ. Только сигнал атома углерода в положении  $f$ , связанного с ПБ-частью макромолекулы, отличается на  $0.7$  м.д.

Соотношение бутадиеновых звеньев и звеньев КЛ в этом образце равно  $32:1$ . Модифицирован-

ный полимер содержит фрагменты 1,4-цис-ПБ ( $27.60$  м.д. ( $-\text{CH}_2-$ ) и  $129.72$  м.д. ( $-\text{CH}=\text{C}$ )), в то время как для чистого 1,4-цис-ПБ сигнал углерода  $\text{CH}=\text{C}$  расположен при  $128.67$  м.д. Таким образом, на основании спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  можно рассчитать количество гомополимера бутадиена в анализируемом модифицированном ПБ – около  $2\%$ . Отнесе-



**Рис. 3.** Термограммы: 1 – полибутадиен, 2, 3 – сополимер бутадиен–КЛ (образцы 5 и 7 соответственно), 4 – ПКЛ; а – первое нагревание, б – охлаждение, в – второе нагревание.

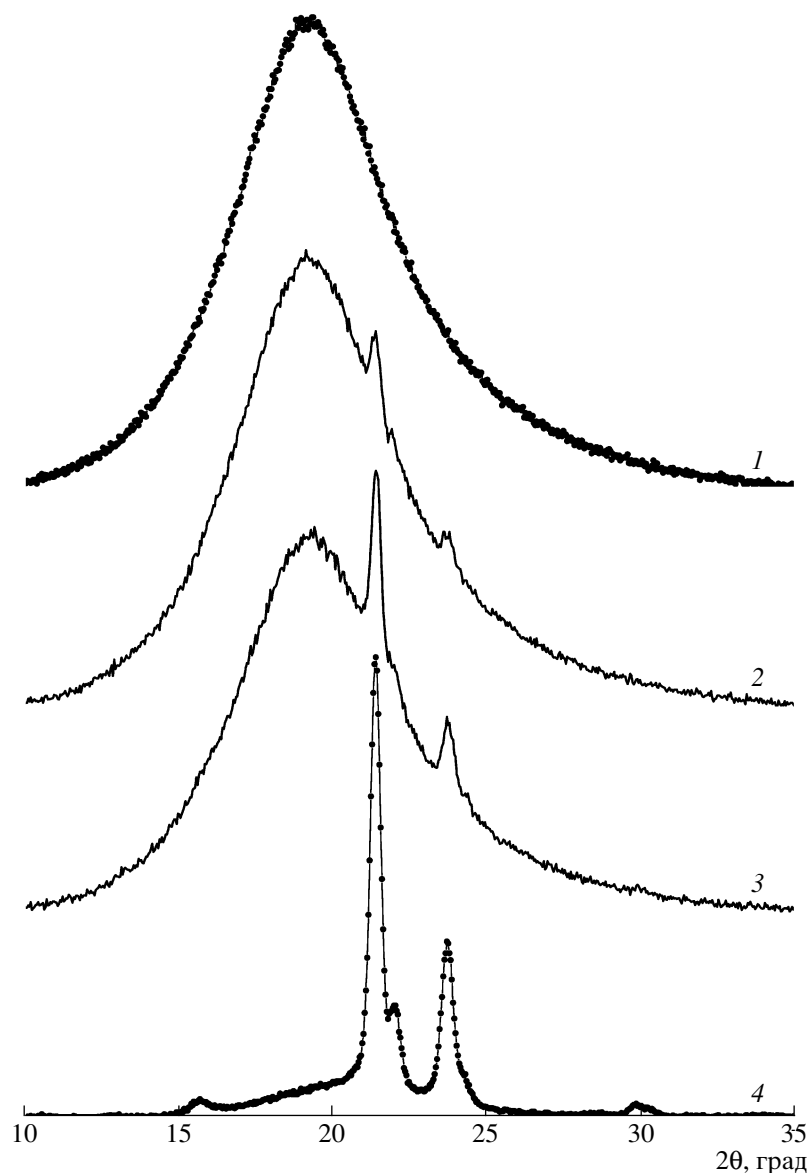
ние сигналов ПБ-фрагментов сделано на основании данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектра образца 1,4-*цис*-ПБ [15]. В капролактоновых фрагментах модифицированного продукта соотношение цепных  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  и концевых групп  $-\text{CH}_2\text{OH}$  составляет 8:1, а цепных  $-\text{O}-\text{C}-$  и концевых групп  $\text{HO}-\text{C}-$  1 : 1. Наличие в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  дополнительного сигнала при 30.22 м.д., возможно, вызвано присутствием примеси.

Дифрактограммы модифицированного ПБ после отделения от гомополимеров бутадиена и КЛ смесью циклогексана и ДМФА, являющихся хорошими растворителями для того и другого соответственно, приведены на рис. 2. Как видно, в не растворимой в смесевом растворителе фракции (модифицированный ПБ) кристалличность ПКЛ после отмывки сохранилась (кривая 1), в то время как в растворимой фракции его кристалличность практически не проявляется. Данное обстоятельство, на наш взгляд, является прямым доказательством существования в синтезированной системе

определенной доли макромолекул, содержащих звенья бутадиена и КЛ.

На термограммах ДСК нагревания–охлаждения гомополимеров ПБ и КЛ, а также сополимеров ПБ–ПКЛ (рис. 3) видны эндо- и экзо-эффекты, отвечающие плавлению и кристаллизации ПБ и ПКЛ соответственно. “Ступеньки” стеклования, характерные для ПБ, наблюдаются при  $\sim -90^\circ\text{C}$ , тогда как для ПКЛ они слабо выражены даже в случае “чистого” полимера. Исходный образец ПБ докристаллизовывается в процессе первого нагревания образца с начальной структурой, о чем свидетельствует хорошо выраженный экзо-эффект на кривой 1 (рис. 3а) при  $\sim -50^\circ\text{C}$ .

Дифрактограмма гомополимера КЛ (рис. 4, кривая 4) содержит наиболее интенсивные, характерные для частично кристаллических полимеров, дифракционные рефлексы в области дифракционных углов  $2\theta \sim 20^\circ-25^\circ$ . Кристалличность этого гомополимера довольно высока  $\sim 75\%$ . Чистый ПБ, как это следует из анализа данных ДСК (рис. 3), при комнатной температуре



**Рис. 4.** Дифрактограммы: 1 – полибутадиен, 2, 3 – сополимер бутадиен–КЛ (образцы 5 и 7, соответственно), 4 – ПКЛ.

должен быть рентгеноаморфным, что и подтверждается в действительности методом РСА (рис. 4, кривая 1). Дифрактограммы 2 и 3 (рис. 4) модифицированных ПБ отражают увеличение кристаллической фазы в системе по мере повышения содержания звеньев КЛ в сополимере.

Таким образом, показана возможность синтеза ПБ, модифицированного полярными звеньями КЛ, с помощью каталитических систем типа Циглера–Натта на основе редкоземельных элементов. На наш взгляд, этот подход является достаточно перспективным для получения эласто-

меров нового поколения, которые обладают комплексом эксплуатационных свойств, как минимум, не худшим, чем у традиционных каучуков, но, возможно, способных к биodeградации. Последнее предположение в настоящее время является предметом детального изучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлокомплексный катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.

2. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990. С. 90.
3. Ji-Hua, Tsutsui M., Chen Z., Bergbreiter D.A. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 2. P. 230.
4. Чигир Н.Н., Шараев О.К., Тинякова Е.И., Долгопоск Б.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1983. Т. 25. № 1. С. 47.
5. Throckmorton M.C. // *Kautsch. und Gummi, Kunstst.* 1969. B. 22. № 6. S. 293.
6. Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active Sites of Polymerization: Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity / Ed. by G.E. Zaikov. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005.
7. Яковлев В.А., Гавриленко И.Ф., Бондаренко Г.Н., Чаусова О.В. // *Высокомолек. соед. Б*. 2006. Т. 48. № 8. С. 1519.
8. Маковецкий К.Л., Яковлев В.А., Голенко Т.Г., Бондаренко Г.Н. // *Высокомолек. соед. Б*. 2006. Т. 48. № 3. С. 534.
9. Nekhaeva L.A., Frolov V.M., Khodjaeva V.L., Khohlova O.A., Shklyaruk B.F., Konovalenko N.A., Antipov E.M. // *Abstrs of European Polymer Congress. Moscow*, 2005. P. 110.
10. Shen Z., Chen X., Shen Y., Zhang Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1994. V. 32. № 4. P. 597.
11. Kuhn R. // *Makromol. Chem.* 1976. B. 177. № 5. S. 1525.
12. Kuhn R. // *Makromol. Chem.* 1980. B. 181. № 3. S. 725.
13. Danusso F., Morgalin G. // *J. Polym. Sci.*, 1961. V. 51. № 156. P. 475.
14. Coleman M.M., Zarian J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1979. V. 17. № 5. P. 837.
15. Нехаева Л.А., Фролов В.М., Коноваленко Н.А., Вышинская Л.И., Тихомирова И.Н., Ходжаева В.Л., Шклярук Б.Ф., Антипов Е.М. // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 4. С. 540.

УДК 541.64:542.954:547.565

## ГОМО- И СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ С БОКОВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Н. Рябев, К. И. Донецкий, В. В. Шапошникова,  
С. Н. Салазкин, Л. В. Дубровина, Т. П. Брагина, А. С. Ткаченко

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 22.08.2007 г.

Принята в печать 13.03.2008 г.

Исследованы закономерности поликонденсации 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимида с 4,4'-дифторбензофеноном по механизму реакции нуклеофильного замещения активированного галоида в арилгалогениде. Найден условия образования несшитых высокомолекулярных гомо- и сополиариленэфиркетон, содержащих боковые спиртовые гидроксильные группы: мольное соотношение 4,4'-дифторбензофенон : смесь бисфенолов : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1 : 1 : 1 : 0.05. Синтезированные полимеры имеют M<sub>w</sub> = (20–88.7) × 10<sup>3</sup>, температуру начала размягчения 195–250°C и хорошо растворяются в органических растворителях; пленки полимеров, полученные формованием из раствора, характеризуются прочностью при разрыве 78–109 МПа.

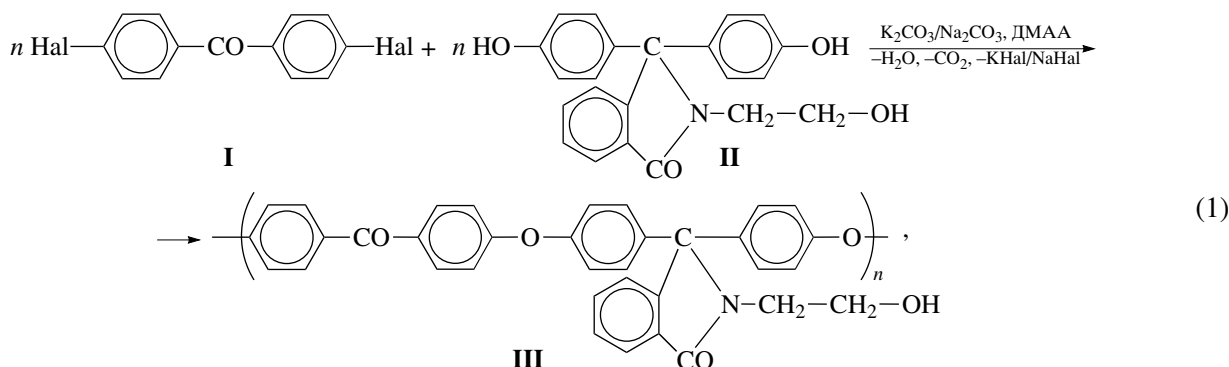
Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) относятся к числу перспективных полимеров, обладающих наряду с высокими термо-, тепло-, хемостойкостью и рядом других уникальных свойств [1–5].

Свойства этих полимеров можно эффективно регулировать, изменяя их химическое строение, например, введением боковых функциональных групп [6–8]. Однако синтез ПАЭК, содержащих боковые спиртовые гидроксильные группы, оказывается сопряжен с серьезными затруднениями [7]. Значительное различие в реакционной способности фенолятных и алкоголятных групп в 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимиде обеспечивает принципиальную возможность получения несшитых высокомолекулярных ПАЭК

с указанными боковыми спиртовыми гидроксильными группами. При этом необходимо найти условия поликонденсации, позволяющие наряду с образованием высокомолекулярного ПАЭК подавлять в максимально возможной степени реакцию по алкоголяту, которая может приводить к образованию разветвленных и сшитых структур.

В настоящей статье представлены результаты исследования синтеза и свойств гомо- и со-ПАЭК, содержащих в боковых заместителях спиртовую гидроксильную группу – одну из наиболее интересных с точки зрения межмолекулярных взаимодействий и дальнейших химических превращений.

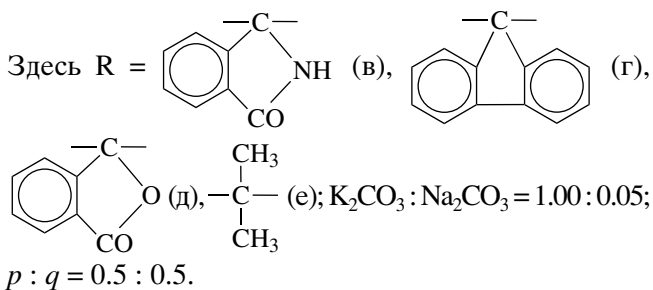
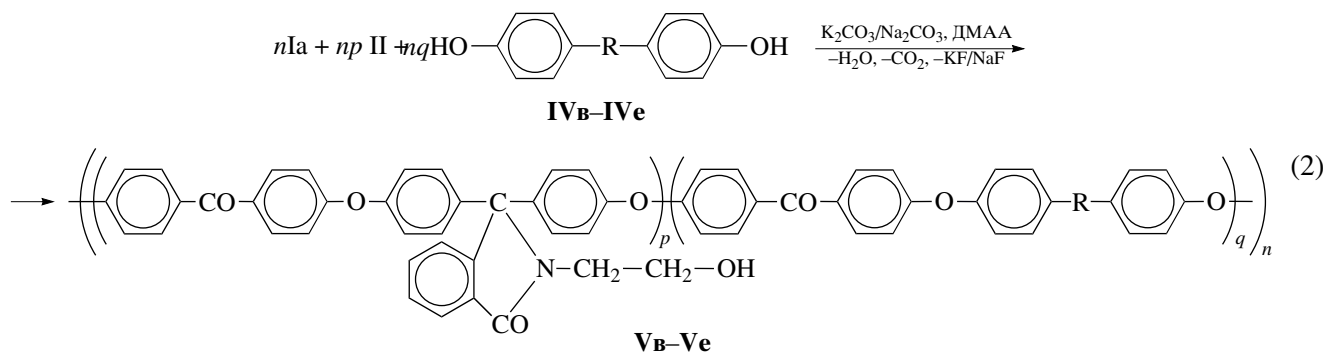
Синтез гомо-ПАЭК с боковой гидроксильной группой осуществляли реакцией нуклеофильного замещения галоида в активированном арилгалогениде:



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00121) и Президиума РАН (проект 8П).

где  $\text{Hal} = -\text{F}(\text{Ia}), -\text{Cl}(\text{Iб}), \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.30 : 0, 1.05 : 0, 1.025 : 0, 1.00 : 0, 1.00 : 0.30, 1.00 : 0.05, 0.95 : 0.10$ .

Аналогично был получен ряд несшитых высокомолекулярных сополимерных со-ПАЭК с боковой гидроксильной группой:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-Дифторбензофенон с  $T_{\text{пл}} = 107.5\text{--}108.0^\circ\text{C}$  синтезировали в соответствии с методикой [9].

4,4'-Дихлорбензофенон получали как в работе [10],  $T_{\text{пл}} = 147.5\text{--}148.0^\circ\text{C}$ .

2-β-Оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидин синтезировали по методике [11],  $T_{\text{пл}} = 266.5\text{--}267.5^\circ\text{C}$ .

3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)фталимидин – имид фенолфталеина ( $T_{\text{пл}} = 281.0\text{--}282.0^\circ\text{C}$ ) получали согласно методике [11].

9,9-Бис-(4'-гидроксифенил)флуорен – фенолфлуорен с  $T_{\text{пл}} = 225.0\text{--}225.5^\circ\text{C}$  синтезировали по методике [11].

3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)фталид – фенолфталеин квалификации “фармакопейный” с  $T_{\text{пл}} = 260.5\text{--}261.0^\circ\text{C}$  сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан – бисфенол А марки А (производства Уфимского производственного объединения “Химпром”) дополни-

тельно очищали в соответствии с методикой [12],  $T_{\text{пл}} = 158.0\text{--}159.0^\circ\text{C}$ .

4-Фторбензофенон с  $T_{\text{пл}} = 46.0\text{--}47.0^\circ\text{C}$  получали как в работе [9].

Для синтеза ПАЭК использовали методику, описанную ранее [9, 13].

1. При синтезе гомо-ПАЭК III соотношение 4,4'-дифторбензофенон : бисфенол – равномольное; концентрация мономеров 0.5 моля каждого на 1 л растворителя; количество карбонатов исследовали в диапазоне 1–1.3 моля на 1 моль бисфенола (при различном соотношении  $\text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

2. При синтезе со-ПАЭК V мольное соотношение 4,4'-дифторбензофенон : смесь бисфенолов :  $\text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1 : 1 : 0.05$ ; соотношение бисфенолов в их бинарной смеси 0.5 : 0.5; концентрация мономеров – 0.5 моля дигалоидпроизводного и по 0.25 моля каждого бисфенола на 1 л растворителя.

В качестве примера представлена методика получения со-ПАЭК на основе соединений Ia–(II–IVв). В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для подачи аргона и системой для азеотропной отгонки воды, предварительно продутую аргоном, загружали 0.05 моля соединения Ia, по 0.025 моля соединений II и IVв, 0.05 и 0.0025 моля тщательно измельченных и прокаленных при  $130^\circ\text{C}$  карбонатов  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  соответственно, 100 мл предварительно перегнанного ДМАА и 50 мл перегнанного хлорбензола. Реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) подъеме температуры в



бане до 185°C. Продолжительность синтеза после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 6 ч. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали (0.5–1.0 ч) и растворяли в ДМАА. Полученный раствор фильтровали на фильтре Шотта от фторидов и остатков непрореагировавших  $K_2CO_3$  и  $Na_2CO_3$ . Раствор полимера в ДМАА при концентрации 5.0–7.0 г полимера на 100 мл растворителя приливали в дистиллированную воду (объемное соотношение раствор полимера : вода = 1 : 6). Осажденный полимер фильтровали, многократно промывали водой (12 раз) и метанолом (3 раза). Затем полимер очищали экстракцией в аппарате Сокслета серным эфиром в течение 40 ч и сушили при постепенном нагревании от 60 до 140°C в течение 16 ч и при 160°C в течение 24 ч.

Бензоилирование гомо-ПАЭК проводили по приведенной ниже методике. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для подачи аргона, капельной воронкой и обратным холодильником, предварительно продутую аргоном и помещенную в масляную баню, загружали 0.002 осново-моля полимера III и 30 мл дихлорэтана. При интенсивном перемешивании в токе аргона последовательно прикапывали растворы 0.004 моля хлористого бензоила и 0.003 моля пиридина в 5 мл растворителя каждый. Продолжительность синтеза составила 2 ч при комнатной температуре и еще 6 ч при 50°C (в бане). По окончании синтеза реакционную массу охлаждали и полученный ПАЭК высаждали в метанол (объемное соотношение раствор полимера : метанол = 1 : 6). Осажденный полимер отфильтровывали, многократно промывали водой (10 раз) и метанолом (4 раза), а затем сушили при постепенном нагревании от 40 до 120°C в течение 16 ч и при 140°C в течение 24 ч.

Значения приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  измеряли в ДМАА и хлороформе при 25°C при концентрации 0.05 г полимера в 10 мл растворителя на вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0.60 мм.

ИК-спектры полимеров регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Magna IR-750” в лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН.

Величину  $M_w$  определяли методом рассеяния света на фотогониодиффузомере “Fica” при тем-

пературе 25°C и длине волны  $\lambda = 546$  нм в вертикально поляризованном свете, используя двойную экстраполяцию по Зимму (растворители ДМАА, хлороформ). Калибровку прибора осуществляли по бензолу. На рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой вычислили  $dn/dc = 0.248$ .

Пленки полимера получали методом полива раствора 0.5 г полимера в 10 мл 1,4-диоксана на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленки сушили по режиму, приведенному в методике синтеза полимеров.

Теплостойкость полимеров оценивали термомеханическим методом по методике [14]. Скорость нагревания 1.5 град/мин, нагрузка 0.1 МПа.

Физико-механические исследования пленок осуществляли на динамометре типа “Поляни”. Использовали образцы размером  $36 \times 2.15 \times (0.08-0.10)$  мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наряду с гомо- и сополимерами с боковыми карбоксильной и фталимидиновой (незамещенной у атома азота) группами, результаты исследования синтеза и свойств которых были подробно описаны нами ранее [6–8], большой интерес вызывают ПАЭК, содержащие реакционноспособную спиртовую гидроксильную группу в боковых заместителях. Попытки получения высокомолекулярного гомо-ПАЭК с боковой гидроксильной группой ранее оканчивались неудачей (получали либо сшитые, либо относительно низкомолекулярные образцы полимеров с  $\eta_{пр} = 0.37$  дл/г) [7]. В связи с этим исследовали влияние условий поликонденсации на  $\eta_{пр}$  полимера (реакция (1)).

Для достижения указанной цели была предпринята попытка повлиять на результаты поликонденсации использованием различных количеств  $K_2CO_3$  и его смеси с  $Na_2CO_3$ . Этот подход (применение смеси  $K_2CO_3/Na_2CO_3$ ) был ранее использован нами при синтезе ПАЭК на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона [15]. Результаты исследования зависимости вязкости гомо-ПАЭК с боковой гидроксильной группой от условий поликонденсации представлены в табл. 1. При использовании карбонатов в количестве  $\geq 1.05$  моль на 1 моль бисфенола образуются не-

**Таблица 1.** Изменение вязкости гомо-ПАЭК на основе Ia и II в зависимости от соотношения карбонатов калия и натрия (продолжительность синтеза в опытах 1–4 и 6–10 составила 6 ч, а в опытах 5, 11 и 12–24 ч)

Опыт, №	Количество $K_2CO_3$ (числитель) и $Na_2CO_3$ (знаменатель) на 1 моль бисфенола, моль/моль	$\eta_{пр}$ (25°C, ДМАА), дл/г
1*	1.30/0	–
2*	1.05/0	–
3	1.025/0	0.35
4	1.0/0	0.25
5	1.0/0	0.30
6*	1.00/0.30	–
7	1.00/0.05	1.40
8	0.95/0.10	0.42
9**	1.0/0.05	0.40
10***	1.0/0.05	0.58
11****	1.30/0	0.98
12****	1.05/0	0.28

\* Образуется сшитый полимер.

\*\* Использовано 0.016 моля 4-фторбензофенона на 1 моль бисфенола.

\*\*\* Использовано 0.010 моля 4-фторбензофенона на 1 моль бисфенола.

\*\*\*\* Вместо соединения Ia использован мономер Ib.

**Таблица 2.** Некоторые характеристики гомо-ПАЭК на основе Ia и II

$\eta_{пр}$ (ДМАА/ $CHCl_3$ ), дл/г	$M_w^* \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^{-4}$ , $cm^3$ моль/г <sup>2</sup>	$R_g$ , нм
0.25/–	22.5	4.6	61
0.30/0.25	20.0	–	–
0.35/0.30	33.0	0.73	70.5
0.41/0.34	43.6	2.42	55
0.58/0.50	88.7	1.41	46

\* Определяли методом светорассеяния в  $CHCl_3$ .

растворимые продукты, а при количестве карбонатов  $\leq 1.025$  моль на 1 моль бисфенола полимер обладает относительно невысокой вязкостью (не более 0.35 дл/г), в том числе и в случае увеличения продолжительности синтеза с 6 до 24 ч (табл. 1, опыт 5). При соотношении бисфенол :  $K_2CO_3$  :  $Na_2CO_3 = 1 : 1 : 0.05$  был получен растворимый несшитый полимер с приведенной вязкостью 1.4 дл/г (опыт 7). Дальнейшее увеличение содержания  $Na_2CO_3$  в смеси карбонатов приводит к резкому понижению ММ полимера (опыт 8), по-

этому соотношение бисфенол :  $K_2CO_3$  :  $Na_2CO_3 = 1 : 1 : 0.05$  было принято за оптимальное. При введении в реакцию в данных условиях монофункционального реагента 4-фторбензофенона (мольное соотношение дигалогенид : бисфенол : 4-фторбензофенон = 0.995 : 1 : 0.01 с соблюдением баланса между функциональными группами ОН и F) удалось получить ПАЭК с  $\eta_{пр} = 0.58$  дл/г (опыт 10). По аналогии с результатами, опубликованными в работах [16, 17], можно предположить, что данный полимер, обладая высокими физико-механическими свойствами, будет хорошо перерабатываться как из расплава (путем прессования или литья под давлением), так и из раствора.

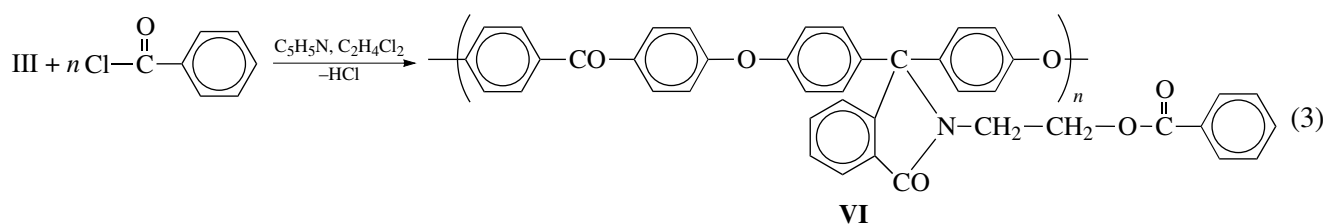
При использовании в качестве дигалоидпроизводного менее реакционноспособного 4,4'-дихлорбензофенона также образуются несшитые высокомолекулярные продукты ( $\eta_{пр} = 0.98$  дл/г), но в этом случае продолжительность синтеза составляет порядка 24 ч (табл. 1, опыт 11).

Для подтверждения строения синтезированных полимеров использовали данные ИК-спектроскопии и элементного анализа. Значения характеристических частот поглощения гомо-ПАЭК III в ИК-спектре ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): замещенная фталиимидиновая группа – 1695 (C=O), 694 (C–N); спиртовая гидроксильная группа – широкая полоса в области 3200–3600 (O–H). Элементный состав гомо-ПАЭК III: вычислено, %: C 77.90, H 4.68, N 2.60; найдено, %: C 77.81, H 4.60, N 2.58.

В табл. 2 представлены ММ для ПАЭК III с различными значениями  $\eta_{пр}$ . Как оказалось, ПАЭК с боковыми гидроксильными группами при сравнимых значениях приведенной вязкости обладают более высокими значениями ММ, чем ПАЭК, не содержащие указанных групп. Например, для гомо-ПАЭК на основе соединений Ia и IVд при  $\eta_{пр} = 0.46$  дл/г  $M_w = 28.2 \times 10^3$  [18]; для гомо-ПАЭК на основе соединений Ia и IVе при  $\eta_{пр} = 0.53$  дл/г значение  $M_w$  составляет  $24 \times 10^3$  [16]; в свою очередь гомо-ПАЭК III при  $\eta_{пр} = 0.50$  дл/г ( $CHCl_3$ ) имеет  $M_w = 88.7 \times 10^3$ . Можно предположить, что основной причиной этого является образование сильно разветвленных полимеров из-за неполного подавления реакции по боковой гидроксильной группе на стадии поликонденсации.

Для проверки данного предположения были проведены химические превращения полиме-

ров III путем их взаимодействия с хлористым бензоилом:



Бензоилирование ПАЭК III с  $\eta_{\text{пр}} = 0.50$  дл/г (измеренной в хлороформе) и  $M_w = 88.7 \times 10^3$  приводит к образованию полимера VI с  $\eta_{\text{пр}} = 0.54$  дл/г и  $M_w = 102 \times 10^3$ . Это позволяет полагать, что причиной более высоких значений  $M_w$  у полимеров III является не ассоциация макромолекул в растворе за счет образования межмолекулярных водородных связей (поскольку бензоилирование спиртовых групп, устраняющее такую возможность, не вызывает заметное уменьшение ММ), а, вероятно, разветвление макромолекул. В пользу данного предположения свидетельствуют значения второго вириального коэффициента  $A_2$  и радиуса инерции  $R_g$ , приведенные в табл. 2 для ПАЭК III с различными величинами  $\eta_{\text{пр}}$ , а также разброс результатов при определении ММ полимеров III с  $\eta_{\text{пр}} = 1.4$  дл/г.

Химическое строение полимеров, полученных путем химических превращений, было подтверждено с помощью данных ИК-спектроскопии и элементного анализа. Значения характеристических частот поглощения ПАЭК VI в ИК-спектре

( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): замещенная фталимидиновая группа – 1699 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 692 ( $\text{C}-\text{N}$ ); сложноэфирная группа – 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

На основании результатов исследования синтеза гомо-ПАЭК III по реакции (2) синтезирован ряд высокомолекулярных несшитых со-ПАЭК, содержащих реакционноспособную гидроксильную группу в боковых заместителях.

Свойства всех полученных ПАЭК представлены в табл. 3. Все полимеры характеризуются высокими значениями температур начала размягчения  $T_{\text{н.размягч}}$  (230–250°C), несколько ниже этот показатель лишь у со-ПАЭК Ve (195°C), при этом  $T_{\text{н.размягч}}$  сополимеров находятся в пределах между  $T_{\text{н.размягч}}$  родственных им гомополимеров (данные для гомо-ПАЭК на основе 4,4'-дифторбензофенона и бисфенолов IVв–IVе были опубликованы ранее в работах [8, 16, 17, 19]). При испытаниях пленок на разрыв показатели прочности  $\bar{\sigma}_p$  и относительного удлинения при разрыве  $\bar{\epsilon}_p$  у гомо-ПАЭК III ( $\eta_{\text{пр}} = 0.58$  дл/г) и со-ПАЭК Vв имеют

**Таблица 3.** Физико-механические свойства пленок гомо- и со-ПАЭК, содержащих боковую гидроксильную группу

ПАЭК	$\eta_{\text{пр}}$ (25°C, ДМАА), дл/г	$T_{\text{н.размягч}}$ , °C	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\epsilon}_0$	$\bar{\epsilon}_p$	$\bar{E} \times 10^{-3}$ , МПа
			МПа		%		
III	0.35	230	P*	66	P*	4	1.7
	0.58	230	102	96	7.0	9	1.8
	1.40	240	117	109	9.0	11	2.0
Vв	0.80	250	109	94	7.2	13	2.3
Vг	0.50	230	98	88	7.4	18	2.4
Vд	0.57	230	108	90	7.5	16	2.1
Ve	0.50	195	92	80	7.8	22	2.0

\* Пленка полимера разрушается без образования шейки.

**Таблица 4.** Растворимость гомо- и со-ПАЭК с боковой гидроксильной группой в органических растворителях

Растворитель	Растворимость ПАЭК				
	III	V <sub>B</sub>	V <sub>Г</sub>	V <sub>Д</sub>	V <sub>Е</sub>
Бензол	н	–	н	н	н
Хлорбензол	н	н	н	н	н
1,2,4-Трихлорбензол	н	н	рнв	н	рнв
Нитробензол	рнв	рнв	+	+	+
Толуол	н	–	н	н	н
Пиперидин	н	н	н	н	рнв
Циклогексанон	рн	рв	рн	+	+
ТГФ	рн	н	+	+	+
ДМФА	+	н	н	+	н
Хлористый метилен	рнв	н	+	+	+
Хлороформ	+	рнв	+	+	+

Примечание. Плюс – растворяется, минус – не растворяется, рн – растворяется при нагревании, рв – растворяется с добавлением воды (5–7%), рнв – растворяется при нагревании, но выпадает при охлаждении, н – набухает.

значения, сходные со значениями  $\bar{\sigma}_p$  и  $\bar{\epsilon}_p$  у изученных ранее гомополимеров на основе соединений Ia–IV<sub>B</sub>, содержащих боковую фталимидиновую группу (значение  $\bar{\sigma}_p$  колеблется в диапазоне 94–96 МПа, а  $\bar{\epsilon}_p = 9–13\%$  соответственно). Сополимеры V<sub>Г</sub> и V<sub>Д</sub> по сравнению с родственными им гомополимерами, не содержащими боковых реакционноспособных групп, обладают большей прочностью ( $\bar{\sigma}_p$  составляет 88 и 90 МПа для со-ПАЭК V<sub>Г</sub> и V<sub>Д</sub>, а также 82 и 80 МПа для гомо-ПАЭК, синтезированных на основе соединений Ia–IV<sub>Г</sub> и Ia–IV<sub>Д</sub> соответственно). Видимо, в данном случае увеличение прочности пленок обусловлено влиянием межмолекулярных водородных связей (как и в случае со-ПАЭК с боковыми фталимидиновой и карбоксильной группами [8]).

Все синтезированные полимеры растворимы в органических растворителях, способных образовывать сильные водородные связи с молекулами полимера (ДМАА, пиридин, *m*-крезол, N-метилпирролидон, 1,4-диоксан, циклогексанон). Данные по исследованию качественной растворимости синтезированных полимеров в ряде органических растворителей, растворимость в которых у исследованных ПАЭК неодинакова, приведены в табл. 4. Со-ПАЭК на основе бисфенолов II и IV<sub>B</sub> не растворяются в ДМФА, ТГФ и хлороформе (по сравнению с гомо-ПАЭК III), видимо, из-за более сильного межмолекулярного взаимодействия макромолекул благодаря наличию в сополимере

боковых фталимидиновых реакционноспособных групп. При сополиконденсации соединений Ia и II с бисфенолами, не содержащими боковых функциональных групп, со-ПАЭК начинают растворяться в нитробензоле, хлористом метиле (сополимеры V<sub>Г</sub>, V<sub>Д</sub>, V<sub>Е</sub>) и в ДМФА (сополимер V<sub>Д</sub>).

Таким образом, варьированием условий поликонденсации можно получать высокомолекулярные несшитые гомо- и сополиариленэфиркетоны, содержащие гидроксильную реакционноспособную группу в боковых заместителях, и изменять свойства этих полимеров.

Авторы статьи выражают благодарность А.А. Аскадскому за консультации и постоянное внимание к работе, В.В. Казанцевой за исследование физико-механических свойств полимерных пленок, К.А. Бычко за проведение термомеханических испытаний, Л.И. Комаровой за снятие ИК-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. // J. Polym. Sci. A–1. 1967. V. 5. № 9. P. 2375.
2. Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
3. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.

4. McGrail P.T. // Polym. Int. 1996. V. 41. № 2. P. 103.
5. Goto Yoshihisa // Kogyo Zairyo, Eng Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
6. Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
7. Салазкин С.Н., Донецкий К.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 789.
8. Донецкий К.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Афоничева О.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 33.
9. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
10. Черняковская Н.А., Миронов Г.С., Фарберов М.И., Тюленева И.М., Ровнягина Н.А. // Ученые записки Ярославского технологического ин-та. 1970. Т. 13. С. 92.
11. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Беридзе Л.А., Панкратов В.А. М., 1976. 25 с. – Деп. в ВИНТИ 26.07.76, № 2833.
12. Салазкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. 22 с. – Деп. в ВИНТИ 14.04.75, № 1064–75.
13. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526.
14. Петлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
15. Шаратов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 1. С. 113.
16. Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Саморядов А.В., Краснов А.П., Бычко К.А., Казанцева В.В., Лиознов Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 713.
17. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
18. Шаратов Д.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2006.
19. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шаратов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 925.

УДК 541(64+13)

## ИНТЕРГЕЛЕВАЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНАЯ РЕАКЦИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЗАРЯЖЕННЫХ МИКРОГЕЛЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

© 2009 г. Е. А. Карпушкин, С. Б. Зезин, А. Б. Зезин

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.*

*Химический факультет*

*119991 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 17.09.2007 г.

Принята в печать 13.03.2008 г.

Изучено взаимодействие микрочастиц полиэлектролитных гидрогелей противоположного знака заряда, низкомолекулярные контрионы которых образуют нерастворимое соединение. Интергелевая полиэлектролитная реакция таких полимеров приводит к образованию кристаллического соединения в фазе смеси микрогелей. Полученные образцы представляют собой композиты, содержащие наряду с непрореагировавшими областями микрогелей также интерполиэлектролитный комплекс, включающий кристаллическое низкомолекулярное соединение. Продемонстрирована возможность химической модификации как непрореагировавших зон микрогелей, так и нерастворимого соединения, входящего в интергелевый комплекс.

### ВВЕДЕНИЕ

Функциональные гидрогели неизменно привлекают внимание исследователей в связи с созданием мягких роботов и исполнительных механизмов. Свойства гидрогелей, такие как набухаемость, проницаемость, механические характеристики и другие, изменяются в широких пределах в зависимости от внешних условий. Известны гели, чувствительные к изменению температуры, рН, ионной силы окружающего раствора, наличию электрического, магнитного и механического полей.

Микрогели с размером частиц от нескольких единиц до нескольких сотен микрометров занимают промежуточное положение между макро- и наногелями, и на их свойства оказывают влияние как поверхностные явления, так и процессы, протекающие в объеме геля. Очень интересны и перспективны полиэлектролитные гели, способные многократно изменять свой объем (явление коллапса гелей) в ответ на изменяющиеся условия, особенно в результате взаимодействия с высоко- и низкомолекулярными амфифильными соедине-

ниями [1]. Новые возможности открываются при создании материалов на основе смешанных систем, содержащих частицы противоположно заряженных микрогелей. Изучение таких систем несомненно представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес.

Ранее [2] мы обнаружили, что частицы противоположно заряженных гелей сетчатых полиэлектролитов с линейными размерами порядка 100 мкм способны эффективно взаимодействовать друг с другом, образуя связнодисперсные системы. Выделение в окружающий раствор в результате такого взаимодействия низкомолекулярных контрионов сетчатых полиэлектролитов и воды, а также чувствительность процесса к присутствию низкомолекулярных солей свидетельствуют об электростатической природе интергелевого взаимодействия. Взаимодействие противоположно заряженных гелевых частиц протекает в пограничных областях микрогелей как интерполиэлектролитная реакция соединения, хорошо известная для пар противоположно заряженных линейных полиэлектролитов, а также линейных и сетчатых полиэлектролитов [3–6].

В данной работе изучена интергелевая реакция, в результате которой высвобождающиеся

E-mail: eukarr@gmail.com (Карпушкин Евгений Александрович).

контрионы противоположно заряженных микрогелей образуют нерастворимое соединение. Такие реакции могут представлять интерес для создания сложных нано- и микрокомпозитных систем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали анионные сетчатые полимеры 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (**ПАМПС**) и катионные сетчатые полимеры хлорида диаллилдиметиламмония (**ПДАХ**).

Сетчатые полимеры получали радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров с бифункциональным сшивателем N,N'-метиленисакриламидом в 20%-ных (по массе) водных растворах при 45–50°C как описано ранее [7, 8]. Содержание сшивателя составляло 1 мол.% от суммарного количества сомономеров в случае ПДАХ и 4 мол.% для ПАМПС. Полимеризацию инициировали персульфатом аммония. Образцы гелей в форме плоской пластины синтезировали в узком (1 мм) зазоре между стеклами.

Микрочастицы гелей получали механическим диспергированием макроскопических образцов набухших гелей путем трехкратного продавливания через плетеную сетку из нержавеющей стали с размером ячейки 110 мкм.

Интергелевые композиты (смеси микрогелей противоположного знака заряда) образовывались при смешении микрогелевых частиц разного сорта в разбавленных (5 об.%) водных дисперсиях равновесно набухших микрогелей.

Присутствие низкомолекулярных ионов обнаруживали капельными реакциями: в случае хлорид-ионов – с нитратом серебра, бромид-ионов – с нитратом серебра и персульфатом аммония, ионов серебра – с гидразингидратом. Содержание хлорид-ионов определяли кондуктометрическим титрованием супернатанта раствором нитрата серебра.

Проводимость растворов измеряли кондуктометром CDM83 с измерительной ячейкой модели CDC304 (“Radiometer”, Дания).

Равновесную степень набухания гидрогелей

$$H = \frac{m_n - m_0}{m_0} \quad (m_n \text{ и } m_0 - \text{масса равновесно набухшего})$$

го в воде и высушенного до постоянной массы образцов геля соответственно) устанавливали весовым методом.

Значение pH растворов определяли pH-метром Delta 350 фирмы “Mettler Toledo” со стеклянным электродом (Германия). Прибор настраивали по стандартным буферным растворам.

Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре URD-6 (Германия) при длине волны 1.54 Å (медный анод). Размер кристаллитов оценивали по ширине пика на дифрактограмме, используя формулу Шеррера [9]  $L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta_0}$ , где  $K$  – константа, зависящая от формы кристаллитов и метода определения ширины пика (ее принимали равной 0.9),  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\Delta(2\theta)$  – ширина пика на полувысоте (в радианах),  $\theta_0$  – угол дифракции (в градусах).

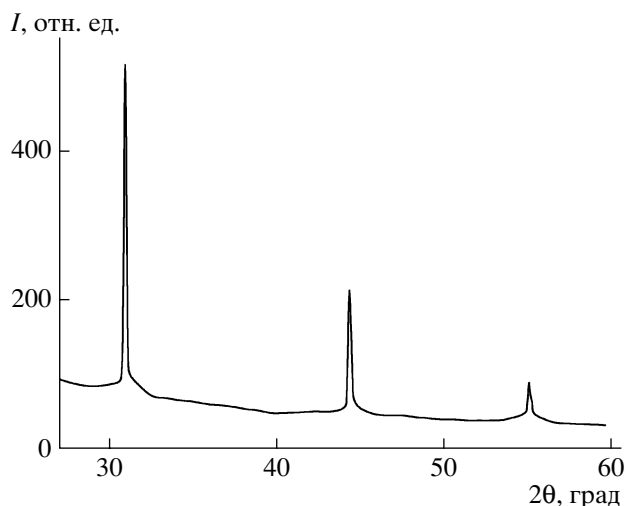
Микроскопические исследования проводили на оптическом микроскопе “Микмед 2-20” (Россия).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При диспергировании полиэлектролитного гидрогеля через металлическую сетку образуются микрогелевые частицы размером 50–100 мкм в форме неправильных многогранников [2]. Взаимодействие частиц микрогелей противоположного знака заряда приводит к их агрегации, при этом пары противоположно заряженных низкомолекулярных контрионов сетчатых полиэлектролитов выделяются в окружающий гель раствор [2]. Когда пара низкомолекулярных контрионов образует нерастворимое соединение, можно ожидать появления кристаллов соответствующего соединения в фазе смешанного микрогеля.

В данной работе изучено взаимодействие анионного полиэлектролитного микрогеля в форме серебряной соли и катионного полиэлектролитного микрогеля в форме бромида.

Полианионный микрогель ПАМПС выдерживали в течение 12 ч в 0.1 М растворе нитрата серебра в темноте, чтобы превратить его в серебряную соль. Известно, что избирательность связывания однозарядных контрионов сетчатыми полиэлектролитами, как правило, невелика (например, в работе [10] было показано, что коэффициент разделения ионов лития и цезия при по-



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца смеси микрогелей ПДАБ и серебряной соли ПАМПС.

мощи мембраны из сополимера метилового эфира акрилоил-*L*-пролина и акриловой кислоты составляет 1.33). Тем не менее в условиях существенного избытка ионов серебра (концентрация ионов серебра в использованном растворе 0.1 моль/л, а ионов гидроксония – контрионов ПАМПС – в фазе геля  $2.4 \times 10^{-5}$  моль/л; объем раствора нитрата серебра 15 мл, а объем фазы геля 5 мл) значительная часть звеньев ПАМПС должна перейти в форму серебряной соли.

Полученные образцы серебряной соли микрогеля ПАМПС многократно выдерживали в большом объеме дистиллированной воды и декантировали для удаления избытка нитрата серебра до тех пор, пока в равновесном с микрогелями растворе не перестали обнаруживаться ионы серебра. В то же время добавление к дисперсии частиц микрогеля гидразингидрата приводило к мгновенному потемнению частиц из-за восстановления ионов серебра до металла. Это значит, что обработанный таким образом гель ПАМПС действительно содержит контрионы серебра.

Аналогичным образом (выдерживанием в растворе бромида калия и многократным отмыванием от его избытка) микрогель ПДАХ был переведен в форму бромида полидиаллилдиметиламмония (ПДАБ). В равновесной с микрогелем ПДАБ жидкости галогенид-ионы не обнаруживаются. В то же время добавление раствора нитрата серебра к дисперсии микрогеля ПДАБ приводит к быстрому помутнению изначально прозрачных частиц из-за образования галогенида серебра, а

через 2–3 мин – к их потемнению в результате его фотохимического восстановления до металлического серебра. Образующийся в фазе геля галогенид серебра не окрашен, что не позволяет сделать однозначно положительного вывода о присутствии бромид-ионов в геле ПДАБ.

При добавлении раствора персульфата аммония к дисперсии микрогеля ПДАБ раствор окрашивался в желтый цвет, а затем через 10–15 мин обесцвечивался. Это связано с окислением бромид-ионов до молекулярного брома и с дальнейшим его доокислением до бесцветных анионов кислородсодержащих кислот брома (нормальный окислительный потенциал пары  $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$  составляет +2 В, что существенно превышает потенциалы пар  $Br_2/Br^-$  (+1.087 В),  $HBrO/Br_2$  (+1.6 В),  $BrO_3^-/Br_2$  (+1.52 В) и других пар с участием бромида, молекулярного брома и его кислородсодержащих кислот [11]). Контрольный эксперимент с микрогелем ПДАХ показал отсутствие желтой окраски при добавлении персульфата аммония. Это значит, что микрогель ПДАБ действительно содержит контрионы бромида.

Смешение полученных нами разбавленных дисперсий прозрачных микрогелей ПДАБ и серебряной соли ПАМПС, как и в случае дисперсий ПАМПС и ПДАХ [2], сопровождается агрегацией микрогелевых частиц с образованием связнодисперсного белесого образца. На рис. 1 приведена рентгенограмма высушенной смеси микрогелей ПДАБ и серебряной соли ПАМПС. На рентгенограмме наблюдаются три узких рефлекса, межплоскостные расстояния которых характерны для кристаллического бромида серебра [12]. Других характеристических пиков на рентгенограмме нет. Таким образом, в связнодисперсном образце смеси микрогелей присутствуют кристаллы бромида серебра, образовавшиеся, очевидно, в областях контакта микрогелевых частиц противоположного знака заряда в результате интергелевой реакции. Это означает, что полученный таким образом образец, который в дальнейшем будем обозначать как образец **A**, представляет собой композит, содержащий наряду с исходными гелями (ПДАБ и серебряной соли ПАМПС) образовавшийся в результате интергелевой реакции интерполиэлектrolитный комплекс, включающий кристаллический бромид серебра.

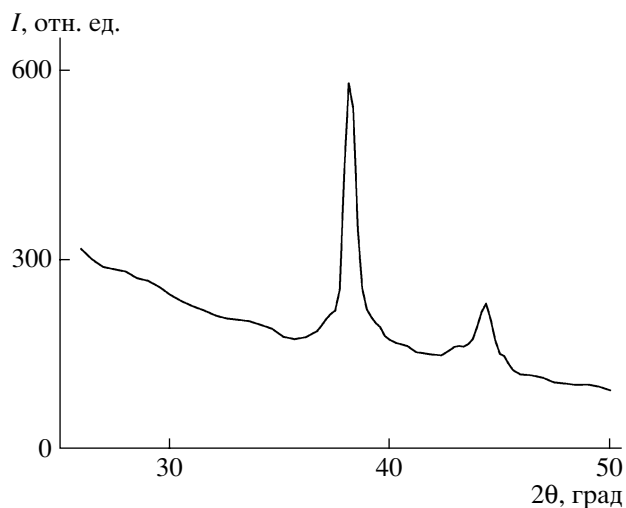


Аналогичный процесс реакции соединения контрионов полиэлектролитов был изучен в работе [13], авторы которой обнаружили, что даже при отсутствии непосредственного контакта между полимер-коллоидными комплексами анионного геля ПАМПС и бромидом додецилтриметиламмония (ДТАБ) и катионного геля ПДАХ и додецилсульфата натрия (ДДС) часть ионов ДДС переносится в полимер-коллоидный комплекс ПАМПС–ДТАБ, а часть ионов ДТАБ – в комплекс ПДАХ–ДДС. При этом в фазах обоих полимер-коллоидных комплексов образуется смешанное соединение противоположно заряженных ПАВ. Перенос в данном случае происходит через раствор хлорида натрия, в котором в равновесии с полимер-коллоидным комплексом находится небольшая часть свободных ПАВ. Результаты капельных реакций, проведенных в нашей работе, показывают, что равновесной концентрации низкомолекулярных контрионов недостаточно для образования кристаллов низкомолекулярного соединения вне микрогелей, и для протекания реакции соединения контрионов необходим непосредственный контакт пары микрогелей.

Отметим, что выраженная желтая окраска, характерная для кристаллического бромида серебра, при получении образца А не наблюдалась, что может быть связано с малыми размерами кристаллов AgBr. Действительно, размеры кристаллитов бромида серебра, оцененные по формуле Шеррера, оказались равны  $50 \pm 10$  нм. Для частиц такого размера окраска определяется не только селективным поглощением излучения в результате электронных переходов, но и рассеянием света, что и приводит к известному явлению ослабления и исчезновения окраски [14].

Чтобы удалить из смеси микрогелей свободные ионы серебра, не включенные в AgBr, образец выдерживали в течение суток в аммиачном растворе ацетата натрия (0.1 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 0.05 М  $\text{NH}_3$ , аммиак добавляли для предотвращения возможного образования нерастворимых солей серебра из-за небольшой примеси хлорида и сульфата натрия в использованном ацетате натрия<sup>1</sup>). После этого образец многократно промывали большим объемом дистиллированной воды для удаления избытка ацетата натрия. Как показал анализ, ионы серебра, не включенные в состав

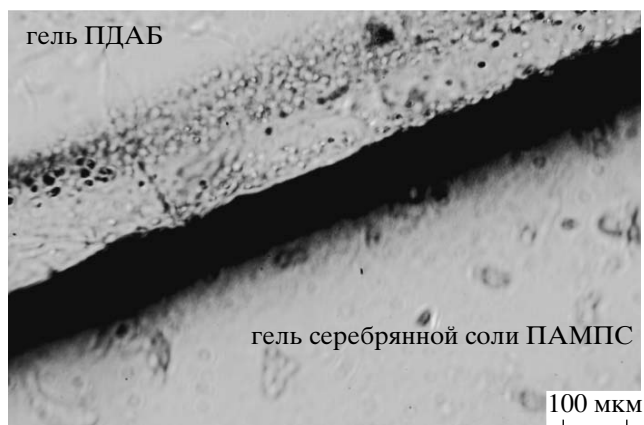
<sup>1</sup> Натрий уксуснокислый (ч.) ТУ 6-09-246-84.



**Рис. 2.** Рентгенограмма образца смеси микрогелей ПДАБ и серебряной соли ПАМПС, обработанной последовательно аммиачным раствором ацетата натрия и гидразингидратом.

AgBr, в результате такой обработки удаляются количественно. Из образца А получили образец Б, представляющий собой композит, включающий частицы геля натриевой соли ПАМПС и ацетата полидиаллилдиметиламмония (ПДА), а также интергелевый полиэлектролитный комплекс, в состав которого входит кристаллический бромид серебра.

Возможно также воздействовать и на полученное в результате интергелевого взаимодействия нерастворимое низкомолекулярное соединение, в нашем случае AgBr. В частности, образец Б был обработан гидразингидратом, в результате чего он потемнел из-за образования металлического серебра. Это подтверждается появлением на рентгенограмме обработанного образца рефлексов, межплоскостные расстояния которых характерны для кристаллического серебра (рис. 2). На рентгенограмме отсутствуют дифракционные пики, характерные для других соединений серебра (оксида, хлорида, бромида), т.е. реакция восстановления  $\text{Ag}^+$  протекает количественно. Соответственно полученный при обработке образца Б гидразингидратом композит В содержит микрогели натриевой соли ПАМПС и ацетата ПДА, а также интерполиэлектролитный комплекс (ПАМПС–ПДА), включающий металлическое серебро. Оцененный по полуширине размер кристаллитов серебра оказался равен  $20 \pm 10$  нм.



**Рис. 3.** Оптическая микрофотография слоя серебра в бислойном образце пластинок гелей ПДАБ и серебряной соли ПАМПС, обработанном гидразингидратом.

Поскольку, как было показано в работах [2, 15], типичная глубина превращения в интергелевой реакции составляет не более 40–60%, линейные размеры непрореагировавших частиц микрогелей должны составлять ~80% от размера исходных частиц микрогелей, т.е. несколько десятков микрометров.

Мы также попытались оценить размеры областей, содержащих нерастворимые низкомолекулярные соединения методом оптической микроскопии. Для этого по методикам, описанным выше, гидрогели ПАМПС и ПДАХ в форме плоских пластинок превращали в гидрогели серебряной соли ПАМПС и ПДАБ соответственно. При наложении полученных прозрачных пластинок друг на друга наблюдали мгновенное помутнение, причем иногда на фоне белой окраски наблюдали желтоватые пятна. Возможно, в этом случае размер кристаллитов бромида серебра оказывался несколько больше, чем в образце А. Полученный бислойный образец был последовательно выдержан в аммиачном растворе ацетата натрия, многократно промыт большим объемом дистиллированной воды и обработан гидразингидратом. Вид тонкого поперечного среза места контакта пластинок гелей показан на рис. 3. Потемнения вне контактного слоя между пластинками, т.е. в непрореагировавших гелях, практически не наблюдается. Кроме того, видно, что толщина слоя, содержащего серебро (темного слоя), составляет 80–90 мкм. Очевидно, что этот слой нереально толстый – противоположно заряженные гели не мо-

гут проникать друг в друга на такую глубину. Толщина контактного слоя очень сильно переоценена, в первую очередь из-за разнотолщинности (микрорельефа) гелевых пластинок.

При взаимодействии гелей ПАМПС и ПДАХ в форме плоских пластинок, как и при взаимодействии микрогелей [2], наблюдается выделение в окружающий раствор хлорид-ионов и понижение рН (выделение ионов гидроксония). Поскольку в случае пластинчатых гелей известна площадь их контакта, по количеству выделившихся контрионов, зная объемную концентрацию ионогенных групп в гидрогеле, можно определить толщину слоя геля, вовлеченного во взаимодействие. Объемная концентрация ионогенных групп может быть определена как напрямую, их титрованием, так и косвенно, по величине массовой набухаемости. Действительно, так как плотность набухшего образца гидрогеля близка к 1 г/см<sup>3</sup>, количество ионогенных групп в единице объема геля состав-

ляет  $c_{\text{групп}} = \frac{N_{\text{групп}}}{V} = \frac{\alpha}{(H+1)M_{\text{зв}}}$ , где  $H$  – набухае-

мость геля,  $M_{\text{зв}}$  – средняя молярная масса звена сополимера (в случае слабо сшитого гомополимерного геля может быть приравнена к молярной массе мономера),  $\alpha$  – молярная доля ионогенных звеньев в сополимере (для слабо сшитого гомополимера может быть принята равной единице).

Количество ионов гидроксония определили по рН, а хлорид-ионов – кондуктометрическим титрованием. Из полученных данных рассчитали толщину слоев гелей ПДАХ и ПАМПС, вовлеченных в интергелевое взаимодействие. Результаты расчета для двух параллельно изученных образцов приведены в таблице. Из последних двух колонок таблицы следует, что толщина слоя, в котором прошла реакция (порядка 10 мкм) также нереалистично велика. Это связано с неидеально гладкой поверхностью гелевых образцов, а также с процессами частичного диспергирования гелей вблизи места их контакта (рис. 3).

Таким образом, в данной работе продемонстрирован и изучен процесс образования нерастворимого низкомолекулярного кристаллического соединения AgVr при взаимодействии противоположно заряженных микрогелей, а также монолитных образцов гелей. На примере восстановления ионов Ag<sup>+</sup> показаны возможности модификации интергелевых систем с образованием

Определение толщины слоя геля, вовлеченного в интергелевое взаимодействие (объемная концентрация ионных групп в геле ПАМПС составляет  $3.19 \times 10^{-5}$  моль/мл, в геле ПДАХ –  $1.16 \times 10^{-4}$  моль/мл)

Площадь контакта, см <sup>2</sup>	Количество выделившихся хлорид-ионов, моли	Количество выделившихся ионов гидроксония, моли	Толщина вовлеченного во взаимодействие слоя ПАМПС, мкм	Толщина вовлеченного во взаимодействие слоя ПДАХ, мкм
6.3	$1.3 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$	65	18
12.9	$1.45 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	38	10

микрокомпозитов сложной архитектуры, включающих исходные гели, а также интерполиэлектrolитный интергелевый комплекс, включающий частицы металла. Фактически в работе продемонстрированы новые возможности синтеза гибридных композиционных систем на основе полиэлектролитных микрогелей, представляющих интерес как новые функциональные материалы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
2. Карпушкин Е.А., Кечекьян А.С., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 11. С. 2053.
3. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.
4. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
5. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Panova T.V., Bykova E.V., Joosten J.G.H., Brackman J. // Faraday Disc. 2005. V. 128. № 1. P. 341.
6. Карбанова В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1861.
7. Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Комаров В.С., Разводовский Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2637.
8. Durmaz S., Okay O. // Polymer. 2000. V. 41. № 10. P. 3693.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
10. Hendri J., Hiroki A., Maekawa Y., Yoshida M., Kata-kai R. // Radiat. Rhys. Chem. 2001. V. 60. № 6. P. 617.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
12. Hanawalt J.D., Rinn H.W., Frewel L.K. // Industr. Eng Chem. Analyt. Ed. 1938. V. 10. № 9. P. 457.
13. Dembo A.T., Starodubtsev S.G. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 8. P. 2635.
14. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
15. Карпушкин Е.А., Садакбаева Ж.К., Толбин А.Ю., Зезин А.Б. // Сб. статей XIII Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем Яльчик-2006". Казань; Москва; Йошкар-Ола; Уфа, 2006. Вып. 13. Ч. 1. С. 379.

УДК 541.64:547.1'128

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ МЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ВИНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ<sup>1</sup>

© 2009 г. И. М. Петрова, П. В. Петровский, Н. Н. Макарова

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 01.08.2007 г.

Принята в печать 29.01.2008 г.

Гетерофункциональной поликонденсацией 2,6-дигидроксиметил(винил)циклотетрасилоксанов с 2,6-дихлорметил(винил)циклотетрасилоксанами синтезированы атактические циклолинейные кремнийорганические полимеры с винильными заместителями во фрагментах  $\text{RSiO}_{1.5}$  или  $\text{R}_2\text{SiO}$ , или в двух фрагментах одновременно в звене полимера. Строение полимеров подтверждено методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , ИК и элементным анализом. По данным ДСК, рентгенографии, поляризационной оптической микроскопии в интервале  $-100\dots+200^\circ\text{C}$  полимеры являются аморфными; межслоевое расстояние и тип упаковки с увеличением содержания винильных заместителей в звене циклолинейных полиметилвинилсилоксанов не изменяется.

Циклолинейные полиорганосилоксаны (ЦЛ ПОС) способны к самоорганизации с формированием одно- и двумерных мезоморфных структур в блоке [1–4]. Основными факторами, определяющими тип упаковки в мезоморфном состоянии ЦЛ ПОС, являются размер цикла, природа органического заместителя, расстояние между циклами и химическое строение соединительного мостика [5–9]; другие молекулярные характеристики (симметрия силоксанового цикла, тип стереорегулярности ЦЛ ПОС, молекулярная масса) также приводят к значительным изменениям интервала существования мезоморфного состояния в ЦЛ ПОС вплоть до его исчезновения [10, 11]. Недавно было сообщено о синтезе циклолинейных метилсилоксанов с циклогексасилоксановым звеном цепи с разным содержанием винильных заместителей у атомов кремния в звене полимера и способностью таких полимеров к самоорганизации в блоке с образованием мономолекулярных пленок Ленгмюра на границе раздела вода–воздух [12]. Методами ДСК, рентгенографии и поля-

ризационной оптической микроскопии была обнаружена способность этих полимеров к самоорганизации с формированием мезофазы. Таким образом, введение в звено ЦЛ ПОС нового заместителя, отличного от метильного, позволило при сохранении некоторых свойств, характерных для этого класса полимеров, вводить в них реакционноспособные группы. Такие ЦЛ ПОС можно использовать в качестве основной цепи для синтеза гребнеобразных ЖК- полимеров или для получения ЦЛ ПОС, обладающих нелинейными оптическими свойствами. Цель настоящей работы – синтез дифункциональных метилциклотетрасилоксанов с винильными группами и получение на их основе циклолинейных полиметилсилоксанов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  регистрировали на спектрометре “Bruker AV-400” при  $20^\circ\text{C}$  в  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$  и  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  в случае мономеров и  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{C}_6\text{D}_6$  – для полимеров. ИК-спектры записывали на спектрометре “Specord M-82” в таблетках с  $\text{KBr}$ . Температуру и энтальпию фазовых переходов полимеров определяли методом ДСК на приборе “Perkin-Elmer” (модель DSC-7), скорость нагревания  $20$  град/мин. Средние ММ определяли методом ГПХ на приборе “Waters”, состоящем из насоса M601, УВ-ВИД детектора M-484

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32627) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: nmakar@ineos.ac.ru (Петрова Ирина Михайловна).

с длиной волны  $\lambda = 260$  нм и рефрактометрического детектора M-410, для двух колонок U-Styragel Linear и системы обработки данных Millennium. Растворитель – ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, температура 30°C.

Рентгенодифракционные измерения выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3: излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), режим генератора 36 кВ  $\times$  20 мА, графитовый монохроматор на вторичном пучке. Съемку проводили в геометрии Брега–Брентано в непрерывном режиме со скоростью сканирования 1 град/мин, шаг по углу составлял 0.1 град. Перед дифракционными измерениями образцы термостатировали 20 мин, температуру контролировали в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Диметилдигидроксисилан (**I**) получали по методике [13],  $T_{\text{пл}} = 80^\circ\text{C}$ , выход 85.0%.

Метилвинилдигидроксисилан (**II**) синтезировали по методике [15] с выходом 90.0%. 1,1,5,5-Тетрахлор-1,7-дивинил-3,3-диметилтрисилоксан (**III**) получен по методике [14].

#### *Синтез 1,1,5,5-тетрахлор-1,3,5-триметил-3-винилтрисилоксана (IV)*

В четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром помещали раствор 57.42 г (0.38 моля)  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  в 140 мл абсолютного диэтилового эфира. При перемешивании при  $-2\dots-5^\circ\text{C}$  из капельной воронки добавляли 10.02 г (0.096 моля) соединения **II** и 17.80 г (0.19 моля) анилина в 160 мл диэтилового эфира в течение 1.5 ч. Через двое суток образовавшийся осадок  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  отфильтровывали в токе аргона, диэтиловый эфир и непрореагировавший  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  отгоняли. При разгонке продуктов реакции получили 20.6 г (65.0%) соединения **IV** с  $T_{\text{кип}} = 64\text{--}66^\circ\text{C}/2$  мм рт. ст. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ) присутствовали сигналы,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.:  $-0.32$  (2с, 3Н,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ );  $0.12$  (с, 6Н,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ ),  $5.10\text{--}5.45$  (м, 6Н,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.:  $-17.85$  (м,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$ ),  $-28.20$  (с,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ ).

#### *Получение 1,1,5,5-Тетрахлор-1,3,5-тривинил-3-метилтрисилоксана (V)*

Соединение **V** получали по методике, аналогичной синтезу соединения **IV**. К раствору 46.0 г (0.28 моля)  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$  в 200 мл абсолютного диэтилового эфира добавляли 9.9 г (0.10 моля) соединения **II** и 17.70 г (0.20 моля) анилина в 130 мл диэтилового эфира. При разгонке продуктов реакции получили 23.9 г (71.0%) соединения **V** с  $T_{\text{кип}} = 82\text{--}84^\circ\text{C}/1$  мм рт. ст. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ) наблюдали сигналы,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.:  $0.40$  (с, 3Н,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ );  $5.93\text{--}6.25$  (м, 3Н,  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Si}$ ) и  $6\text{H}$   $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ,  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.:  $-27.56$  (с,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}$ ),  $-32.89$  (с,  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_2$ ). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 773, 822 ( $\text{CH}_3$ ), 1070 ( $\text{SiO}$ ), 1262 ( $\text{SiCH}_3$ ), 1406 ( $\text{SiCH}_2=\text{CH}$ ), 1600 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 2921, 2955 ( $\text{CH}_3$ ), 3026, 3058 ( $\text{SiCH}_2=\text{CH}$ ).

2,6-Дихлор-2,6-дивинил-4,4,8,8-тетраметилциклотетрасилоксан (**VI**) получали по методике [13];  $T_{\text{кип}} = 70\text{--}72^\circ\text{C}/1$  мм рт. ст.

#### *Синтез 2,6-дихлор-4,8-дивинил-2,4,6,8-тетраметилциклотетрасилоксана (VII)*

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и Ч-образной насадкой с термометром и капельной воронкой вводили 50 мл сухого диэтилового эфира. Из двух капельных воронок одновременно прикапывали раствор 12.7 г (0.039 моля) соединения **IV** в 75 мл диэтилового эфира и 14.11 г (0.04 моля) соединения **II**, 7.36 г (0.08 моля) анилина в 75 мл диэтилового эфира при  $-4\dots-6^\circ\text{C}$  в течение 1.15 ч. Через двое суток осадок  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  отфильтровывали, эфир отгоняли. При разгонке продуктов реакции получили 6.88 г (53.9%) соединения **VII** с  $T_{\text{кип}} = 74\text{--}76^\circ\text{C}/1.5$  мм рт. ст. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 762, 791 ( $\text{CH}_3$ ), 1079 ( $\text{SiO}$ ), 1266 ( $\text{SiCH}_3$ ), 1413 ( $\text{SiCH}_2=\text{CH}$ ), 1594 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 2913, 2964 ( $\text{CH}_3$ ), 3026, 3060 ( $\text{SiCH}_2=\text{CH}$ ).

#### *Синтез 2,6-дихлор-4,8-диметил-2,4,6,8-тетравинилциклотетрасилоксана (VIII)*

Соединение **VIII** получали по методике, аналогичной синтезу соединения **VII**. Одновременно прикапывали раствор 16.9 г (0.048 моля) соедине-

ния V в 100 мл абсолютного диэтилового эфира, из другой капельной воронки 5.10 г (0.049 моля) соединения II и 8.94 г (0.096 моля) анилина в 100 мл диэтилового эфира. Температура реакции  $-2 \dots -7^\circ\text{C}$ , время прикапывания 80 мин. При разгонке продуктов реакции получили 9.12 г (43.8%) соединения VIII с  $T_{\text{кип}} = 95-96^\circ\text{C}/1$  мм рт. ст. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 774, 812 ( $\text{CH}_3$ ), 1090 ( $\text{SiO}$ ), 1266 ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ ), 1407 ( $\text{Si}-\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 1599 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 2913, 2960 ( $\text{CH}_3$ ), 3028, 3060 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).

2,6-Дигидрокси-2,6-дивинил-4,4,8,8-тетраметилциклотетрасилоксан (IX) синтезировали по ранее опубликованной методике [14]; по данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$  выделяли соединение с соотношением *транс* : *цис*-изомеров 65 : 35.

*Синтез 2,6-дигидрокси-2,4,6,8-тетраметил-4,8-дивинилциклотетрасилоксана (X)*

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещали 0.26 г (0.15 моля) воды, 1.3 г (0.145 моля) анилина в 10 мл диэтилового эфира и при  $-0 \dots -2^\circ\text{C}$  при перемешивании из капельной воронки добавляли 2.42 г ( $6.7 \times 10^{-3}$  моля) соединения VII в 10 мл сухого диэтилового эфира в течение 30 мин. Осадок  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  отфильтровывали, эфирный раствор промывали водой, эфир отгоняли. Продукты реакции вакуумировали до постоянной массы при 1 мм рт. ст. Получили 2.00 г (92.0%) соединения X. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 762, 791 ( $\text{CH}_3$ ), 902 ( $\text{SiOH}$ ), 1079 ( $\text{SiO}$ ), 1266 ( $\text{SiCH}_3$ ), 1413 ( $\text{SiCH}_2=\text{CH}$ ), 1594 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 2913, 2964 ( $\text{CH}_3$ ), 3026, 3060 ( $\text{SiCH}_2=\text{CH}$ ), 3150–3600 ( $\text{SiOH}$ ).

*Синтез 2,6-дигидрокси-2,4,6,8-тетравинил-4,8-диметилциклотетрасилоксана (XI)*

Соединение XI получали по методике, аналогичной синтезу соединения X. В колбу помещали 0.17 г ( $9.3 \times 10^{-3}$  моля)  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.89 г ( $8.6 \times 10^{-3}$  моля) анилина в 5 мл эфира и добавляли за 15 мин 1.79 г ( $4.6 \times 10^{-3}$  моля) соединения VIII в 5 мл сухого диэтилового эфира. Температура реакции  $0 \dots -2^\circ\text{C}$ . При разгонке продуктов реакции получили 1.11 г (69.4%) соединения XI с  $T_{\text{кип}} = 124-126^\circ\text{C}/1$  мм рт. ст.). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 769, 808 ( $\text{CH}_3$ ), 903 ( $\text{OH}$ ), 1090 ( $\text{Si}-\text{O}$ ), 1261 ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ ),

1408 ( $\text{Si}-\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 1600 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 2913, 2978 ( $\text{CH}_3$ ), 3029, 3066 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ),  $\text{HO}$  (3390).

*Синтез поли[окси-(2,6-дивинил-4,4,8,8-тетраметилциклотетрасилоксан-2,6-дишл)]а (полимер XII)*

В трехгорлую колбу, предварительно заполненную аргоном, помещали 0.37 г ( $1.01 \times 10^{-3}$  моля) раствора VI в 0.3 мл сухого эфира и из дозатора добавляли за 10 мин при  $20^\circ\text{C}$  раствор 0.33 г ( $1.01 \times 10^{-3}$  моля) соединения IX и 0.16 г ( $2.02 \times 10^{-3}$  моля)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  в 0.5 мл сухого эфира. Реакционную массу перемешивали 6 ч, затем эфир отгоняли, растворяли остаток в 1.5 мл толуола и продолжали перемешивание при  $50^\circ\text{C}$ . Осадок отфильтровывали, промывали многократно водой, толуол отгоняли. Переосаждением из бензольно-метанольного раствора получили 0.22 г (35.0 %) полимера XII – бесцветного, нетекучего при  $20^\circ\text{C}$  вещества с  $[\eta] = 0.16$  дл/г (бензол,  $25^\circ\text{C}$ ),  $M_w = 21400$ ,  $M_n = 4.870$ ,  $M_w/M_n = 4.39$ .

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 806, 844 ( $\text{SiMe}_2$ ), 1033, 1102 ( $\text{SiOSi}$ ), 1262 ( $\text{Si}-\text{Me}$ ), 1408 ( $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1602 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 2966 ( $\text{CH}_3$ ), 3023, 3062 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

Найдено, %:	C 31.40;	H 5.84;	Si 36.27.
Для $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Si}_4\text{O}_5$			
вычислено, %:	C 31.34;	H 5.90;	Si 36.63.

*Синтез поли[окси-(2,4,6,8-тетраметил-4,8-дивинилциклотетрасилоксан-2,6)дишл)]а (XIII)*

Полимер XIII получали по методике, аналогичной синтезу полимера XII. В колбу помещали 0.38 г ( $1.04 \times 10^{-3}$  моля) соединения VII и добавляли в течение 10 мин 0.34 г ( $1.04 \times 10^{-3}$  моля) соединения X и 0.165 г ( $2.08 \times 10^{-3}$  моля) пиридина в 0.8 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ , добавляли 0.4 мл толуола и нагревали 6.5 ч при  $65-67^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь отфильтровывали от осадка, промывали водой и высушивали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель отгоняли в вакууме. При добавлении 1.5 мл абсолютного метилового спирта к раствору полимера в 0.5 мл бензола выпадал осадок, который промывали 3 мл метанола. После вакуумирования при  $50^\circ\text{C}/1$  мм рт. ст. до постоянной массы получили 0.20 г (31.3%) полимера XIII с  $[\eta] = 0.10$  дл/г (бензол,  $25^\circ\text{C}$ ).

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 774, 810 ( $\text{CH}_3$ ), 1033, 1080 ( $\text{SiOSi}$ ), 1262 ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ ), 1406 ( $\text{Si}-\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 1601 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 2913, 2963 ( $\text{CH}_3$ ), 3022, 3061 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).

Найдено, %: C 31.14; H 5.78; Si 36.30.  
Для  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Si}_4\text{O}_5$   
вычислено, %: C 31.34; H 5.90; Si 36.63.

*Синтез поли[окси-(4,8-диметил-2,4,6,8-тетравинилциклотетрасилоксан-2,8)диила]а (XIV)*

Полимер XIV получали по методике, аналогичной синтезу полимера XII. В колбу помещали 0.32 г ( $8.3 \times 10^{-4}$  моля) соединения VIII в 0.5 мл абсолютного эфира и в течение 10 мин добавляли 0.29 г ( $8.3 \times 10^{-4}$  моля) соединения XI и 0.144 г ( $1.8 \times 10^{-3}$  моля) пиридина в 0.3 мл абсолютного диэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при  $20^\circ\text{C}$ , добавляли 0.4 мл толуола и продолжали перемешивание при  $55-60^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Осадок отфильтровывали, толуольный раствор промывали водой, высушивали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и растворитель отгоняли. Остаток растворяли в бензоле (0.4 мл), осаждали полимер 1.2 мл абсолютного метилового спирта и промывали его 3 мл метанола. После вакуумирования при

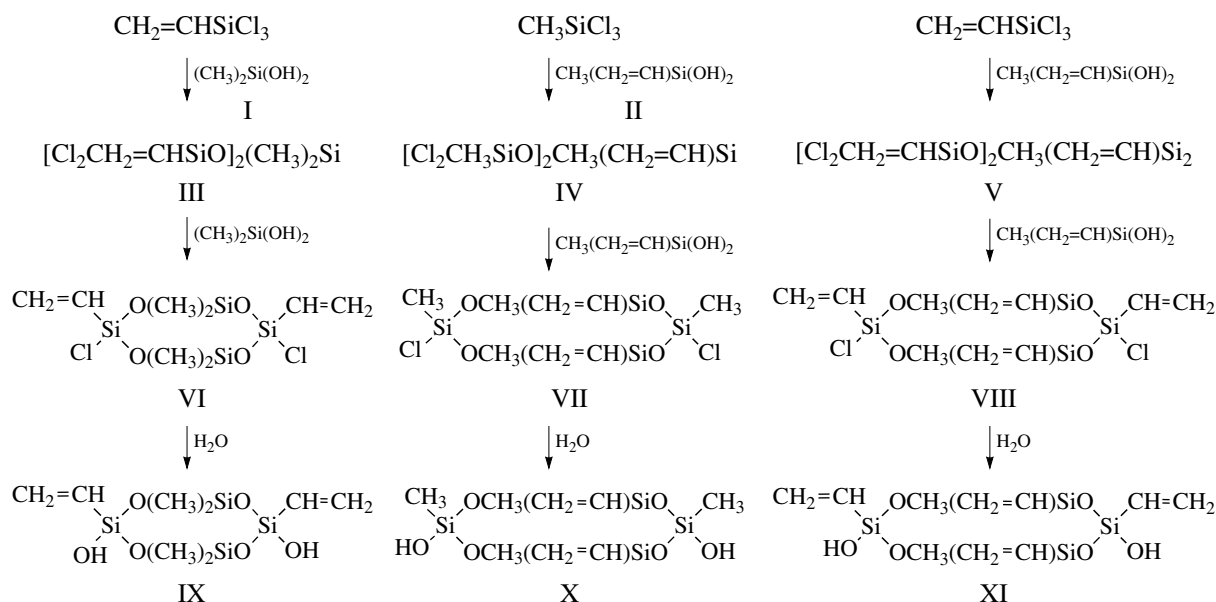
$50^\circ\text{C}/1$  мм рт. ст. до постоянной массы получили 0.38 г (69.5%) полимера XIV с  $[\eta] = 0.12$  дл/г (бензол,  $25^\circ\text{C}$ ),  $M_w = 18600$ ,  $M_n = 9580$ ,  $M_w/M_n = 1.94$ .

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 772, 810 ( $\text{CH}_3$ ), 1036–1102 ( $\text{SiOSi}$ ), 1261 ( $\text{Si}-\text{CH}_3$ ), 1406 ( $\text{Si}-\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 1599 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 2957 ( $\text{CH}_3$ ), 3020, 3058 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).

Найдено, %: C 31.10; H 5.34; Si 33.61.  
Для  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Si}_4\text{O}_6$   
вычислено, %: C 31.34; H 5.49; Si 33.97.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было сообщено о получении соединения VI, как реакцией ступенчатой конденсации винилтрихлорсилана с дигидроксидиметилсиланом и выделением 1,1,5,5-тетрахлор-1,5-дивинил-3,3-диметилтрисилоксана с последующим взаимодействием с дигидроксидиметилсиланом, так и одностадийным способом [14]. Поскольку, соединение VI с более высоким выходом выделено реакцией ступенчатой конденсации, то и другие дифункциональные метилвинилциклотетрасилоксаны соединений VII и VIII синтезировали по этому методу при взаимодействии винил- и метилтрихлорсиланов с дигидроксиметилвинилсиланом по схеме



Соединения VI–VIII идентифицированы на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , ИК-спектроскопии и элементного анализа. В спектрах ЯМР

$^1\text{H}$  соединений VI–VIII для протонов метильных в сильном поле наблюдаются мультиплетные сигналы. Если в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения VI при-

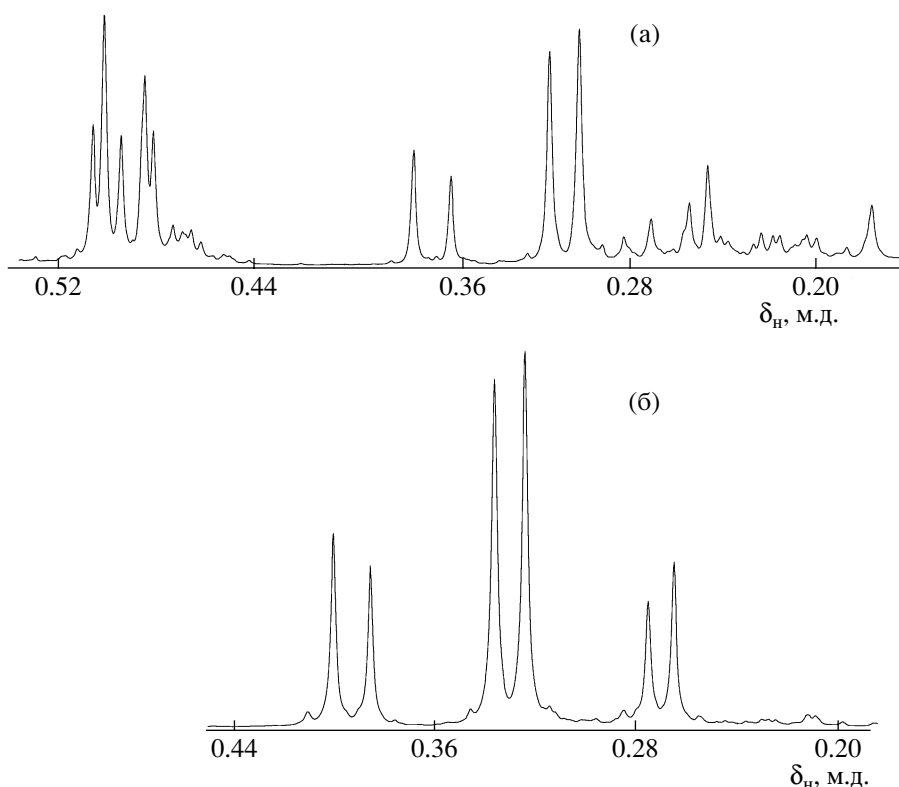


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений VII (а) и VIII (б).

существуют синглеты, относящиеся к метильным протонам во фрагментах  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ , с одинаковой интегральной интенсивностью при 0.20, 0.33 м.д. для *цис*-изомера и синглет при 0.27 м.д. для *транс*-изомера (соотношение *цис* : *транс* = 45 : 55), то для соединения VII в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют две группы сигналов от метильных протонов групп  $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{SiO}$  и  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  при 0.48–0.50 и 0.24–0.37 м.д. соответственно. Ранее в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  дихлорметилциклотetra(пента,гекса)силоксанов в области 0.42–0.43 м.д. найдены два синглета для групп  $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{SiO}$  *транс*-, *цис*-изомеров [15]. На рис. 1а приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения VII в области 0.45–0.49 м.д., видно, что присутствует пять сигналов, относящиеся к трем изомерам соединения VII. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения VIII в области 0.26–0.40 м.д. присутствуют относящиеся к метильным протонам фрагмента  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  три группы сигналов из двух синглетов в каждой, обусловленные различным пространственным положением метильных и винильных групп (рис. 1б). Эти данные дают основание считать, что выделенное соединение VIII представляет собой смесь трех пространственных

изомеров. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений VI–VIII наблюдается мультиплет для протонов винильных групп ( $\delta_{\text{H}} = 5.87\text{--}6.11$  м.д.) от фрагментов  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})\text{SiO}$  и  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  циклотетрасилоксанов.

В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединения VI имеются два синглета фрагмента  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  при  $\delta_{\text{Si}} = -13.36$  (*транс*-изомер),  $-13.76$  м.д. (*цис*-изомер) и два синглета фрагмента  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})\text{SiO}$  при  $\delta_{\text{Si}} = -58.07$  (*транс*-изомер),  $-58.22$  м.д. (*цис*-изомер). В отличие от соединения VI в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  VII проявляется два синглета для атома кремния во фрагменте  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  при  $-29.76$ ,  $-29.78$  м.д. и четыре синглета для фрагмента  $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{SiO}$  в области  $-42.21\text{--}42.62$  м.д. В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединения VIII присутствуют две группы сигналов из пяти синглетов при  $-28.77\text{--}29.14$  м.д. и  $-57.71\text{--}57.42$  м.д. для группировок  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  и  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})\text{SiO}$  соответственно.

При гидролизе соединений VI–VIII образуются соответствующие дигидроксипроизводные соединения IX–XI. Из реакционной смеси при синтезе

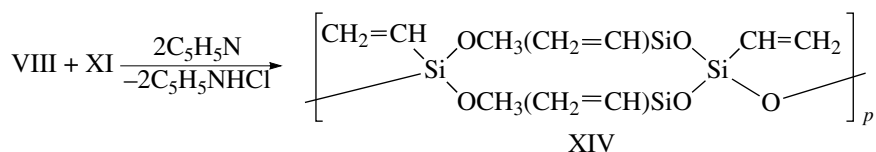
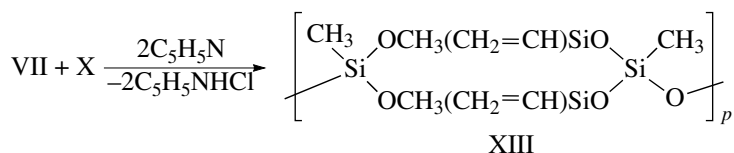
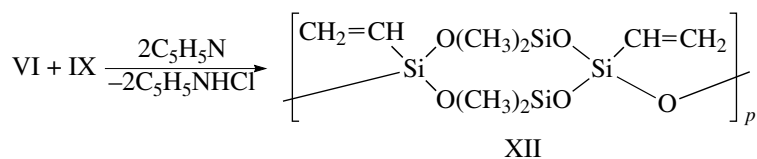


соединения IX, дробной кристаллизацией получены фракции, обогащенные на 70% *транс*-изомером и на 75% *цис*-изомером. Выделение каждого стереоизомера из реакционной смеси соединений X, XI провести не удалось. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения IX, как и соединения VI, присутствуют два синглета для фрагментов  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  при 0.09 и 0.15 м.д. для *цис*-изомера и синглет при 0.12 м.д. для *транс*-изомера. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения X проявляются два синглета от метильных протонов фрагментов  $\text{CH}_3(\text{HO})\text{SiO}$  при 0.15, 0.17 м.д. от *транс*-, *цис*-изомеров, а также три синглета для метильных протонов фрагментов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  при 0.06, 0.11 м.д. (*цис*-изомер) и 0.09 м.д. (*транс*-изомер). Полученные данные подтверждают, что в результате дробной перекристаллизации смеси продуктов после гидролиза соединения VII выделено соединение X, представляющее собой смесь двух стереоизомеров. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения XI сохраняется три группы сигналов из двух синглетов в каждой (как

и в случае соединения VIII), что указывает на сохранение одинакового набора изомеров. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений IX–XI присутствуют уширенные синглеты для протонов гидроксильных групп в области 3.0–5.0 м.д. и мультиплет от протонов групп  $\text{CH}=\text{CH}_2$  при 5.84–6.09 м.д.

В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединения IX имеются синглеты при –18.14, –18.25 и –70.26, –70.37 для атомов кремния *транс*-, *цис*-изомеров во фрагментах  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  и  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})\text{SiO}$  соответственно. В случае соединения X проявляется два синглета при –34.06, –34.08 м.д. для группировок  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  и два синглета равной интенсивности при –55.14, –55.82 м.д. (*цис*-изомер) и синглет при –55.43 м.д. (*транс*-изомер) для группировки  $\text{CH}_3(\text{OH})\text{SiO}$ .

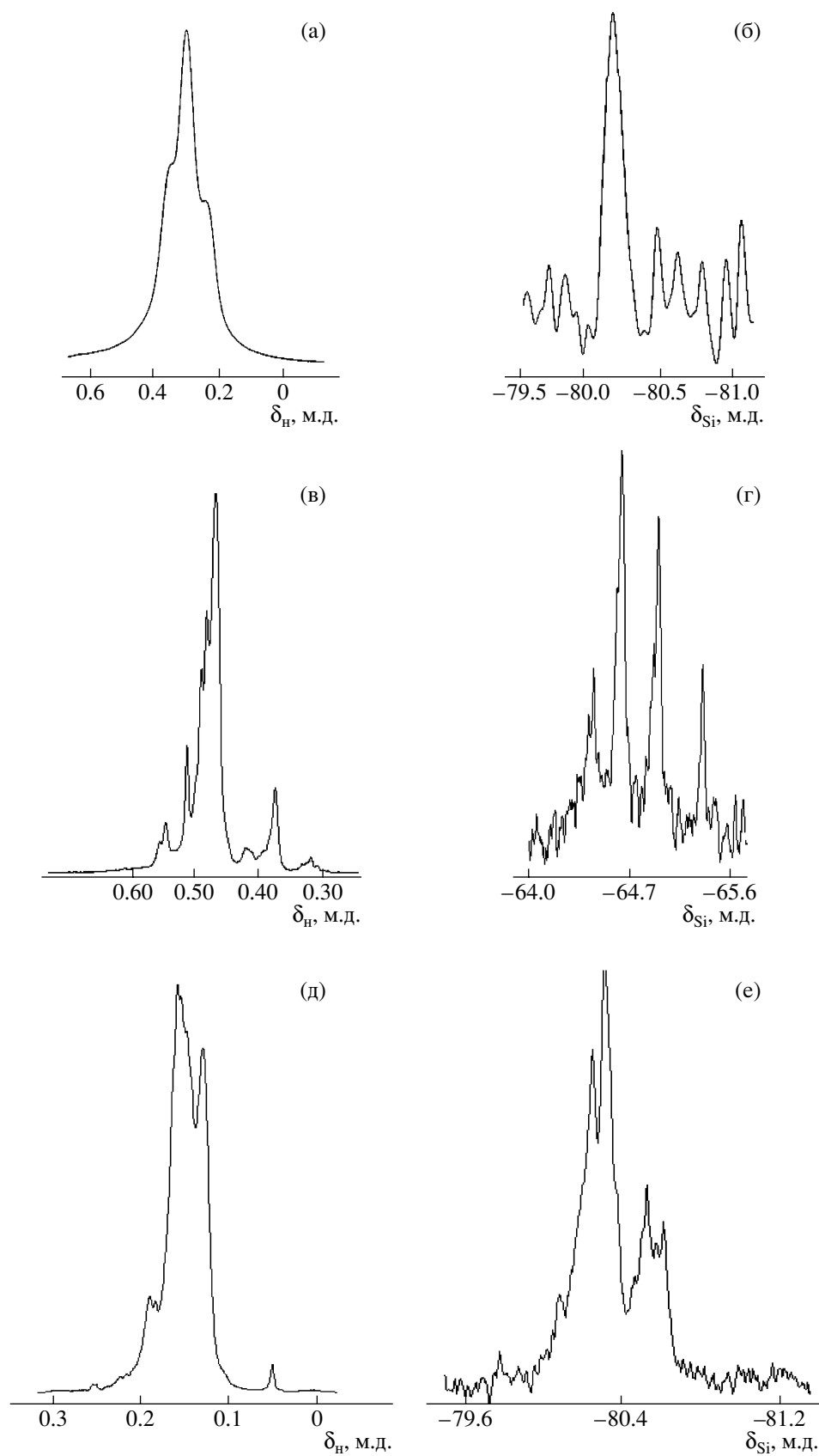
Реакцией гетерофункциональной поликонденсации соединений VI–VIII с соединениями IX–XI в растворе при 50–70°C в присутствии пиридина получены циклолинейные соединения



Синтезированные ЦЛ ПОС XII–XIV представляют собой вязкие вещества, растворимые в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , ароматических углеводородах и не растворимые в спиртах и алканах.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  полимера XII присутствуют уширенные синглеты для метильных протонов во фрагментах  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  при 0.28 м.д. (рис. 2а). Для полимера XIII в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  наблюдается сложный мультиплет при 0.35–0.53 м.д. (рис. 2в). Найденное отношение интегральных интенсив-

ностей  $\text{H}_{\text{CH}_3} : \text{H}_{\text{CH}=\text{CH}_2} = 1.9 : 1.0$ , что хорошо согласуется с химической структурой звена полимера XIII. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  полимера XIV присутствует уширенный мультиплет для метильных протонов для фрагментов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  при 0.14–0.21 м.д. (рис. 2д). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров XII–XIV проявляются мультиплеты протонов винильных групп при 5.95–6.10 м.д., а сигналы протонов гидроксильных групп отсутствуют, что свидетельствует о завершении реакции.



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  полимеров XII (а), XIII (в) и XIV (д) и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  для фрагментов  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5}$  (б),  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$  (г),  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5}$  (е).

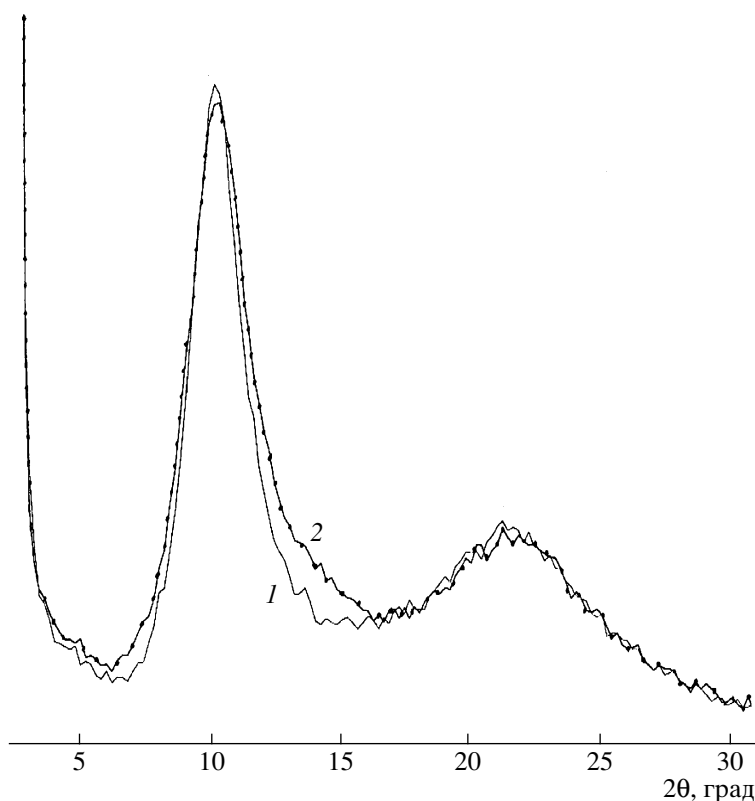


Рис. 3. Дифрактограммы полимеров XII (1) и XIII (2).

В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  полимеров XII–XIV содержатся две группы сигналов, характерных для группировок  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$  и  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5}$ . Как видно из рис. 2б, 2г, 2е, на которых приведены спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  фрагментов  $\text{RSiO}_{1.5}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) только для полимера XII, можно сделать отнесение хим. сдвигов, отражающее возможные сочетания звеньев в полимерной цепи в виде последовательностей *транс-транс*, *транс-цис*, *цис-цис*. Найденные значения интегральной интенсивности последовательностей винилсесквиоксанных группировок подтверждают, что полимер XII обогащен *транс-транс*-последовательностями звеньев в полимерной цепи, т.е. является стереорегулярным. Для полимеров XIII, XIV в отличие от полимера XII в областях  $-64.3\dots-65.4$  и  $-80.0\dots-80.7$  м.д. проявляются уширенные мультиплеты для фрагментов  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{1.5}$  (рис. 2), что подтверждает атактическое строение XIII и XIV.

В ИК-спектрах XII–XIV присутствуют полосы поглощения 772, 808, 2960 и 1262  $\text{см}^{-1}$ , характерные для групп  $\text{CH}_3$  и связей  $\text{Si}-\text{CH}_3$  соответствен-

но, а также валентные асимметричные колебания связи  $\text{Si}-\text{O}$  при 1034, 1104  $\text{см}^{-1}$  и весь набор для связи  $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$  и группы  $\text{CH}_2=\text{CH}$  (1406, 1600, 3022, 3061  $\text{см}^{-1}$ ).

При нагревании полимеров XII–XIV от  $-100\dots+200^\circ\text{C}$  на кривых ДСК наблюдается один, отвечающий стеклованию, переход при  $-53$ ,  $-65$  и  $-76^\circ\text{C}$  для полимеров XII, XIII и XIV.

Приведенные на рис. 3 дифрактограммы полимеров XII и XIII ( $20^\circ\text{C}$ ) типичны для аморфных полимеров. На дифрактограммах присутствует два аморфных гало: первое при  $2\theta_a = 10.00^\circ$  (XII) и  $10.20^\circ$  (XIII), второе при  $2\theta_a = 21.0^\circ\text{--}22.0^\circ$ .

Таким образом, синтезированные атактические полимеры XII–XIV не способны к самоорганизации с образованием одно- или двумерного состояния в отличие от полученного нами ранее стереорегулярного синдиотактического поли[окси-(2,4,4,6,8,8-гексаметилциклотетрасилоксан-2,6диил)а] с содержанием *транс-транс*-последовательностей звеньев до 80%, который после плавления образует колончатый тип упаковки в

мезофазе. В то же время недавно синтезированные атактические циклолинейные метилциклогексасилоксановые полимеры с содержанием от двух до шести винильных групп в звене полимера образуют мезофазу в интервале  $-100...+200^{\circ}\text{C}$  [12]. Следовательно, структура звена в циклах метилвинилсилоксановых полимеров является основным фактором, влияющим на процесс самоорганизации указанных полимеров. Возможно, увеличение *транс-транс* последовательностей в полимере XII за счет обогащения *транс*-изомером соединений VI и IX будет способствовать образованию мезоморфного состояния в этом полимере.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Матухина Е.В., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1616.
2. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Годовский Ю.К., Жданов А.А. Пат. 1126579 Россия.
3. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Matukhina E.V. // Silicons and Silicone Modified Materials: ACS Symp. Ser. 729. Washington: Am. Chem. Soc., 2000. Ch. 6. P. 98.
4. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
5. Макарова Н.Н., Астапова Т.В., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 190.
6. Астапова Т.В., Матухина Е.В., Петровский П.В., Благодатских И.В., Макарова Н.Н., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 581.
7. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1368.
8. Макарова Н.Н., Матухина Е.В., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 56.
9. Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Кузьмин Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 370.
10. Godovsky Yu.K. Makarova N.N., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 91.
11. Godovsky Yu.K. Makarova N.N., Mamaeva I.I. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 7. P. 325.
12. Макарова Н.Н., Зубавичус Я.В., Петровский П.В., Бузин А.И., Казначеев А.В., Власова Т.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1915.
13. Takiguchi T. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 10. P. 2359.
14. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Власова Т.В., Петровский П.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 7. С. 932.
15. Лаврухин Б.Д., Макарова Н.Н., Жданов А.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1986. № 3. С. 559.

УДК 541.64:547.245

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОНЦЕВЫХ ГРУПП НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

© 2009 г. В. В. Шевченко\*, М. А. Гуменная\*, А. В. Шевчук\*, Ю. П. Гомза\*,  
Н. С. Клименко\*, В. В. Бойчук\*\*

\*Институт химии высокомолекулярных соединений  
Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

\*\*Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
Национальной академии наук Украины  
03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13

Поступила в редакцию 20.08.2007 г.

Принята в печать 25.03.2008 г.

Реакцией смеси олигомерных силсесквиоксанов, содержащих третичные аминогруппы, первичные и вторичные гидроксильные группы в органической составляющей с моноизоцианатами, фталевым и уксусным ангидридами синтезирован ряд их производных с концевыми N-алкил(арил)уретановыми, карбоксильными и ацетильными группами, характеризующийся разной степенью замещения и комбинациями заместителей. Полученные производные охарактеризованы функциональным анализом, данными спектроскопии ИК, ГПХ, ДСК, ТГА и широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей. Установлено существенное влияние химической природы введенных функциональных групп на структуру и свойства синтезированных соединений. В зависимости от типа заместителей и их комбинации наблюдается как полная аморфизация структуры, так и увеличение упорядоченности при сопутствующем изменении ряда свойств олигосилсесквиоксанов.

Одним из актуальных направлений при создании нанокompозитных материалов по технологии “снизу-вверх” является разработка методов получения реакционноспособных наноструктурирующих агентов, способных на молекулярном уровне химически связываться с полимерной матрицей [1]. В качестве таковых все большее внимание привлекают полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) общей формулы  $(R\text{SiO}_{1.5})_n$ , где R – органический радикал, в том числе несущий реакционноспособную группу,  $n = 6, 8, 10, \dots$  [2]. Интерес к ним вызван, с одной стороны, подобием силсесквиоксанового каркаса кремнезему, с другой, – наличием органического обрамления, предотвращающего агрегацию таких наночастиц и способного ковалентно связываться с органической матрицей. Наиболее интенсивно развиваются исследования по октаэдральным силсесквиоксанам ( $n = 8$ ) [2, 3]. С их применением получены органо-неорганические нанокompозиты, отличающиеся повышенной термостабильностью, окислительной стойкостью, поверхностной твердостью, огнестойкостью. Особо привлекательным является способность пленок, содержащих ПОСС, образовывать при окислении тонкую поверхностную пленку  $\text{SiO}_2$ , что открывает большие перспективы при создании покрытий для экстремальных условий эксплуатации [2].

Сдерживающим началом более полной реализации уникальных возможностей ПОСС являются трудности их синтеза и высокая стоимость. В этой связи представляет интерес использование в качестве наноструктурирующих агентов смеси реакционноспособных олигосилсесквиоксанов, содержащих в своем составе фрагменты ПОСС. Так, на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана и глицидола получена смесь олигосилсесквиоксанов, содержащих в органической части алифатические третичные аминогруппы, первичные и вторичные гидроксильные группы (ПОСС-М) [4]. Указанные соединения были использованы нами ранее для получения уретансодержащих нанокompозитов золь-гель-методом [5].

В силу разветвленности и полифункциональности своего органического обрамления ПОСС-М близки по строению к гиперразветвленным полимерам [6]. Для последних характерна сильная зависимость их физических свойств от химической природы концевых групп на внешней оболочке молекулы. В этой связи представляет интерес выяснить, каким образом изменение строения групп в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра ПОСС-М отражается на их свойствах. Отмечено, что природа органического обрамления неорганического каркаса может существенно сказаться на структуре и свойствах образующегося органо-неорганического нанокompозита [1, 2].

E-mail: valshevchenko@yandex.ru (Шевченко Валерий Васильевич).

С этой целью нами были разработаны методы введения заместителей различного строения в ПОСС-М за счет реакции гидроксильных групп его органического обрамления с рядом электрофильных реагентов, а также исследовано их влияние на структуру и некоторые свойства синтезированных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

3-Аминопропилтриэтоксисилан, глицидол, фенилизоцианат, *n*-бутилизоцианат и *n*-октадецилизоцианат (все "Aldrich"), уксусный ангидрид перегоняли перед применением; фталевый ангидрид очищали возгонкой. В качестве растворителя использовали очищенный ДМФА.

### Методы исследования

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных соединений определяли с помощью гель-проникающего хроматографа "Waters" системы Breeze-1515. Для исследования использовали две соединенные последовательно колонки Waters Styragel HR 3 THF с внутренним диаметром 4.6 мм, длиной 300 мм, наполненные ПС-гелем со средним размером частиц 5 мкм. Температура измерений 35°C, скорость потока элюента 0.3 мл/мин. Для анализа брали 0.25%-ный раствор полимера в ДМФА, вводимый объем 75 мкл.

ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре "SENSOR 37".

Удельную теплоемкость образцов измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСК-Д на диатермической оболочке при скорости нагревания образцов 2 град/мин, погрешность измерений не превышала 3%. Стойкость полимеров к термоокислительной деградации определяли с помощью дериватографа системы Паулик-Паулик-Эрдеи.

Профили широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей получали на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении медного анода, монохроматизированном никелевым фильтром. Использовали режим пошагового сканирования сцинтилляционного детектора.

Синтез исходного ПОСС-М осуществляли в соответствии с работой [5], содержание групп ОН 21.4% (рассчитано 25.5%). При расчете количества исходных веществ использовали фактическое содержание гидроксильных групп в ПОСС-М.

### Синтез ПОСС-М, содержащего карбоксильные группы ( $R_{Si}$ -COOH-100)

К раствору 3.80 г ПОСС-М (0.048 г-экв) в 8 мл ДМФА при перемешивании добавляли раствор 7.04 г (0.048 г-экв) фталевого ангидрида в 13 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре и перемешивании на протяжении 24 ч. Часть растворителя удаляли при пониженном давлении, после чего конечный продукт выделяли путем высаживания в этиловый спирт и высушивали при 60°C в вакууме. Выход 61%. Содержание Si, %: найдено 3.58, вычислено 3.29. Содержание COOH, %: найдено 18.91, вычислено 19.20. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1720 ( $\nu_{C=O}$ ), 2400–3600 ( $\nu_{OH}$ ).

### Получение ПОСС-М

с *N*-алкил(фенил)уретановыми группами ( $R_{Si}$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-100,  $R_{Si}$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-50,  $R_{Si}$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-25)

**$R_{Si}$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-100** (ОН : NCO = 1 : 1). Реакционную смесь, содержащую 4.08 г (0.051 г-экв) ПОСС-М и 6.40 г (0.051 г-экв) фенилизоцианата в 20 мл ДМФА выдерживали при комнатной температуре и перемешивании в течение 24 ч. После завершения реакции часть ДМФА удаляли при пониженном давлении и из полученного раствора добавлением гексана осаждали конечный продукт. Его отделяли фильтрацией и высушивали в вакууме при 75°C. Выход 70%. Содержание Si, %: найдено 3.73, вычислено 3.76. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ), 1650–1450 ( $\nu_{C=C}$  ароматического кольца).

По аналогичной методике синтезировали  $R_{Si}$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-100 (ОН : NCO = 1 : 1),  $R_{Si}$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-50 (ОН : NCO = 2 : 1) и  $R_{Si}$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-25 (ОН : NCO = 4 : 1).

**$R_{Si}$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-100**. Выход 80%. Содержание Si, %: найдено 4.60, вычислено 4.27. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ).

**$R_{Si}$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-50**. Выход 73%. Содержание Si, %: найдено 6.53, вычислено 6.14. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ), 3110–3650 ( $\nu_{OH}$ ).

**$R_{Si}$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-25**. Выход 76%. Содержание Si, %: найдено 7.93, вычислено 7.84. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ), 3110–3650 ( $\nu_{OH}$ ).

*Синтез ПОСС-М с N-октадецилуретановыми группами ( $R_{Si}-C_{18}H_{37}$ )*

**$R_{Si}-C_{18}H_{37}-100$**  (ОН : NCO = 1 : 1). Раствор 2.68 г (0.034 г-экв) ПОСС-М и 10.83 г (0.034 г-экв) *n*-октадецилизоцианата в 45 мл ДМФА выдерживали при 90°C и перемешивании в течение 5 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры выпавший продукт отфильтровывали, промывали бензолом и сушили в вакууме при 60°C. Выход 86%. Содержание Si, %: найдено 1.82, вычислено 1.94. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ).

**$R_{Si}-C_{18}H_{37}-50$**  (ОН : NCO = 2 : 1) синтезировали по аналогичной методике. Выход 86%. Содержание Si, %: найдено 3.51, вычислено 3.29. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ), 3110–3650 ( $\nu_{OH}$ ).

*Получение ПОСС-М с ацетатными группами ( $R_{Si}-CH_3$ )*

**$R_{Si}-CH_3-100$**  (ОН : (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O = 1 : 1). Реакционную смесь, состоящую из 2.01 г (0.025 г-экв) ПОСС-М и 5.02 г (0.050 г-экв) уксусного ангидрида выдерживали при 80°C и перемешивании в течение 24 ч. После завершения реакции часть уксусного ангидрида удаляли при пониженном давлении и из полученного раствора добавлением эфира осаждали конечный продукт, который высушивали в вакууме при 60°C. Выход 62%. Содержание Si, %: найдено 7.00, вычислено 6.57. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ).

**$R_{Si}-CH_3-50$**  (ОН : (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O = 2 : 1). Смесь 2.00 г (0.025 г-экв) ПОСС-М и 1.28 г (0.013 г-экв) уксусного ангидрида в 4 мл ДМФА перемешивали при 80°C в течение 24 ч. После завершения реакции уксусную кислоту и ДМФА удаляли при пониженном давлении. Конечный продукт высаждали эфиром и высушивали в вакууме при 60°C. Выход 73%. Содержание Si, %: найдено 8.63, вычислено 8.24. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3110–3650 ( $\nu_{OH}$ ).

Аналогично получали  **$R_{Si}-CH_3-25$**  (ОН : (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O = 4 : 1). Выход 78%. Содержание Si, %: найдено 9.33, вычислено 9.43. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>:

1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3110–3650 ( $\nu_{OH}$ ).

*Синтез ПОСС-М с уретановыми и карбоксильными группами ( $R_{Si}-C_6H_5-COOH$ ,  $R_{Si}-C_4H_9-COOH$ )*

**$R_{Si}-C_6H_5-50-COOH-50$**  (NHCOO : COOH = 1 : 1). Раствор 4.01 г (0.05 г-экв) ПОСС-М и 3.10 г (0.025 г-экв) фенилизоцианата в 15 мл ДМФА перемешивали при 40°C в течение 24 ч. Затем к реакционной смеси прибавляли раствор 3.80 г (0.025 г-экв) фталевого ангидрида в 10 мл ДМФА. Реакцию проводили при 80°C и перемешивании в течение 24 ч. После завершения процесса часть ДМФА удаляли при пониженном давлении и из полученного раствора добавлением эфира высаждали конечный продукт. Его отделяли фильтрацией и высушивали в вакууме при 75°C. Выход 81%. Содержание Si, %: найдено 3.22, вычислено 3.49; содержание COOH, %: найдено 10.12, вычислено 10.18. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ), 2400–3600 ( $\nu_{OH}$  карбоксила), 1650–1450 ( $\nu_{C=C}$  ароматического кольца).

Аналогичную методику использовали при синтезе  **$R_{Si}-C_4H_9-50-COOH-50$**  (NHCOO : COOH = 1 : 1). Выход 85%. Содержание Si, %: найдено 4.01, вычислено 3.72. Содержание COOH, %: найдено 11.21, вычислено 10.97. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ), 2400–3600 ( $\nu_{OH}$  карбоксила), 1650–1450 ( $\nu_{C=C}$  ароматического кольца).

Таким же образом получали  **$R_{Si}-C_4H_9-25-COOH-75$**  (NHCOO : COOH = 1 : 3). Выход 87%. Содержание Si, %: найдено 3.82, вычислено 3.49. Содержание COOH, %: найдено 15.80, вычислено 15.14. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1000–1180 ( $\nu_{Si-O-Si}$ ), 1240–1280 ( $\nu_{Si-CH_2}$ ), 1695–1750 ( $\nu_{C=O}$ ), 3232–3450 ( $\nu_{N-H}$ ), 2400–3600 ( $\nu_{OH}$  карбоксильной группы), 1650–1450 ( $\nu_{C=C}$  ароматического кольца).

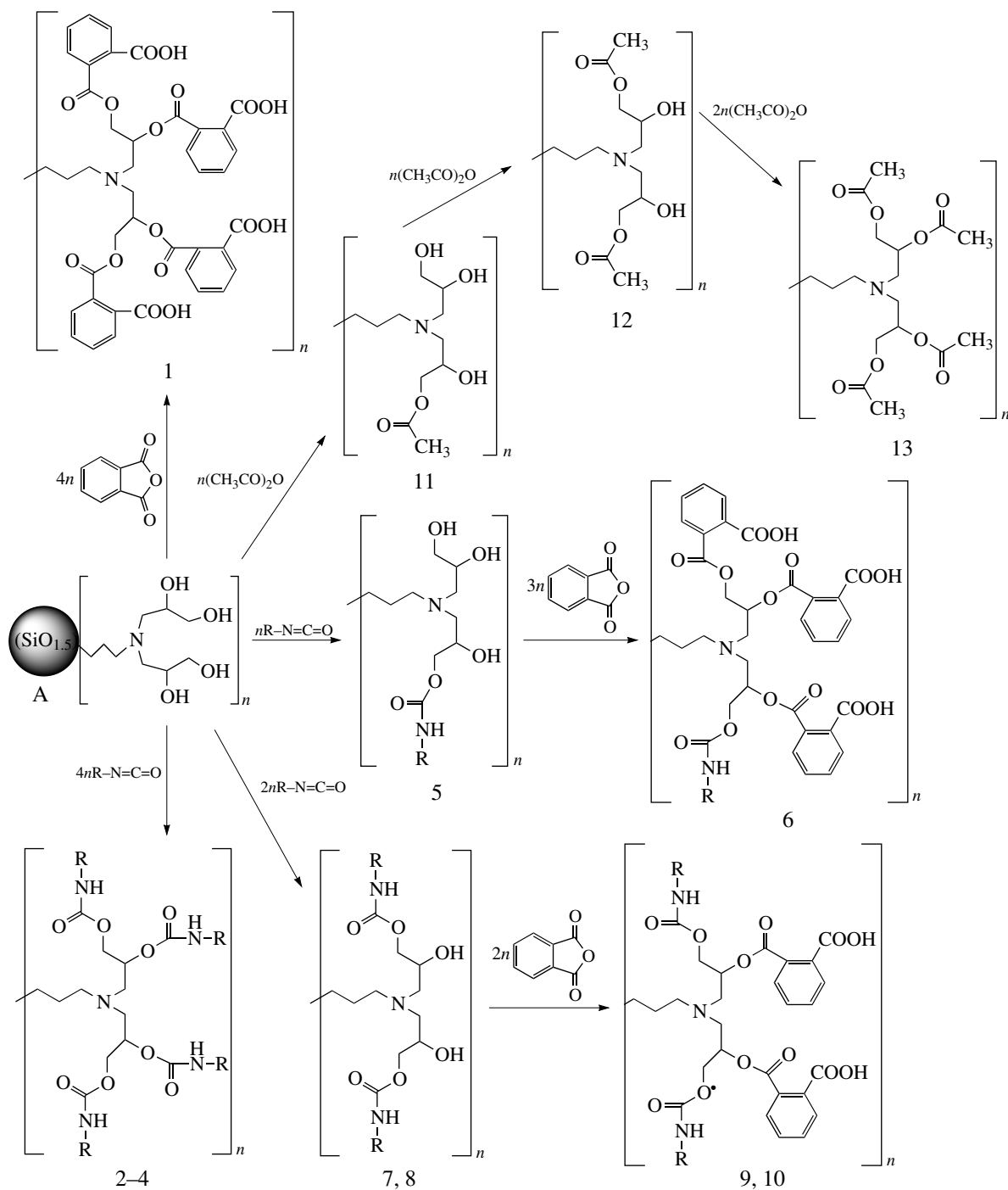
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основу выбранного метода синтеза смеси ПОСС-М (соединение А в схеме химических превращений) положена реакция гидролитической конденсации продукта взаимодействия 3-аминопропилтриэтоксисилана и двукратного мольного избытка глицидола [4, 5]. Полученный продукт содержит в своем составе силсесквиоксанный каркас, третичный атом азота и концевые гид-

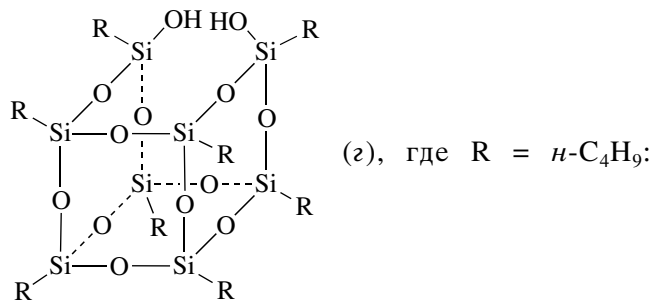
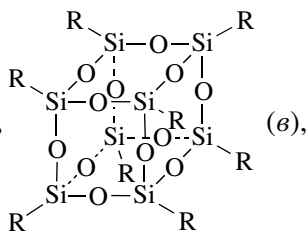
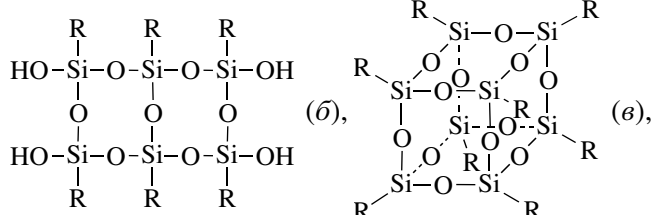
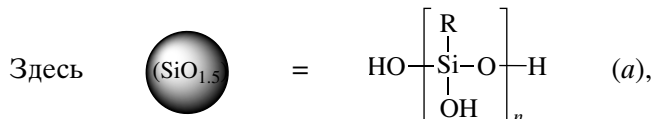
роксильные группы в соотношении Si : N : OH = 1 : 1 : ~4. Средний размер таких наночастиц составляет ~3 нм при содержании более 50 групп OH [4]. Силсесквиоксановая составляющая включает линейные (а), разветвленные лестничные (б) и полиэдральные (в и г) структуры (см. схему реакции). При этом последние могут быть как в полностью (д), так и в неполностью (е) конденсированном состоянии, характеризующемся наличием силанольных групп (для примера приведены окта-

эдральные силсесквиоксаны). Наблюдаемое различие между расчетными и найденными значениями в содержании OH-групп в ПОСС-М связано с внутримолекулярной циклизацией силанольных и гидроксильных групп [4, 5].

Схема реакций ПОСС-М с фталевым ангидридом, моноизоцианатами и их комбинациями, а также укусным ангидридом представлена ниже.







$\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -100 (2);  $\text{C}_6\text{H}_5$ :  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$ -100 (3);  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ :  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -100 (4);  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ :  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -25 (5);  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ :  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -25-COОН-75 (6);  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ :  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -50 (7);  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ :  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -50 (8);  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ :  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -50-COОН-50 (9);  $\text{C}_6\text{H}_5$ :  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$ -50-COОН-50 (10). В принятых обозначениях соединений приведен тип введенных концевых групп в органическом обрамлении силсекквиоксанового ядра и их содержание, степень замещения ими гидроксильных групп в процентах.

Реакцией исходного ПОСС-М с фталевым ангидридом при эквимольном соотношении реакционных групп синтезировано производное только с карбоксильными группами  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{COOH}$ -100 (1) на внешней оболочке. С использованием моноизоцианатов при соотношении  $\text{OH} : \text{NCO} = 1$  синтезированы ПОСС-М, содержащие на внешней оболочке N-фенилуретановые ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$ -100 (3)) и N-алкилуретановые ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -100 (2) и  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -100 (4)) фрагменты. Последние соединения отличаются длиной алкильного радикала, что предопределяет различную степень взаимодействия алкильных групп в этих соединениях. При соотношении  $\text{OH} : \text{NCO} = 4 : 1$  и  $2 : 1$  синтезированы производные ПОСС-М с соответствующим соотношением гидроксильных и N-алкилуретановых групп между собой ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -25 (5),  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -50 (7) и  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -50 (8)).

Реакцией исходного ПОСС-М с ангидридом уксусной кислоты при соотношении  $\text{OH} : (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} =$

$= 4 : 1, 2 : 1, 1 : 1$  получены производные с разным количеством ацетильных групп в органическом обрамлении силсекквиоксанового каркаса  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -25,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -50,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -100. Эти соединения либо не способны к образованию водородных связей ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -100), либо сохраняют таковые за счет оставшейся части исходных групп  $\text{OH}$ .

Совместное введение уретановых и карбоксильных фрагментов осуществляли последовательным карбамоилированием моноизоцианатами части гидроксильных групп исходного ПОСС-М с последующим ацилированием оставшихся гидроксильных групп фталевым ангидридом ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -25-COОН-75 (6),  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -50-COОН-50 (9) и  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$ -50-COОН-50 (10)). Сочетание указанных фрагментов позволяет изменять гидрофильно-гидрофобный баланс соединений.

В общем случае в зависимости от типа введенных в органическое обрамление ПОСС-М заместителей, их числа и сочетания между собой синтезированные соединения можно разбить на два ряда. Первый из них образует образцы с одинаковым типом введенных групп – карбоксильных ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{COOH}$ -100), N-бутилуретановых ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -100), N-октадецилуретановых ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -100), N-фенилуретановых ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$ -100) и ацетатных ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -100). Второй ряд содержит два типа заместителей в их различном соотношении, а именно N-алкилуретановые или ацетатные в сочетании с гидроксильными группами исходного ПОСС-М ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -25,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -50,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ -50,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -25,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -50) и N-алкил(фенил)уретановые наряду с введенными карбоксильными группами ( $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -25-COОН-75,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -50-COОН-50,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_6\text{H}_5$ -50-COОН-50).

Выход синтезированных производных колеблется в пределах 61–87%. Их строение подтверждается данными анализа на содержание кремния, карбоксильных групп, а также ИК-спектроскопии.

Полученные соединения представляют собой порошкообразные вещества. Природа введенного заместителя прежде всего сказывается на их растворимости. Исходный ПОСС-М, а также  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -50,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{CH}_3$ -25 (соединения 12 и 11 на схеме) хорошо растворимы в воде,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{COOH}$ -100,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -25-COОН-75,  $\text{R}_{\text{Si}}-\text{C}_4\text{H}_9$ -50-COОН-50 растворяются в водном растворе щелочи. В поляр-

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров

Соединение	$M_n^* \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$ (ГПХ)
ПОСС-М	-/4.0	1.11
R <sub>Si</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -100	17.1/5.9	2.67
R <sub>Si</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -100	15.3/10.7	1.28
R <sub>Si</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -50	10.7/11.2	1.70
R <sub>Si</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -25	9.5/16.5	1.33
R <sub>Si</sub> -COOH-100	19.8/11.3	2.77
R <sub>Si</sub> -CH <sub>3</sub> -100	6.5/8.7	1.71
R <sub>Si</sub> -CH <sub>3</sub> -50	5.1/9.5	1.74
R <sub>Si</sub> -CH <sub>3</sub> -25	4.6/8.6	1.83
R <sub>Si</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -25-COOH-75	18.6/13.5	1.59
R <sub>Si</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -50-COOH-50	17.5/14.9	1.55
R <sub>Si</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -50-COOH-50	18.4/11.2	2.97

\* В числителе – значения  $M_n$ , рассчитанные исходя из  $M_n$  исходного ПОСС-М (см. текст); в знаменателе – найденные методом ГПХ.

ных растворителях, таких как ДМФА, ДМСО, растворяются все соединения за исключением R<sub>Si</sub>-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-100 и R<sub>Si</sub>-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-50. Последние лишь частично растворимы при кипячении в толуоле и бензоле.

Характерной особенностью полученных силсесквиоксановых соединений являются их разветвленность и полифункциональность. В этом отношении они близки по строению к гиперразветвленным полимерам [6], и их можно рассматривать как таковые на стадии первой генерации. Для соединений гиперразветвленного строения установлено, что характер взаимодействия между многочисленными концевыми группами может существенно влиять на величину их ММ, определяемых методом ГПХ. Последнее было подробно изучено на примере гиперразветвленных полиэфирполиолов [7]. Очевидно, что подобная зависимость в силу наличия множества гидроксильных групп возможна и для рассматриваемых ПОСС-М и их замещенных.

Из данных ГПХ следует, что исходный ПОСС-М и его производные в большинстве случаев имеют коэффициент меньше двух (табл. 1). Исходя из общей формулы исходного ПОСС-М [(НОСН<sub>2</sub>СН(ОН)СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(СН<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub> [4, 5], ММ повторяющегося звена которого составляет 267, степень полимеризации  $n$  этого соединения равна

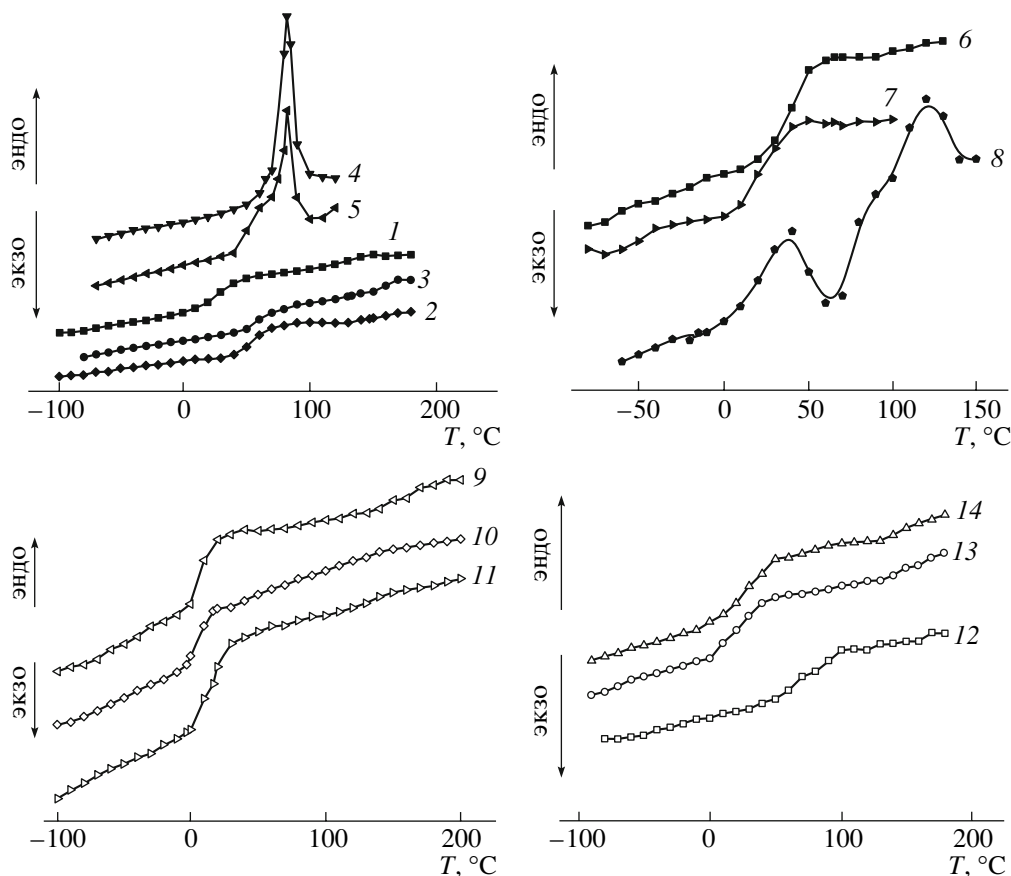
в среднем 15. С учетом величины  $M_n$  исходного ПОСС-М (4000) с прибавлением значений ММ соответствующих заместителей и их количества были рассчитаны значения  $M_n$  полученных замещенных ПОСС-М (табл. 1).

Как видно из представленных данных, существует определенные несоответствия между рассчитанными и определенными методом ГПХ значениями  $M_n$  за исключением соединений R<sub>Si</sub>-СН<sub>3</sub>-100 в первом ряду замещенных ПОСС-М и в меньшей степени R<sub>Si</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-50 во втором ряду. При этом независимо от ряда синтезированных замещенных наблюдается как превышение экспериментально определенных величин  $M_n$  над рассчитанными, так и обратная зависимость. Последнее особенно удивительно, поскольку для таких соединений (R<sub>Si</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-100, R<sub>Si</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-100, R<sub>Si</sub>-COOH-100, R<sub>Si</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-25-COOH-75, R<sub>Si</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-50-COOH-50, R<sub>Si</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-50-COOH-50) должно происходить увеличение ММ после введения заместителей (см. Экспериментальную часть).

Таким образом, характер межмолекулярного взаимодействия концевых фрагментов ПОСС-М существенным образом сказывается при определении ММ этих соединений методом ГПХ и влияет на достоверность получаемых значений. Очевидно, как и в случае функционализированных гиперразветвленных и звездообразных полимеров [8, 9], для изучаемых ПОСС-М более достоверным является определение величин  $M_n$  методом ЯМР. Отметим также, что для гиперразветвленных полимеров разрабатываются и другие подходы к определению их ММ [10].

По этой причине при проведении химических реакций в качестве исходных использовали значения относительного содержания гидроксильных групп. Более низкое значение данного показателя, полученное экспериментально, по сравнению с рассчитанным связано с внутримолекулярной реакцией между силанольными и спиртовыми группами [4].

По данным термогравиметрического анализа термостабильность соединений определяется химической природой введенного заместителя. Температура начала разложения исходного ПОСС-М, соответствующая 5%-ной потере массы, составляет 190°C. Введение алифатических заместителей (N-бутилуретановых, N-октадецилуретановых) повышает начало разложения на



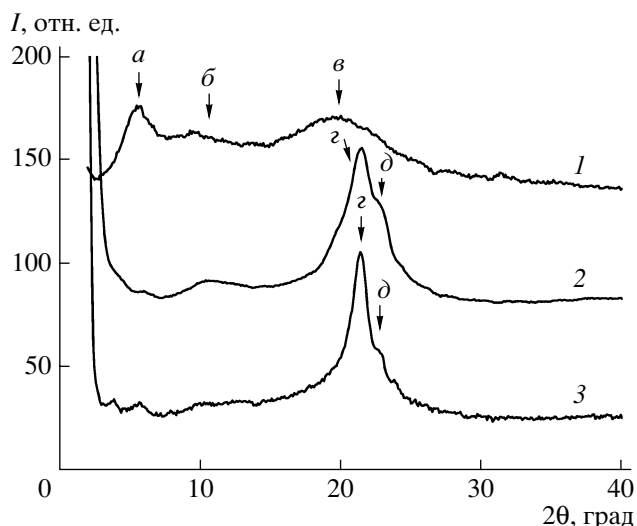
**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости для POSS-M (1) и его замещенных (2–14); 2 –  $R_{Si}-COOH-100$ , 3 –  $R_{Si}-C_6H_5-100$ , 4 –  $R_{Si}-C_{18}H_{37}-100$ , 5 –  $R_{Si}-C_{18}H_{37}-50$ , 6 –  $R_{Si}-C_4H_9-100$ , 7 –  $R_{Si}-C_4H_9-50$ , 8 –  $R_{Si}-C_4H_9-25$ , 9 –  $R_{Si}-CH_3-100$ , 10 –  $R_{Si}-CH_3-50$ , 11 –  $R_{Si}-CH_3-25$ , 12 –  $R_{Si}-C_6H_5-50-COOH-50$ , 13 –  $R_{Si}-C_4H_9-25-COOH-75$ , 14 –  $R_{Si}-C_4H_9-50-COOH-50$ .

50–100°C. К росту температуры начала разложения приводит также введение ацетильных групп: для  $R_{Si}-CH_3-100$  она составляет 270°C, а для  $R_{Si}-CH_3-50$  уже 240°C. Введение в органическую оболочку силесеквиоксанового ядра карбоксильных групп (соединения  $R_{Si}-C_6H_5-50-COOH-50$  и  $R_{Si}-C_4H_9-25-COOH-75$ ) понижает температуру начала разложения образцов до 150 и 185°C соответственно.

Известно, что химическая природа концевых групп сильно сказывается на свойствах гиперразветвленных полимеров [8, 9, 11–14]. Так, введением различных заместителей на концы гиперразветвленного полимера при сохранении остальных его параметров можно более чем на 300°C изменять значение температуры стеклования полимера [12].

На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости теплоемкости для исходного POSS-M и его производных, а на рис. 2 представлены широкоугольные рентгеновские дифрактограммы POSS-M и его N-октадецилуретановых замещенных. Исходный POSS-M характеризуется низкотемпературным переходом, связанным со стеклованием аморфной фазы ( $T_c = 25^\circ C$ ). По-видимому, как и в случае гиперразветвленных полимеров, процесс стеклования в POSS-M и его замещенных связан с проявлением трансляционной подвижности [12].

На рис. 2 видно, что профили широкоугольного рассеивания исходного POSS-M характеризуются наличием размытого пика (а) и слабовыраженного пика (б) в малоугловой области и аморфного гало (в). Положения пиков и соответствующие им значения межплоскостных расстояний приведены в табл. 2. В соответствии с



**Рис. 2.** Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы POSS-M (1),  $R_{Si}-C_{18}H_{37}-50$  (2) и  $R_{Si}-C_{18}H_{37}-100$  (3).

литературными данными [15] такой профиль рассеяния свидетельствует о гексагональной упаковке стержнеобразных полисилоксановых агрегатов, окруженных аморфной оболочкой из органического материала – в нашем случае из *N,N*-бис(-2,3-дигидроксипропил)аминопропильных заместителей.

Замещение гидроксильных групп органического обрамления силсесквиоксанового ядра на другой тип радикалов существенно сказывается на теплофизических и структурных характеристиках синтезированных соединений. При этом характер изменений зависит от типа вводимых заместителей, их сочетания и соотношения. Так, замещение части гидроксильных групп на *N*-октадецилуретановые группы ( $R_{Si}-C_{18}H_{37}-50$ ) сопровождается сдвигом температуры стеклования в более высокотемпературную область ( $T_c = 53^\circ C$ , рис. 1, кривая 5). На этот эффект накладывается

**Таблица 2.** Положения дифракционных максимумов и соответствующие им межплоскостные расстояния  $d$

Пик	Угол, град	$d$ , нм
<i>a</i>	$5.7 \pm 0.05$	$1.55 \pm 0.02$
<i>б</i>	$9.7 \pm 0.05$	$0.910 \pm 0.01$
<i>в</i>	$19.7 \pm 0.05$	$0.450 \pm 0.01$
<i>z</i>	$21.4 \pm 0.05$	$0.415 \pm 0.01$
<i>д</i>	$22.8 \pm 0.05$	$0.390 \pm 0.01$

переход, связанный с плавлением кристаллической фазы ( $T_{пл} = 82^\circ C$ ). Возникновение кристаллической фазы в данном соединении при введении длинноцепочечных алкильных заместителей связано с их ассоциацией, чему способствуют и взаимодействия за счет уретановых фрагментов; это подтверждают результаты широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей. На соответствующей дифрактограмме (рис. 2, кривая 2) исчезает аморфное гало ( $\delta$ ), и в этой области проявляются два близко расположенных кристаллических пика ( $z$  и  $d$ ). Также значительно понижается интенсивность пиков в малоугловой области, в которой возникает дополнительный вклад в виде так называемого диффузного рассеяния, т.е. резкого взлета интенсивности при приближении к нулевому углу рассеяния.

При полном замещении гидроксильных групп на *N*-октадецилуретановые фрагменты ( $R_{Si}-C_{18}H_{37}-100$ ) величина области стеклообразного состояния существенно уменьшается (рис. 1, кривая 4). Тепловой эффект плавления возрастает, сохраняя значение  $T_{пл} = 82^\circ C$ . На широкоугольной дифрактограмме  $R_{Si}-C_{18}H_{37}-100$  (рис. 2, кривая 3) наблюдается практически полное исчезновение малоугловых пиков и значительное обострение кристаллических отражений. Таким образом, введение длинноцепочечных алкильных радикалов ведет к их кристаллизации с выделением в отдельную микрофазу и, как следствие, к существенному разрушению гексагональной упорядоченности полисилоксановых агрегатов. При этом практически вся неорганическая составляющая в данных соединениях распределяется в органической матрице случайным образом.

Для гидроксилсодержащих гиперразветвленных полимеров введение длинноцепочечных алифатических фрагментов на концы цепи за счет сложноэфирных связей сопровождается смещением  $T_c$  в область отрицательных температур и появлением упорядоченной фазы ассоциатов длинноцепочечных алкильных радикалов, характеризующейся четкой  $T_{пл}$ , т.е. система становится микрофазово разделенной [14].

Наличие других типов заместителей в обоих рядах синтезированных соединений не способствовало образованию кристаллической структуры. Кривые температурной зависимости теплоемкости данных соединений характеризуются

одним температурным переходом, соответствующим стеклованию аморфной фазы. Изменение величины  $T_c$  в данных системах по сравнению с таковой исходного ПОСС-М зависит от природы введенного заместителя. Увеличение значения  $T_c$  в ряду  $R_{Si}$ -COOH-100 ( $T_c = 58^\circ\text{C}$ ),  $R_{Si}$ - $C_6H_5$ -100 ( $T_c = 62^\circ\text{C}$ ),  $R_{Si}$ - $C_6H_5$ -50-COOH-50 ( $T_c = 77^\circ\text{C}$ ) (рис. 1, кривые 2, 3, 12), очевидно, связано с усилением жесткости системы, вызванной как внутри-, так и межмолекулярными взаимодействиями, в первую очередь между кислотными и основными центрами.

Введение коротких алкильных радикалов в органическое обрамление силсесквиоксанового ядра (серия  $R_{Si}$ - $C_4H_9$ ) сопровождается постепенным понижением величины  $T_c$  (кривые 6–8):  $R_{Si}$ - $C_4H_9$ -100 ( $T_c = 39^\circ\text{C}$ ),  $R_{Si}$ - $C_4H_9$ -50 ( $T_c = 35^\circ\text{C}$ ) и  $R_{Si}$ - $C_4H_9$ -25 ( $T_c = 17^\circ\text{C}$ ), при этом значения  $T_c$  для  $R_{Si}$ - $C_4H_9$ -100 и  $R_{Si}$ - $C_4H_9$ -50 выше, чем у исходного ПОСС-М.

Соединения, содержащие в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра одновременно N-бутилуретановые и карбоксильные группы в различном соотношении, характеризуются аморфной структурой, что отражается в наличии температурного перехода, соответствующего процессу стеклования (рис. 1, кривые 13, 14). Величина  $T_c$  для соединений с N-бутилуретановыми фрагментами близка к таковой исходного ПОСС-М (для  $R_{Si}$ - $C_4H_9$ -25-COOH-75 она составляет  $22^\circ\text{C}$ , а для  $R_{Si}$ - $C_4H_9$ -50-COOH-50 равна  $25^\circ\text{C}$ ).

Исключение уретановых фрагментов и понижение до минимума длины алкильных радикалов (ацетилированные ПОСС-М) приводит к наиболее низким значениям величины  $T_c$ :  $R_{Si}$ - $CH_3$ -100 ( $T_c = 9^\circ\text{C}$ ),  $R_{Si}$ - $CH_3$ -50 ( $T_c = 7^\circ\text{C}$ ),  $R_{Si}$ - $CH_3$ -25 ( $T_c = 15^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, показана возможность целенаправленного регулирования микрофазовой структуры наночастиц ПОСС-М путем введения в органическую оболочку силсесквиоксанового ядра заместителей различной химической природы. При этом наблюдается как полная аморфизация соединений, так и усиление их упорядоченности при сопутствующем изменении ряда свойств замещенных ПОСС-М. Следовательно, изменение химической природы концевых групп в

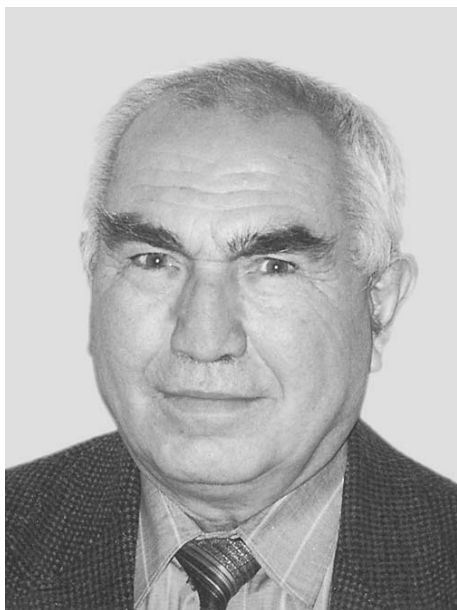
ПОСС-М является, как и в случае полимеров дендритного строения, методом регулирования их структуры и свойств. Этот подход модификации ПОСС-М как наноструктурирующего агента при получении органо-неорганических композитов дает возможность направленно изменять характер его взаимодействия с органической составляющей и соответственно структуры и свойств образующегося композита. Дополнительными путями регулирования межфазных взаимодействий в наноструктурированных композитах такого типа является использование возможностей третичного атома азота (кислотно-основные взаимодействия, комплексообразование с ионами металлов).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kickelbick G.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 1. P. 83.
2. *Phillipps S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J.* // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004. V. 8. № 1. P. 21.
3. *Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В.* // *Полимерный журнал.* 2005. Т. 27. № 1. С. 3.
4. *Mori H., Lanzendörfer M.G., Müller A.H.E., Klee J.E.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 14. P. 5228.
5. *Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегирь С.В., Покровский В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 12. С. 2111.
6. *Yates C.R., Hayes W.* // *Eur. Polym. J.* 2004. V. 40. № 7. P. 1257.
7. *Zagar E., Zigon M.* // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1034. № 1–2. P. 77.
8. *Peleshanko S., Jeong J., Shevchenko V.V., Genson K.L., Pikus Yu., Petrash S., Tsukruk V.V.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 20. P. 7497.
9. *Ornatska M., Bergman K.N., Goodman M., Peleshanko S., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V.* // *Polymer.* 2006. V. 47. № 24. P. 8137.
10. *Гусев С.И., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Захарова О.Г.* // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 8. С. 1350.
11. *Wu F.-I., Shu C.-F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 14. P. 2536.

12. *Kim J.H., Webster O.W.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.
13. *Zhai X., Peleshanko S., Klimenko N.S., Genson K.I., Vaknin D., Vortman M.Ya., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 3101.
14. *Клименко Н.С., Шевчук А.В., Пелешанко С.А., Вортман М.Я., Привалко Э.Г., Шевченко В.В., Цукрук В.В.* // *Полімерний журнал*. 2006. Т. 28. № 1. С. 42.
15. *Kaneko Y., Lyi N., Kurashima K., Matsumoto T., Fujita T., Kitamura K.* // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 3417.

## БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ РОЗЕНБЕРГ (1936–2008)



19 октября 2008 г. ушел из жизни Борис Александрович Розенберг – известный ученый в области высокомолекулярных соединений, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации.

Б.А. Розенберг родился в г. Кривой Рог (Украина), закончил Днепропетровский химико-технологический институт. Свою научную деятельность Борис Александрович начал в аспирантуре Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова (Москва).

С 1965 г. жизнь Б.А. Розенберга непрерывно связана с Институтом проблем химической физики РАН (Черноголовка): он прошел путь от научного сотрудника до руководителя лаборатории физикохимии полимерных матриц и Отдела полимеров и композиционных материалов. Наряду с этим Борис Александрович был членом научных советов по высокомолекуляр-

ным соединениям, кинетике и реакционной способности при Президиуме РАН, членом Ученого совета ИПХФ и ряда ученых и квалификационных советов других институтов РАН, активным членом редколлегии журнала “Высокомолекулярные соединения” и Международной группы ИЮПАК по полимерным сеткам, рецензентом международных журналов по полимерной тематике.

Борис Александрович Розенберг выполнил большой цикл пионерских работ в области “живой” ионной полимеризации гетероциклов, им была выдвинута и обоснована концепция полимолекулярного переходного состояния в процессах отверждения эпоксидных олигомеров отвердителями нуклеофильного типа, развита теория фазового разделения, индуцированного отверждением многокомпонентных олигомерных систем, обнаружен не известный ранее диффузионный механизм релаксации свободного объема аморфных полимеров, установлены закономерности процессов отверждения жидкокристаллических эпоксидных мономеров в магнитном поле, получены фундаментальные результаты по выяснению кинетических особенностей и механизма анионной полимеризации виниловых мономеров, содержащих группы с лабильным атомом водорода. На базе проведенных исследований разработан и внедрен в народное хозяйство ряд высокоэффективных полимерных материалов. В 1968 г. разработка технологии термостабильных полимеров на основе формальдегида и триоксана была отмечена бронзовой медалью ВДНХ.

Б.А. Розенберг был прекрасным педагогом и воспитателем научных кадров. С 1978 по 1994 гг. он – профессор Московского физико-технического института. Под его руководством было за-

щищено 19 кандидатских и 6 докторских диссертаций.

Борис Александрович является автором и соавтором более 600 научных работ, в том числе 14 монографий, книг и 40 изобретений. В 2005 году за разработку теории фазового разделения, индуцированного отверждением многокомпонент-

ных олигомерных систем, Борису Александровичу была присуждена Премия им. В.А. Каргина, в 2006 г. он был удостоен звания “Заслуженный деятель науки РФ”.

Светлая память о Борисе Александровиче Розенберге навсегда останется в сердцах его коллег, учеников, друзей и знакомых.



# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 3, с. 355–368

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:539.199

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫМ АНИОНОМ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. А. Изумрудов\*, Н. В. Кучкина\*\*, А. Л. Русанов\*\*, З. Б. Шифрина\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 09.04.2008 г.

Принята в печать 08.10.2008 г.

Алкилированием пиридинных групп полипиридилфениленовых дендримеров первых четырех поколений получены катионные водорастворимые дендримеры и исследовано их взаимодействие с полиметакрилатным анионом. Флуориметрическим титрованием с использованием пиренил-меченого полианиона изучена устойчивость образующихся полиэлектролитных комплексов в водно-солевых средах, которая значительно возрастает с увеличением номера поколения дендримера и содержанием в нем гидрофобных фениленовых групп. На основании результатов седиментационного анализа и турбидиметрического титрования сделаны выводы о недоступности значительной части заряженных групп дендримеров для взаимодействия с полианионом, а также об образовании водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов в смесях дендримеров старших поколений. Данные модельных исследований, проведенных в работе, могут быть полезны при разработке эффективных катионных дендримерных носителей генетического материала и гидрофобных физиологически активных веществ.

#### ВВЕДЕНИЕ

Одно из новых и бурно развивающихся направлений полимерной науки связано с получением, изучением свойств и применением дендримеров, представляющих собой индивидуальные соединения с высокой упорядоченностью структурных элементов в разветвленных молекулах. Синтез дендримеров осуществляют путем повторяющейся последовательности химических превращений, что позволяет эффективно контролировать ММ дендримера, топологию и химическую природу его групп. Сочетание структурного совершенства дендримеров и возможности модификации концевых групп, которые могут отли-

чаться от групп, находящихся во внутренней сфере, лежит в основе разработки функциональных наноразмерных материалов с уникальными электронными, оптическими, магнитными и химическими свойствами, необходимыми для развития новых технологий [1–5]. Способность представителей некоторых семейств дендримеров растворяться в водных и водно-солевых средах привлекает к ним внимание биохимиков и молекулярных биологов, решающих задачи транспорта физиологически активных веществ в клетки-мишени. Так, с помощью наиболее изученных водорастворимых полиамидаминовых дендримеров удастся значительно повысить эффективность трансфекции ДНК и олигонуклеотидов в ядра клеток, а наличие коммерчески доступных препаратов дендримеров различных поколений обуславливает их широкое использование для доставки генетического материала в опытах *in vitro*. Несмотря на внушительное число публикаций по дендримерам как потенциальным носителям (см.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00220 и 07-03-00228).

E-mail: izumrud@genebee.msu.ru (Изумрудов Владимир Алексеевич).

обзор [6]), некоторые ключевые моменты биологического действия, которое определяется поведением дендримеров внутри клетки, остаются неясными, что является серьезным препятствием на пути создания эффективных и нетоксичных лекарственных препаратов. Решение этой проблемы, важной для развития дендримерной генной терапии, требует фундаментального изучения взаимодействия водорастворимых катионных дендримеров с противоположно заряженными структурными элементами клетки и ее компонентами, в частности белками (ферментами) и нуклеиновыми кислотами, а также с модельными синтетическими полианионами. Единичные публикации такого рода затрагивают комплексообразование ДНК с полипропилениминовыми дендримерами [7–9] и полиамидоаминными дендримерами [10, 11], у которых представители всех поколений выбранного семейства построены по общему принципу и потому имеют одинаковое распределение ионогенных групп по молекуле дендримера, задаваемое условиями синтеза. Отсутствие возможности направленно изменять топологию функциональных групп и их относительное содержание в молекуле существенно снижают ценность подобных дендримеров для модельных исследований, призванных выработать надежные критерии отбора перспективных дендримерных носителей. Для этой цели более пригодны дендримеры изменяемого состава, например лизиновые дендримеры, способные включать в себя аминокислотные звенья различного строения [12]. Несомненное достоинство дендримеров на основе аминокислот – их биосовместимость, биodeградируемость и неиммуногенность, позволяющие разрабатывать дендримерные носители для использования *in vivo*.

Активного продвижения в области модельных исследований можно ожидать от применения полипиридилфениленовых дендримеров (ППФД). Их синтез и изучение свойств составили предмет наших недавних публикаций [13, 14]. Одним из основных отличий ППФД от исследованных ранее многочисленных гибкоцепных дендримеров, содержащих одинарные химические связи, является жесткость молекул. Существенное снижение молекулярной подвижности из-за ограниченного вращения вокруг углерод-углеродных межароматических связей определяет высокую упорядоченность трехмерной структуры ППФД, которая не вырождается при переходе к старшим поколениям, как это наблюдается у гибкоцепных дендримеров. Фиксированное пространственное расположение функциональных групп в молекулах ППФД задается выбором исходных мономерных блоков и условиями синтеза, причем оно может направленно меняться в широких пределах, охватывая весь диапазон от равномерного распре-

ления групп по молекуле до ярко выраженной локализации на периферии или в ядре дендримера. ППФД обладают еще одним преимуществом, которое выделяет их из семейства жестких ароматических дендримеров [15] и является критическим для нашего рассмотрения. Недавно мы показали [16], что алкилированием ППФД с переводом пиридильных групп в кватернизованные пиридиниевые катионы можно получать водорастворимые дендримеры различных поколений, способные взаимодействовать с ДНК с образованием полиэлектролитных комплексов. Этот подход делает возможным детальное изучение влияния таких фундаментальных характеристик дендримерных молекул, как плотность заряда, гидрофильно-липофильный баланс и топология заряженных групп, на связывание с полианионами в водных средах. Результаты исследования топологии могут оказаться особенно важными. Так, способность полипропилениминовых дендримеров образовывать растворимые комплексы с ДНК связывают с существенным снижением доступности заряженных протонированных третичных аминогрупп, расположенных во внутренней сфере гибкой дендримерной молекулы, для отрицательно заряженных фосфатных групп жесткой двойной спирали [8, 9]. У жестких катионных ППФД, содержащих к тому же значительное число гидрофобных фениленовых групп, таких недоступных аминогрупп может быть особенно много, что должно вносить свой вклад в образование растворимых комплексов.

В настоящей работе исследована модельная система, состоящая из водорастворимого катионного жесткоцепного ароматического дендримера и гибкого винилового полианиона. Роль полианиона играл полностью ионизованный высокомолекулярный полиметакрилатный анион (ПМА), а его партнерами служили дендримеры ( $D^n$ ) первых четырех поколений ( $n = 1-4$ ) одного семейства катионных ППФД. Те же дендримеры мы использовали ранее для изучения комплексообразования с ДНК [16]. Наличие в молекулах  $D^n$  пиридиниевых катионов, способных эффективно тушить флуоресценцию пиренил-меченого ПМА ( $ПМА^*$ ), позволило изучить диссоциацию комплексов  $D^n-ПМА^*$  в водно-солевых средах методом тушения флуоресценции и сравнить ее с данными по разрушению соответствующих комплексов  $D^n-ДНК$ . Особое внимание уделяли растворимым комплексам  $D^n-ПМА$  и фазовым превращениям в их растворах. Результаты работы свидетельствуют о том, что уже ранние поколения  $D^n$  образуют с ПМА устойчивые полиэлектролитные комплексы, чему, как и в случае ДНК, способствует дополнительная стабилизация комплексов гидрофобными взаимодействиями с участием фениленовых групп дендримера. Данные

модельных исследований, проведенных в настоящей работе с полианионом ПМА и выполненных ранее с ДНК [16], могут представлять интерес для разработки катионных дендримерных носителей двойного действия, способных осуществлять направленный транспорт генетического материала и относительно гидрофобных низкомолекулярных лекарственных веществ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Дендримеры*

ППФД первых четырех поколений с максимальным содержанием пиридинильных групп в молекулах синтезировали дивергентным методом [14]. Центральным фрагментом служил 1,3,5-триэтинилбензол, наращивание дендримерной молекулы осуществляли по реакции Дильса–Адлера с использованием 3,4-бис-[4-(триизопропилсилэтинил)фенил-2,5-ди(2-пиридил)]циклопентадиенона с защищенными тройными связями (так называемый блок А<sub>2</sub>В), а финальная стадия синтеза заключалась в реакции концевых групп дендримера с 2,3,4,5-тетрапиридилциклопентадиеноном [15]. ППФД с пониженным содержанием пиридинильных групп в молекулах получали аналогичным образом, но на заключительной стадии для взаимодействия с концевыми группами дендримера использовали 3,4-дипиридил-2,5-дифенилциклопентадиенон.

### *Полиэлектролиты*

Катионные дендримеры получали алкилированием пиридинильных групп соответствующих ППФД диметилсульфатом. Анализ полос поглощения алкилированного ( $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$ ) и неалкилированного ( $\nu = 1600 \text{ см}^{-1}$ ) пиридиновых звеньев в ИК-спектрах образцов [17] убедительно свидетельствовал об эффективном протекании реакции алкилирования. Степень алкилирования дендримеров определяли из спектров ЯМР <sup>1</sup>H по соотношению площадей сигналов алифатических протонов метильных групп и сигналов протонов ароматических фрагментов. Полученные значения практически совпадали с данными элементного анализа. Количество пиридиниевых катионов в молекулах дендримеров составило (с учетом степени алкилирования, которая для разных образцов изменялась в диапазоне  $87 \pm 5\%$ ) 11 ( $D_{11}^1$ ), 27 ( $D_{27}^2$ ), 54 ( $D_{54}^3$ ) и 115 ( $D_{115}^4$ ) для дендримеров первого, второго, третьего и четвертого поколений. Максимально возможное содержание алкилированных пиридиниевых групп в дендримерах, рассчитанное из структурных формул, составляет 12, 30, 66 и 138. Катионные “гидрофобизированные” дендримеры получали алкилированием ди-

метилсульфатом образцов ППФД с пониженным содержанием пиридинильных групп в молекулах. Количество пиридиниевых катионов в образцах составило (с учетом степени алкилирования) 6 ( $D_6^1$ ) и 15 ( $D_{15}^2$ ) для “гидрофобизированных” дендримеров первого и второго поколений.

В качестве алифатического катионного дендримера использовали полипропилениминовый дендример третьего поколения DAB-Am-16 фирмы “Aldrich” (США), который содержал 16 первичных аминогрупп на периферии молекулы.

Образец поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭП) получали алкилированием фракции поли-4-винилпиридина степени полимеризации 340 бромистым этилом. По данным ИК-спектроскопии [17] степень алкилирования ПЭП составила 92%.

Использовали образец полиметакриловой кислоты степени полимеризации 1840 фирмы “Polysciences” (США). Флуоресцентно-меченую полиметакриловую кислоту получали взаимодействием того же образца с пиренилдиазометаном. По данным УФ-спектроскопии ( $\epsilon_{346} = 50000 \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1} \text{ л}$ ), на 420 звеньев цепи меченой поликислоты приходилась в среднем одна пиренильная метка.

В условиях экспериментов при pH 9.0 (меченая) полиметакриловая кислота была практически полностью ионизована и находилась в виде ПМА (или ПМА\*).

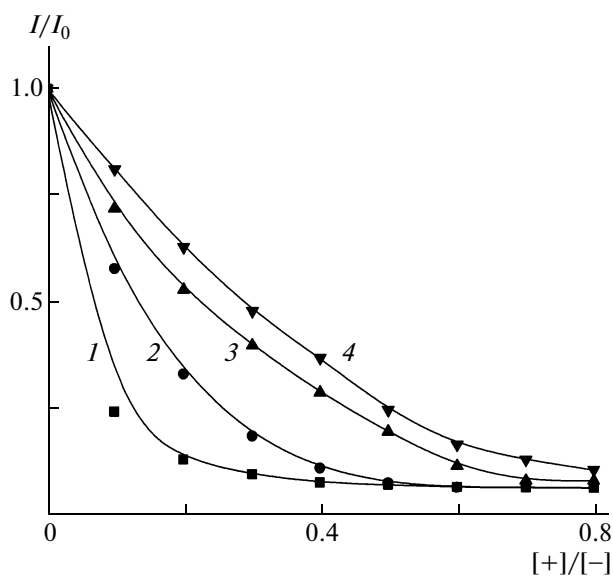
## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Флуориметрическое титрование*

Флуориметрическое титрование осуществляли с помощью спектрофлуориметра “Jobin Yvon-3CS” (Франция) путем последовательного добавления концентрированного раствора  $D^n$  в раствор ПМА\* (или раствора хлорида натрия в смесь растворов ПМА\* и  $D^n$ ) с интервалом 2 мин между введениями порций титранта. Титрование проводили непосредственно в кювете при постоянном перемешивании и комнатной температуре, измеряя интенсивность флуоресценции  $I$  при длине волн возбуждения и эмиссии соответственно 346 и 395 нм. Концентрация звеньев ПМА\* в кювете до начала титрования составляла  $1 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

### *Седиментационный анализ*

Смеси растворов  $D^n$  и ПМА выбранного отношения  $[+]/[-]$  и в присутствии заданной концентрации хлорида натрия центрифугировали (13400 об/мин, 10 мин) и определяли долю  $[D^n]/[D^n]_0$  в супернатанте по отношению оптических плотностей  $A_{270}/(A_{270})_0$ , измеренных при длине волны 270 нм (максимальное оптическое



**Рис. 1.** Кривые флуориметрического титрования раствора ПМА\* растворами катионных дендримеров  $D_{11}^1$  (1),  $D_{27}^2$  (2),  $D_{54}^3$  (3) и  $D_{115}^4$  (4).

поглощение  $D^n$ ). Значения  $A_{270}$  и  $(A_{270})_0$  соответствуют оптическим плотностям супернатанта и раствора  $D^n$  (той же концентрации и в тех же условиях). Концентрация пиридиниевых катионов  $D^n$  во всех смесях была постоянной и равной  $2,4 \times 10^{-4}$  моль/л.

#### Турбидиметрическое титрование

Турбидиметрическое титрование осуществляли с помощью спектрофотометра "Hitachi 150-20" (Япония) путем последовательного добавления концентрированного раствора хлорида натрия в смесь растворов ПМА и  $D^n$  выбранного состава  $[+]/[-]$  с интервалом 2 мин между введениями порций титранта. Титрование проводили непосредственно в кювете при постоянном перемешивании и комнатной температуре, измеряя оптическую плотность  $A_{450}$  при длине волны 450 нм, т.е. в условиях, когда оптическое поглощение растворов компонентов практически отсутствует. Для комплексов катионного дендримера четвертого поколения, отличающихся относительно медленным установлением равновесных значений, интервал между введениями порций титранта составлял 5 мин. Концентрация пиридиниевых катионов  $D^n$  во всех смесях была постоянной и равной  $2,4 \times 10^{-4}$  моль/л.

Все измерения проводили в 0,01 М ТРИС буфере (Трис(гидроксиэтил)аминометан), рН 9,0, при комнатной температуре. Для приготовления

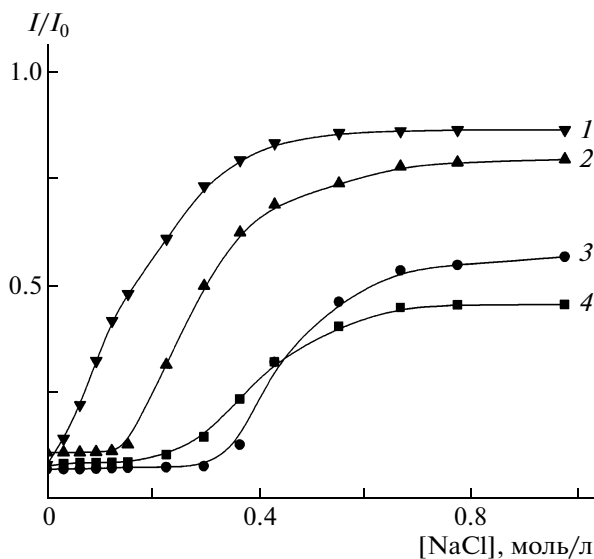
растворов использовали бидистиллированную воду.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Устойчивость комплексов в водно-солевых средах

Хорошо известна способность кватернизованных пиридиниевых групп поликатионов тушить флуоресценцию анионных полимерных флуорофоров, в частности пиренил-меченых поликарбоновых кислот. Это свойство положено в основу флуоресцентного метода исследования полиэлектролитных комплексов в водных растворах (см. обзор [18]). Неудивительно, что добавление к раствору ПМА\* растворами  $D^n$ , содержащих в молекулах пиридиниевые катионы, приводит к снижению интенсивности флуоресценции  $I$  (рис. 1). Как следует из хода кривых зависимостей относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  ( $I_0$  — интенсивность флуоресценции раствора ПМА\* в тех же условиях) от соотношения заряженных групп в смеси, титрование ПМА\* растворами  $D^n$  сопровождается не линейным, а значительно более резким падением  $I/I_0$ . Так, во всех смесях исчерпывающее тушение, соответствующее  $I/I_0 \leq 0,1$ , наблюдается при составах  $[+]/[-] < 1$  (кривые 1–4), причем при переходе от дендримера четвертого поколения, содержащего 115 пиридиниевых катионов (кривая 4) к ранним поколениям дендримеров эффективность тушения последовательно нарастает (кривые 3, 2), усиливаясь пятикратно в случае дендримера первого поколения с 11 алкилированными звеньями (кривая 1).

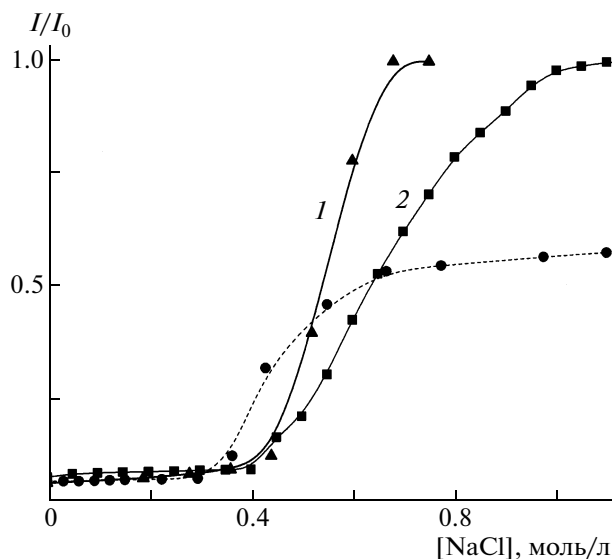
Аналогичный эффект проявляется в растворах полиэлектролитных комплексов, образованных линейными цепями. "Избыточное" тушение пиренил-меченых полианионов при их титровании растворами поли-N-алкил-4-винилпиридиниевых катионов объясняется предпочтительным связыванием вводимых поликатионов-тушителей с мечеными участками полианиона. Движущей силой избирательности взаимодействия является стремление гидрофобной пиренильной группы полианиона находиться в гидрофобном окружении, создаваемом взаимодействующими цепями [19]. В рассматриваемых системах действие этого фактора может усиливаться за счет гидрофобных взаимодействий меток полианиона с фениленовыми группами  $D^n$ . Возрастание эффективности тушения ПМА\* с уменьшением номера поколения дендримера (рис. 1) также согласуется с поведением линейных систем, у которых снижение степени полимеризации поликатион-тушителя приводит к тушению, особенно заметному в случае олигомерных катионов. Уменьшение длины цепи (что эквивалентно переходу к



**Рис. 2.** Кривые флуориметрического титрования раствором хлорида натрия смесей растворов ПМА\* и катионных дендримеров  $D_{11}^1$  (1),  $D_{27}^2$  (2),  $D_{54}^3$  (3) и  $D_{115}^4$  (4).

ранним поколениям дендримеров) при фиксированном составе смеси  $[+]/[-]$  означает увеличение числа тушителей в системе, что способствует тушению флуоресценции. Как следствие, при флуориметрическом титровании ПМА\* катионным партнером (поликатионом или  $D^n$ ) трудно установить взаимно однозначное соответствие между числом образующихся ионных пар и интенсивностью флуоресценции. Указанное обстоятельство не позволяет судить о полноте связывания компонентов аналогично тому, как это делается при анализе данных флуориметрического титрования ДНК растворами  $D^n$  в присутствии интеркалирующего красителя бромистого этидия [16]. Однако подход вполне пригоден для исследования диссоциации комплексов в водно-солевых средах, а высокая эффективность тушения ПМА\* молекулами  $D^n$  обеспечивает чувствительность определения.

Титрование эквимольных смесей растворов ПМА\* и  $D^n$  раствором хлорида натрия сопровождается возгоранием флуоресценции, свидетельствующим о разрушении контактов метка–тушитель (рис. 2). Как и следовало ожидать, наименее стабилен комплекс ПМА\* и дендримера первого поколения  $D_{11}^1$  с минимальным числом пиридиновых катионов в молекуле (кривая 1). Добавле-



**Рис. 3.** Кривые флуориметрического титрования раствором хлорида натрия смесей растворов ПМА\* с линейным полиамином ПЭП (1) и полипропилениминовым дендримером DAB-Am-16 (2). Для сравнения штриховой линией нанесена кривая титрования смеси ПМА\* и  $D_{54}^3$ , заимствованная из рис. 2, кривая 3.

ние к системе уже первых порций соли приводит к существенному росту  $I/I_0$ , и в 0.4 М NaCl интенсивность флуоресценции восстанавливается до 80% от исходного значения. Примечательно, что дальнейшее введение соли мало сказывается на величине  $I/I_0$ , которая вначале незначительно повышается, а затем остается практически неизменной во всем изученном интервале ионной силы. На кривой титрования комплекса, образованного дендримером второго поколения (кривая 2), уже присутствует отчетливо выраженный начальный участок, где введение низкомолекулярного электролита не влияет на величину  $I/I_0$ , а диссоциация комплекса начинается лишь при  $[NaCl] \approx 0.15$  моль/л и протекает в узком интервале ионной силы. Иными словами, профиль разрушения комплекса  $D_{27}^2$ –ПМА\* имеет ярко выраженный S-образный вид, присущий кривым разрушения кооперативных систем, в частности, комплексов ДНК с гибкими линейными полиаминами [20]. Максимальное значение  $I/I_0$  в процессе титрования не превышает 0.8, а правая часть кривой 2 располагается под кривой титрования комплекса дендримера первого поколения (кривая 1). Та же тенденция сохраняется для комплексов дендримеров старших поколений, кривые титрования которых отличаются большей протяженностью

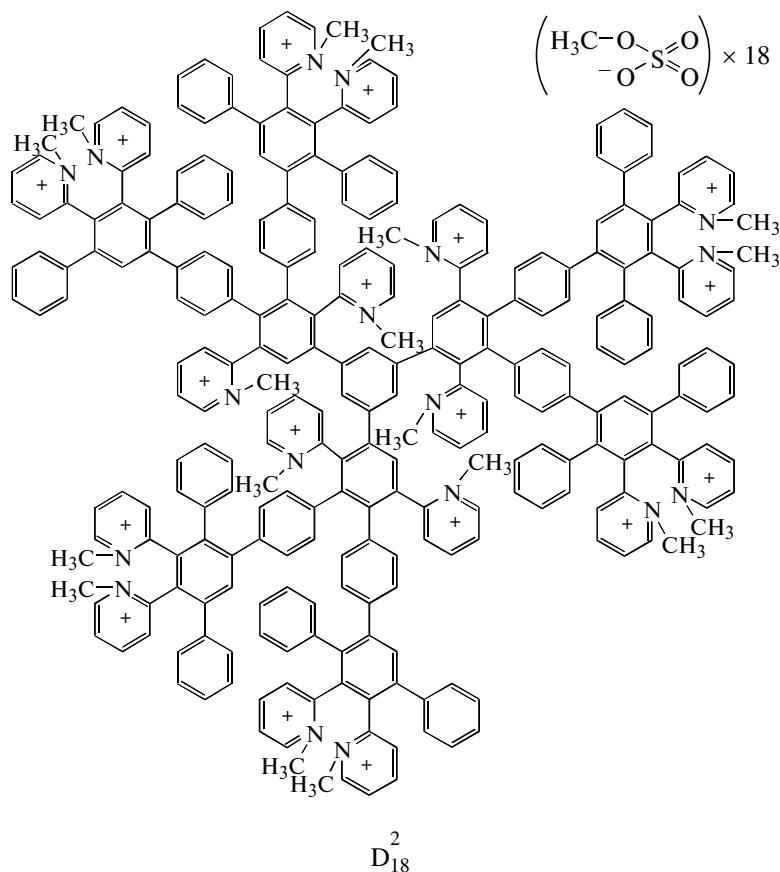
начальных участков и относительно невысокими предельными значениями  $I/I_0$ , которые достигаются при титровании солью (кривые 3, 4).

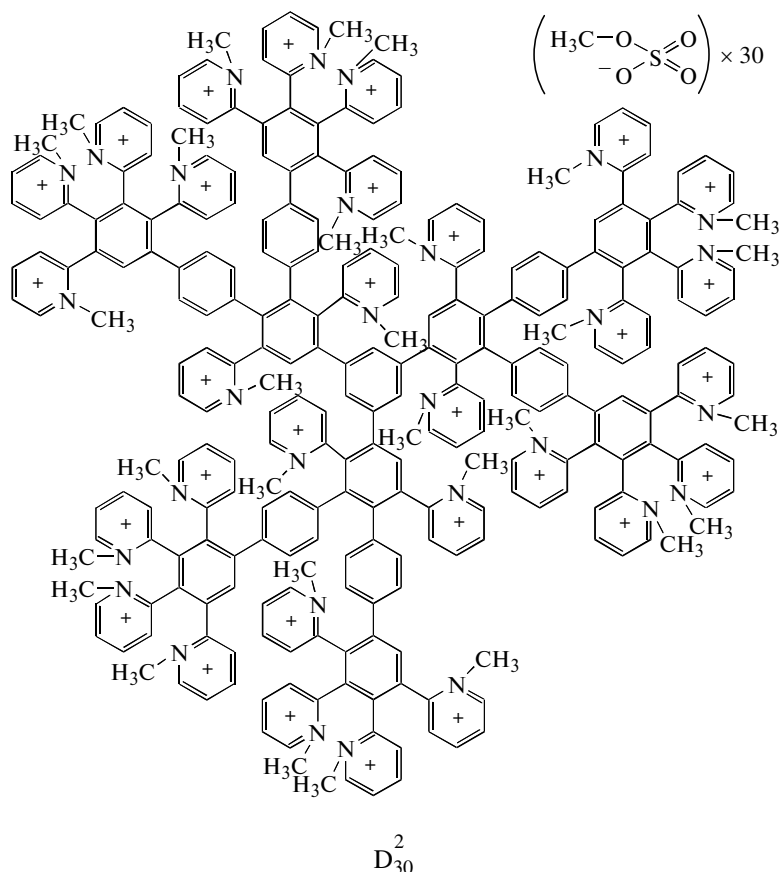
Таким образом, при титровании раствором хлорида натрия (рис. 2) ни в одной из изученных систем не достигается значение  $I/I_0 = 1$ , которое соответствует полной диссоциации комплекса. По всей вероятности, устойчивость комплексов к разрушающему действию соли обусловлена гидрофобными взаимодействиями фениленовых групп дендримера с гидрофобными фрагментами комплексов, о которых упоминалось выше. Для дендримеров третьего (кривая 3) и, особенно, четвертого поколений (кривая 4), содержащих значительное количество фениленовых групп, действие этого фактора проявляется в существенном отличии значений  $I/I_0$  от единицы и в относительно пологом виде кривых разрушения.

Знаменательно, что если в качестве катионного партнера ПМА\* использовать своего рода аналоги  $D^n$ , а именно линейный полиамин ПЭП, несущий практически в каждом звене пиридиновый катион, или алифатический полипропилен-иминный дендример DAB-Am-16 третьего поколения, имеющий высокоразветвленную структуру, то

такие комплексы можно полностью разрушить добавлением соли (рис. 3). В отличие от комплекса  $D_{54}^3$ -ПМА\* (рис. 3, штриховая линия) для ПЭП (рис. 3, кривая 1), как и для DAB-Am-16 (кривая 2), при титровании достигается значение  $I/I_0 = 1$ , а ход кривых заметно круче.

Весомым аргументом в пользу предположения о важной роли гидрофобных взаимодействий в упрочнении систем  $D^n$ -ПМА\* служат результаты исследования комплексов ПМА\* с "гидрофобизированными" дендримерами. Неалкилированные предшественники таких дендримеров содержали почти вдвое меньше пиридиновых групп, тогда как общее количество ароматических фрагментов в молекулах тех и других ППФД одного поколения оставалось неизменным. Иными словами, после алкилирования доля гидрофобных фениленовых групп в молекулах "гидрофобизированных" дендримеров была существенно выше. Ниже для примера приведены структурные формулы (гипотетически) полностью алкилированных  $D_{30}^2$  второго поколения и его "гидрофобизированного" аналога  $D_{18}^2$

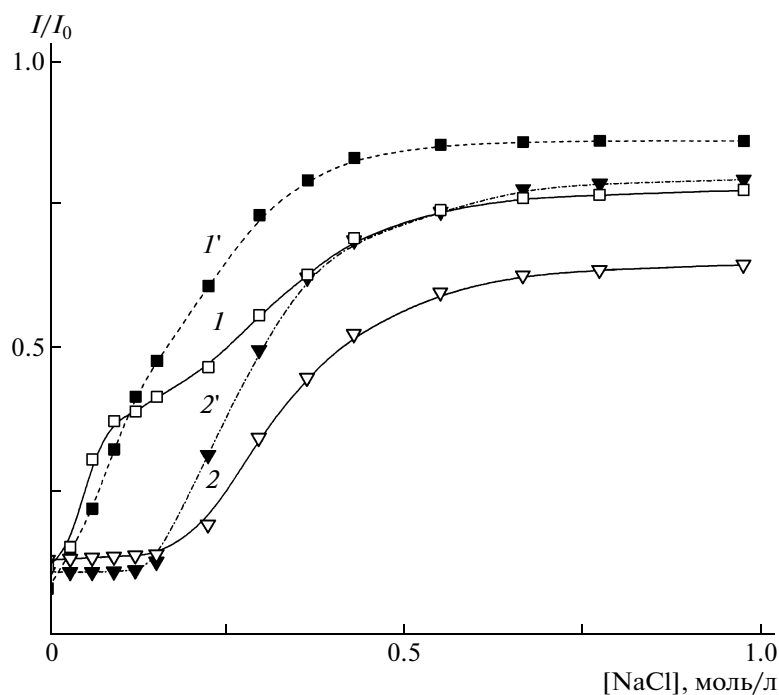




Замена  $D_{11}^1$  первого поколения (рис. 4, кривая 1) на его “гидрофобизированный” аналог  $D_6^1$  (кривая 1) существенно меняет профиль разрушения комплекса в солевом растворе. Возгорание флуоресценции на начальных этапах титрования осуществляется более интенсивно, что связано с ослаблением взаимодействия компонентов из-за снижения числа зарядов в молекуле дендримера до критического уровня в шесть зарядов. Однако по достижении  $I/I_0 \approx 0.4$ , когда завершается диссоциация наименее прочных ионных пар, ход кривой резко замедляется, что в конечном итоге приводит к заметному понижению предельных величин  $I/I_0$ . Похожим образом ведут себя комплексы дендримеров второго поколения, но в этом случае замена  $D_{27}^2$  (кривая 2) на “гидрофобизированный” аналог  $D_{15}^2$ , который содержит сравнительно много заряженных групп (кривая 2), не сопровождается возрастанием флуоресценции на начальных этапах титрования солью. Кривая 2 располагается под кривой 2', имеет более пологий вид и отличается низкими предельными значениями  $I/I_0$ . Итак, увеличение в молекуле  $D^n$  относительного содержания гидрофобных фениленовых

групп повышает устойчивость комплекса к разрушающему действию вводимой соли.

Отметим, что тенденции в изменении хода кривых разрушения комплексов в солевых средах, выявленные для смесей ПМА\* и  $D^n$  (рис. 2), проявлялись при флуориметрическом титровании смесей ДНК и  $D^n$  раствором хлорида натрия. И в этой системе с ростом номера поколения дендримера протяженность начальных участков кривых увеличивалась, а предельная степень разрушения комплекса  $D^n$ –ДНК понижалась [16]. Для исследования ДНК-содержащих комплексов использовали другой подход, основанный на тушении флуоресценции интеркалирующего красителя [21]. Сходство в поведении двух систем, установленное двумя независимыми методами, снимает вопрос о возможном специфическом влиянии комплексообразования ПМА\* с  $D^n$  на интенсивность флуоресценции гидрофобной метки полианиона, которое могло бы существенно исказить результаты опытов. Подчинение разных систем единым закономерностям свидетельствует о том, что стабилизация комплексов определяется действием одних и тех же факторов, а именно ростом числа зарядов и увеличением количества гидрофобных фениленовых групп в мо-



**Рис. 4.** Кривые флуориметрического титрования раствором хлорида натрия смесей растворов ПМА\* с “гидрофобизированными” дендримерами  $D_6^1$  (1) и  $D_{15}^2$  (2). Для сравнения пунктирными линиями нанесены кривые титрования смеси ПМА\* с  $D_{11}^1$  (1') и  $D_{27}^2$  (2'), заимствованные из рис. 2, кривые 1, 2.

лекулах дендримеров с переходом к старшим поколениям  $D^n$ .

#### Фазовые разделения в растворах комплексов

Фазовое состояние смесей растворов компонентов исследовали методами седиментационного анализа и турбидиметрии.

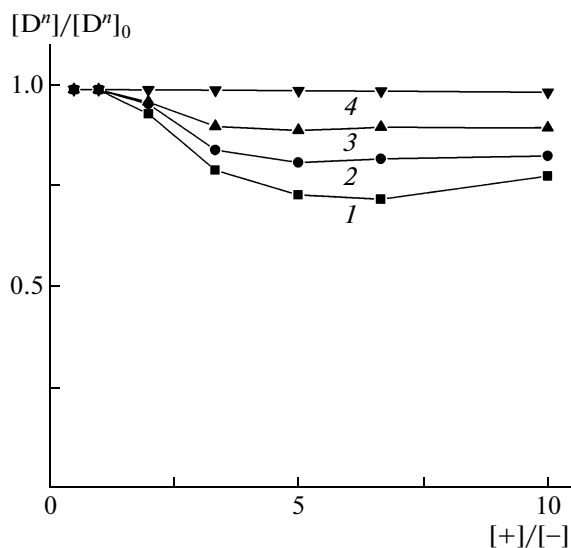
Смеси полианиона и дендримера разного состава подвергали центрифугированию, отделяли образующиеся нерастворимые комплексы и определяли спектрофотометрически концентрацию  $D^n$  в супернатантах, как описано в экспериментальной части. Данные представляли в виде зависимости доли  $D^n$ , остающейся в растворе после центрифугирования, от состава смеси  $[+]/[-]$ .

Дендример первого поколения, образующий с полианионом наименее устойчивый комплекс (рис. 2, кривая 1), не склонен переходить в осадок при смешении с раствором ПМА. Заметное выделение  $D_{11}^1$  в отдельную фазу начинается в смесях с избыточным содержанием положительных зарядов по отношению к отрицательным зарядам ПМА (рис. 5, кривая 1). Введение дендримера при  $[+]/[-] > 2$  сопровождается незначительным его накоплением в осадке, не превышающим 30% при максимальном осаждении, достигаемом при

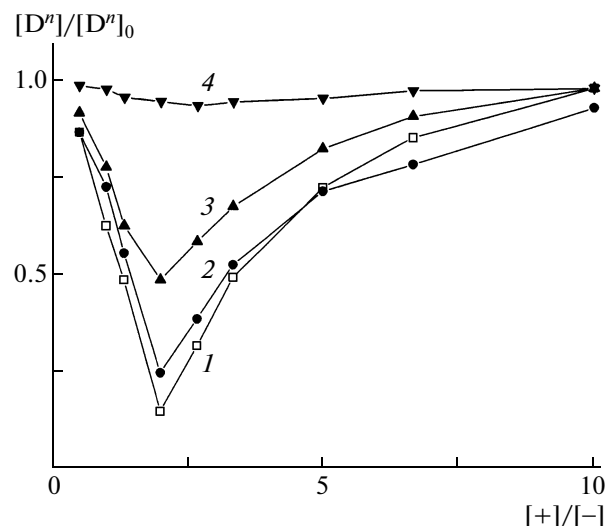
пятикратном избытке положительных зарядов в смеси. Добавление соли, как и следовало ожидать, препятствует образованию нерастворимого комплекса из-за разрушения ионных пар, которое в этой системе протекает наиболее активно (рис. 2, кривая 1). Увеличение ионной силы приводит к последовательному уменьшению содержания  $D_{11}^1$  в осадке (рис. 5, кривые 2 и 3), а в 0.12 M NaCl весь дендример остается в растворе (кривая 4).

Дендример второго поколения, кооперативно связывающийся с полианионом (рис. 2, кривая 2), может почти количественно переходить в нерастворимую фракцию при комплексообразовании с ПМА (рис. 6, кривая 1). Однако и в данном случае для достижения максимального осаждения требуется присутствие избыточного (двукратного по зарядам) содержания дендримера. Введение  $D_{27}^2$  в количествах, превышающих  $[+]/[-] = 2$ , сопровождается уменьшением его доли в осадке. Темп накопления  $D_{27}^2$  в растворе несколько превышает темп увеличения его относительного содержания в смеси, а при составе смеси  $[+]/[-] = 10$  практически весь дендример оказывается в растворе. Оба эти наблюдения указывают на образование растворимых нестехиометричных полиэлектро-





**Рис. 5.** Зависимость доли  $D_{11}^1$ , остающейся в супернатанте после центрифугирования смесей водно-солевых растворов ПМА и  $D_{11}^1$ , от состава смеси [+]/[-].  $[NaCl] = 0$  (1), 0.03 (2), 0.09 (3) и 0.12 моль/л (4).



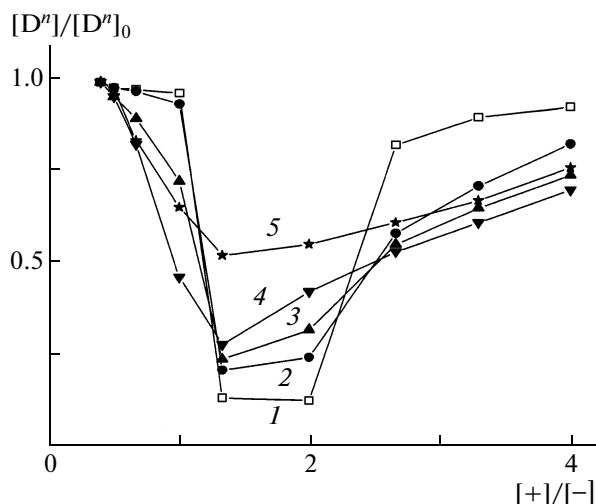
**Рис. 6.** Зависимость доли  $D_{27}^2$ , остающейся в супернатанте после центрифугирования смесей водно-солевых растворов ПМА и  $D_{27}^2$ , от состава смеси [+]/[-].  $[NaCl] = 0$  (1), 0.03 (2), 0.09 (3) и 0.12 моль/л (4).

литных комплексов (НПЭК), включающих в себя дендример в качестве лиофилизирующего компонента. Добавление соли приводит, как и в предыдущей системе (рис. 5), к последовательному поднятию анализируемых кривых (рис. 6, кривые 2, 3), отражающему уменьшение доли  $D_{27}^2$  в осадке. Наконец, в 0.12 М NaCl осаждения дендримера практически не наблюдается (кривая 4), хотя по данным флуориметрического титрования (рис. 2, кривая 2) при этой концентрации соли комплекс  $D_{27}^2$  – ПМА\* еще вполне устойчив, его кооперативное разрушение начинается только при  $[NaCl] > 0.15$  моль/л. По-видимому, дендример может переходить в раствор не только в свободном виде, но и в составе растворимого комплекса, образующегося при достижении определенной степени диссоциации ионных пар, когда число и протяженность гидрофобных областей в комплексе снижаются до критического уровня.

Обращает на себя внимание особое расположение правой ветви кривой 2 на рис. 6, которая, вопреки отмеченной выше закономерности, находится под предшествующей кривой 1. Это означает, что добавление первой порции соли в смеси с фиксированным составом [+]/[-] не уменьшает, а увеличивает содержание  $D_{27}^2$  в осадке. Поскольку в смесях, содержащих большой избыток дендримера, возможно образование растворимых НПЭК с дендримером в качестве лиофилизирую-

щего компонента, фазовое разделение может быть обусловлено потерей устойчивости таких НПЭК. Известно [17], что введение низкомолекулярного электролита приводит, как правило, к перестройке НПЭК и появлению нерастворимого комплекса.

Результаты фазового анализа смесей ПМА и дендримера третьего поколения (рис. 7) убедительно свидетельствуют об образовании растворимых положительно заряженных НПЭК при больших избытках дендримера. Добавление  $D_{54}^3$  в количествах, превышающих двукратное по зарядам ( $[+]/[-] > 2$ ), вызывает уменьшение его относительного содержания в осадке (рис. 7, кривая 1), причем темп растворения осадка оказывается намного выше, если сравнивать с ходом аналогичной кривой для дендримера второго поколения (рис. 6, кривая 1). Еще одним аргументом в пользу образования НПЭК является характер изменения исходной кривой (рис. 7, кривая 1) с введением соли. Ее правая ветвь опускается и располагается существенно ниже в 0.06 М NaCl (кривая 2), а последовательное добавление соли вплоть до 0.18 М NaCl приводит к дальнейшему сдвигу этой части кривой вниз по оси ординат (кривые 3, 4), указывая на накопление нерастворимого комплекса из-за перестройки растворимых НПЭК. С ростом ионной силы тенденция к такому сдвигу кривых ослабевает, а затем низкомолекулярный электролит начинает оказывать обратное дей-



**Рис. 7.** Зависимость доли  $D_{54}^3$ , остающейся в супернатанте после центрифугирования смесей водно-солевых растворов ПМА и  $D_{54}^3$ , от состава смеси  $[+]/[-]$ .  $[NaCl] = 0$  (1), 0.06 (2), 0.12 (3), 0.18 (4) и 0.25 моль/л (5).

стве, способствуя выделению  $D_{54}^3$  в раствор. Подъем правой части кривой становится заметным в 0.25 М NaCl (кривая 5), когда по данным флуориметрического титрования (рис. 2, кривая 3) в этой системе начинается кооперативное разрушение.

Примечательно, что с введением соли средние части кривых 1 на рис. 5–7, соответствующие максимальному выделению дендримера в осадок, во всех системах последовательно смещаются вверх по оси ординат, свидетельствуя о разрушении наименее стабильных ионных пар. Поскольку исходные ППФД хорошо охарактеризованы и имеют строго определенную ММ и структуру, причина различия в силе связывания различных молекул дендримеров одного поколения с полианионом может заключаться в их композиционной неоднородности, обусловленной неполным алкилированием пиридиновых групп. Однако относительно высокие значения степени алкилирования ППФД (>80%) делают такое предположение маловероятным. Более правдоподобное объяснение основывается на присутствии в образце ПМА некоторой доли коротких цепей. Относительно невысокая стабильность смесей  $D^n$  с полианионом к действию соли (рис. 2) может наделять комплексы дендримеров с короткими цепями ПМА особой чувствительностью к действию этого фактора.

Левые ветви кривых, полученных для комплексов дендримеров первого и второго поколения (рис. 5, 6), подчиняются той же закономерности,

последовательно смещаясь вверх по оси ординат с введением соли. Ситуация в корне меняется для дендримера третьего поколения, образующего устойчивый комплекс с полианионом

(рис. 2, кривая 3). При добавлении  $D_{54}^3$  к раствору ПМА практически весь дендример остается в растворимом состоянии до эквимольного соотношения зарядов компонентов,  $[+]/[-] = 1$  (рис. 7, кривая 1), причем в 0.06 М NaCl система ведет себя так же (кривая 2). Введение соли сверх этого количества (кривая 3) и вплоть до 0.18 М NaCl (кривая 4) приводит к значительному и последовательному сдвигу левой ветви кривой вниз. И только в достаточно концентрированных солевых средах, при  $[NaCl] = 0.25$  моль/л, она смещается вверх (кривая 5). Подобное поведение присуще водно-солевым растворам отрицательно заряженных растворимых НПЭК, содержащих относительно длинный лиофилизирующий полианион [18]. Такие комплексы термодинамически намного устойчивее НПЭК, у которых лиофилизирующий (т.е. находящийся в НПЭК в избытке) полиэлектролит существенно короче блокирующего полииона [22]. В полном соответствии с этим различием изменяются правая и левая ветви

кривых в системе  $D_{54}^3$ –ПМА при добавлении соли (рис. 7, кривые 1–4). Правые ветви, соответствующие области существования НПЭК с относительно низкомолекулярным лиофилизирующим дендримером, оказываются гораздо чувствительнее к вводимому хлориду натрия по сравнению с левыми ветвями, отражающими фазовое поведение НПЭК с длинным лиофилизирующим полианионом.

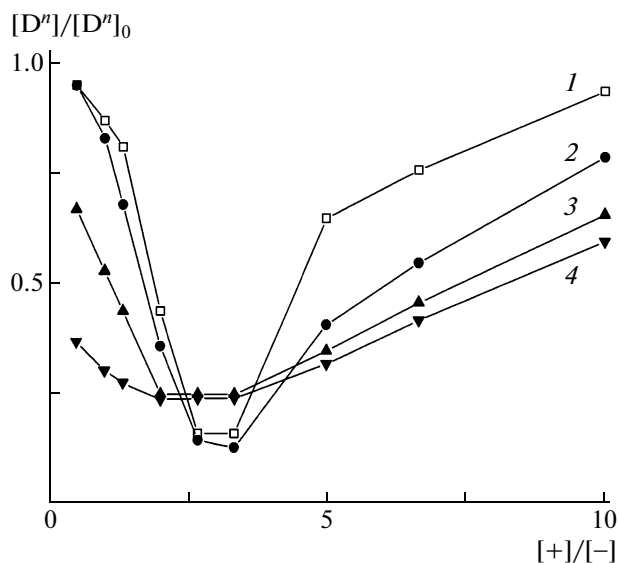
Те же закономерности проявляются в смесях растворов ПМА и дендримера четвертого поколения. Для таких комплексов, обладающих наибольшей стабильностью в водно-солевых средах (рис. 2, кривая 4), обсуждаемое смещение левой и правой ветвей кривых вниз по оси ординат выражено очень ярко (рис. 8). Добавление соли значительно расширяет диапазон составов смесей с предпочтительным содержанием  $D_{115}^4$  в осадке (рис. 8, кривая 4). По всей вероятности, возникновению нерастворимых комплексов способствуют межмолекулярные гидрофобные взаимодействия с участием многочисленных гидрофобных фениленовых групп дендримера. Действием того же фактора можно объяснить менее выраженную склонность  $D_{115}^4$  к образованию растворимых НПЭК при смешении растворов компонентов. Как следует из сравнения правых ветвей кривых 1 на рис. 7 и 8, двукратное возрастание числа фениленовых групп в молекуле при переходе от третьего к четвертому поколению дендриме-

ра приводит к заметному снижению его лиофилизующей способности.

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос о необычном фазовом поведении изучаемых систем, выраженном в существенном отклонении области образования нерастворимой фазы от эквимолярного состава компонентов,  $[+]/[-] = 1$ . У подавляющего большинства изученных пар взаимодействующих линейных полиэлектролитов масса осадка достигала максимальных значений вблизи точки нейтрализации зарядов [17]. Не составили исключения смеси ДНК с полипропилениминовыми дендримерами. Судя по данным турбидиметрического титрования [8] и седиментации [9], фазовые разделения в этой системе подчиняются той же закономерности. По-другому ведут себя комплексы на основе  $D^n$ . Можно не принимать в расчет слабо связывающийся дендример первого поколения, образующий с полианионом незначительный осадок при пятикратном избытке  $D_{11}^1$  (рис. 5, кривая 1). Однако и для дендримеров последующих поколений, кооперативно взаимодействующих с полианионом, количественный переход в нерастворимую фракцию реализуется при добавлении избыточных количеств  $D^n$ ,  $[+]/[-] > 1$ . В смесях ПМА с дендримером второго поколения (рис. 6, кривая 1) и дендримером третьего поколения (рис. 7, кривая 1) это происходит при приблизительно двукратном содержании положительных зарядов в смеси, а в случае дендримера четвертого поколения – при трехкратном (рис. 8, кривая 1).

Можно полагать, что смещение области существования нерастворимого комплекса в сторону избыточного содержания  $D^n$  обусловлено недоступностью пиридиновых катионов, расположенных во внутренней сфере дендримера, для взаимодействия с полианионом. В таком случае для полной нейтрализации зарядов на цепи ПМА, необходимой для максимального образования гидрофобных участков комплекса, требуются избыточные количества дендримера. Понятно, что заряды не участвующих во взаимодействии пиридиновых групп  $D^n$  остаются некомпенсированными, и их присутствие должно оказывать лиофилизующее действие на комплекс. Судя по данным седиментационного анализа (рис. 6–8) и по результатам турбидиметрического титрования, приведенным ниже, это воздействие не столь велико, чтобы предотвратить фазовое разделение. Как уже отмечалось, пониженная лиофилизующая способность  $D^n$  может быть обусловлена наличием в их молекулах относительно большого числа гидрофобных фенольных групп.

Гипотеза о недоступности части заряженных аминогрупп дендримера для взаимодействия с



**Рис. 8.** Зависимость доли  $D_{115}^4$ , остающейся в супернатанте после центрифугирования смесей водно-солевых растворов ПМА и  $D_{115}^4$ , от состава смеси  $[+]/[-]$ .  $[NaCl] = 0$  (1), 0.06 (2), 0.12 (3) и 0.25 моль/л (4).

полианионом была выдвинута и подтверждена экспериментально при исследовании смесей растворов гибкого гидрофильного полипропилениминового дендримера и ДНК [8, 9]. Поскольку в электростатическом связывании с гибким полиакрилатным анионом участвовали все аминогруппы того же дендримера [8], недоступность фосфатных групп ДНК для третичных аминогрупп, расположенных во внутренней сфере дендримера, объясняли жесткостью двойной спирали. У жестких  $D^n$ , содержащих многочисленные гидрофобные фенольные группы, исключенных из электростатического взаимодействия пиридиновых катионов может быть особенно много. Об этом свидетельствуют результаты изучения смесей растворов  $D^n$  и ДНК [16], которые, в частности, указывают на возрастание доли пиридиновых групп, не участвующих в электростатическом связывании с ДНК, при замене  $D_{54}^3$  на  $D_{115}^4$ . В полном соответствии с этими наблюдениями находятся данные седиментационного анализа смесей  $D^n$  и ПМА. При замене  $D_{54}^3$  (рис. 7, кривая 1) на  $D_{115}^4$  (рис. 8, кривая 1) область образования нерастворимого комплекса с ПМА сдвигается в сторону еще больших избыточных количеств дендримера. Таким образом, в отличие от гибких полипропилениминовых дендримеров, значительная часть заряженных групп  $D^n$  оказывается

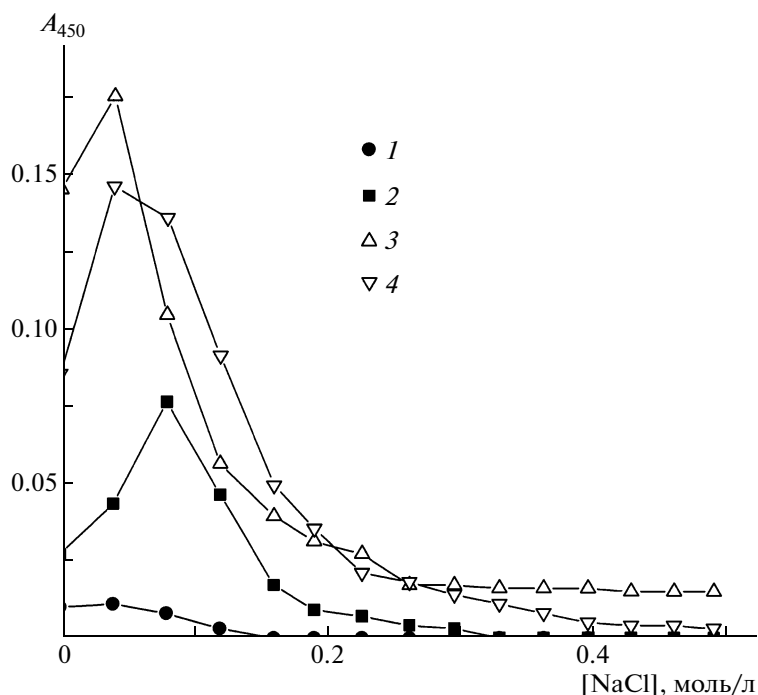


Рис. 9. Кривые турбидиметрического титрования раствором хлорида натрия смесей растворов ПМА\* и  $D_{27}^2$  при  $[+]/[-] = 0.5$  (1), 1.0 (2), 2.0 (3) и 4.0 (4).

недоступной даже для гибкого винилового полианиона.

Результаты турбидиметрического титрования смесей растворов ПМА и  $D^n$  раствором хлорида натрия (рис. 9–11) подтверждают данные седиментационного анализа и дополняют их.

В смесях дендримера второго поколения (рис. 9) при избытке полианиона,  $[+]/[-] = 0.5$  (кривая 1), рассеивающие свет агрегаты практически не образуются, а добавление соли способствует их исчезновению. При эквимольном составе смеси  $[+]/[-] = 1$ , когда по данным седиментации уже заметная часть  $D_{27}^2$  содержится в нерастворимой фракции (рис. 6, кривая 1), смешение компонентов вызывает отчетливое помутнение, которое усиливается при добавлении первых порций соли, а затем система становится все менее мутной (рис. 9, кривая 2). Следуя и далее данным седиментационного анализа (рис. 6, кривая 1), мутность достигает максимальных значений при двукратном содержании дендримера ( $[+]/[-] = 2.0$ ) (рис. 9, кривая 3) и уменьшается при четырехкратном ( $[+]/[-] = 4.0$ ) (кривая 4). Во всех смесях введение соли сверх 0.1 М NaCl приводит к интенсивному снижению мутности, что хорошо согласуется с эффективным выделением  $D_{27}^2$  из осадка в раствор при тех же значениях ионной силы (рис. 6, кривые 3, 4). В смесях с по-

вышенной мутностью (рис. 9, кривые 3, 4) полное растворение не достигается даже в 0.5 М NaCl, что подтверждает высокую стабильность комплекса к разрушающему действию соли (рис. 2, кривая 2).

Турбидиметрические кривые смесей ПМА и дендримера третьего поколения (рис. 10) очень напоминают аналогичные зависимости, которые получают турбидиметрическим титрованием растворов НПЭК, образованных линейными полиэлектролитами. На кривых смесей составов  $[+]/[-] \leq 1.0$  отчетливо выражен начальный участок, где при введении низкомолекулярного электролита раствор остается прозрачным (кривые 1–3). Добавление в такие системы соли сверх некоторой критической концентрации приводит к резкому нарастанию мутности, которая достигает максимальных значений и затем постепенно ослабляется. В полном соответствии с фазовым поведением растворов НПЭК [18] протяженность начального участка уменьшается с увеличением относительного содержания  $D_{54}^3$ , который играет роль блокирующего поликатиона. При составе смеси  $[+]/[-] = 2$ , когда  $D_{54}^3$  количественно переводится в осадок (рис. 7, кривая 1), начальный участок вырождается (рис. 10, кривая 4). Дальнейшее изменение состава смеси в пользу дендримера сопровождается уменьшением мутности

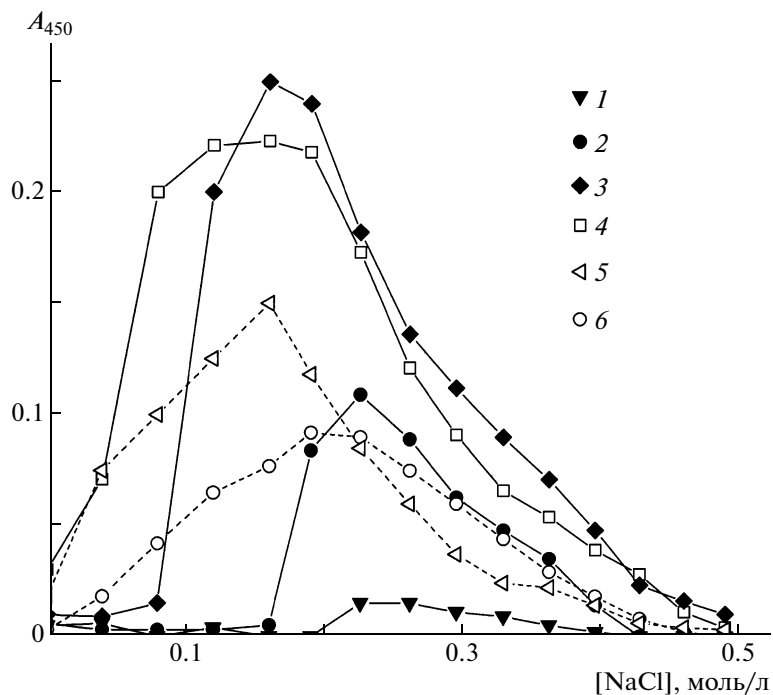


Рис. 10. Кривые турбидиметрического титрования раствором хлорида натрия смесей растворов ПМА\* и  $D_{54}^3$  при  $[+]/[-] = 0.67$  (1), 1.0 (2), 1.33 (3), 2.0 (4), 2.67 (5) и 4.0 (6).

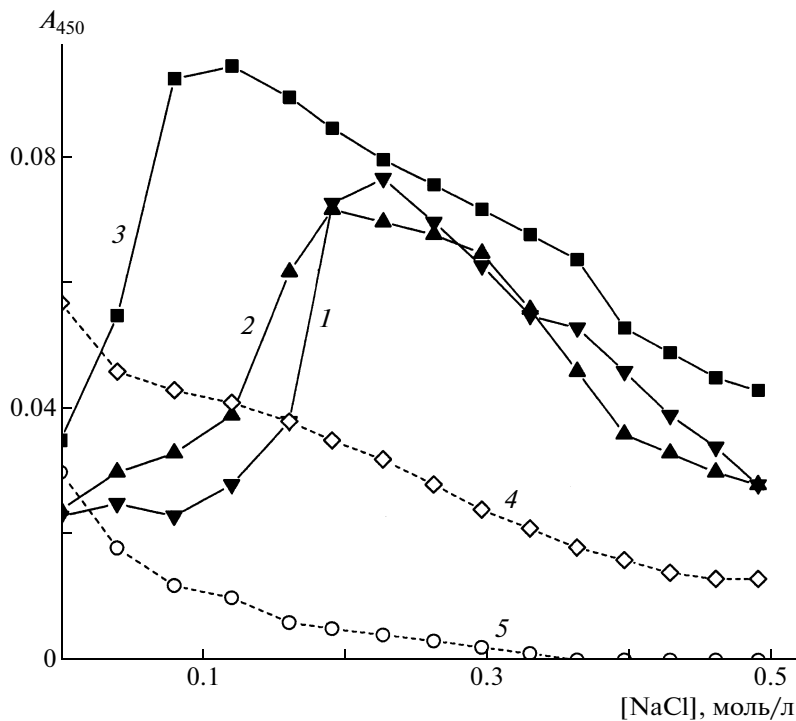


Рис. 11. Кривые турбидиметрического титрования раствором хлорида натрия смесей растворов ПМА\* и  $D_{115}^4$  при  $[+]/[-] = 0.67$  (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 2.67 (4) и 4.0 (5).

систем (кривые 5, б), а при больших его избытках на кривых появляется начальный участок (кривая б), соответствующий образованию положительно заряженных растворимых НПЭК с лиофилизующим  $D_{54}^3$ .

Переход к дендримеру четвертого поколения (рис. 11) не приводит к качественным изменениям фазового поведения системы, которое в целом сохраняется таким же, как у рассмотренных выше смесей ПМА и  $D_{54}^3$  (рис. 10). Обращают на себя внимание сравнительно высокие значения мутности, устанавливающиеся после смешения компонентов, и гораздо более пологий вид правых ветвей кривых, отражающих растворение комплексов под разрушающим действием вводимой соли. Оба отличия согласуются с данными седиментационного анализа (рис. 8) и флуориметрического титрования (рис. 2, кривая 4) и объясняются повышенной склонностью  $D_{115}^4$ , содержащего многочисленные фениленовые группы, участвовать в межмолекулярных гидрофобных взаимодействиях. По-видимому, действие того же фактора является причиной существенного замедления макромолекулярных перестроек в этой системе, которое выражается в длительности установления измеряемых значений при титровании и некотором разбросе экспериментальных точек.

Таким образом, основные особенности поведения комплексов катионных ППФД и ПМА сводятся к следующему. Комплексы обладают повышенной устойчивостью к разрушающему действию низкомолекулярного электролита, значительная часть заряженных групп дендримеров недоступна для межмолекулярного электростатического взаимодействия, и, наконец,  $D^n$  способны образовывать с полианионом водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы. Есть все основания полагать, что отличительные черты комплексов обусловлены двумя обстоятельствами — жесткостью молекулы  $D^n$  и наличием в ней сравнительно большого числа гидрофобных фениленовых групп. Действие этих факторов может дополнять друг друга. Так, высокая жесткость молекулы  $D^n$  препятствует внутримолекулярному гидрофобному взаимодействию фениленовых групп, усиливая тем самым склонность дендримера к гидрофобному взаимодействию с полианионом или с вводимыми в систему низкомолекулярными гидрофобными веществами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim Y., Zimmerman S.C. // Curr. Opin. Chem. Biol. 1998. V. 2. № 6. P. 733.
2. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1665.
3. Белецкая И.П., Чучурюкин А.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 699.
4. Twyman L.J., King A.S.H., Martin I.K. // Chem. Soc. Revs. 2002. V. 31. № 2. P. 69.
5. Lee C.C., Mackay J.A., Frechet J.M., Szoka F.C. // Nature Biotech. 2005. V. 23. № 12. P. 1517.
6. Dufes C., Uchegbu I.F., Schatzlein A.G. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. V. 57. № 15. P. 2177.
7. Li Y., Dubin P.L., Spindler R., Tomalia D.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8426.
8. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
9. Kabanov V.A., Sergeev V.G., Pyshkina O.A., Zinchenko A.A., Zezin A.B., Joosten J.G.H., Brackman J., Yoshikawa K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9587.
10. Bielinska A.U., Kukowska-Latallo J.F., Baker J.R., jr. // Biochim. Biophys. Acta. 1997. V. 1353. № 2. P. 180.
11. Chen W., Turro N.J., Tomalia D.A. // Langmuir. 2000. V. 16. № 1. P. 15.
12. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Власов Г.П., Баянова Н.В., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1013.
13. Шифрина З.Б., Аверина М.С., Фирсова Н.В., Русанов А.Л., Мюллен К. // Докл. РАН. 2005. Т. 400. № 6. С. 774.
14. Shifrina Z.B., Rajadurai M.S., Firsova N.V., Bronstein L.M., Huang X., Rusanov A.L., Muellen K. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 24. P. 9920.
15. Раджадурай М.С., Шифрина З.Б., Кучкина Н.В., Русанов А.Л., Мюллен К. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 8. С. 821.
16. Шифрина З.Б., Кучкина Н.В., Русанов А.Л., Изумрудов В.А. // Докл. РАН. 2007. Т. 416. № 1. С. 66.
17. Starodubtsev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1977. V. 10. № 3. P. 739.
18. Кabanov В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
19. Bakeev K.N., Izumrudov V.A., Kuchanov S.I., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 4249.
20. Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V., Akritskaya N.I. // Advanced Macromolecular and Supramolecular Materials and Processes / Ed. by K.E. Geckeler. New York; Boston; Dordrecht; London; Moscow: Kluev Acad. / Plenum Publ., 2003. P. 277.
21. Жирякова М.В., Изумрудов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2092.
22. Изумрудов В.А. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 401.

УДК 541(64+57)

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИАМФОЛИТНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С СЕТЧАТЫМИ ПОЛИКАТИОНАМИ И ПОЛИАНИОНАМИ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. Б. Рогачева\*, Т. В. Панова\*, Е. В. Быкова\*, А. Б. Зезин\*,  
J. Joosten\*\*, J. Brackman\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\* DSM Research

P.O.Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands

Поступила в редакцию 18.10.2007 г.

Принята в печать 08.07.2008 г.

Изучено взаимодействие полиамфолитных пропилениминовых дендримеров пяти поколений, содержащих периферийные карбоксильные и внутренние третичные аминогруппы, со слабо сшитыми высоконабухающими полиэлектролитными гелями. Установлено, что полиамфолитные дендримеры всех пяти поколений эффективно сорбируются полианионным сульфосодержащим гидрогелем (ниже изоэлектрической точки) и полиаминным гидрогелем (выше изоэлектрической точки) с образованием интерполиэлектролитных комплексов. Состав интерполиэлектролитных комплексов, а также равновесная концентрация дендримера в окружающем комплексный гель раствор решаемым образом зависят от pH среды. Количество цвиттер-ионных пар в дендримерной молекуле существенно влияет на образование интерполимерных солевых связей. Показана возможность перехода полиамфолитного дендримера из анионного гидрогеля в катионный при небольшом изменении pH среды вблизи изоэлектрической точки.

### ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] нами рассмотрено взаимодействие амфолитных полипропилениминовых дендримеров Astramol<sup>TM</sup>, содержащих периферийные карбоксильные группы, с линейными полиэлектролитами различного знака заряда. Результаты исследования показали, что состав и свойства образующихся интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) существенно зависят от степени диссоциации ионогенных групп дендримера того же знака заряда, что и линейный полиион, которые непосредственно не участвуют в образовании межмакромолекулярных контактов. Важная роль этих групп связана в первую очередь с их способностью образовывать внутридendrimerные цвиттер-ионные пары. Установлено также, что территориальное разделение противоположно заряженных групп (карбоксильных и третичных аминогрупп) в молекулах полиамфолитных денд-

римеров отражается в сильном различии строения поликомплексов, образованных такими дендримерами и линейными полианионами, и поликомплексом, включающих линейные поликатионы.

В настоящей работе впервые изучены интерполиэлектролитные реакции полиамфолитных дендримеров с гидрогелями, образованными слабо сшитыми поликатионами и полианионами. Ранее в работах [2, 3] нами были рассмотрены особенности взаимодействия и транспорта катионных полипропилениминовых дендримеров в отрицательно заряженных гидрогелях. Оказалось, что кинетика и механизм активированной сорбции катионных дендримеров высших поколений слабо сшитыми анионными гидрогелями, а также особенности коллапса гелей в процессе сорбции дендримеров имеют глубокие аналогии с изученными ранее реакциями гидрогелей с линейными полиионами, белками и ионогенными ПАВ [4–8].

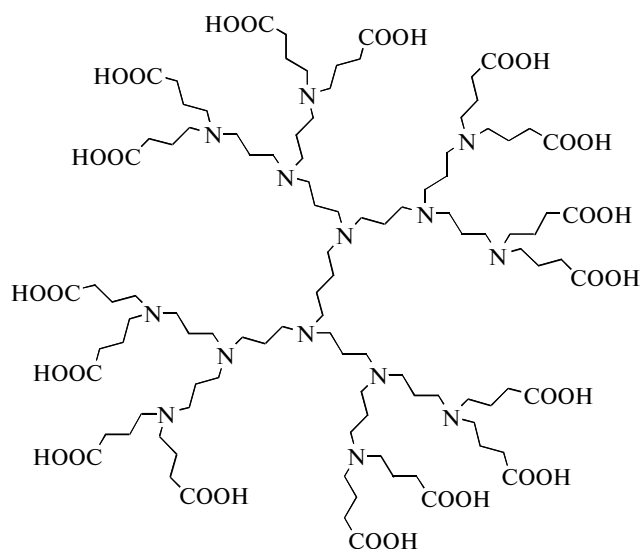
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали карбоксилированные полипропилениминовые дендримеры с торговой маркой Astramol<sup>TM</sup> фирмы DSM (Нидерланды), DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub>, пяти поколений с  $x = 4, 8, 16, 32$  и  $64$ . Дендримеры получали кислотным

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32318) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: vbr@genebee.msu.su (Рогачева Валентина Борисовна), tvk@genebee.msu.ru (Панова Татьяна Викторовна).

гидролизом промежуточного продукта синтеза каждой генерации полипропилениминового дендримера с нитрильными группами (DAB-dendr-(CN)<sub>x</sub>) на периферии. Молекула дендримера содержит  $x$  периферийных карбоксильных групп и  $(x - 2)$  внутренних третичных аминогрупп. В качестве примера ниже схематически показана молекула полиамфолитного дендримера третьей генерации (двумерное изображение), содержащего 16 периферийных карбоксильных групп и 14 внутренних третичных аминогрупп (DAB-dendr-(COOH)<sub>16</sub>):



При синтезе карбоксилированных дендримеров образуется хлористый аммоний, который остается в образцах. Содержание NH<sub>4</sub>Cl в образцах дендримеров определяли по количеству Cl<sup>-</sup>-ионов. Количество Cl<sup>-</sup>-анионов в водном растворе дендримеров измеряли методом argentометрического титрования и элементного анализа. В результате было установлено, что в образцах всех генераций карбоксилированных дендримеров содержится 30 мас. % NH<sub>4</sub>Cl.

В качестве сетчатых полиэлектролитов использовали слабо сшитые поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия (ПАМПС-Na) и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид (ПДМАХ). Гели получали радикальной сополимеризацией 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с N,N'-метилен-бис-акриламидом (1.5% или 0.5% от массы мономера соответственно) в 20- или 50%-ном водном растворе (по массе); инициатором служил персульфат калия (0.25% от массы мономера) [2, 9]. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 40°C в течение 1 суток. По-

лученный гель полисульфокислоты вначале переводили в натриевую форму, выдерживая в избытке NaOH. Гели ПАМПС-Na и ПДМАХ отмывали от золь-фракции, а гель ПАМПС-Na также и от избытка NaOH дистиллированной водой. Значения pH растворов, окружающих равновесно-набухшие гели, составляли 6.0–7.0. Степень набухания гелей  $H = (m_n - m_c)/m_c$  (где  $m_n$  и  $m_c$  – масса равновесно набухшего и высушенного до постоянной массы образцов) определяли весовым методом; найдено, что  $H = 460$  для ПАМПС-Na и 470 для ПДМАХ.

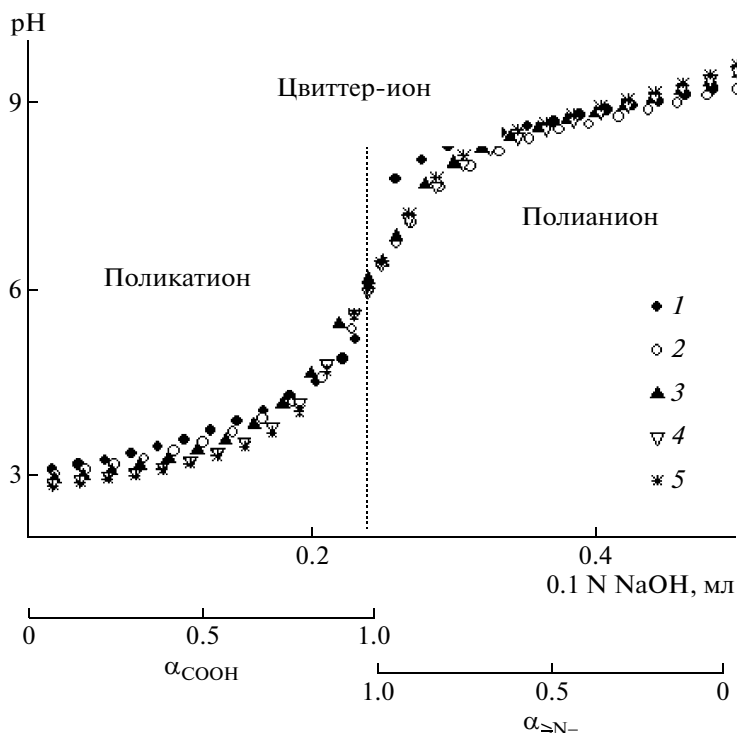
Концентрацию растворов DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> определяли методом потенциометрического титрования водным раствором NaOH или турбидиметрическим титрованием линейным ПДМАХ: продукт фирмы “CPS Chemical Company” с  $M_w = 4 \times 10^5$  при pH ≥ 10, как описано в работе [1]. Турбидиметрическое титрование проводили при длине волны света  $\lambda = 500$  нм, используя спектрофотометр “UV Hitachi 150-20”. Кривая турбидиметрического титрования DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> линейным ПДМАХ в щелочной среде обнаруживает отчетливый максимум при эквивольном соотношении карбоксилатных групп дендримера и четвертичных аммонийных групп поликатиона.

Потенциометрическое титрование водных растворов DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> осуществляли, используя pH-метр RTS 882 “Radiometer” с комбинированным электродом E-6134 фирмы “Sigma”. На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования полиамфолитных дендримеров пяти генераций в координатах pH– $\alpha_{\text{COOH}}$  и pH– $\alpha_{>N}$ .

В кислой области pH добавление NaOH приводит к ионизации карбоксильных групп с образованием цвиттер-ионных пар ( $-\text{COO}^- \rightarrow \text{N}^+\text{H}$ ). Изоэлектрическая точка таких полиамфолитных дендримеров в бессолевых водных растворах  $pI \approx 5.5$  [10]. Выше этого значения pH внутренние третичные аминогруппы дендримеров депротонируются. При добавлении двух эквивалентов NaOH к исходному раствору дендримера периферийные карбоксильные группы дендримерной молекулы полностью ионизованы ( $\alpha_{\text{COOH}} = 1$ ), а внутренние аминогруппы непротонированы ( $\alpha_{>N} = 0$ ).

Нами изучено взаимодействие полиамфолитных дендримеров первой–пятой генераций со слабо сшитыми гелями ПАМПС-Na и ПДМАХ, степень равновесного набухания которых в воде составляет 460 и 470 соответственно. Взаимодействие с анионным гелем ПАМПС-Na исследовали в кислых средах, поскольку изоэлектрическая точка DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> составляет  $pI \approx 5.5$ , и ниже этого значения  $pH < pI = 5.5$  молекула дендримера несет суммарный положительный заряд и





**Рис. 1.** Кривые потенциметрического титрования DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> 0.1 N NaOH; [–COOH] = 5 × 10<sup>–3</sup> моль/л, V = 5 мл, T = 20°C.

может вступать в интерполиэлектролитную реакцию с полианионами. Взаимодействие с катионным гелем ПДМАХ изучали в нейтральных и щелочных средах при pH > pI = 5.5, в которых молекула DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> имеет суммарный отрицательный заряд. Как и в предыдущих работах [2–6], мы использовали крупные монолитные образцы ПАМПС-Na и ПДМАХ кубической формы массой 1–3 г, что позволяло визуально следить за изменениями размеров и формы образцов в результате взаимодействия с DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub>.

Взаимодействие гелей ПАМПС-Na и ПДМАХ с DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> изучали, погружая равномерно набухшие образцы геля в водный раствор дендримера при комнатной температуре и заданном значении степени ионизации периферийных карбоксильных ( $\alpha_{\text{COOH}}$ ) или внутренних третичных аминогрупп ( $\alpha_{>\text{N}}$ ) амфолитного дендримера. Концентрация DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> в расчете на карбоксильные или третичные аминогруппы (для дендримеров высших генераций эти величины практически совпадают) составляла в различных опытах 0.002–0.010 осново-моль/л. Состав реакционных смесей, выраженный в терминах соотношения  $z$  количества молей заряженных групп дендримера (–COO<sup>–</sup> или >N<sup>+</sup>H) и противоположно заряженных звеньев полиэлек-

тролитной сетки в исходной смеси ( $z = (q_{\text{DAB-dendr-(COOH)}_x} / q_{\text{ПЭС}})_{\text{см}}$ ), варьировали в пределах 1–4. Поскольку образцы DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> содержат 30 мас. % NH<sub>4</sub>Cl, ионная сила исходных растворов дендримера составляла 0.002–0.01 моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оказалось, что во всем исследованном интервале pH ниже и выше изоэлектрической точки полиамфолитные дендримеры всех пяти генераций эффективно сорбируются гелями ПАМПС-Na или ПДМАХ. Об этом свидетельствует уменьшение количества дендримера в окружающем гель растворе и сильная контракция геля в результате сорбции дендримера. DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub>, сорбированный ПАМПС-Na при pH < pI или ПДМАХ при pH > pI, высвобождается в окружающий раствор в слабощелочных средах (pH > 7), при добавлении NaOH, или в слабокислых средах (pH < 5), при добавлении HCl. Нами установлено, что сорбция полиамфолитных дендримеров как анионными, так и катионными гелями полностью обратима. Как и в системах противоположно заряженных линейных полиэлектролитов, а также катионных полипропилениминовых дендримеров и сетчатых полиэлектролитов, изученных нами ранее [2–6], сорбция полиамфолитных

**Таблица 1.** Состав ИПЭК на основе ПАМПС-Na и DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> при различных степенях диссоциации карбоксильных групп дендримера ( $T = 20^\circ\text{C}$ )

$z$	$\alpha_{\text{COOH}}$	$\varphi (\pm 0.1)$
ПАМПС-Na + DAB-dendr-(COOH) <sub>8</sub>		
2	0	1.0
2	0.2	1.2
3	0.6	1.5
ПАМПС-Na + DAB-dendr-(COOH) <sub>16</sub>		
2	0	1.0
3	0.4	1.7
ПАМПС-Na + DAB-dendr-(COOH) <sub>32</sub>		
2	0	1.0
2	0.4	1.3
3	0.6	1.6
3	0.8	2.1
3	$\geq 1$	0
ПАМПС-Na + DAB-dendr-(COOH) <sub>64</sub>		
2	0	1.0
3	0.2	1.4
3	0.4	1.8
4	0.6	2.4
4	0.7	2.6

дендримеров полиэлектролитными гелями является химически активированным процессом, движущая сила которого – интерполиэлектро-

**Таблица 2.** Составы ИПЭК на основе ПДМАХ и DAB-dendr-(COONa)<sub>x</sub> при различных степенях протонирования третичных аминогрупп дендримера ( $T = 20^\circ\text{C}$ )

$z$	$\alpha_{\text{NH}}$	$\varphi (\pm 0.1)$
ПДМАХ + DAB-dendr-(COONa) <sub>16</sub>		
2	0	1.0
3	0.4	1.7
ПДМАХ + DAB-dendr-(COONa) <sub>32</sub>		
2	0	1.0
3	0.5	1.8
3	0.8	2.5
3	$\geq 1.0$	0

литная реакция, приводящая к образованию нового соединения – ИПЭК дендример + сетчатый полианион. Этот процесс сопровождается повышением энтропии системы за счет выделения в окружающую среду низкомолекулярных противоионов при взаимодействии противоположно заряженных звеньев дендримерной молекулы и сетчатого полиэлектролита. Интерполиэлектролитные реакции DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> с ПАМПС-Na в кислых средах и с гелем ПДМАХ в щелочных средах схематически показаны ниже.

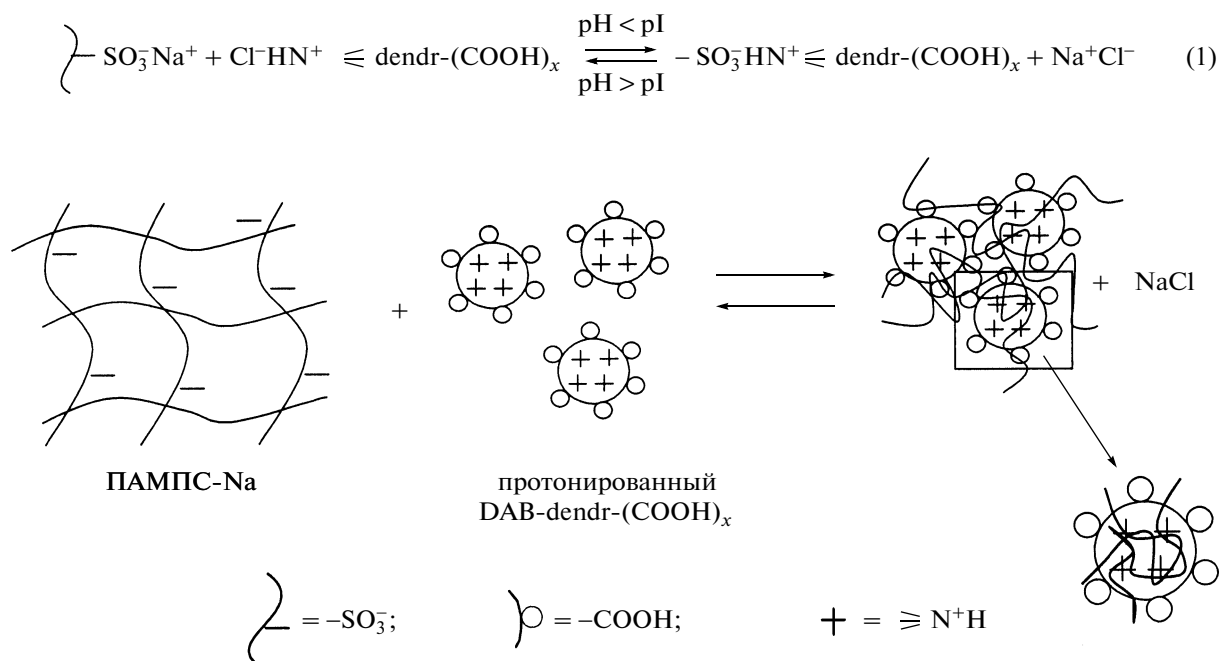


Схема I

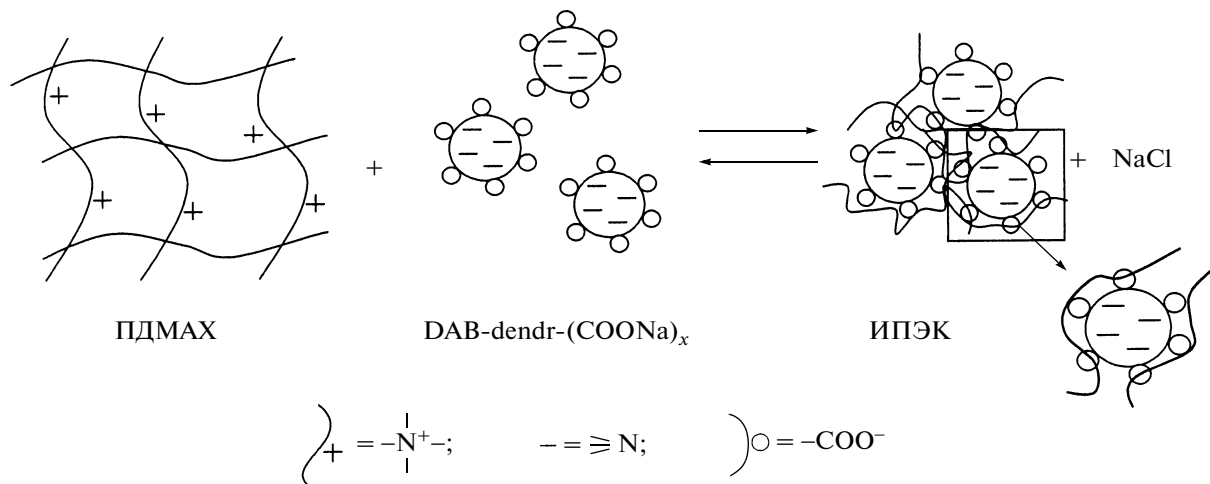
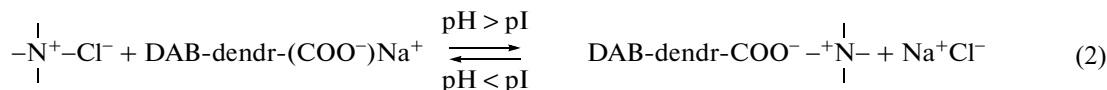


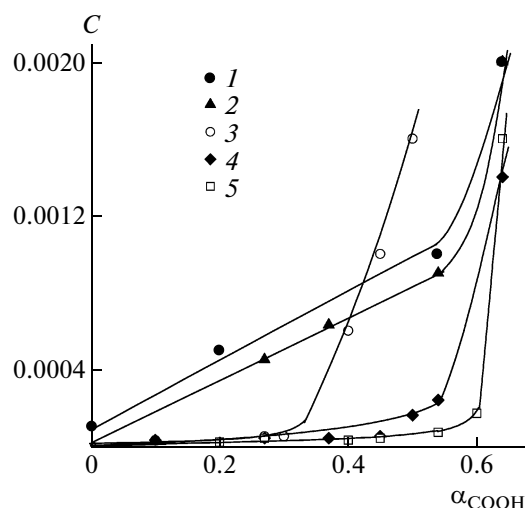
схема II

При любых значениях  $\text{pH} < \text{pI}$  (в случае ПАМПС-Na) или  $\text{pH} > \text{pI}$  (в случае ПДМАХ) процесс сорбции полиамфолитного дендримера образцами гелей массой 0.5–1.5 г полностью завершается за 1 сутки. Как и в случае сорбции полипропилениминовых дендримеров анионными гелями [2], сразу же после погружения образца геля в водный раствор полиамфолитного дендримера на поверхности геля появляется матовый слой, и образец геля постепенно уменьшается в объеме, так что при завершении сорбции наблюдается сильная контракция гелей – их объем уменьшается более чем на 2 порядка.

В табл. 1 и 2 приведен состав комплексов, образованных анионным или катионным гелями и полиамфолитными дендримерами второй–четвертой генераций при различных значениях степеней диссоциации карбоксильных или третичных аминогрупп дендримера. Степень диссоциации карбоксильных групп  $\alpha_{\text{COOH}}$  или третичных аминогрупп  $\alpha_{>\text{N}}$  полиамфолитного дендримера задавали, добавляя 0.1 N NaOH к водному раствору  $\text{DAB-dendr}-(\text{COOH})_x$  (0.01 осново-моль/л). В приготовленный таким образом раствор погружали образец равновесно набухшего геля массой около 1 г. Соотношение карбоксилатных  $-\text{COO}^-$  (протонированных третичных аминогрупп  $\text{>N}^+\text{H}$ ) дендримерной молекулы и положительно заряженных четвертичных аминогрупп (отрицательно заряженных сульфатных групп  $-\text{SO}_3^-$ )

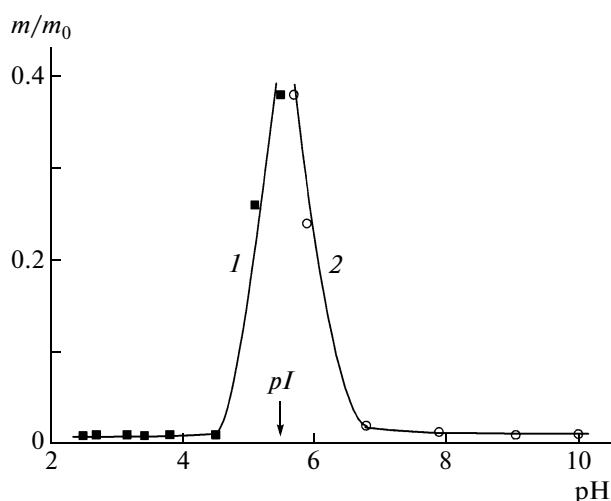
сетчатого полимера составляло от 1 до 4 в разных экспериментах. После завершения сорбции методами потенциометрического или турбидиметрического титрования, как указано в экспериментальной части, измеряли концентрацию  $\text{DAB-dendr}-(\text{COOH})_x$  в окружающем комплексный гель равновесном растворе. Состав ИПЭК определяли как  $\varphi = (q_{\text{DAB-dendr}-(\text{COOH})_x} / q_{\text{ПЭС}})_{\text{ИПЭК}}$ , где  $q_{\text{DAB-dendr}-(\text{COOH})_x}$  и  $q_{\text{ПЭС}}$  – количество молей противоположно заряженных групп дендримера и сетчатого полиэлектролита, включенных в ИПЭК. Величину  $q_{\text{DAB-dendr}-(\text{COOH})_x}$  находили по разности концентрации дендримера в растворе до и после завершения сорбции, учитывая при этом изменение объема раствора за счет выделения воды из геля в результате сорбции дендримера. Величину  $q_{\text{ПЭС}}$  рассчитывали по формуле  $q_{\text{ПЭС}} = m / [(H + 1)M_0]$ , где  $m$  – масса исходного образца геля,  $H$  – набухаемость сетки,  $M_0$  – молекулярная масса звена сетчатого полиэлектролита. В табл. 1 и 2 также указан состав исходной реакционной смеси  $Z = (q_{\text{DAB-dendr}-(\text{COOH})_x} / q_{\text{ПЭС}})_{\text{см}}$ .

Из табл. 1 видно, что, как и в случае изученных ранее реакций  $\text{DAB-dendr}-(\text{COOH})_x$  с линейными полианионами [1], стехиометричные ИПЭК, включающие эквимольное количество амино- и сульфатных групп, образуются только в сильно кислых средах, в которых периферийные карбоксильные группы дендримерной молекулы



**Рис. 2.** Зависимость равновесной концентрации DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> при  $x = 4$  (1), 8 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5) для ИПЭК, полученных исчерпывающей сорбцией дендримера гелем ПАМПС-Na, от степени диссоциации периферийных карбоксильных групп дендримера, задаваемой при синтезе ИПЭК.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

полностью протонированы ( $\alpha_{\text{COOH}} \approx 0$ ). При возрастании pH и соответственно  $\alpha_{\text{COOH}}$  образуются нестехиометричные ИПЭК, обогащенные полиамфолитным дендримером. При этом количество дендримера, включенного в ИПЭК в избытке, повышается с ростом степени диссоциации карбоксильных групп. Причиной изменения состава ИПЭК является переключение контактов ( $\Rightarrow\text{N}^+\text{H}^-\text{O}_3\text{S}^-$ ) в ИПЭК на контакты ( $\Rightarrow\text{N}^+\text{H}^-\text{OOC}^-$ ), представляющие собой внутريدендримерные цвиттер-ионные пары, образованные ионизирующимися периферийными карбоксильными группами дендримера. Ранее при исследовании интерполиэлектrolитных реакций между DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> и линейным полистиролсульфонатом натрия мы обнаружили, что сульфогруппа ( $-\text{SO}_3^-$ ) полистиролсульфонатного аниона не способна замещать  $-\text{COO}^-$  группу во внутридендримерном цвиттер-ионе ( $\Rightarrow\text{N}^+\text{H}^-\text{OOC}^-$ ). Как следует из результатов настоящей работы, это справедливо и для интерполиэлектrolитной реакции с участием геля ПАМПС-Na. С ростом степени диссоциации периферийных карбоксильных групп DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> при повышении pH уменьшается количество аминогрупп дендримерной молекулы, включенных в ИПЭК. Высвобождающиеся группы  $-\text{SO}_3^-$  ПАМПС взаимодействуют с новыми молекулами дендримера с образованием нестехиометричных ИПЭК, включающих избыток дендримерных молекул,



**Рис. 3.** Зависимость относительной массы  $m/m_0$  комплексных гелей DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub> + ПАМПС-Na (1) и DAB-dendr-(COONa)<sub>32</sub> + ПДМАХ (2) от pH равновесного раствора.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

каждая из которых связана с анионной сеткой все меньшим количеством солевых связей.

Аналогичные результаты получены и для ИПЭК, образующихся при взаимодействии поликатионов ПДМАХ и DAB-dendr-(COONa)<sub>x</sub>. Из табл. 2 видно, что с увеличением степени протонирования внутренних третичных аминогрупп  $\alpha_{>\text{N}}$  ИПЭК обогащается дендримером, параметр состава  $\phi$  возрастает. Эти протонирующиеся аминогруппы непосредственно не участвуют в интерполиэлектrolитной реакции, однако они способны забирать на себя группы  $-\text{COO}^-$ , включенные в ИПЭК с образованием внутридендримерных цвиттер-ионных пар ( $\Rightarrow\text{N}^+\text{H}^-\text{OOC}^-$ ). В результате количество карбоксилатных групп, включенных в солевые связи с четвертичными аминогруппами ПДМАХ, уменьшается, и поликомплексный гель содержит избыток дендримерных молекул.

Интересно, что образцы ИПЭК (ПДМАХ–DAB-dendr-(COONa)<sub>x</sub>) при любых значениях  $\alpha_{>\text{N}}$  сохраняют кубическую форму исходных образцов гелей ПДМАХ, при этом объем образца сильно уменьшается – контракция геля в результате сорбции дендримера составляет два порядка. Ранее эффект сохранения формы исходных гелевых образцов мы наблюдали при исследовании сорбции глобулярных белков – цитохрома С и лизоцима анионными гелями [6].

В случае сорбции DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> анионным гелем ПАМПС-Na ситуация иная. Образцы стехиометричных ИПЭК (ПАМПС-Na–DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub>), полученные в сильно кислых средах (табл. 1), представляют собой компактные

матовые образования неправильной формы. При этом образование ИПЭК требует проникновения значительных участков полисульфонатной сетки внутрь дендримерной молекулы, что должно приводить к сильной деформации сетчатого полианиона. Однако при увеличении pH и соответственно уменьшении количества протонированных аминогрупп дендримера, взаимодействующих с сульфонатными группами сетки, а также из-за высвобождения сегментов сетки из внутренней дендримерных молекул форма образцов комплексных гелей снова становится кубической. Так, при  $\alpha_{\text{COOH}} > 0.2-0.4$  ИПЭК, обогащенные дендримером, становятся слабо опалесцирующими кубиками при сохранении высокой степени контракции.

Об эффективности взаимодействия полиамфолитного дендримера с противоположно заряженным гелем можно судить по значению равновесной концентрации дендримера, устанавливающейся в окружающем комплексный гель водном растворе. Мы измерили равновесную концентрацию DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> для ИПЭК на основе (DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub>-ПАМПС-Na) при различной степени диссоциации карбоксильных групп дендримера. Для этого образцы ИПЭК, приготовленные путем сорбции сульфонатным гелем DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> с заданным значением  $\alpha_{\text{COOH}}$ , промывали небольшим количеством дистиллированной воды, после чего их помещали в 3 мл воды и выдерживали 2–4 недели до достижения равновесной концентрации дендримера. Установившуюся концентрацию дендримера в равновесном растворе определяли методом турбидиметрического титрования, как описано в экспериментальной части. На рис. 2 показана зависимость равновесной концентрации DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> различных поколений в контакте с образцами ИПЭК от заданной при синтезе ИПЭК  $\alpha_{\text{COOH}}$ .

Видно, что в случае DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> высших поколений ( $x = 16, 32$  и  $64$ ) при низких значениях  $\alpha_{\text{COOH}}$  (в кислых средах) равновесные концентрации дендримера в окружающем комплексный гель растворе очень малы – ниже  $10^{-4}$  основ-моль/л. Иными словами, в таких условиях равновесие интерполиэлектролитной реакции (1) практически нацело сдвинуто в сторону образования ИПЭК. Только при увеличении  $\alpha_{\text{COOH}}$  до  $0.3-0.6$  (для разных поколений) равновесные концентрации DAB-dendr-(COOH)<sub>x</sub> заметно возрастают, что свидетельствует о понижении эффективности взаимодействия дендримеров и анионного геля вследствие выключения значительного количества протонированных аминогрупп из ИПЭК и включения их во внутридendrимерные цвиттер-ионные пары. При этом чем выше номер поколения дендримера, тем выше значение

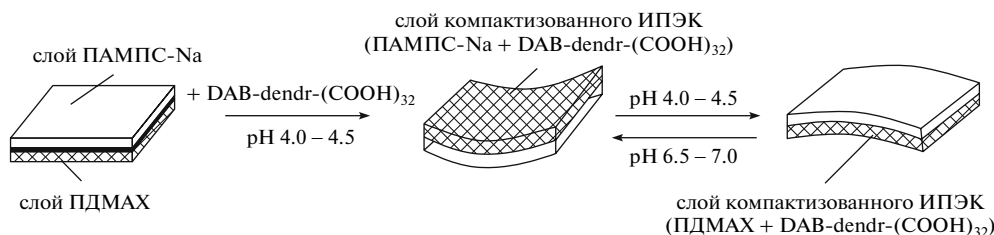
$\alpha_{\text{COOH}}$ , при котором наблюдается повышение равновесной концентрации дендримера. В случае дендримеров первой и второй поколений равновесные концентрации дендримера становятся заметными уже при малых значениях  $\alpha_{\text{COOH}}$ .

При практически полном протонировании как периферийных карбоксильных групп, так и внутренних аминогрупп дендримеров ( $\alpha_{\text{COOH}} \approx 1$ ,  $\alpha_{\text{>N}} \approx 1$ ) наблюдается количественное выделение дендримера из комплексных гелей (табл. 1 и 2, ИПЭК на основе DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) и полное восстановление размеров и кубической формы исходных образцов гелей. В качестве примера на рис. 3 показано изменение относительной массы  $m/m_0$  образцов комплексных гелей DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub> + ПАМПС-Na и DAB-dendr-(COONa)<sub>32</sub> + ПДМАХ от pH равновесного раствора ( $m$  – равновесная масса продукта завершённой сорбции при данном значении pH равновесного раствора,  $m_0$  – масса исходного равновесно набухшего в воде геля).

На рис. 3 видно, что при pH равновесного раствора, близком к pI полиамфолитного дендримера, масса образцов ИПЭК существенно возрастает. Поскольку равновесный раствор содержит NaCl (продукт реакций (1) и (2)) и NH<sub>4</sub>Cl из исходного дендримера (см. Экспериментальную часть), а также выделившийся дендример, гель, свободный от дендримера, частично коллапсирует в такой среде, и его относительная масса остается меньше единицы и составляет ~0.4. Однако, если такой образец промыть дистиллированной водой, его относительная масса становится близкой к единице.

Данные, представленные на рис. 3, указывают на то, что полиамфолитный дендример может переходить из ИПЭК, содержащего анионный гель, в новый ИПЭК, образованный катионным гелем, и наоборот, при небольшом изменении pH среды вблизи изоэлектрической точки (в нейтральных средах). Такое поведение представляет интерес для создания гелевых конструкций, способных откликаться на варьирование параметров окружающей среды изменением формы и размеров. Системы такого рода впервые были рассмотрены в работах [11, 12]. Применительно к изученным нами системам такой отклик можно наблюдать, поместив конструкцию из двух помещенных друг на друга пластинок противоположно заряженных гелей (ПАМПС-Na и ПДМАХ) в раствор полиамфолитного дендримера и изменяя pH равновесного раствора.

Схема перехода полиамфолитного дендримера третьей поколения из ИПЭК, образованного анионным гелем, в новый ИПЭК, образованный катионным гелем, показана ниже.



с х е м а III

В таких опытах использовали образцы равно-весно набухших гелей толщиной около 0.3 см, соотношение  $\zeta$  звеньев дендримера и сетчатого полиэлектролита в исходной смеси было близко к единице. pH окружающего раствора варьировали от 4.0–4.5 до 6.5–7.0. При pH 4.0–4.5 происходит сорбция DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub> полианионным гелем – на поверхности геля появляется матовый слой, который подвергается контракции. В результате слой поджимается и, как следствие, вся конструкция становится вогнутой. Добавление в окружающий раствор 0.1 N NaOH до pH 6.5–7.0 приводит к десорбции дендримера из ПАМПС-Na и сорбции его гелем ПДМАХ. На поверхности катионного геля появляется слабо набухший матовый слой нового ИПЭК (ПДМАХ–DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>, который изгибает катионный гель и вместе с ним всю конструкцию в другую сторону.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зансохова М.Ф., Рогачева В.Б., Гуляева Ж.Г., Зезин А.Б., Joosten J., Brackman J. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 1009.
2. Панова Т.В., Быкова Е.В., Рогачева В.Б., Joosten J., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 783.
3. Панова Т.В., Рогачева В.Б., Зезин С.Б., Joosten J., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 227.
4. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Kabanov V.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 126. P. 123.
5. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Khandurina Y.V., Novoscoltseva O.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 126. P. 79.
6. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Skobeleva V.B., Kabanov V.A. // Polym. Adv. Technol. 2002. V. 13. P. 919.
7. Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
8. Philippova O.E., Chitchevlova L.A., Karybants N.S., Khokhlov A.R. // Polymer Gels and Networks. V. 6. № 5. P. 409.
9. Рогачева В.Б., Новоскольцева О.А., Зезин А.Б., Joosten J., Brackman J. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1649.
10. Duijvenbode R.C., Rajanayagam A., Koper G.J.M., Baars M.W.P.L., de Waal B.F.M., Meijer E.W., Borkovec M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 1. P. 46.
11. Osada Y., Okuzaki H., Hori H. // Nature. 1992. P. 242.
12. Osada Y., Kim B., Gong J. // Polym. Int. 1999. V. 48. P. 691.

УДК 541(64+24):539.199:532.5

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИ-*L*-ЛИЗИНОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. А. Шпырков, И. И. Тарасенко, Г. А. Панкова, И. Е. Ильина, Э. В. Тарасова,  
Е. Б. Тарабукина, Г. П. Власов, А. П. Филиппов

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 27.11.2007 г.

Принята в печать 13.03.2008 г.

Гидродинамические и конформационные свойства сверхразветвленных полиаминокислот на основе лизина изучены методами статического и динамического рассеяния света, скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии в разбавленных водно-солевых растворах (0.2 М NaCl). Проанализировано влияние на молекулярно-массовые характеристики условий синтеза сверхразветвленных полиаминокислот, модификации их концевых групп фрагментами гистидина, а также введения в них между точками ветвления диацелированных остатков лизина, олигомеров и полимеров, состоящих из лизина и глутаминовой кислоты. Гидродинамические свойства исследованных сверхразветвленных полиаминокислот сильно отличаются от поведения как линейного полилизина, так и лизиновых дендримеров, что обусловлено особенностями конформации их макромолекул.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сверхразветвленным (гиперразветвленным) полимерам обусловлен широкими возможностями регулирования их свойств. Наряду с введением функциональных групп эффективным способом управления характеристиками таких высокомолекулярных систем является направленный синтез, позволяющий получать полимеры с заданными степенью ветвления и размерами ветвей при практически фиксированной химической структуре повторяющихся единиц.

Хорошие перспективы практического применения сверхразветвленные полимеры имеют в качестве носителей биологически активных веществ. Как известно, носители ДНК должны быть биосовместимыми, биodeградирующими и неиммуногенными [1]. Указанными свойствами в полной мере обладают активно исследуемые в настоящее время такие регулярные сверхразветвленные полимеры, как лизиновые дендримеры [2–7]. Однако трудоемкость и длительность синтеза и, как результат этого, относительная дороговизна лизиновых дендримеров являются се-

рьезными препятствиями для их широкого применения. В значительной степени указанные ограничения преодолеваются для сверхразветвленных полимеров на основе лизина [8, 9].

Эффективность высокомолекулярного соединения при связывании и компактизации ДНК не в последнюю очередь определяется его молекулярно-массовыми и структурно-конформационными характеристиками. В частности, существуют жесткие ограничения по ММ и размерам макромолекул полимера-носителя.

Цель настоящей работы – исследование молекулярно-массовых, гидродинамических и конформационных свойств сверхразветвленных полиаминокислот на основе лизина. Для этого методами молекулярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах изучены образцы сверхразветвленных гомополи-*L*-лизина, полученных при различных условиях синтеза, образцы сверхразветвленных гомополи-*L*-лизина, модифицированных по аминокетогруппам N-концевых остатков лизина гистидином, а также образец сверхразветвленного гетерополи-*L*-лизина, в котором вне точек ветвления (диацелированных остатков лизина) располагаются олигомеры или полимеры, построенные из лизина и глутаминовой кислоты.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-33152 и 07-03-00290), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).

**Таблица 1.** Условия синтеза сверхразветвленных полимеров на основе лизина

Полимер	Соотношение Pd : N-карбоксихидрид лизина	Концентрация N-карбоксихидрид лизина, %	Длительность процесса полимеризации, ч	Соотношение N-карбоксихидрид лизина : эфир гистидина		Мольное отношение N-концевых аминокислот (лизин : гистидин)*
				массовое	мольное*	
1	1 : 10	2	4			
2	1 : 10	4	4			
3	1 : 10	6	4			
4	1 : 5		1			
5	1 : 5		24			
6	1 : 5		168			
7			168			
8			72	1.8	5.6	1 : 34
9			72	17.5	75.3	1 : 14

Примечание. Соотношение N-карбоксихидрид лизина : HCOOH для образцов 1–6 составляет 1 : 1.5.

По данным аминокислотного анализа соотношение лизин : глутаминовая кислота в полимере равно 1 : 1.96.

\* По данным капиллярного электрофореза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез сверхразветвленных полиаминокислот

**Синтез гиперразветвленного поли-L-лизина в условиях каталитического удаления N<sup>ε</sup>-карбобензоксизащиты при использовании восстанавливающей системы муравьиная кислота—палладиевая чернь** (табл. 1, полимер 1). К раствору 1.38 г N-карбоксихидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксид-L-лизина в 69 мл диоксана, полученного при взаимодействии N<sup>ε</sup>-карбобензоксид-L-лизина с трифосгеном по методу [10], в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, прибавляли 140 мг палладия и 2.07 г безводной муравьиной кислоты. Через 4 ч палладиевую чернь отфильтровывали, промывали 10 мл диоксана. Затем диоксан отгоняли на вакуумном испарителе до объема 5 мл и полимер высаживали в петролейный эфир. Выпавший полимер отфильтровывали, сушили в эксикаторе. Получили 670 мг полимера.

**Снятие защитных групп с полимера.** В круглодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 670 мг полимера, растворенного в 6.7 мл трифторуксусной кислоты. К раствору прибавляли при перемешивании 0.67 мл тиоанизола и 0.67 мл трифторметансульфокислоты. Смесь перемешивали 0.5 ч при 0°C, а затем еще 1 ч при комнатной температуре. После окончания перемешивания деблокированный полимер высаживали в 50 мл сухого серного эфира. Выпавший полимер отфильтровывали, вновь растворяли в 10 мл трифторуксусной кислоты и высаживали в 50 мл серного эфира. Полимер отфильтровывали и сразу подвергали очистке с использованием гель-хроматографии.

**Очистка полимера с использованием гель-хроматографии.** Полимер растворяли в 2 мл 6%-ной уксусной кислоты и наносили на колонку (60 × 2.5 см), заполненную Биогелем Р-2. В качестве подвижной фазы использовали 6%-ную уксусную кислоту. Соответствующую фракцию лиофилизировали. Получили 71.1 мг полимера.

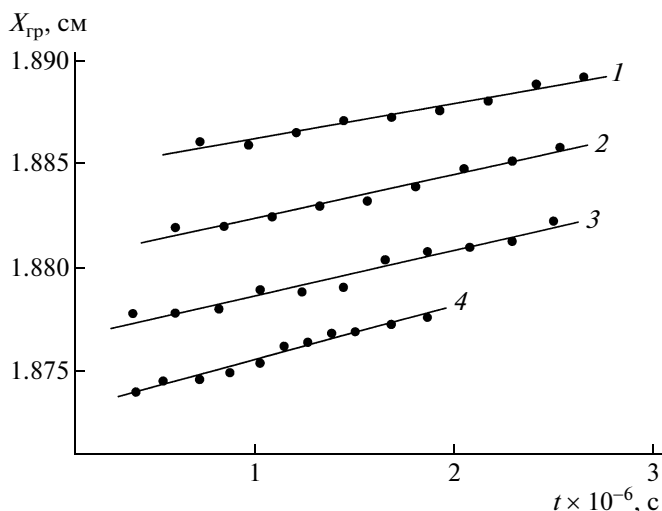
Аналогично, с учетом определенных изменений методики, синтезировали полимеры 2–6 из табл. 1.

**Синтез сверхразветвленных гетерополи-L-лизинов и модифицированных гомополилизиннов.** Синтез сверхразветвленных гетерополи-L-лизинов, в которых вне точек “ветвления” (диацилированных остатков лизина) располагаются олигомеры или полимеры, построенные из лизина и глутаминовой кислоты (табл. 1, полимер 7), подробно описан в работе [8], а синтез сверхразветвленных гомополи-L-лизинов, модифицированных по аминокислотным группам N-концевых остатков лизина гистидином (полимеры 8 и 9), – в работе [9].

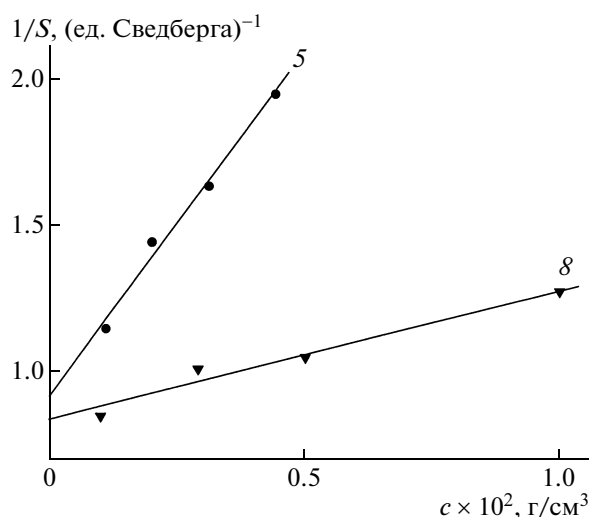
**Реактивы.** В работе использовали N<sup>ε</sup>-карбобензоксид-L-лизин, трифосген, палладий на угле, трифторуксусную кислоту, трифторметансульфокислоту, тиоанизол, этандитиол производства “Fluka” (Германия). Растворители (получены из Открытого акционерного общества “Вектон”, Санкт-Петербург) предварительно очищали и сушили.

**Оборудование.** При очистке полимеров с помощью гель-хроматографии применяли BioGel P2 (BIORAD Laboratories, США), детекцию проводили на спектрометре 2138 Uvicord S (Прага). Аминокислотный анализ выполняли на анализа-





**Рис. 1.** Зависимость координаты седиментационной границы  $X_{гр}$  от времени  $t$  для образца 8 при концентрации  $c = 0.0100$  (1),  $0.0051$  (2),  $0.0029$  (3) и  $0.0011$   $г/см^3$  (4).



**Рис. 2.** Зависимость обратного коэффициента седиментации  $1/S$  от концентрации  $c$ . Цифры около кривых соответствуют номерам образцов в таблицах.

торе ААА Т339 М (“Microtechna”, Прага, Чехословакия).

*Определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик сверхразветвленных поли-L-лизинов*

ММ синтезированных образцов измеряли двумя абсолютными методами – седиментационно-диффузионным анализом и статическим рассеянием света. Эксперименты проводили при  $21.0^{\circ}C$ . Растворителями служили водно-солевые растворы ( $0.2$  М NaCl) с плотностью  $1.004$   $г/см^3$  и вязкостью  $1.0$  сП.

**Седиментационно-диффузионный анализ.** Скоростную седиментацию исследовали на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) при частоте вращения ротора  $45000$  об/мин. Седиментационную границу формировали методом наслаивания растворителя на раствор и регистрировали с помощью оптической системы Филпота–Свенссона. Седиментационные диаграммы для всех изученных образцов были унимодальными. Коэффициент седиментации  $S$  определяли по обычной процедуре [11, 12] по наклону зависимости координаты седиментационной границы  $X_{гр}$  от времени  $t$  (рис. 1). Рисунок 2 иллюстрирует изменение  $S$  с концентрацией раствора  $c$ . Экстрапо-

**Таблица 2.** Гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики сверхразветвленных поли-L-лизинов

Поли- мер	$[\eta]$ , $см^3/г$	$S_0$ , ед. Сведберга	$D_0 \times 10^7$ , $см^2/с$	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$R_g$ , нм	$R_{h\text{быстр}}$ , нм	$R_{h\text{медл}}$ , нм	$R_h^D$ , нм	$R_h^\eta$ , нм	$A_0 \times 10^{10}$ , эрг/град/моль $^{1/3}$
1	34	1.6	2.4	42	470	36	5.8	250	9.0	6.1	2.0
2	51	1.8	1.8	92	1730	220	~10	230	12	9.1	2.2
3	59	2.3	3.7	60	960	140	7.7	260	5.9	8.3	4.1
4	11	0.58	5.7	7.2	—	—	—	—	3.8	2.3	1.8
5	22	1.08	6.1	12	—	—	—	—	3.5	3.5	2.9
6	23	0.77	5.7	12	—	—	—	—	3.8	3.5	2.7
7	14	3.0	5.1	26	—	—	—	—	4.2	3.9	2.7
8	24	1.2	7.4	12	110	—	—	—	2.9	3.6	3.6
9	52	1.4	3.0	29	600	~50	<10	300	7.1	6.2	2.6

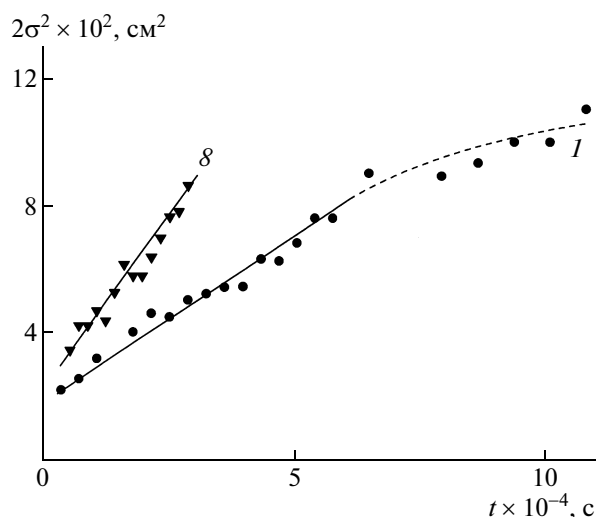


Рис. 3. Зависимость дисперсии  $\sigma^2$  диффузионной границы от времени  $t$ .

ления  $S^{-1}$  к  $c \rightarrow 0$  дает значение константы седиментации  $S_0$  (табл. 2).

Поступательную диффузию изучали на поляризационном диффузомере [11, 12]. Коэффициент диффузии  $D$  раствора концентрации  $c$  находили по методу площадей и максимальных ординат. Значения  $D$  вычисляли из величины начального наклона зависимости дисперсии  $\sigma^2$  диффузионной границы от  $t$ :  $D = \sigma^2/4t$  (рис. 3). Как известно, в области сильного разбавления  $D$  обычно не зависит от  $c$ , поэтому в качестве константы поступательной диффузии  $D_0$  (табл. 2) исследованных образцов принимали значения коэффициента  $D$ , полученные при конечных концентрациях (измерения диффузии проводили при  $c \leq 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>).

Гидродинамические молекулярные массы  $M_{SD}$  (табл. 2) рассчитывали по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho} \frac{S_0}{D_0}, \quad (1)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\rho$  — плотность,  $T$  — абсолютная температура. Удельный парциальный объем  $\bar{v}$  определяли пикнометрически в стеклянном пикнометре объемом 2.038 см<sup>3</sup>. Значения  $\bar{v}$  различаются весьма сильно (в интервале от 0.61 до 0.72 см<sup>3</sup>/г), однако систематического изменения  $\bar{v}$  в ряду исследованных образцов не прослеживается.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя  $t_0 = 75.2$  с. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{уд}/c$  для ряда образцов.

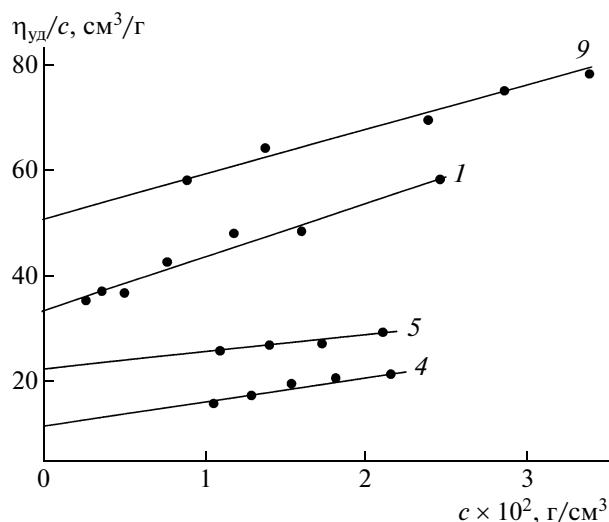


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/c$  от концентрации  $c$ .

Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  приведены в табл. 2. Для исследованных образцов получены относительно высокие значения константы Хаггинса  $k'$ , лежащие в интервале 0.4–1.3, что, по-видимому, характерно для сверхразветвленных полимеров [13–15].

**Методы светорассеяния.** Статическое и динамическое светорассеяние изучали на установке “Photocor” (Россия) с He–Ne-лазером “Spectra-Physics” в качестве источника света (длина волны  $\lambda_0 = 632.8$  нм). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора “Photocor-FC” с числом каналов 288; данные обрабатывали методом кумулянтов и методом регуляризации Тихонова.

Средневесовые молекулярные массы  $M_w$  и радиусы инерции  $R_g$  определяли по методу двойной экстраполяции Зимма (рис. 5). Методом динамического рассеяния света для изученных образцов зафиксировано две моды (рис. 6). Гидродинамические размеры частиц, соответствующие и быстрой ( $R_{h \text{ быст}}$ ), и медленной ( $R_{h \text{ медл}}$ ) модам, не зависят от  $c$  (рис. 7), и в качестве гидродинамических радиусов брали средние по концентрациям величины. Значения  $M_w$ ,  $R_g$ ,  $R_{h \text{ быст}}$  и  $R_{h \text{ медл}}$  приведены в табл. 2. К сожалению, вследствие малости исходных концентраций методами светорассеяния удалось исследовать не все образцы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез сверхразветвленных поли-L-лизинов

Синтез сверхразветвленных поли-L-лизинов был проведен в условиях восстановительного каталитического удаления N<sup>ε</sup>-карбобензокси за-

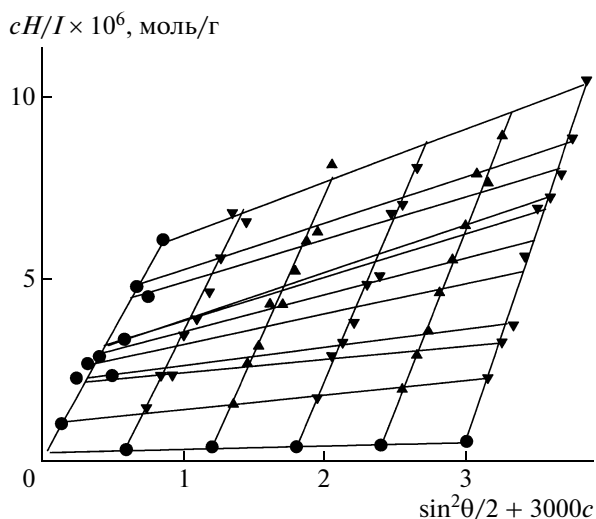


Рис. 5. Диаграмма Зимма для образца 2.  $I$  – интенсивность рассеянного света,  $H$  – оптический множитель и  $\theta$  – угол рассеяния.

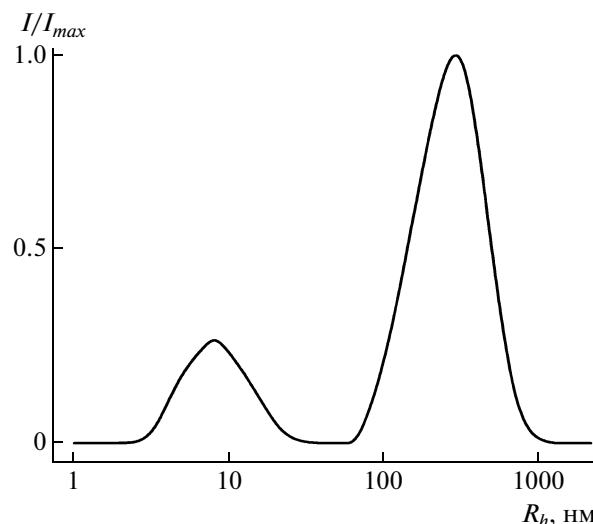


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности  $I/I_{\max}$  рассеянного света от размера рассеивающих частиц  $R_h$  для раствора образца 3 при  $c = 0.0040$  г/см<sup>3</sup>.  $I_{\max}$  – максимальная интенсивность рассеянного света при данной концентрации.

щитной группировки с N-карбоксиангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензокси-*L*-лизина с использованием двух подходов (рис. 8). В первом варианте синтеза в качестве восстановителя использована система газообразный водород–активированный палладий на угле [8, 9]. Как следует из рис. 1, N<sup>ε</sup>-аминогруппа N-карбоксиангидрида *L*-лизина, освободившаяся в ходе каталитического удаления, сразу же выступает в роли инициатора полимеризации других молекул N-карбоксиангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензокси-*L*-лизина. В процессе дальнейшей полимеризации в условиях продолжающегося каталитического удаления карбобензоксизащитных групп с N<sup>ε</sup>-аминогрупп олигомерных/полимерных цепочек происходит образование сверхразветвленного полимера гомотипа, в котором вне точек ветвления (диацелированных остатков лизина) располагаются линейные фрагменты олиго/полилизина. Использование на стадии синтеза наряду с N-карбоксиангидридом N<sup>ε</sup>-карбобензокси-*L*-лизина других N-карбоксиангидридов α-аминокислот, например N-карбоксиангидрида γ-трет-бутил-*L*-глутамата, γ-трет-бутильная группа которого устойчива в условиях каталитического восстановления, приводит к образованию сверхразветвленного поли-*L*-лизина гетеротипа, содержащего вне точек “ветвления” (диацелированных остатков лизина) олигомерные или полимерные фрагменты, построенные из лизина и глутаминовой кислоты [8]. В данной работе при изучении структуры сверхразветвленного гетерополизина, содержащего в своем составе глутаминовую кислоту (табл. 1, образец 7), был использован синтезированный ранее полимер с соотношением лизин : глутаминовая кислота,

равном 1.93 : 1.0 (данные аминокислотного анализа [8]).

Синтез сверхразветвленного поли-*L*-лизина, модифицированного по аминогруппам N-концевых остатков лизина гистидином, проводили в аналогичных условиях – при использовании в качестве восстановителя системы водород–палладий на угле, но в реакционной среде наряду с N-карбоксиангидридом N<sup>ε</sup>-карбобензокси-*L*-лизина присутствовал обрыватель – регулятор поли-

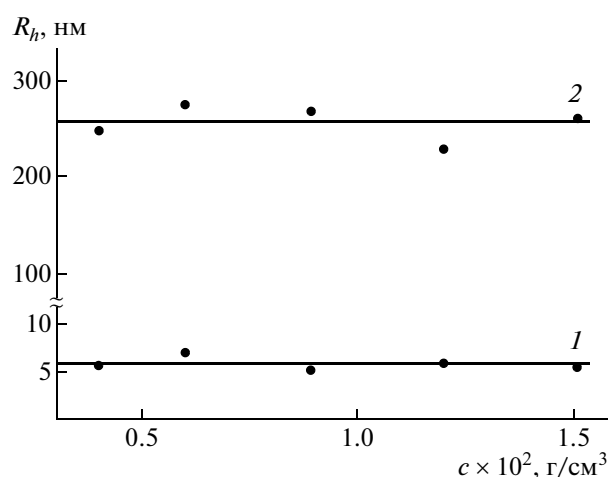


Рис. 7. Концентрационные зависимости гидродинамических радиусов  $R_h$  частиц, ответственных за быструю (1) и медленную (2) моды, для растворов образца 1.

меризации N-карбоксииангирида, а именно, активированный пентафторфениловый эфир N<sup>α</sup>-трет-бутилоксикарбонил-N<sup>lm</sup>-бензилоксиметил-гистидина [9]. Для определения влияния соотношения N-карбоксииангидрид N<sup>ε</sup>-карбобензоксид-*L*-лизина : активированный пентафторфениловый эфир N<sup>α</sup>-трет-бутилоксикарбонил-N<sup>lm</sup>-бензилоксиметил-гистидина на структуру и ММ полимеров было использовано два соотношения реагентов (массовые соотношения по нагрузке) — 10 : 1 и 1 : 1. Истинное соотношение аминокислот (лизин : гистидин), модифицирующих N-концевые остатки лизина, в образцах 8 и 9 сверхразветвленных полимеров было определено с помощью капиллярного электрофореза, оно составляло 34 : 1 и 14 : 1 соответственно [9].

Во втором варианте синтеза сверхразветвленного гомополи-*L*-лизина в качестве восстановителя была использована система муравьиная кислота—активированный палладий (рис. 8). При этом с целью определения влияния условий синтеза на структуру полимеров все гомополи-*L*-лизины, синтезированные по второму варианту, получены при одинаковом массовом соотношении мономера лизина (N-карбоксииангирида N<sup>ε</sup>-карбобензоксидлизина) и восстановителя (муравьиной кислоты), равном 1 : 1.5. При этом соотношение палладий : N-карбоксииангидрид N<sup>ε</sup>-карбобензоксидлизина было разным: для образцов 1, 2 и 3 (табл. 1) это соотношение составляло 1 : 10, а для образцов 4, 5 и 6 — 1 : 5. Дополнительным фактором, способным влиять на структуру полимеров, была различная концентрация мономера в растворе. Образцы 1, 2 и 3 получены при концентрации мономера 2, 4 и 6% соответственно. При синтезе образцов 4, 5 и 6 (табл. 1) изменяли также продолжительность реакции полимеризации (1 ч, 1 и 7 суток).

*Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики поли-*L*-лизинов*

Как видно из табл. 2, значения ММ, определенные методом статического светорассеяния, более чем на порядок превосходят гидродинамические ММ. Для всех исследованных образцов получены относительно невысокие  $M_{SD}$ . При этом наблюдается разумное соответствие между экспериментальными величинами гидродинамических характеристик — константами седиментации  $S_0$  и диффузии  $D_0$  и характеристической вязкостью  $[\eta]$ . Об этом, в частности, свидетельствуют значения гидродинамического инварианта [16, 17]

$$A_0 \equiv \eta_0 \left( \frac{D_0}{T} \right)^{2/3} \left[ \frac{[\eta] S_0 R}{100(1 - \bar{v} \rho)} \right]^{1/3} \quad (2)$$

Для исследованных поли-*L*-лизинов  $A_0$  лежит в интервале  $1.8-4.1 \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup>, причем для большинства образцов  $A_0 < 3 \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup>. Это ниже типичных значений для линейных гибкоцепных полимеров, для которых среднее экспериментальное значение  $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup> [17]. Отметим, что информация о значениях гидродинамического инварианта для сверхразветвленных полимеров в литературе ограничена, поскольку обычно их молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики определяют методами статического и динамического светорассеяния и хроматографии, а седиментационно-диффузионный анализ используется только в отдельных работах. Нам известны значения  $A_0$  для сверхразветвленных поликарбосиланов [14, 15] и лактодендримеров [18] (т.е. регулярных сверхразветвленных полимеров), для которых  $A_0 = (1.5-2.4) \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup> и  $A_0 = (2.1-3.0) \times 10^{-10}$  эрг/град/моль<sup>1/3</sup> соответственно.

Понять, в чем причина столь существенного различия  $M_{SD}$  и  $M_w$  для одних и тех же образцов, помогает метод динамического рассеяния света. Как указывалось выше, для исследованных поли-*L*-лизинов в растворах характерно бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 5). При этом гидродинамические радиусы  $R_{h \text{ медл}}$ , соответствующие медленной моде, более чем в 30 раз (!) превосходят размер  $R_{h \text{ быстр}}$  частиц, ответственных за быструю моду (табл. 2).

Значения  $R_{h \text{ быстр}}$  достаточно хорошо согласуются с  $M_{SD}$  и близки к величинам гидродинамических радиусов  $R_h^D$  и  $R_h^{\eta}$  (табл. 2), определенным по значениям коэффициентов диффузии и характеристической вязкости соответственно. Для вычисления последних использовали соотношение Стокса

$$R_h^D = f / 6\pi\eta_0 = k_B T / 6\pi\eta_0 D_0 \quad (3)$$

и формулу Эйнштейна

$$R_h^{\eta} = (3M[\eta] / 10\pi N_A)^{1/3} \quad (4)$$

Здесь  $f$  — коэффициент поступательного трения растворенных частиц,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро.

Полученные результаты позволяют предположить, что частицы, ответственные за быструю моду, а также за значения характеристической вязкости, коэффициента поступательной диффузии и константы седиментации, — это изолированные сравнительно низкомолекулярные макромолекулы сверхразветвленных поли-*L*-лизинов.

Для всех образцов, для которых удалось изучить динамическое рассеяние света, размер “мед-

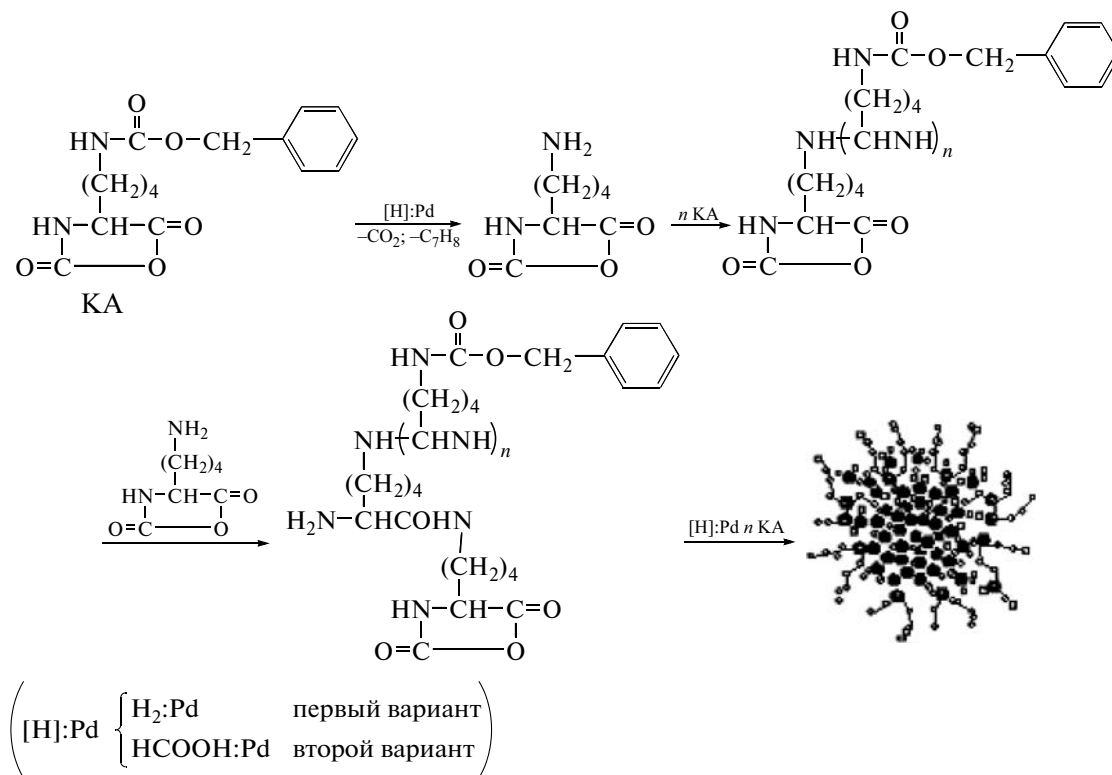


Рис. 8. Схема синтеза гиперразветвленных полиаминокислот на основе лизина.

ленных” частиц примерно одинаков и составляет 250–300 нм (табл. 2). Именно эти рассеивающие объекты дают основной вклад при определении  $M_w$  и радиусов инерции  $R_g$  методом статического светорассеяния. Действительно, во-первых, интенсивность рассеянного света очень быстро увеличивается с ростом размеров частиц, и, во-вторых, в этом методе происходит усреднение по всему ансамблю растворенных объектов [11, 19].

Относительная доля больших частиц в растворе очень невелика, поэтому нам не удалось надежно зафиксировать их существование другими экспериментальными методами. Следует отметить, однако, что для ряда образцов обнаружено изменение наклона диффузионного графика в области очень больших времен (рис. 3). В частности, оценка коэффициента диффузии для образца 1 при  $t > 6 \times 10^4$  с приводит к значению  $D_0 \sim 1 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, что соответствует гидродинамическому радиусу  $R_h^D \sim 200$  нм и близко к  $R_{h \text{ медл}}$  для данного полимера.

Относительно природы больших частиц, зафиксированных в растворах сверхразветвленных поли-L-лизинов, можно высказать следующие предположения. Это могут быть лабильные ассо-

циативные структуры, формирующиеся в статическом состоянии раствора, когда внешнее воздействие отсутствует или минимально. В пользу такого заключения свидетельствует способность к ассоциации структурно близких лизиновых дендримеров, которая была недавно обнаружена с использованием метода поляризованной люминесценции [20, 21]. Однако отсутствие концентрационной зависимости гидродинамического радиуса  $R_{h \text{ медл}}$  снижает вероятность того, что мы имеем дело с лабильными надмолекулярными структурами. “Медленные” частицы могут быть высокомолекулярными соединениями, напоминающими звездообразные поли-L-лизиновые конъюгаты лизиновых дендримеров, в которых к сверхразветвленному “ядру” одноточечно привиты длинные полилизиновые цепи [4].

#### Влияние условий синтеза на молекулярно-массовые характеристики сверхразветвленных поли-L-лизинов

Прежде всего проанализируем влияние различных факторов при синтезе сверхразветвленных полиаминокислот гомоти́па (полимеры 1–6) на их ММ.

**Влияние концентрации N-карбоксииангирида.** Увеличение концентрации  $c^*$  мономера в реакционном растворе от 2 до 6% (полимеры 1–3) сопровождается немонотонным изменением ММ: так, полимер, синтезированный при  $c^* = 4\%$ , характеризуется наиболее высокой ММ. (Отметим, что аналогичным образом изменяются и гидродинамические размеры макромолекул гомополи-*L*-лизина.) Этот результат хорошо согласуется с полученными ранее данными по влиянию концентрации мономера на ММ и общий выход полимера. В частности, было показано, что концентрация N-карбоксииангидридов аминокислот 4% является лучшим вариантом при синтезе линейных полиаминокислот (см., например, работу [8]).

**Влияние соотношения N-карбоксииангидрид : активированный палладий.** Как видно из табл. 2, уменьшение соотношения мономер : палладий от 10 : 1 (образцы 1–3) до 5 : 1 (образцы 4–6) вызывает резкое снижение ММ синтезированных полимеров. Вероятно, это связано с тем, что палладий выступает в данном случае как часть иницирующей системы. Давно известно, что увеличение доли инициатора неизбежно ведет к возрастанию количества центров инициации в системе, что в свою очередь приводит к уменьшению ММ полимера и его общего выхода.

**Влияние времени полимеризации на выход и ММ полимеров.** При прочих равных условиях ММ гомополи-*L*-лизина повышается при увеличении длительности реакции (образцы 4–6), что обусловлено следующим: реакция идет практически до полного исчерпания мономера. При этом достаточно быстро наступает “насыщение”, и при времени реакции  $t_p > 24$  ч молекулярно-массовые характеристики полимеров практически не изменяются. Данный факт связан, вне всякого сомнения, с тем, что на первом этапе происходит формирование сильно сшитого, но сравнительно низкомолекулярного “ядра” ( $M \sim (4-8) \times 10^3$ ), по своим свойствам напоминающего дендример. Далее увеличение ММ идет за счет роста полимерных цепочек, одноточечно привитых к части аминокислот на “поверхности” и практически не содержащих точек ветвления. Полимер напоминает лизинный дендример, к которому привиты более длинные полимерные цепи [4, 22] (см. выше).

**Влияние встраивания в сверхразветвленный полимер других аминокислот на характеристики полимера.** Введение в макромолекулу поли-*L*-лизина остатков других аминокислот (например, глутаминовой кислоты) снижает ММ полимера, что видно при сравнении образцов 1 и 7. Связано это с тем, что N-карбоксииангидрид  $\gamma$ -бензилглутамата имеет более высокую константу сополимеризации, чем N-карбоксииангидрид N<sup>ε</sup>-карбобензоксиллизина [8].

**Влияние модификации N-концевых групп лизина сверхразветвленного полимера на его характеристики.** Из данных табл. 2 (полимеры 8 и 9) следует, что полимеризация N-карбоксииангирида N<sup>ε</sup>-карбобензоксиллизина в присутствии обрывателя-регулятора роста полимерных цепей – активированного пентафторфенилового эфира N<sup>α</sup>-*трет*-бутилоксикарбонил-N<sup>1m</sup>-бензилоксиметилгистидина позволяет наиболее эффективно влиять на ММ и размеры сверхразветвленного поли-*L*-лизина.

#### *Структурно-конформационные свойства сверхразветвленных поли-L-лизина*

Гидродинамические радиусы  $R_{h \text{ быстр}}$ ,  $R_h^D$  и  $R_h^N$  макромолекул сверхразветвленных поли-*L*-лизина относительно велики (табл. 2). При одинаковых ММ они заметно (в 1.5–2 раза) выше соответствующих характеристик для сверхразветвленных полифениленгермана [23] и поликарбосиланов [13–15] и тем более размеров молекул дендримеров [18, 24–26]. Это может быть обусловлено как более “рыхлой” структурой макромолекул поли-*L*-лизина, так и возможным отличием их формы от сферической, что, возможно, связано с формированием “кометообразных” структур.

Важную информацию о конформационном поведении макромолекул дает анализ зависимостей типа Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости  $[\eta] \sim M^a$  и гидродинамических радиусов  $R_h \sim M^b$  (или коэффициента диффузии  $D_0 \sim M^{-b}$ , см. формулу (3)). Необходимо отметить, что для разветвленных систем значения показателей степени  $a$  и  $b$  чувствительны к степени ветвления: они уменьшаются при ее увеличении.

Количественная информация о степени ветвления изучавшихся полиаминокислот отсутствует. Это серьезная проблема, и авторы планируют ее решить в последующих исследованиях. Дальнейший анализ проведен, исходя из предположения, что степень ветвления гомополи-*L*-лизина (образцы 1–6) одинакова или изменяется незначительно, так что полученные результаты следует рассматривать как качественную оценку структурно-конформационного поведения исследованных полимеров. Построение зависимостей Марка–Куна–Хаувинка для образцов 1–6 приводит к значениям  $a = 0.48 \pm 0.05$  и  $b = 0.42 \pm 0.09$ . Величина показателя степени  $a$  заметно выше величин, получаемых как для дендримеров ( $a < 0.2$ ) [18, 24–29], так и для сверхразветвленных полимеров с высокой степенью ветвления ( $a = 0.2-0.4$ ) [14, 15, 30, 31]. Экспонента  $b$  попадает в интервал типичных значений соответствующих характеристик для дендримерных  $b = 0.33-0.45$  и

сверхразветвленных  $b = 0.35\text{--}0.5$  макромолекул [14, 18, 27]. Напомним, что для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях  $a = 0.6\text{--}0.8$ ,  $b = 0.55\text{--}0.65$  [11, 12].

Учитывая полученные оценки значений  $a$  и  $b$ , можно предположить, что форма макромолекул исследованных сверхразветвленных полимеров заметно отличается от таковой для длинных гибких цепей в конформации гауссова клубка. Следовательно, макромолекулы гомополи- $L$ -лизина можно и удобно моделировать слабо вытянутым эллипсоидом, как и макромолекулы других сверхразветвленных полимеров. При этом, однако, плотность полимерного вещества в молекулярном клубке изученных поли- $L$ -лизина невысока: она близка к соответствующей характеристике для линейных молекул и значительно ниже типичных величин для дендримеров.

Как указывалось выше, анализ зависимостей Марка–Куна–Хаувинка проведен в предположении о постоянстве степени ветвления. Однако сделанные предположения справедливы и для случая, когда значение степени ветвления снижается с повышением ММ при изменении условий синтеза. Действительно, уменьшение степени ветвления (при фиксированной ММ) приводит к увеличению размеров и асимметрии формы макромолекул и к соответствующему росту характеристической вязкости  $[\eta]$  и коэффициента поступательного трения  $f$ . Следовательно,  $a$  и  $b$  должны были бы увеличиваться. Поэтому полученные невысокие экспериментальные значения рассматриваемых показателей степени действительно фиксируют незначительную асимметрию формы макромолекул полилизина.

Ситуация оказывается более сложной, если степень ветвления возрастает при увеличении ММ. В данном случае полученные значения  $a$  и  $b$  занижены (в результате уменьшения размеров макромолекул при увеличении степени ветвления), т.е. реальные  $a$  и  $b$  должны быть близки к величинам для гибкоцепных полимеров в клубкообразной конформации. Тогда, учитывая относительно высокие значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , можно предположить, что макромолекулы сверхразветвленных полилизина имеют кометоподобную форму с первичным центром ветвления в голове кометы. Такая достаточно рыхлая структура может возникать, например, вследствие редких внутримолекулярных водородных связей.

Авторы выражают благодарность Д.К. Беляеву (ИВС РАН) за участие в проведении экспериментальных работ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morris M.C., Chaloin L., Heitz F., Davita G. // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2000. V. 11. № 5. P. 461.
2. Ohsaki M., Okuda T., Wada A., Hirayama T., Niidome T., Aoyagi H. // *Bioconjug. Chem.* 2002. V. 13. № 3. P. 510.
3. Okuda T., Kidoaki S., Ohsaki M., Koyama Y., Yoshikawa, Niidome T., Aoyagi H. // *Organic Biomol. Chem.* 2003. V. 1. № 10. P. 1270.
4. Власов Г.П., Корольков В.И., Панкова Г.А., Тарасенко И.И., Баранов А.Н., Глазков П.В., Киселев А.В., Остапенко О.В., Лесин Е.А., Баранов В.С. // *Биоорган. химия.* 2004. Т. 30. № 1. С. 12.
5. Okuda T., Sugiyama A., Niidome T., Aoyagi H. // *Biomaterials.* 2004. V. 25. № 3. P. 537.
6. Власов Г.П., Корольков В.И., Гурьянов И.А., Баянова Н.В., Баранов А.Н., Киселев А.В., Лесина Е.А., Баранов В.С. // *Биоорган. химия.* 2005. Т. 31. № 2. С. 167.
7. Власов Г.П., Павлов Г.М., Баянова Н.В., Корнеева Е.В., Эбель С., Ходорковский М.А., Артамонова Т.О. // *Докл. РАН.* 2004. Т. 399. № 3. С. 366.
8. Власов Г.П., Тарасенко И.И., Валугева С.В., Киппер А.И., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., Авдеева Е.В., Воробьев В.И. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 5. С. 731.
9. Власов Г.П., Филиппов А.П., Тарасенко И.И., Тарабукина Е.Б., Панкова Г.А., Ильина И.Е., Шпырков А.А., Скворцова Е.В., Скворцов А.И., Воробьев В.И. // *Высокомолек. соед. А.* 2008. Т. 50. № 4. С. 589.
10. Daly W., Poche D. // *Tetrahedron Lett.* V. 29. № 46. P. 5859.
11. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. *Структура макромолекул в растворах.* М.: Наука, 1964.
12. Цветков В.Н. *Жесткоцепные полимерные молекулы.* Л.: Наука, 1986.
13. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музафаров А.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 12. С. 2157.
14. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Филиппов А.П., Шумилкина Н.А., Музафаров А.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 9. С. 1655.
15. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Тарасова Э.В., Амирова А.И., Филиппов А.П., Шереметьева Н.А., Музафаров А.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2009. Т. 50. № 2.
16. Цветков В.Н., Кленин С.И. // *Докл. АН СССР.* 1953. Т. 88. № 1. С. 49.
17. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // *Успехи химии.* 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
18. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.E. // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.

19. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
20. Anufrieva E., Ananieva T., Bayanova N., Vlasov G., Krakovyak M., Nazarova O., Nekrasova T., Panarin E., Smyslov R. // *Macromol. Symp.* 2006. V. 237. № 1. P. 1.
21. Ануфриева Е.В., Краковьяк М.Г., Ананьева Т.Д., Власов Г.П., Баянова Н.В., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 49. № 6. С. 1013.
22. Vlasov G., Tarasenko I., Pankova G., Plyina I., Filippov A., Tarabukina E., Shpyrkov A., Skvortsova E., Skvortsov A., Vorobyev V. // *Abstrs. 5 Int. Dendrimer Symposium. Toulouse, 2007.* P. O-74.
23. Зайцев С.Д., Туриатов А.А., Павлов Г.М., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н., Захарова О.Г. // *Высокомолек. соед. Б.* 2004. Т. 46. № 8. С. 1443.
24. Mourey T.H., Turner S.R., Rubinstein M., Frechet J.M.J., Hawker C.J., Wooley K.L. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 9. P. 2401.
25. Rietveld I.B., Smith J.A.M. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 14. P. 4608.
26. Scherrenberg R., Coussens B., Vliet P., Edouard G., Brackman J., Brabander E. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 2. P. 456.
27. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Meijer E.W. // *Colloid Polym. Sci.* 2002. V. 280. № 2. P. 416.
28. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Новицкая М.Е., Бойко Н.И., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Шибяев В.П., Рюмцев Е.И., Музафаров А.М. // *Докл. РАН.* 2001. Т. 381. № 1. С. 69.
29. Татаринова Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Мешков И.Б., Демченко Н.В., Быстрова А.В., Лебедева О.В., Музафаров А.М. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. № 11. С. 2484.
30. Mori H., Seng D.C., Lecher H., Zhang M., Müller A.H.E. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 25. P. 9270.
31. Mori H., Walther A., Andre X., Lanzendörfer M.G., Müller A.H.E. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 6. P. 2054.



УДК 541(64+49+14)

## ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАМИДИН–ХРОМОФОР И ПОЛИАМИДИН–(ХРОМОФОР–ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИД–ХРОМОФОР) В МЕТАНОЛЕ

© 2009 г. А. О. Савицкий, Е. Р. Гасилова, А. В. Теньковцев

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

Поступила в редакцию 17.04.2008 г.

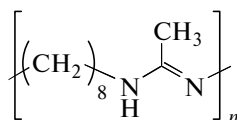
Принята в печать 02.10.2008 г.

Методами статического и динамического рассеяния света исследована кинетика образования нестехиометрических ионных комплексов полиоктаметиленацетамидина с низкомолекулярным хромофором (4-гидроксистирил)-(4'-карбоксистирил)кетонем и с блок-сополимером хромофор–полипропиленоксид–хромофор в разбавленных метанольных растворах. ММ полиамидина и полипропиленоксидного спейсера равны 12000 и 2000. Показано, что комплексы полиамидин–хромофор имеют гидродинамические радиусы, сравнимые с комплексами полиамидин–(хромофор–полипропиленоксид–хромофор) (100–200 нм). Оценены радиусы инерции и структурные факторы  $\rho$  комплексов. Показано, что в комплексах полиамидин–хромофор последний агрегирован, плотность агрегатов велика ( $\rho \approx 1$ ). Зависимость  $\rho$  комплексов полиамидин–(хромофор–полипропиленоксид–хромофор) от стехиометрии связана с изменением соотношения числа свободных концов к числу петель. Увеличение доли свободных концов уменьшает компактность комплексов (повышает  $\rho$ ) и ускоряет их агрегацию. Установлено, что изменение порядка смешения растворов компонентов так же влияет на размер комплексов и кинетику структурообразования, как и изменение стехиометрии.

### ВВЕДЕНИЕ

Комплексы полимеров с низкомолекулярными красителями (хромофорами) используются при создании новых материалов с улучшенными физико-механическими, оптическими, нелинейно-оптическими и другими характеристиками [1–11]. Ранее нами были исследованы ионные комплексы нелинейно-оптически активных хромофоров с полиамидинами [4–10] и было показано, что образование хиноидных структур вследствие ионизации хромофоров приводит к достаточно термостабильным, устойчивым в течение длительного времени полимерным комплексам, обладающим пленкообразующими свойствами и способным к эффективной генерации третьей гармоники.

В настоящей работе в качестве полимера-носителя комплекса выбран полиоктаметиленацетамидин

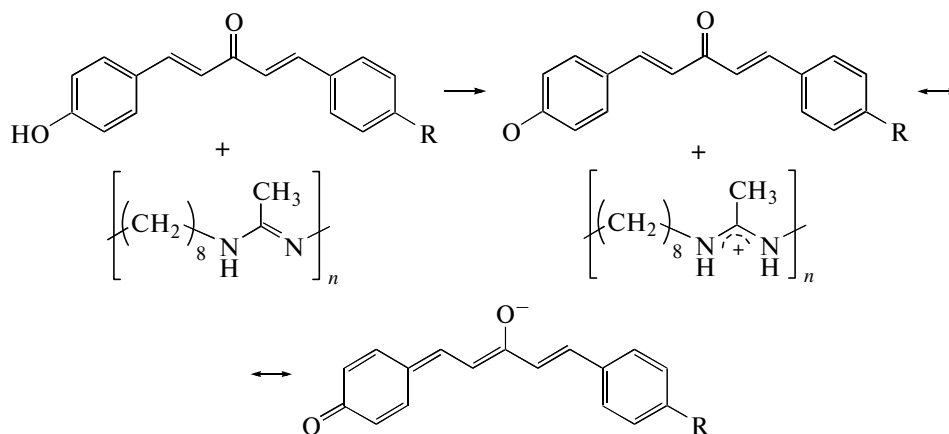


ПОМА

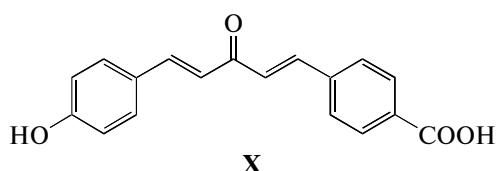
Полиамидины обладают хорошей растворимостью в полярных органических растворителях, прозрачностью в видимой области спектра, пленкообразующей способностью [3]. Особенным свойством полиамидинов является их высокая основность,  $pK_a$  может достигать значений 11. Вследствие этого полиамидины способны образовывать ионные комплексы с органическими молекулами, имеющими кислотную функцию, а также участвовать в формировании водородных связей [7].

Как показано в работе [4], при смешении раствора ПОМА с растворами хромофоров на основе 4-гидроксистирилалканового фрагмента происходит перенос протона от хромофорных фрагментов к амидиновым с образованием ионных комплексов, что сопровождается изменением окраски раствора с желтой на красную и изменением спектров поглощения в видимой области (наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения вследствие делокализации отрицательного заряда аниона, вызванной сопряжением) [4, 5]:

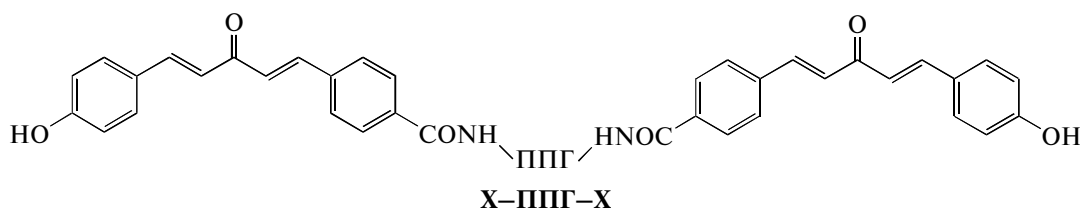
E-mail: mrsao@mail.ru (Савицкий Андрей Олегович).



В настоящей работе исследованы комплексы ПОМА с низкомолекулярным хромофором (4-гидроксистирил)-(4'-карбоксистирил)кетонем



и с блок-сополимером ППГ-2000, модифицированным хромофором по концевым группам полимерной цепи



Как было показано в работе [10], введение гибкого спейсера между хромофорами значительно понижает интенсивность генерации третьей гармоники света в пленках комплексов ПОМА с X-ППГ-X, что связано с уменьшением ассоциации хромофорных фрагментов, поскольку известно [5], что хромофоры такого типа образуют ассоциаты в спиртовых растворах. В связи с тем, что пленки комплексов получают осаждением из растворов, приобретают актуальность исследования ранних стадий комплексообразования и структурообразования в аналогичных средах. Для подтверждения нашего предположения мы предприняли настоящее исследование кинетики комплексообразования и структурообразования в спиртовых растворах комплексов ПОМА с блок-сополимером X-ППГ-X и с низкомолекулярным X методами динамического и статического рассеяния света, широко используемыми при изучении растворов стабильных комплексов [12, 13] и кинетики их структурообразования [14–17].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиоктаметиленацетида ( $M_n$  (ЯМР) = 12000) по реакции между аминогруппами октаметиленамина с триэтилортоацетатом проводили по методике [3]. Для улучшения растворимости ПОМА в спирте перед растворением его переводили в Н-форму прогревом до 130°C для удаления следов  $\text{CO}_2$ .

Хромофор X получали методом двустадийной кротоновой конденсации в щелочной среде. После защиты фенольной группы и активации карбоксильной данный хромофор ковалентно присоединяли к концевым аминогруппам диаминпропиленгликоля (ДА-ППГ) (торговая марка Jeffamine® D-2000 компании "Huntsman",  $M_n$  = 2000), как описано нами ранее [9]. Исходный ДА-ППГ несовместим с ПОМА, на что указывает наличие двух температур стеклования в смеси [11].

Было показано [6], что основность ПОМА достаточна для того, чтобы депротонировать обе

концевые группы X, по первой ступени –COOH и по второй –OH. В блок-сополимерах X–ППГ–X карбоксильная группа участвует в образовании амидной связи с концевыми группами DA–ППГ, депротонированию подвергается только группа –OH хромофорного фрагмента [9].

Рассеяние света исследовали с помощью установки фирмы “PhotoCor” с термостатируемым рабочим объемом. Измерения проводили при комнатной температуре. Угол рассеяния  $\theta$  варьировали от  $30^\circ$  до  $140^\circ$ . Использовали гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 632.8$  нм) фирмы “Coherent” мощностью 20 мВт. Показатели преломления измеряли в видимом свете на рефрактометре ИРФ-454Б. Для обеспыливания растворов применяли мембранные фильтр-насадки к шприцу. Использовали фильтры MILLEX-LCR диаметром пор 0.45 мкм. Оказалось, что сразу после смешения компонентов в растворе образуются комплексы, размеры которых больше пор фильтра (после фильтрования раствора комплексов избыточная интенсивность рассеянного света практически отсутствует). Поэтому обеспыленные комплексы готовили покапельным фильтрованием раствора второго компонента в предварительно отфильтрованный раствор первого.

Для оценки длины цепи звеньев полимеров использовали программу HyperChem.

Исследовали зависимости рэлеевского отношения избыточного рассеяния света  $\Delta R$  от времени  $\Delta t$ , прошедшего от момента смешения растворов исходных компонентов:

$$\Delta R = R_t \frac{I - I_s}{I_t - I_0} \left( \frac{n_s}{n_t} \right)^2, \quad (1)$$

где  $R_t = 1.431 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  – рэлеевская постоянная эталонной жидкости (толуола) на длине волны 632.8 нм;  $n_s$  и  $n_t$  – показатели преломления метанола и толуола;  $I$  и  $I_s$  – интенсивность рассеяния света раствором и растворителем (метанолом);  $I_0$  – темновой ток. Кинетику структурообразования изучали при  $\theta = 90^\circ$ . В ряде случаев (при достаточной интенсивности рассеяния и достаточно медленной кинетике изменения интенсивности) исследовали дополнительно угловые зависимости рассеяния и определяли эффективный радиус инерции  $R_g$ . Как известно [18], при определении  $R_g$  не требуется знать инкремент показателя преломления  $\nu$  полимера, величина  $R_g$  комплексов с блок-сополимером (подобно их аналогам – графтсополимерам) равна

$$R_g^2 = [w^2 \nu_A^2 R_{gA}^2 + (1-w)^2 \nu_B^2 R_{gB}^2 + 2w(1-w) \nu_A \nu_B R_{gAB}] / \nu^2 \quad (2)$$

Здесь подстрочные индексы А и В обозначают компоненты комплекса,  $w$  – массовую долю компонентов;  $R_{gAB}^2 = 0.5[R_{gA}^2 + R_{gB}^2 + l^2]$  ( $l^2$  – среднеквадратичное расстояние между гравитационными центрами компонентов комплекса). Известно [18], что  $l$  сополимеров, компоненты которых обладают разными  $\nu$ , определяется оптической неоднородностью цепи, поэтому при анализе  $l$  и  $R_g$  пользовались результатами рефрактометрии (с этой целью были измерены  $\nu$  компонентов комплексов).

В методе динамического рассеяния света (ДРС) получают нормализованную усредненную по времени автокорреляционную функцию интенсивности рассеянного света [19]:

$$g_T^{(2)}(q, \tau) = \langle I(q, 0)I(q, \tau) \rangle_T / \langle I(q) \rangle_T^2, \quad (3)$$

где  $q = 4\pi n_s \sin(\theta / 2) / \lambda$  – волновой вектор,  $\tau$  – время затухания. Подстрочный индекс означает усреднение по времени за время накопления функции корреляции. Информацию о размере рассеивателей находили из динамического структурного фактора  $g^{(1)}(q, \tau)$ , связанного с  $g_E^{(2)}$  уравнением Зигерта:

$$g_E^{(2)} = 1 + k[g^{(1)}(q, \tau)]^2, \quad (4)$$

в котором  $k$  – экспериментальная константа ( $0 < k < 1$ ), подстрочный индекс означает усреднение по ансамблю. Обычно в растворах полимеров соблюдаются условия эргодичности:  $g_E^{(2)} = g_T^{(2)}$ . В эргодичных системах  $g^{(1)}$  затухает до нуля. Скорость затухания функции корреляции  $\Gamma$  (или обратная величина  $\tau_c$  – время корреляции) определяется поступательной подвижностью:

$$g^{(1)}(q, \Gamma) = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (5)$$

( $G(\Gamma)$  – распределение скоростей затухания). Поступательная подвижность характеризуется коэффициентом самодиффузии

$$D = 1 / \tau_c q^2 \quad (6)$$

Из величины  $D$  оценивали гидродинамический радиус эквивалентной твердой сферы  $R_h$

$$R_h = k_B T / 6\pi D \eta_s, \quad (7)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана,  $\eta_s$  – вязкость растворителя,  $T$  – температура.

Для узких распределений ( $\Delta\Gamma/\Gamma \leq 1$ ) размеры рассеивателей определяли методом кумулянтов:

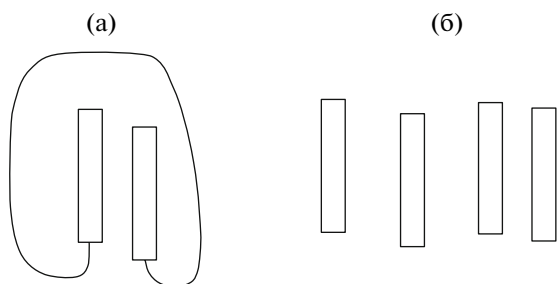


Рис. 1. Структура типа шпильки X–ППГ–X в метаноле (а), агрегаты X в метаноле (б).

$$g^{(1)}(t) = e^{-\Gamma t} [1 + \mu_2(\bar{\Gamma}\tau)^2 / 2! - \mu_3(\bar{\Gamma}\tau)^3 / 3! + \dots] \quad (8)$$

Здесь  $\bar{\Gamma} = \int \Gamma G(\Gamma) d\Gamma$ ,  $\mu_i = \int (\Gamma - \bar{\Gamma})^i G(\Gamma) d\Gamma$  – моменты распределения. Широкие распределения обрабатывали с помощью программы DynaLS, разработанной фирмой “Alango”. В программе DynaLS функция  $g^{(1)}$  аппроксимируется суммой большого числа экспонент

$$g^{(1)} = \sum f_i \exp(-t / \tau_{ci}) \quad (9)$$

( $f_i$  – вклад компонентов в интенсивность рассеяния). Величины  $f_i$  находили в DynaLS, накладывая условия связности (гладкости получающегося распределения) и положительности решений. Величины  $R_h$  должны быть получены двойной экстраполяцией к  $\theta = 0^\circ$  и к нулевой концентрации  $C$ . Значения  $R_h$ , определенные нами в ходе исследования кинетики только при  $\theta = 90^\circ$  и при одной концентрации раствора, являются эффективными.

Измерения методами статического рассеяния света (СРС) и ДРС проводили одновременно: величину  $I$ , необходимую для СРС, получали усреднением  $I$  за время накопления автокорреляционной функции.

Соотношение функциональных групп компонентов при комплексообразовании характеризовали величиной

$$\alpha = 2\mu_{\text{ПОМА}} / \mu_{\text{X-ППГ-X}} \quad (10)$$

где  $\mu_{\text{ПОМА}}$  и  $\mu_{\text{X-ППГ-X}}$  – мольные доли ПОМА и X–ППГ–X ( $\mu_{\text{ПОМА}} = 1 - \mu_{\text{X-ППГ-X}}$ ).

Двойка в числителе учитывает то, что в хромофорных компонентах по две функциональные группы, способные к комплексообразованию с ПОМА.

Комплексы ПОМА с X и с X–ППГ–X готовили в условии избытка функциональных групп ПОМА при  $\alpha = 70 : 30$  смешиванием растворов с

$C_{\text{ПОМА}} = 0.1$  мас. %,  $C_{\text{X-ППГ-X}} = 0.1$  мас. %,  $C_{\text{X}} = 0.2$  мас. %, дополнительно исследовали комплексы ПОМА с X–ППГ–X с соотношением  $\alpha = 80 : 20$ . Концентрацию компонентов в исходных растворах подбирали таким образом, чтобы избыточное рассеяние в них было мало – тогда рассеяние света при смешении этих растворов будет обусловлено комплексообразованием. Как и в работе [5], мы исследовали влияние очередности смешения компонентов на комплексообразование. Под прямым порядком смешения далее будем понимать комплексы, приготовленные прибавлением ПОМА к раствору X (X–ПОМА).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Растворы X–ППГ–X

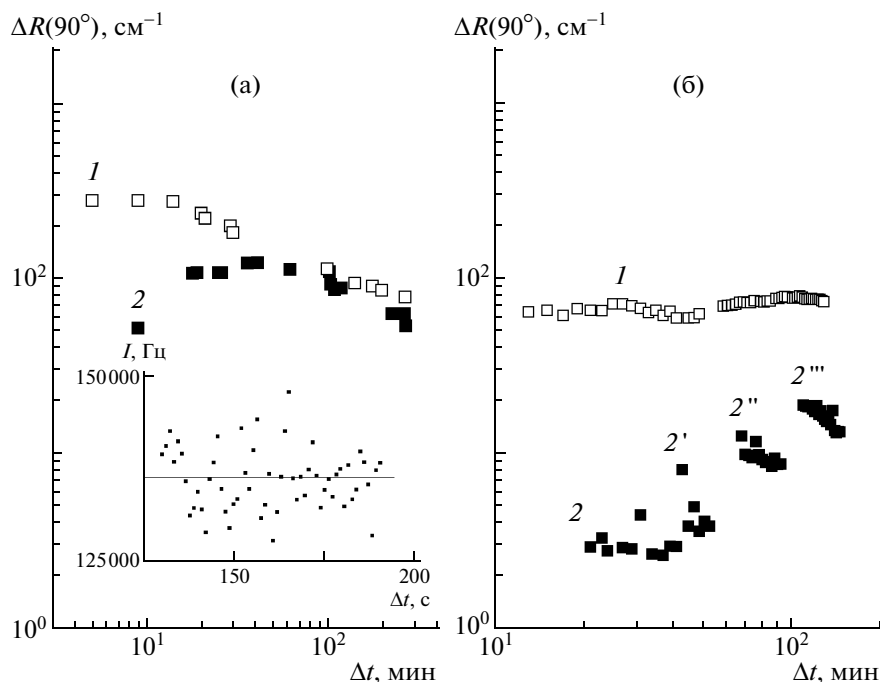
Результаты рефрактометрии в метанольных растворах исходных компонентов представлены ниже.

Вещество	ДА-ППГ	X	X–ППГ–X	ПОМА
$dn/dc$ , мл/г	0.1215	0.3411	0.1804	0.1951

При исследовании СРС и ДРС растворов блок-сополимеров X–ППГ–X было установлено, что  $M \approx 5000$ , второй вириальный коэффициент  $A_2 = 0.2 \times 10^{-4}$  мл моль/г<sup>2</sup>. Таким образом, определенная ММ примерно соответствует ММ индивидуальной макромолекулы X–ППГ–X. Малая величина  $A_2$  свидетельствует о том, что метанол является почти  $\theta$ -растворителем для X–ППГ–X. Как показано в работе [5] с помощью спектров поглощения в УФ- и видимой области, в разбавленных спиртовых растворах X агрегирован. Следовательно, введение ППГ-спейсера, который, как известно [20], хорошо растворяется в метаноле, не делает метанол хорошим растворителем для X–ППГ–X. Величину  $R_h = 2$  нм X–ППГ–X определили методом кумулянтов. Это значение  $R_h$  приблизительно равно длине одного концевого хромофора, составляющей 1.6 нм. Столь малая величина  $R_h$  X–ППГ–X может быть обусловлена тем, что X–ППГ–X (фактически блок-сополимер типа ВАВ) образует известные [21, 22] структуры типа шпильки (рис. 1а). В шпильках X–ППГ–X хромофорные концы агрегированы. Длины ППГ-спейсера вполне достаточно для изображенной на рис. 1а структуры: длина звена ППГ в *транс*-конфигурации равна 0.484 нм, а длина полностью вытянутой цепи ППГ, состоящей из 33 звеньев, составляет 16 нм.

### Кинетика комплексообразования

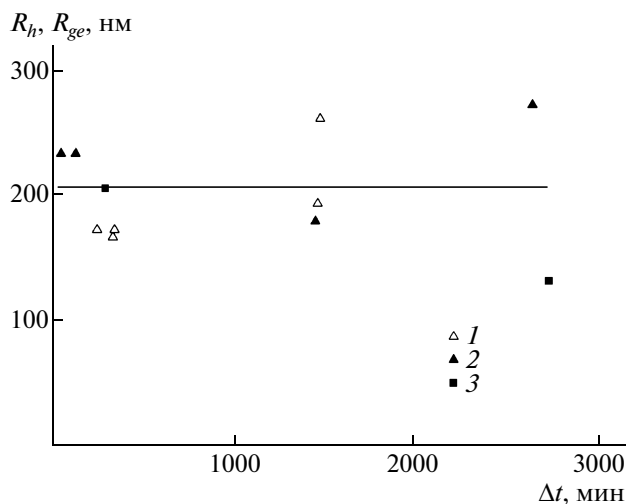
**Комплексы ПОМА с X.** На рис. 2 представлены результаты исследования зависимостей  $\Delta R(90^\circ)$  от  $\Delta t$  для комплексов ПОМА с блок-сополимером



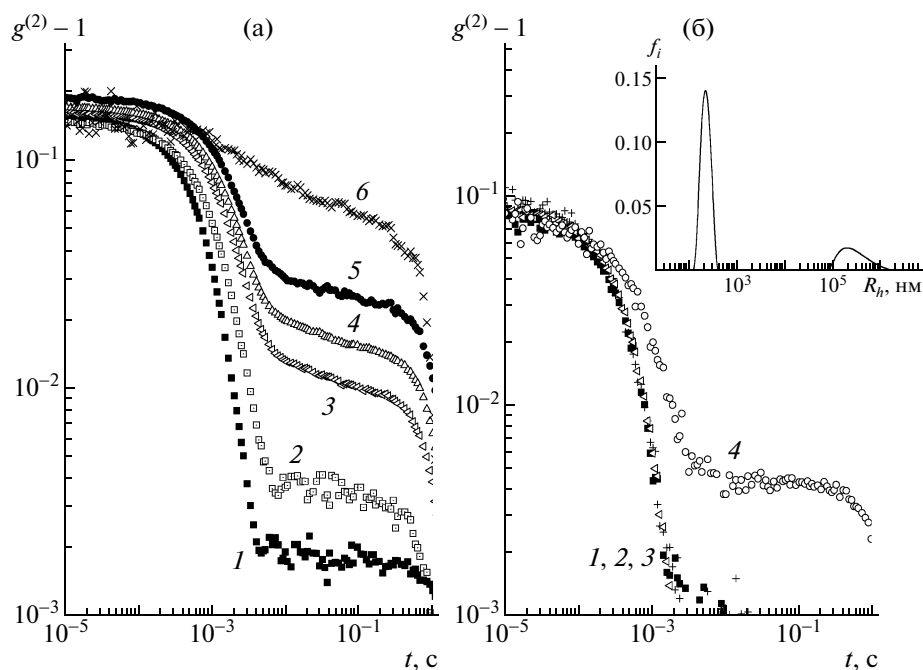
**Рис. 2.** Зависимости  $\Delta R(90^\circ)$  от времени  $\Delta t$  после смешения растворов ПОМА ( $c = 0.1$  мас. %) с X–ППГ–X ( $c = 0.1$  мас. %) (а) и с X ( $c = 0.2$  мас. %) (б) в метаноле,  $\alpha = 70 : 30$ . Прямой порядок смешения: а – (X–ППГ–X)–ПОМА (1), (б) – X–ПОМА (1); обратный порядок смешения: а – ПОМА–(X–ППГ–X) (2), б – ПОМА–X (2, 2', 2'', 2'''). Штрихи означают, что раствор был подвергнут прогреву до  $40^\circ\text{C}$  и механическому встряхиванию в перерыве между измерениями. На вставке приведен пример посекундной зависимости  $I(\Delta t)$  за время накопления автокорреляционной функции – 60 с. На кривых 2 показаны значения интенсивности, усредненной за время накопления автокорреляционной функции.

(рис. 2а) и X (рис. 2б) одинаковой стехиометрии  $\alpha = 70 : 30$ , полученные при прямом и обратном порядке смешения. Видно, что  $\Delta R(\text{X–ПОМА}) > \Delta R(\text{ПОМА–X})$ . Подобную зависимость интенсивности рассеяния от порядка смешения растворов ПОМА с растворами X наблюдали и в работе [5]. Из рис. 2 следует, что изменение порядка смешения компонентов меньше сказывается на интенсивности рассеяния комплексов ПОМА–(X–ППГ–X), чем в ПОМА–X. Видно также, что зависимость  $\Delta R(90^\circ)$  от порядка смешения нивелируется в комплексах с X–ППГ–X в течение 2 ч, в комплексах с X при комнатной температуре этого не происходит. Величина  $\Delta R(90^\circ)$  растворов ПОМА–(X–ППГ–X) выше, чем растворов ПОМА–X.

Благодаря тому, что средняя  $I$  достаточно медленно изменяется со временем, при накоплении  $g^{(2)}$  в течение нескольких минут изменениями средней интенсивности рассеяния можно пренебречь (вставка на рис. 2). На рис. 3 представлены результаты исследования кинетики комплексообразования X–ПОМА и ПОМА–X ( $\alpha = 70 : 30$ ) методом ДРС. Величины  $R_h$  определяли методом



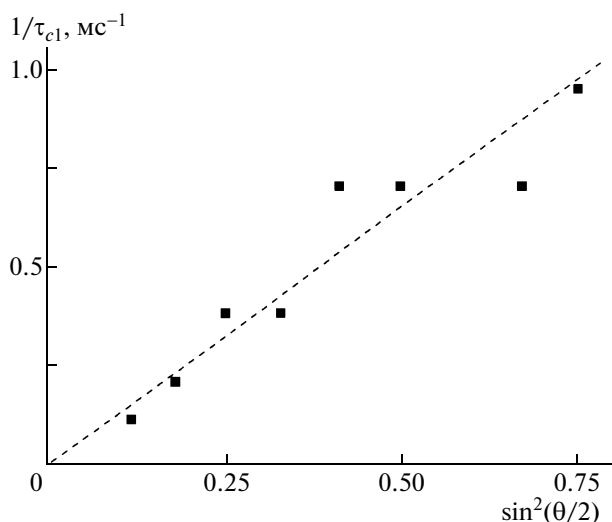
**Рис. 3.** Зависимость  $R_h$  (1, 2) и  $R_{ge}$  (3) от времени в растворах комплексов ( $\alpha = 70 : 30$ ,  $c = 0.1$  мас. %): обратный ПОМА–X (1) и прямой X–ПОМА (2, 3) порядки смешения растворов.



**Рис. 4.** Функции  $g^{(2)} - 1$  растворов (X–ППГ–X)–ПОМА в различные моменты времени после смешения: а:  $\alpha = 70 : 30$ ,  $\Delta t = 21$  (1), 69 (2), 160 (3), 225 (4), 267 (5) и 1260 мин (6); б:  $\alpha = 80 : 20$ ,  $\Delta t = 81$  (1), 181 (2), 218 (3) и 1459 мин (4). Угол рассеяния  $90^\circ$ . На вставке показан пример обработки подобных автокорреляционных функций с помощью программы ДунаLS: зависимость относительной интенсивности рассеяния от гидродинамического радиуса.

кумулянтов. Оценим, чему может соответствовать величина  $R_h \approx 200$  нм в комплексах с X. Длина *транс*-конформации монозвена ПОМА составляет 1.36 нм, молекулярная масса ПОМА 12000,

ММ звена 169, следовательно, степень полимеризации ПОМА равна 71. Тогда максимальная длина вытянутой цепи ПОМА составляет  $1.36 \times 71 = 96$  нм. Комплексообразование с X может увеличить диаметр цепи ПОМА до 4 нм, но не может увеличить  $R_h$  одной макромолекулы комплекса до 200 нм. Из этого следует, что мы наблюдаем агрегаты комплексов, а не комплексы X с одиночными макромолекулами ПОМА. На рис. 3 видно, что  $R_h$  комплексов не зависит от времени.



**Рис. 5.** Типичная угловая зависимость скорости релаксации быстроспадающего компонента бicomпонентных автокорреляционных функций комплексов.

**Комплексы ПОМА с X–ППГ–X.** Влияние стехиометрии. На рис. 4 представлена кинетика изменения  $g^{(2)} - 1$  комплексов (X–ППГ–X)–ПОМА разной стехиометрии:  $\alpha = 70 : 30$  (а) и  $80 : 20$  (б). Видно, что с течением времени функция автокорреляции интенсивности рассеянного света перестает падать до нуля. Этот эффект быстрее и в большей степени проявляется для комплекса с большей долей X–ППГ–X. На вставке (рис. 4б) показан пример обработки автокорреляционной функции с помощью программы ДунаLS. Видно, что двухкомпонентный спад автокорреляционной функции приводит к бимодальному распределению  $R_h$ . Обозначим гидродинамический радиус быстроспадающего компонента  $R_{h1}$ , долю медленно спадающего компонента  $f_s$ . Величину  $f_s$  оценивали по относительной площади второго максимума распределения  $R_h$ .

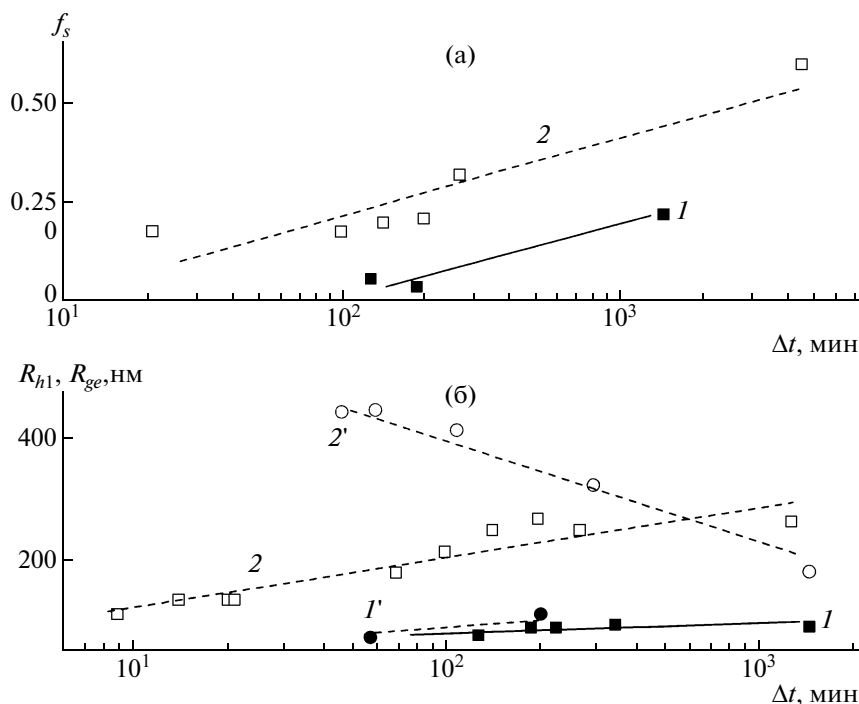


Рис. 6. а – Кинетика изменений  $f_s$  в разбавленных растворах комплексов (X–ППГ–X)–ПОМА при  $\alpha = 80 : 20$  (1) и  $70 : 30$  (2); б – кинетика изменения  $R_{h1}$  (1, 2) и  $R_{ge}$  (1', 2') комплексов (X–ППГ–X)–ПОМА при  $\alpha = 80 : 20$  (1, 1') и  $70 : 30$  (2, 2').

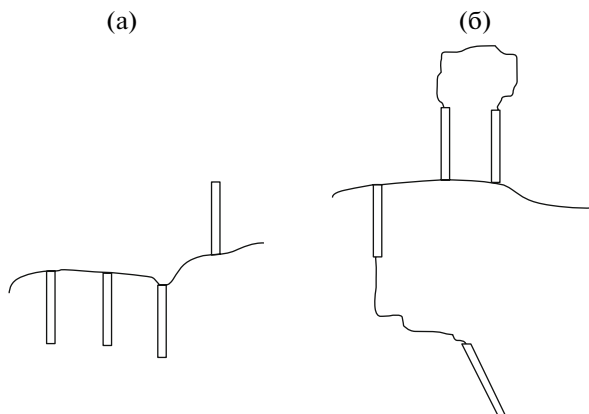
Доказательством того, что быстроспадающий компонент автокорреляционной функции обусловлен диффузией, служит линейный характер зависимости  $1/\tau_{c1}$  от  $q^2$  (уравнение (4)). Характерная зависимость представлена на рис. 5. Рисунок 6 иллюстрирует результаты обработки автокорреляционной функции для растворов комплексов (X–ППГ–X)–ПОМА  $\alpha = 70 : 30$  и  $80 : 20$ , приведены зависимости  $R_{h1}$  и  $f_s$  от  $\Delta t$ , а также зависимость  $R_{ge}(\Delta t)$  для комплекса  $\alpha = 70 : 30$ .

Незатухание автокорреляционной функции до нуля может быть обусловлено рядом причин. Например, появлением движений, более медленных, чем время накопления автокорреляционной функции (или на больших масштабах, чем  $1/q$ ). Но не это является причиной данного эффекта. Действительно, если бы такие большие агрегаты появились, то значения  $R_g$  увеличивались бы со временем, что не соответствует экспериментальным результатам:  $R_{ge}$  уменьшается с  $\Delta t$ . Кроме того, в больших кластерах внутримолекулярная мода  $R_{h1}$  не должна быть диффузионной, как на рис. 5. И, наконец, обратим внимание на то, что в нашем случае рост  $f_s$  сопровождается уменьшением  $I$ , т.е. подавлением флуктуаций. Появление незатухающих до нуля автокорреляционных функций, таким образом, свидетельствует о “динамическом аресте” макромолекул комплексов в

полостях, создаваемых окружением. “Динамический арест” может наблюдаться, например, уже на ранних стадиях гелеобразования или в результате подавления флуктуаций дальнего действия электрическим полем в полиэлектролитах [23–26]. В нашем случае нельзя исключить ни влияния ранних стадий гелеобразования, ни влияния диполь-дипольных взаимодействий на ограничение поступательной подвижности комплексов. Диполь-дипольные взаимодействия в таких системах могут быть существенными вследствие того, что хромофоры, вступившие в реакцию комплексообразования, ионизируются и приобретают большой дипольный момент.

На рис. 6 видно, что  $R_{h1}(\alpha = 80 : 20) < R_{h1}(\alpha = 70 : 30)$ . Это указывает на то, что доля концевых групп X–ППГ–X, взаимодействующих с ПОМА, пропорциональна введенной доле блок-сополимера.

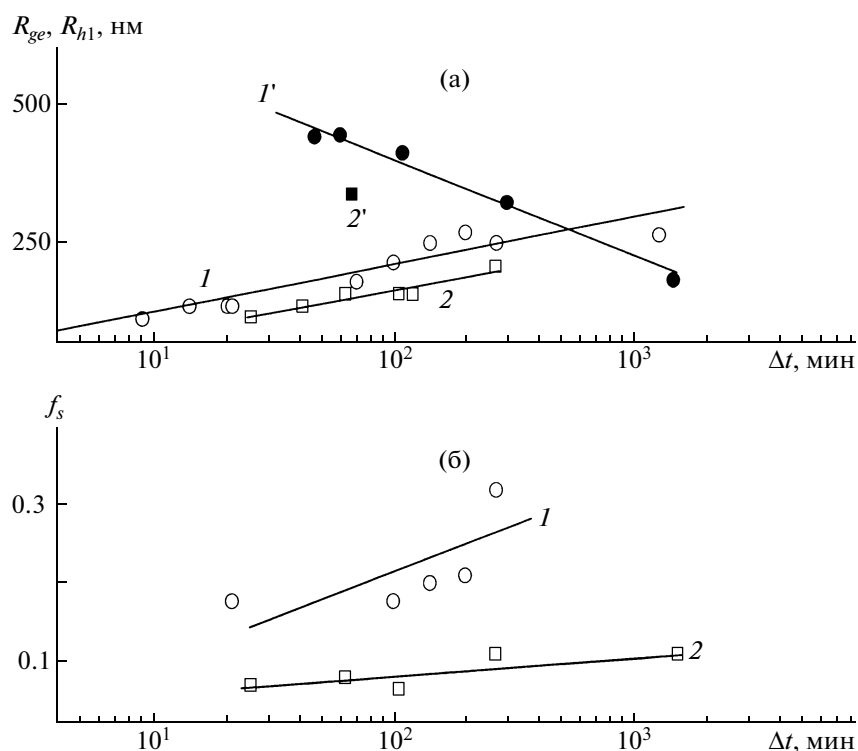
Рассмотрим отношение  $R_{ge}/R_{h1} = \rho_e$ . Величина  $\rho = R_g/R_h$  носит название структурного фактора, она определяется плотностью макромолекулярного клубка. Минимальное  $\rho = 0.778$  соответствует твердым сферам, для полидисперсных макромолекул в  $\theta$ -растворителе  $\rho = 1.73$ , в хорошем растворителе  $\rho$  полидисперсных макромолекул может достигать значения 2.05 [27]. Как следует



**Рис. 7.** Различные способы вхождения блок-сополимера в комплекс: свободные концы (а) и петли (б).

из рис. 6, в комплексе с X ( $\alpha = 70 : 30$ )  $R_{ge} \approx R_{h1}$ , т.е.  $\rho_e \approx 1$ . Малость величины  $\rho$  свидетельствует о компактности комплекса. Кроме того, равенство  $R_{ge} \approx R_{h1}$  указывает на то, что  $l^2 \rightarrow 0$  в формуле (2). Так и должно быть, поскольку хромофоры комплекса находятся вблизи основной цепи ПОМА,

т.е. центры тяжести хромофорного компонента и полимерной цепи совпадают. Основной оптический контраст при комплексообразовании ПОМА с X–ППГ–X также вносят хромофорные концы блок-сополимера: именно X обладает наибольшим  $\nu$  (см. выше). Отметим, что разница  $\nu$  блок-сополимера и ПОМА мала, поэтому в формуле (2) определяющим фактором, влияющим на  $R_{ge}$ , является  $l^2$ . Как видно на рис. 6, в комплексе с X–ППГ–X ( $\alpha = 80 : 20$ )  $R_{ge} \approx R_{h1}$ , т.е.  $\rho_e \approx 1$ , как и в комплексах с X. Очевидно, что равенство  $R_{ge} \approx R_{h1}$  в комплексе с блок-сополимером при  $\alpha = 80 : 20$  обусловлено тем, что обе хромофорные группы блок-сополимера находятся вблизи основной цепи ПОМА, т.е. образуют петли (рис. 7). В комплексе с блок-сополимером ( $\alpha = 70 : 30$ ) первоначально  $R_{ge} > R_{h1}$ , но с течением времени  $\rho_e \rightarrow 1$ . Можно утверждать, что в комплексах ПОМА с X–ППГ–X при  $\alpha = 80 : 20$  формируются более плотные структуры, чем при  $\alpha = 70 : 30$ . По-видимому, в комплексе с меньшей долей ПОМА образуется большая доля свободных концов блок-сополимера (рис. 7). В свободных концах блок-сополимеров  $l^2$ , очевидно, больше, чем в петлях. Наблюдающееся уменьшение отношения  $R_{ge} : R_{h1}$  со временем в комплексах с блок-сополимером ( $\alpha = 70 : 30$ ) мо-



**Рис. 8.** а – Зависимость  $R_{h1}$  от  $\Delta t$  комплексов (X–ППГ–X)–ПОМА (1), ПОМА–(X–ППГ–X) (2); радиус инерции (X–ППГ–X)–ПОМА (1'), ПОМА–(X–ППГ–X) (2'). б – Зависимость  $f_s$  от  $\Delta t$  для (X–ППГ–X)–ПОМА (1) и ПОМА–(X–ППГ–X) (2).  $\alpha = 70 : 30$ .



жет быть обусловлено как внутримакромолекулярной, так и межмакромолекулярной агрегацией хромофоров свободных концов.

Обращение порядка смешения комплексов ПОМА с блок-сополимером. Рисунок 8 иллюстрирует зависимость  $R_{h1}$  и  $f_s$  комплексов с блок-сополимером ( $\alpha = 70 : 30$ ) от очередности смешения компонентов. Видно, что  $R_h$  и  $R_{ge}$  в ПОМА–(X–ППГ–X) меньше, чем в (X–ППГ–X)–ПОМА. Таким образом, обращение порядка смешения понижает эффективность комплексообразования. Величина  $f_s$  в комплексах ПОМА–(X–ППГ–X) также меньше, чем в (X–ППГ–X)–ПОМА. Следовательно, при прямом порядке смешения наблюдается более раннее структурообразование.

Из рис. 8 следует, что и наклон зависимостей  $f_s(\Delta t)$  и  $R_{h1}(\Delta t)$  в ПОМА–(X–ППГ–X) меньше, чем в (X–ППГ–X)–ПОМА. Можно утверждать, таким образом, что обращение порядка смешения в комплексах с блок-сополимером действует аналогично увеличению  $\alpha$ .

#### *Сравнение комплексообразования с X и с X–ППГ–X*

Сравним комплексы с X и с блок-сополимером на его основе. Об эффективности комплексообразования можно судить по величине начального  $R_h$ . Поскольку в комплексах с низкомолекулярным хромофором начальное  $R_h$  больше, чем в комплексах с блок-сополимером, комплексообразование с X более эффективно, чем с X–ППГ–X.

Сравнение кинетики комплексообразования ПОМА с низкомолекулярным хромофором и с его блок-сополимером при том же  $\alpha = 70 : 30$  показывает, что  $R_h$  комплекса с X не меняется со временем, а  $R_{h1}$  комплекса с блок-сополимером увеличивается. Последнее может быть связано с процессами межцепной агрегации. Очевидно, в комплексах с блок-сополимером межцепная агрегация обусловлена свободными концами.

#### *Сравнение кинетики интенсивности рассеяния света с кинетикой изменения $R_h$*

Обратим внимание на следующие отличия результатов ДРС и СРС. Первоначальные различия  $\Delta R(90^\circ)$ , вызванные очередностью смешения компонентов в комплексах с блок-сополимером, устраняются за полчаса (рис. 2). Однако результаты ДРС свидетельствуют о том, что отличия  $R_h$  и  $f_s$  в комплексах, полученных при разном порядке смешения, не устраняются и при большем  $\Delta t$ . По-видимому, подобные расхождения в результатах СРС и ДРС связаны с тем, что на  $I$  в первые моменты дополнительно влияет оптическая неоднородность комплексов. Так как  $v$  компонентов комплекса сильно отличаются, это может влиять

на  $I$ . При анализе влияния порядка смешения растворов на комплексообразование надо учесть следующие факторы.

1. Соотношение скорости комплексообразования и скорости покапельного введения раствора одного компонента в раствор другого. Простое фильтрование, проведенное непосредственно после смешения растворов, показало, что комплексы коллоидных размеров образуются в момент смешения.

2. Стабильность комплексов. В комплексах с ПОМА осуществляется сильное ионное связывание: во-первых, в комплексообразовании участвуют два атома азота полиамидина, во-вторых, способные к комплексообразованию группы ПОМА отделены друг от друга цепочкой  $(CH_2)_8$ .

3. Разное время приготовления комплекса при прямом и обратном порядках смешения. Учтем, что мы смешиваем растворы одинаковых концентраций. Это означает, что при получении нестехиометрических комплексов при  $\alpha > 1$  объем раствора ПОМА превышает объем раствора блок-сополимера, а сам процесс приготовления комплекса занимает больше времени при прямом порядке смешения (покапельным добавлением раствора ПОМА к раствору блок-сополимера), чем при обратном. Поэтому разброс  $\alpha$  комплексов при прямом порядке смешения выше, чем при обратном.

Итак, при прямом порядке смешения в начальные моменты образуются комплексы,  $\alpha$  которых меньше среднего, при обратном порядке смешения – наоборот. Эти различия сохраняются и к завершению процесса смешения. В комплексах с  $\alpha > 1$  при прямом порядке смешения растворов разброс  $\alpha$  комплексов выше, чем при обратном порядке, т.е. комплексы менее однородны по составу. Это, по-видимому, и приводит к наблюдаемой зависимости  $\Delta R$  комплексов с блок-сополимером  $\alpha = 70 : 30$  от порядка смешения.

С течением времени указанные различия интенсивности рассеяния нивелируются из-за межмакромолекулярной и внутримолекулярной агрегации блок-сополимера – комплексы становятся более однородными. Интенсивность рассеяния в комплексах с блок-сополимером перестает зависеть от порядка смешения компонентов при  $\Delta t > > 30$  мин, т.е. влияние оптической неоднородности комплексов с блок-сополимером нивелируется вследствие процессов внутрицепной или межцепной агрегации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стратегия исследования кинетики комплексообразования и структурообразования методом рассеяния света состояла в выборе таких степеней разбавления исходных олигомеров (ПОМА,

блок-сополимера) и хромофора, чтобы  $\Delta R$  можно было пренебречь. Это дало возможность исследовать кинетику комплексообразования и структурообразования, начиная с малых  $\Delta t$ . С помощью высоких степеней разбавления мы отделили по времени процессы комплексообразования от последующего структурообразования и гелеобразования.

Установлено, что введение олигомерного ППГ-спейсера между двумя хромофорами ( $M = 2000$ ) улучшает растворимость хромофорного компонента. Таким образом, в комплексообразовании с ПОМА участвуют индивидуальные макромолекулы блок-сополимера. В этом отличие от комплексов с X, в котором участвуют агрегаты X (как показано ранее с помощью спектров поглощения в видимой области [5]). Действительно, в нашей работе установлено, что  $R_h$  комплексов ПОМА с X составляет 200 нм. Такие большие размеры комплексов ПОМА с X свидетельствуют о том, что они не представляют собой макромолекулу ПОМА с “боковыми группами” X: с самого начала в комплексообразовании участвуют агрегаты X.

При сравнительном анализе структуры комплексов мы пользовались параметром  $\rho_e$ . Показано, что в комплексах с X структурный фактор  $\rho_e \approx 1$ , т.е. комплексы компактны. Оказалось, что начальная величина  $\rho_e$  комплексов с блок-сополимером зависит от их стехиометрии: при изменении  $\alpha$  от 70 : 30 до 80 : 20 начальное  $\rho_e$  меняется от 2.5 до 1.0. Очевидно, компактность комплекса с блок-сополимером зависит от соотношения свободных концов и петель блок-сополимера в комплексе. Чем больше доля петель, тем комплексы более компактны. Анализ  $v$  компонентов комплекса привел нас к выводу о том, что  $R_g$  комплекса зависит от доли свободных концов блок-сополимера. Это связано с тем, что центр тяжести петель блок-сополимера расположен вблизи основной цепи ПОМА, центр тяжести свободных концов вынесен за пределы основной цепи. Поэтому по компактности комплексы с петлями блок-сополимера должны быть близки комплексам с низкомолекулярными хромофорами. Увеличение доли свободных концов блок-сополимера приводит к увеличению  $R_g$  комплекса.

Показано, что изменение очередности смешения компонентов в комплексах с блок-сополимером сказывается на первоначальном разбросе состава комплексов, а также приводит к эффектам, сходным к изменению средней стехиометрии комплексов.

Наблюдающиеся медленные изменения  $R_{ge}$ ,  $R_h$ ,  $I$  и формы автокорреляционной функции со временем могут быть связаны с процессами внутрцепной и межцепной агрегации хромофоров

комплексов. Агрегация увеличивает  $R_h$ , и комплексы становятся более компактными. Показано, что со временем наблюдается уменьшение  $I$ , сопровождающееся ростом неусредняемого за время наблюдения вклада в автокорреляционную функцию. Природа данного эффекта до конца не ясна. Он может быть вызван начальными стадиями гелеобразования или подавлением флуктуаций за счет электростатических взаимодействий хромофоров, вошедших в комплекс и приобретших отрицательный заряд. Исследование этого явления будет продолжено в дальнейшем с помощью анализа временных зависимостей спектров поглощения в видимой области.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Priimagi A., Cattaneo S., Ras R.H.A., Valkama S., Ikkala O., Kauranen M. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 23. P. 5798.
2. Ishchenko A. // Polym. Adv. Technol. 2003. V. 13. № 10–12. P. 744.
3. Böhme F., Klinger C., Komber H., Häussler L., Jehnichen D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 6. P. 929.
4. Tenkovtsev A.V., Yakimansky A.V., Dudkina M.M., Lukoshkin V.A., Komber H., Häussler L., Böhme F. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 20. P. 7100.
5. Dudkina M., Aseev V., Tenkovtsev A., Tenhu H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2005. V. 43. № 4. P. 398.
6. Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Komber H., Häussler L., Böhme F. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 22. P. 8389.
7. Yakimansky A.V., Tenkovtsev A.V., Dudkina M.M., Voigt-Martin I.G., Kolb U., Lukoshkin V.A., Böhme F. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 303. № 2. P. 237.
8. Böhme F., Häussler L., Tenkovtsev A.V., Yakimansky A.V. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 1140.
9. Savitsky A., Tenkovtsev A.V., Oertel U., Komber H., Böhme F. // Macromol. Rapid Commun. 2007. V. 28. № 5. P. 641.
10. Савицкий А.О., Теньковцев А.В., Лукошкин В.А., Бöhme F. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 10. С. 1820.
11. Mart H., Oertel U., Komber H., Häussler L., Böhme F. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 19. P. 8051.
12. Bowman W.A., Rubinstein M., Tan J.S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 11. P. 3262.
13. Pogodina N.V., Tsvetkov N.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
14. Peng S., Wu C. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 3. P. 585.
15. Dai S., Tam K.C., Jenkins R. D. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 404.

16. *Kjoniksen A., Joabsson F., Thuresson K., Nystroem B.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 45. P. 9818.
17. *Luo S., Liu S., Xu J., Liu H., Zhu Z., Jiang M., Wu C.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 13. P. 4517.
18. Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by M.B. Huglin. London: Acad. Press, 1972.
19. Dynamic Light Scattering / Ed. by R. Pecora. New York: Plenum Press, 1985.
20. *Kim J., Choi E., Yoo K., Lee C.S.* // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 161. № 2. P. 283.
21. *Kim S.H., Won H.J.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 18. P. 8565.
22. *Ильин В.В.* Дис... канд. хим. наук. СПб: СПбГУ, 2007.
23. *Cipeletti L., Ramos L.* // Current Opinion in Colloid and Interface Sci. 2002. V. 7. № 3–4. P. 228.
24. *Norwood D.P., Benmouna M., Reed W.F.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4293.
25. *Erni B.D., Amis E.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2701.
26. *Kulkarni A.M., Dixit N.M., Zukoski Ch. F.* // Faraday Discuss. 2003. V. 123. № 37. P. 5037.
27. *Burchard W.* // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.

УДК 541.64:535.5

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА И ИХ АССОЦИАТОВ В ХЛОРОФОРМЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. В. Лезов, Г. Е. Полушина, М. Е. Михайлова, И. Н. Матвеева,  
Л. А. Добрун, Е. И. Рюмцев

Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 3

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Принята в печать 17.06.2008 г.

Методами статического и динамического рассеяния света, вискозиметрии и электрического ДЛП исследовано поведение растворов в хлороформе сульфированного ПС, молекулы которого содержат 0.5, 1.35, 2.6 и 5.8 мол. % натрийсульфонатных групп. Определены ММ иономеров, их коэффициент поступательной диффузии, характеристическая вязкость и времена свободной релаксации. Установлено, что ассоциирование в растворах иономеров, молекулы которых содержат больше 1.35 мол. % натрийсульфонатных групп, происходит по механизму “открытой ассоциации”. Анализ автокорреляционных функций интенсивности рассеянного света и спада электрического ДЛП позволил определить коэффициенты поступательной диффузии и времена релаксации единичных молекул иономеров, их парных ассоциатов и ассоциатов более высокой кратности. Гидродинамический радиус единичных молекул иономеров уменьшается от 8 до 5.8 нм при увеличении доли натрийсульфонатных групп в составе молекул, а отношение гидродинамического радиуса парных ассоциатов и единичных молекул сульфированного ПС возрастает.

### ВВЕДЕНИЕ

В ряду ассоциирующих полимеров важное место занимают иономеры, молекулы которых содержат, как правило, небольшое число ионогенных групп, способных образовывать внутри- и межмолекулярные ассоциаты в слабо полярных органических растворителях [1–12]. Для сульфированного ПС с 1.35, 1.39 и 1.65 мол. % натрийсульфонатных групп были обнаружены аномальные концентрационные зависимости приведенной вязкости, коэффициента поступательной диффузии и седиментации в растворах в *n*- и *m*-силоле [4–11].

Анализ результатов статического рассеяния света, малоуглового нейтронного рассеяния и гидродинамических исследований позволил установить, что в слабо полярных органических растворителях, в которых диссоциация натрийсульфонатных групп отсутствует, самосборка молекул сульфированного ПС, содержащего 1.35–1.65 мол. % таких групп, происходит по механизму “открытой ассоциации” [6, 7, 9, 11]. Уменьшение доли групп SO<sub>3</sub>Na в составе молекул сульфированного ПС до 0.95 мол. % приводит к измене-

нию характера агрегирования, в данном случае соответствующего модели “закрытой ассоциации” [9]. Причиной столь необычного поведения сульфированного ПС в органических растворителях является диполь-дипольное взаимодействие натрийсульфонатных групп, которое способствует образованию их внутри- и межмолекулярных ассоциатов.

Изучение влияния состава иономеров на размеры единичных молекул сульфированного ПС и их ассоциатов различной кратности представляется весьма актуальным для широкого круга ассоциирующих полимеров; их химическая структура и свойства могут быть модифицированы введением различных по своей природе функциональных групп.

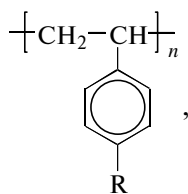
В настоящей работе методами статического и динамического рассеяния света, вискозиметрии и электрического ДЛП изучено влияние доли натрийсульфонатных групп в цепи сульфированного ПС на механизм самоорганизации, размер единичных молекул и их ассоциатов в хлороформе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил сульфированный ПС, химическая структура повторяющегося звена молекул которого представлена ниже.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00459).

E-mail: AVlezov@mail.ru (Лезов Андрей Владимирович).



где R = SO<sub>3</sub>Na или H.

Долю X групп SO<sub>3</sub>Na в цепи сульфированного ПС определяли как отношение их числа *m* к степени полимеризации макромолекул *n*. Были изучены четыре образца сульфированного ПС, молекулы которых содержали 0.5, 1.35, 2.6 и 5.8 мол. % натрийсульфонатных групп (образцы 1–4 соответственно). Полимеры получали сульфированием ПС ацетилсульфатом в дихлорэтаноле. Содержание групп SO<sub>3</sub>Na определяли методом элементного анализа [2, 3].

Перед приготовлением растворов для удаления следов воды образцы сульфированного ПС выдерживали в вакуумном эксикаторе над пяти-окисью фосфора до постоянной массы. В качестве растворителя использовали хлороформ квалификации х.ч. с плотностью ρ = 1.489 г/см<sup>3</sup>, показателем преломления 1.4455, диэлектрической проницаемостью ε = 4.806 и вязкостью η<sub>0</sub> = 0.542 сП. Растворы готовили при комнатной температуре и постоянном перемешивании.

Электрическое ДЛП измеряли компенсационным методом с применением модуляции эллиптичности поляризации света при 294 К [13]. Электрические импульсы прямоугольной формы с амплитудой до 1 кВ прикладывали к ячейке Керра, которая представляла собой стеклянную трубку с впаянными в нее титановыми электродами длиной 1.2 см по ходу луча и с зазором между ними 0.015 см. Источником света служил He–Ne-лазер с длиной волны λ<sub>0</sub> = 632.8 нм.

Статическое и динамическое рассеяние света измеряли на установке “PhotoCor Complex” (фирма “Фотокор”, Россия) с коррелятором реального времени “PhotoCor-FC”, содержащим 288 каналов, работающим в режиме “multiple-τ” в диапазоне углов рассеяния θ = 25°–110° при 25.0 ± 0.1°С. Источником света – одномодовый He–Ne-лазер, мощность которого составляла 25 мВт. Функции распределения Ψ(τ) по временам релаксации τ = (Dq<sup>2</sup>)<sup>-1</sup> для сульфированного ПС в хлороформе получали из анализа автокорреляционных функций интенсивности рассеянного света с помощью программы DynaLS. Коэффициент поступательной диффузии *D* находили из наклона зависимости обратного времени релаксации τ от квадрата вектора рассеяния  $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$  [14]. В качестве калибровочной жид-

кости использовали толуол. Инкремент показателя преломления растворов сульфированного ПС в хлороформе dn/dc = 0.058 измеряли на рефрактометре ИРФ-23.

Вязкость растворов сульфированного ПС в хлороформе измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя 32 с при 298 К [15].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие натрийсульфонатных групп иономеров в органических растворителях приводит к образованию ассоциатов, степень агрегирования и ММ которых зависят от концентрации раствора *c* [6–9]. Метод статического рассеяния света позволяет определить наблюдаемую ММ полимера *M<sub>app</sub>* как функцию концентрации, используя соотношение [6, 7, 9]

$$M_{app} = \frac{R_0 N_A \lambda_0^4}{4\pi^2 n^2 c (dn/dc)^2} \quad (1)$$

Здесь *R<sub>0</sub>* – экстраполированное на нулевой угол θ, число Рэлея  $R_0 = 1.4 \times 10^{-5} \frac{I_\theta - I_0}{I_{90^\circ tol}} \sin \theta$ , *I<sub>θ</sub>* и *I<sub>0</sub>* – экспериментальные значения интенсивности света, рассеянного раствором и растворителем под углом θ, *I<sub>90°tol</sub>* – интенсивность света, рассеянного толуолом под углом 90° [15].

При концентрации растворов образцов 2–4 в хлороформе, меньшей 0.22 г/дл, зависимости *M<sub>app</sub>*<sup>2</sup> от *c* аппроксимировали прямыми линиями (рис. 1) в соответствии с уравнением

$$M_w^2 = M_{w1}^2 + 4K_0 M_{w1} c, \quad (2)$$

где *K<sub>0</sub>* – константа равновесия реакции образования ассоциата, *M<sub>w1</sub>* – среднемассовая ММ единичной молекулы иомера. Уравнение (2) получено в рамках теории “открытой ассоциации”, согласно которой при каждой конечной концентрации в растворе сосуществуют единичные молекулы и их ассоциаты различной кратности [9, 16, 17]. Величина *M<sub>w</sub>* характеризует среднемассовую ММ иомера при концентрации раствора *c*.

ММ единичных молекул *M<sub>w1</sub>* для образцов 2–4 определяли по значению *M<sub>app</sub>*<sup>2</sup> в точке пересечения прямой с осью ординат (рис. 1). Полученные значения *M<sub>w1</sub>* для исследованных полимеров совпали в пределах погрешности эксперимента (табл. 1). Величина постоянной *K<sub>0</sub>*, рассчитанная

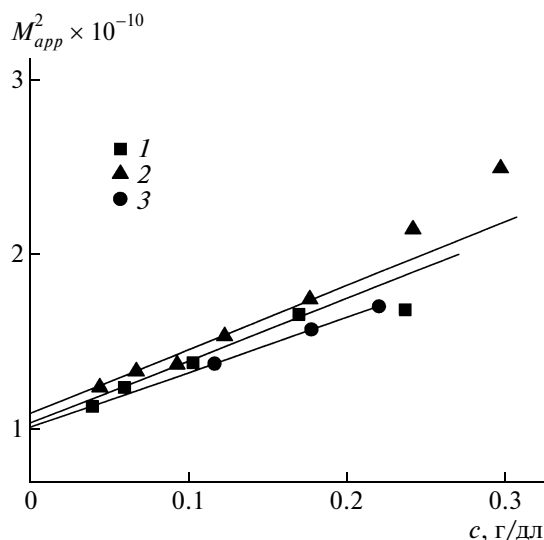


Рис. 1. Концентрационная зависимость квадрата  $M_{app}$  для образцов 2 (1), 3 (2) и 4 (3).

из наклона концентрационной зависимости  $M_{app}^2$ , оказалась равной  $1 \times 10^4$  моль/л для образцов 2, 3 и  $0,8 \times 10^4$  моль/л для образца 4. Необходимо отметить малое различие значений  $K_0$ , определенных для сульфированного ПС разного состава в хлороформе и в *n*-ксилоле [7, 9].

При концентрации раствора более 0,22 г/дл для образцов 2 и 3 наблюдали отклонение экспериментальных значений  $M_{app}^2$  от линейной зависимости. Это может быть связано с взаимодействием макромолекул, которое становится тем сильнее, чем выше концентрация сульфированного ПС в растворе. Учет отличий значений  $M_{app}$  и величин  $M_w$ , вычисленных по уравнению (2), с использованием соотношения  $\frac{1}{M_{app}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c$

[7, 9, 15] позволил оценить второй вириальный коэффициент  $A_2 = 1,4 \times 10^{-4}$  моль см<sup>3</sup>/г<sup>2</sup> для образца 2 и  $-0,5 \times 10^{-4}$  моль см<sup>3</sup>/г<sup>2</sup> для образца 3. Изменение знака  $A_2$  показывает, что термодинамиче-

ское качество хлороформа как растворителя для образца 2 выше, чем для образца 3.

Значение  $M_{app}$  для образца 1, рассчитанные по формуле (1) при наименьшей концентрации раствора  $c = 0,057$  г/дл, в пределах погрешности опыта практически совпало с  $M_{w1}$ , полученной для других исследованных иономеров (табл. 1). При концентрации раствора  $c > 0,1$  г/дл величина  $M_{app}^2$  уменьшалась. Это показывает, что концентрационная зависимость  $M_{app}^2$  для образца 1 не может быть описана в рамках теории “открытой ассоциации”. Ее характер качественно соответствует зависимости  $M_{app}^2$  от  $c$ , полученной для сульфированного ПС, молекулы которого содержат 0,95 мол. % натрийсульфонатных групп в *n*-ксилоле в работе [9]. Это, однако, не позволяет сделать однозначный вывод о том, что характер агрегирования в растворах образца 1, как и указанного выше образца, соответствует модели “закрытой ассоциации”. Для ответа на вопрос о механизме ассоциирования в растворах иономеров необходимо привлечение методов молекулярной гидродинамики и электрооптики.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости раствора  $\eta_r$  для сульфированного ПС в хлороформе. Для образца 1 эта зависимость хорошо аппроксимировалась прямой линией, что позволило определить характеристическую вязкость  $[\eta]$  (табл. 1). Величина постоянной Хаггинса  $k'$  оказалась равной 0,21, что свидетельствует о том, что хлороформ для образца 1 является термодинамически хорошим растворителем [15]. Полученное значение  $[\eta]$  в пределах погрешности эксперимента совпадает с  $[\eta]$  ПС и образца 1 с близкой степенью полимеризации *n*, измеренными в хлороформе в работе [18].

Для образцов 2 и 3 в хлороформе, как и ранее в *m*-ксилоле и тетрагидрофуране [4, 10, 17], концентрационные зависимости  $\eta_r$  имели нелинейный характер (рис. 2).

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики сульфированного ПС в хлороформе

Образец	$M_{w1} \times 10^{-5}$	$[\eta]$	$[\eta]_2$	$D_{01}^{(1)} \times 10^7$	$D_2^{(1)} \times 10^7$	$D_0^{(2)} \times 10^8$
		дл/г		см <sup>2</sup> /с		
1	1.06	0.58	—	5.02	—	—
2	1.02	0.31	0.54	5.83	2.35	—
3	1.05	0.26	0.39	6.43	2.28	6.7
4	1.01	—	—	6.93	2.15	9.7

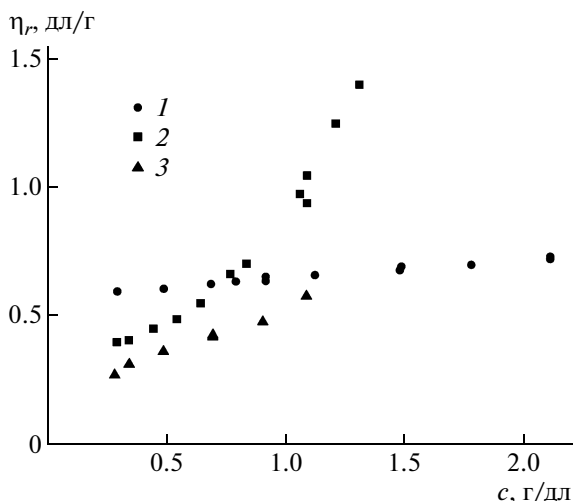


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_r$  от концентрации растворов для образцов 1 (1), 2 (2) и 3 (3).

В работе [11] было показано, что в соответствии с теорией “открытой ассоциации” в области малых концентраций раствора обратная величина приведенной вязкости  $\eta_r$  определяется уравнением

$$\frac{1}{\eta_r} = \frac{1}{[\eta]} - (1 - \omega_1) \left( \frac{[\eta]_2}{[\eta]} - 1 \right) \frac{1}{[\eta]} - k'c, \quad (3)$$

где  $[\eta]$  и  $[\eta]_2$  – характеристическая вязкость единичных молекул иономеров и их парных ассоциатов,  $\omega_1$  – массовая доля единичных молекул сульфированного ПС в растворе, которую можно вычислить по формуле [7, 9]

$$\omega_1 = \frac{M_{w1}(M_{w1} + 4K_0c)^{1/2} - M_{w1}^{1/2}}{K_0c(M_{w1} + 4K_0c)^{1/2} + M_{w1}^{1/2}} \quad (4)$$

Величины  $[\eta]$  для образцов 2 и 3, определенные экстраполяцией линейных зависимостей  $\frac{1}{\eta_r} + k'c$  от  $1 - \omega_1$  к нулю, приведены в табл. 1. Из наклона этих зависимостей рассчитаны величины характеристической вязкости парных ассоциатов иономеров  $[\eta]_2$  (табл. 1). Значения  $[\eta]$  и  $[\eta]_2$ , полученные для образцов 2 и 3, практически не зависели от выбора величины постоянной Хаггинса  $k'$ , значение которой варьировалось в пределах 0.50–0.25, что характерно для полимеров в идеальных или термодинамически хороших растворах.

Результаты вискозиметрических исследований не позволили обнаружить присутствие ассо-

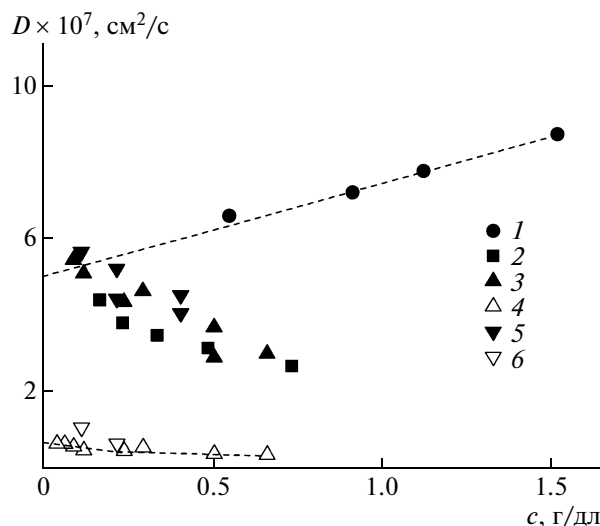


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициентов поступательной диффузии  $D^{(1)}$  (1–3, 5) и  $D^{(2)}$  (4, 6) для образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3, 4) и 4 (5, 6).

циатов в растворах образца 1 в исследованной области концентраций в хлороформе. Увеличение в составе иономеров доли  $X$  натрийсульфонатных групп привело к уменьшению  $[\eta]$  единичных молекул сульфированного ПС (табл. 1). Принимая во внимание малое изменение ММ иономеров в зависимости от состава, можно предположить, что убывание  $[\eta]$  в ряду сульфированного ПС вызвано уменьшением размеров их макромолекул вследствие притяжения между группами  $SO_3Na$ . Характеристическая вязкость парных ассоциатов  $[\eta]_2$  превосходит значение  $[\eta]$  для молекул образцов 2 и 3 в хлороформе.

Для определения размеров молекул сульфированного ПС и их ассоциатов использовали метод динамического рассеяния света. Функции распределения  $\Psi(\tau)$  для образцов 1 и 2 имели один пик, а для образцов 3 и 4 два пика. Координаты максимумов всех пиков изменялись при вариации угла рассеяния  $\theta$ . Зависимости  $1/\tau$  от  $q^2$  для всех исследованных образцов сульфированного ПС аппроксимировали прямыми, из наклона которых были определены коэффициенты поступательной диффузии иономеров, соответствующие первому  $D^{(1)}$  и второму пикам  $D^{(2)}$ .

В области разбавленных растворов величина  $D^{(1)}$  для образца 1 линейно возрастает при увеличении концентрации раствора  $c$  (рис. 3). Значение  $D_{01}^{(1)}$ , полученное экстраполяцией этой зависимости к бесконечному разбавлению, приведено в табл. 1. Коэффициенты поступательной

**Таблица 2.** Время релаксации и гидродинамический радиус молекул сульфированных ПС и их ассоциатов в хлороформе

Образец	$R_{h1}^{(1)}$	$R_{h2}^{(1)}$	$R_h^{(2)}$	$\tau_d^{(1)} \times 10^6$	$\tau_d^{(2)} \times 10^6$	$R_{h1}^\tau$	$R_{h2}^\tau$
	нм			с		нм	
1	8.0	—	—	2.7	11.6	17.2	27.5
2	6.9	16.9	—	3.3	10.0	18.3	26.3
3	6.3	17.7	60	4.9	9.0	20.7	25.4
4	5.8	18.7	41	3.8	10.0	19.0	26.3

диффузии  $D^{(1)}$  и  $D^{(2)}$  для образцов 2–4 уменьшаются при повышении концентрации раствора (рис. 3). Значение  $D_0^{(2)}$  для образца 3, определенное линейной экстраполяцией соответствующей концентрационной зависимости к бесконечному разбавлению, также указано в табл. 1. Для образца 4 здесь же представлена величина  $D_0^{(2)}$ , относящаяся к наименьшей концентрации раствора.

Гидродинамический радиус  $R_h^{(2)}$  частиц образцов 3 и 4, соответствующих коэффициенту поступательной диффузии  $D_0^{(2)}$ , рассчитывали по уравнению Стокса–Эйнштейна [15]

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} \quad (5)$$

Полученные значения  $R_h^{(2)}$  (табл. 2) на порядок и более превосходят величины гидродинамического радиуса для единичных молекул сульфированного ПС, молекулы которого содержат 1.39 и 1.65 мол. % натрийсульфонатных групп в *n*- и *m*-ксилоле, определенных в работах [6, 7, 9].

Для оценки доли крупных частиц в растворах иономеров  $W_2$  необходимо учесть, что интенсивность рассеянного света зависит не только от концентрации сульфированного ПС в растворе, но и от их размеров. При этом большие частицы рассеивают свет гораздо сильнее, чем малые [14, 15]. Поэтому для оценки величины  $W_2$  распределение по временам релаксации  $\tau$  было пересчитано в распределение по гидродинамическим радиусам. Это позволило определить значения  $R_h^{(1)}$  и  $R_h^{(2)}$ , соответствующие максимуму первого и второго пиков, а также площади этих пиков  $v_1$  и  $v_2$ . Расчет по формуле  $W_2 = v_2(R_h^{(2)})^3 / (v_1(R_h^{(1)})^3 + v_2(R_h^{(2)})^3)$  показал, что доля крупных частиц  $W_2$  в растворах образцов 3 и 4 не превышает 1%.

Коэффициент поступательной диффузии  $D^{(1)}$ , определенный методом динамического рассеяния света, является  $z$ -средней величиной [7, 9,

14]. В соответствии с теорией “открытой ассоциации” при малых концентрациях раствора зависимость  $D^{(1)}$  от  $1 - \omega_1$  описывается соотношением [6]

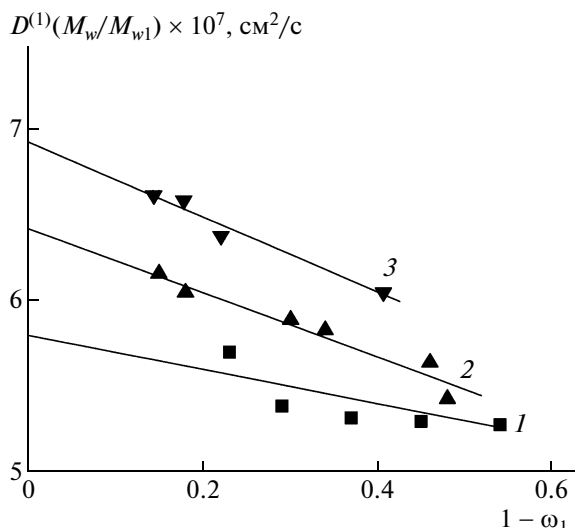
$$D^{(1)} \frac{M_w}{M_{w1}} = D_{01}^{(1)} + (2D_2^{(1)} - D_{01}^{(1)})(1 - \omega_1) \quad (6)$$

Здесь  $D_{01}^{(1)}$  и  $D_2^{(1)}$  – коэффициенты поступательной диффузии единичных молекул и парных ассоциатов сульфированного ПС.

Экспериментальные зависимости  $D^{(1)} \frac{M_w}{M_{w1}}$  от  $1 - \omega_1$  для образцов 2–4 аппроксимировали прямыми линиями, точка пересечения которых с осью ординат соответствует величине  $D_{01}^{(1)}$  (рис. 4). Значения коэффициента поступательной диффузии парных ассоциатов иономеров  $D_2^{(1)}$  определяли из наклона этих зависимостей (табл. 1). Величины гидродинамических радиусов единичных молекул сульфированного ПС  $R_{h1}^{(1)}$  и их парных ассоциатов  $R_{h2}^{(1)}$ , рассчитанные по уравнению (5), представлены в табл. 2.

Увеличение доли натрийсульфонатных групп  $X$  в составе молекул иономеров приводит к уменьшению гидродинамического радиуса молекул  $R_{h1}^{(1)}$  (табл. 2). Полученные значения  $R_{h1}^{(1)}$  для сульфированного ПС оказались меньше гидродинамического радиуса молекул ПС с той же степенью полимеризации, который в хлороформе равен 10 нм [11, 18]. Гидродинамический радиус молекул образца 2 в хлороформе на 19% превосходит значение  $R_{h1}^{(1)}$  для единичных молекул сульфированного ПС с содержанием натрийсульфонатных групп 1.39 мол. % с той же степенью полимеризации в *n*-ксилоле [9]. Это показывает, что термодинамическое качество хлороформа как растворителя для образца 2 выше, чем *n*-ксилола. Следует отметить, что изменение размера молекул иономеров соответствует уменьшению характе-





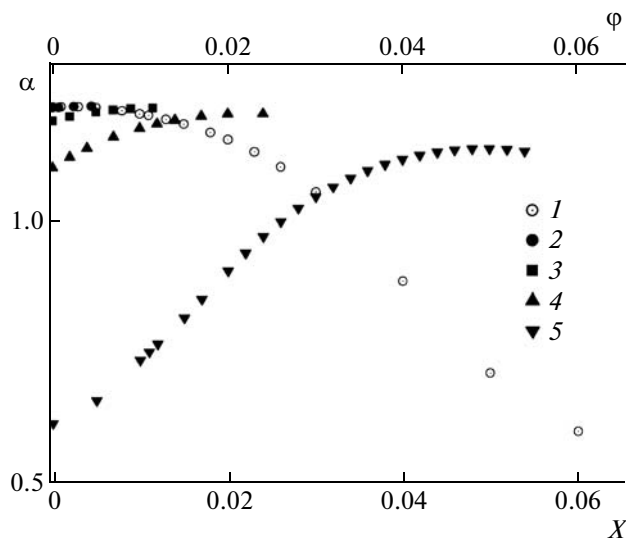
**Рис. 4.** Зависимость  $D^{(1)}(M_w/M_{w1})$  от доли парных ассоциатов  $1 - \omega_1$  в растворе образцов 2 (1), 3 (2) и 4 (3).

ристической вязкости  $[\eta]$  в ряду образцов 1–4 (табл. 1, 2).

Влияние притяжения между натрийсульфонатными группами на размер молекул иономеров в органических растворителях теоретически рассматривалось в работах [19–22]. Уравнение, связывающее коэффициент набухания молекул  $\alpha$  со вторым  $B$  и третьим  $C$  вириальными коэффициентами, может быть записано в следующем виде:

$$\alpha^5 - \alpha = \frac{BN^{1/2}}{a^3} [1 - (k + 1)X^2] + \frac{C}{\alpha^3 a^6} \quad (7)$$

Коэффициент  $k$  определяется отношением второго вириального коэффициента, характеризующего взаимодействие повторяющихся звеньев, содержащих натрийсульфонатные группы  $B'$ , к величине  $B$  для ПС,  $a$  — длина персистенции. Предполагается, что взаимодействия третьего порядка описываются для всех звеньев одним и тем же вириальным коэффициентом  $C$ . Величина коэффициента  $k = 1.8 \times 10^3$  была рассчитана по уравнению (7) с использованием экспериментально определенных значений второго вириального коэффициента  $A_2$  для образцов 2 и 3 в хлороформе. Полученная величина  $k$  оказалась меньше  $k = 4.5 \times 10^3$ , рассчитанного аналогично для образцов сульфированного ПС, молекулы которого содержат 1.39 и 1.65 мол. % натрийсульфонатных групп в *n*-ксилоле по данным работы [9]. Можно предположить, что уменьшение  $k$  обусловлено более высокой диэлектрической проницаемостью хлороформа  $\epsilon$  по сравнению с *n*-ксилолом. В



**Рис. 5.** Теоретические зависимости коэффициента набухания  $\alpha$  единичных молекул от доли натрийсульфонатных групп  $X$  в цепи иономера (1) и парного ассоциата от доли ионогенных групп  $\phi$ , участвующих в межмолекулярном взаимодействии, для образцов 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 (5). Расчет выполнен по уравнениям (7) и (8) при значении  $N = 1000$ ,  $k = 1.8 \times 10^3$ ,  $B/a^3 = 3 \times 10^{-2}$  и  $C/a^6 = 9 \times 10^{-4}$ .

работах [18, 23], в которых исследовали растворы сульфированного ПС в *m*-ксилоле и ТГФ, было высказано предположение, что увеличение полярности растворителя способствует ослаблению диполь-дипольного притяжения между натрийсульфонатными группами.

На рис. 5 представлена зависимость коэффициента набухания  $\alpha$  от доли групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  в составе молекул иономера  $X$  для сульфированного ПС в хлороформе. Возрастание  $X$  приводит к уменьшению размеров молекул сульфированного ПС и может вызывать конформационный переход макромолекул из клубкового в глобулярное состояние [21, 22]. Этот результат качественно согласуется с уменьшением гидродинамического радиуса молекул в ряду исследованных сульфированных ПС (табл. 2).

Гидродинамический радиус парных ассоциатов молекул сульфированного ПС превосходит величину  $R_{h1}^{(1)}$  для единичных молекул иономеров, что соответствует большей величине  $[\eta_2]$  по сравнению с  $[\eta]$  для образцов 2 и 3 (табл. 1, 2).

Присутствие мультиплетов в растворах сульфированного ПС в хлороформе наиболее отчетливо проявляется при изучении динамики электрического ДЛП. Для ПС при включении и выключении электрического импульса положи-

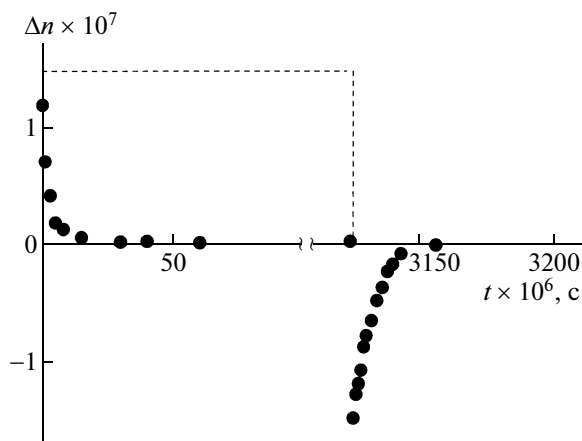


Рис. 6. Временная зависимость электрического ДЛП  $\Delta n$  при включении и выключении электрического поля напряженностью 25 кВ/см для образца 1.

тельное равновесное ДЛП  $\Delta n$  устанавливалось и спадало скачком. Принимая во внимание, что постоянная времени среза импульса равна  $0.7 \times 10^{-6}$  с, можно считать, что время релаксации электрического ДЛП в растворах ПС не превышает указанную величину. Это соответствует представлениям о том, что ориентация молекул ПС в электрическом поле обусловлена движением цепи на масштабах, сопоставимых с ее повторяющимися звеньями [21].

Ситуация резко меняется при введении в состав молекул ПС натрийсульфонатных групп. Для всех исследованных образцов иономеров после включения электрического поля наблюдали скачкообразное установление положительного ДЛП. В последующие моменты времени устанавливается отрицательное электрическое ДЛП, которое уменьшает положительное ДЛП до равновесного значения  $\Delta n_0$  (рис. 6). Выключение электрического импульса сопровождается скачкообразным исчезновением положительного ДЛП и релаксацией отрицательного электрического ДЛП до нуля.

Присутствие в повторяющемся звене молекул ПС групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  приводит к появлению у него значительного постоянного дипольного момента. Можно предположить, что положительное электрическое ДЛП, быстро устанавливающееся и исчезающее после включения или выключения поля, обусловлено ориентацией этих групп, не включенных в состав мультиплетов. Относительно “медленное” установление отрицательного ДЛП следует связывать с ориентацией мультиплетов, возникающих вследствие притяжения между натрийсульфонатными группами. В работах [11, 21] было обнаружено, что времена релак-

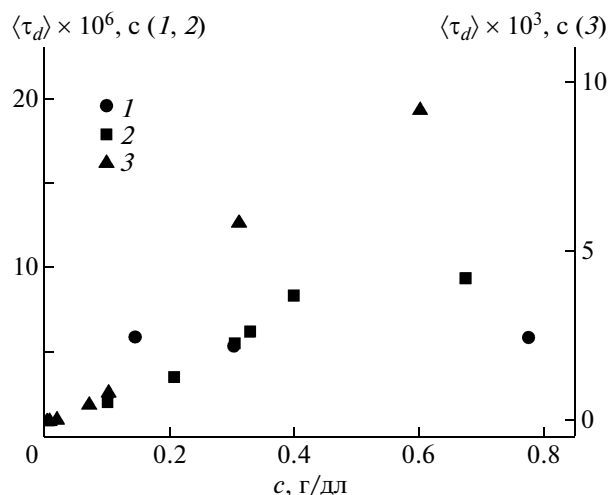


Рис. 7. Концентрационная зависимость среднего времени свободной релаксации  $\langle \tau_d \rangle$  для образцов 1–3 соответственно.

сации электрического ДЛП в растворах образца 2 и мицелл аэрозоля ОТ в *m*-ксилоле совпадают по порядку величины.

Среднее время свободной релаксации для сульфированного ПС  $\langle \tau_d \rangle$  рассчитывали из площади, ограниченной кривой спада электрического ДЛП  $\Delta n(t)$ , следующего после выключения электрического поля [21]. Концентрационные зависимости  $\langle \tau_d \rangle$  приведены на рис. 7. Увеличение концентрации раствора способствует возрастанию  $\langle \tau_d \rangle$  для образцов 2 и 3. Среднее время свободной релаксации электрического ДЛП  $\langle \tau_d \rangle$  для образца 1 остается практически постоянным во всем исследованном интервале концентраций раствора.

Для анализа спектра времен релаксации был использован метод регуляризации, позволяющий путем решения интегрального уравнения  $\frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0} = \int \Psi(\tau_d) e^{-t/\tau_d} d\tau_d$  найти функцию распределения по временам релаксации  $\Psi(\tau_d)$  [21, 24].

Для всех исследованных образцов сульфированного ПС на функции распределения  $\Psi(\tau_d)$  можно было обнаружить два пика, максимумам которых соответствовали времена релаксации  $\tau_d^{(1)}$  и  $\tau_d^{(2)}$ . Поскольку  $\tau_d^{(1)}$  и  $\tau_d^{(2)}$  практически не зависели от концентрации раствора (рис. 8), в табл. 2 приведены их средние по экспериментальному разбросу значения. При малых значениях концентрации основной вклад в релаксацию электрического ДЛП в растворах образца 2 вносит быстрый процесс, который характеризуется

временем  $\tau_d^{(1)}$ . Увеличение концентрации раствора сопровождается возрастанием доли медленно-го и уменьшением вклада быстрого релаксационного процесса. При концентрации раствора больше 0.5 г/дл статистические веса двух процессов становятся близкими. Такое перераспределение статистических весов двух релаксационных процессов объясняет концентрационную зависимость  $\langle \tau_d \rangle$  для образца 2 (рис. 7).

Увеличение концентрации раствора образца 3 приводит к появлению в спектре времен релаксации новых компонент. Этот факт отражается в резкой концентрационной зависимости среднего времени релаксации  $\langle \tau_d \rangle$  (рис. 7). При максимальной концентрации раствора образца 3 в хлороформе времена релаксации электрического ДЛП становятся больше 10 мс и по порядку величины оказываются сопоставимы с временами жизни мицеллярных агрегатов [25]. Для образца 4 измерения выполняли при относительно малой концентрации растворов, что вызвано ограниченной растворимостью данного полимера в хлороформе.

Полученные значения времен релаксации электрического ДЛП были использованы для оценки гидродинамического радиуса  $R_h$  мульти-

плетов по формуле Стокса  $R_h = \left( \frac{3kT\tau_d}{4\pi\eta_0} \right)^{1/3}$  [15].

Величины  $R_{h1}^\tau$  и  $R_{h2}^\tau$ , соответствующие временам релаксации  $\tau_d^{(1)}$  и  $\tau_d^{(2)}$ , приведены в табл. 2.

Время релаксации единичных молекул сульфированного ПС  $\tau_d$ , которое можно оценить по формуле Стокса, используя значение  $R_{h1}^{(1)}$  (табл. 2), не превышало  $2 \times 10^{-7}$  с, что меньше постоянной времени спада электрического импульса. Именно это обстоятельство не позволило выделить в спектре времен релаксации электрического ДЛП компоненту, характеризующую ориентацию единичных молекул иономеров.

Полученные значения  $R_{h1}^\tau$  и  $R_{h2}^\tau$  показывают, что в растворах сульфированного ПС в хлороформе присутствуют ассоциаты различных размеров. Гидродинамический радиус первых в пределах погрешности эксперимента совпадает с радиусом  $R_{h2}^{(1)}$  парных ассоциатов, определенным методом динамического рассеяния света (табл. 2). Второму типу частиц соответствуют значения  $R_{h2}^\tau$ , которые в ~1.4 раза превышают  $R_{h1}^\tau$ . Можно предположить, что указанные ассоциаты объединяют более двух молекул иономеров.

Метод электрического ДЛП позволил разделить времена релаксации, характеризующие ори-

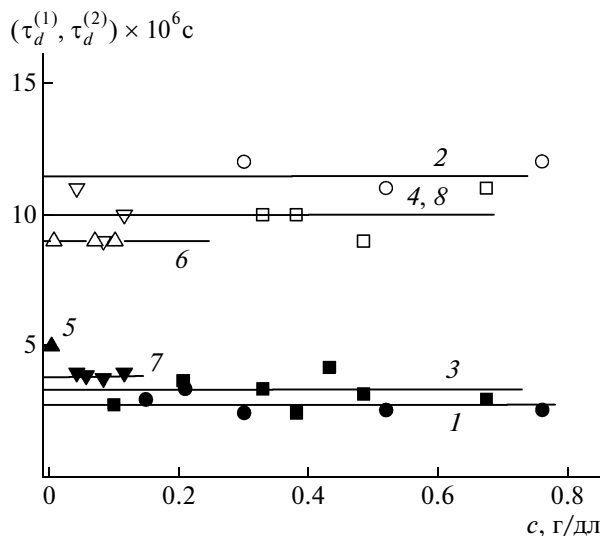


Рис. 8. Зависимость времен релаксации  $\tau_d^{(1)}$  и  $\tau_d^{(2)}$  от концентрации раствора  $c$  для образцов 1 (1, 2), 2 (3, 4), 3 (5, 6) и 4 (7, 8).

ентацию ассоциатов сульфированного ПС различной кратности. Причина этого заключается в том, что время релаксации  $\tau_d$  пропорционально кубу гидродинамического радиуса частицы  $R_h^\tau$ .

Таким образом, различие в величинах  $R_{h2}^\tau$  и  $R_{h1}^\tau$  в 1.4 раза обеспечивает почти трехкратное различие времен релаксации, которое надежно обнаруживается с помощью использованных методов анализа временной зависимости спада электрического ДЛП.

Гидродинамический радиус парных ассоциатов несколько возрастает при увеличении доли натрийсульфонатных групп в цепи иономеров (табл. 2). Для анализа влияния взаимодействия ионогенных групп на размер парных ассоциатов необходимо учесть, что его свободную энергию  $F$  можно представить суммой свободной энергии единичных молекул иономеров и вклада, учитывающего межмолекулярное взаимодействие натрийсульфонатных групп, ответственных за образование ассоциата. Дифференцируя  $F$  по  $\alpha$  и приравнявая результат нулю, находим уравнение состояния парного ассоциата

$$\alpha^5 - \alpha = \frac{BN^{1/2}}{a^3} \{1 + 2(k+1)X\phi - (k+1)(1.176\phi^2 + X^2)\} + \frac{C}{a^6\alpha^3} \quad (8)$$

Здесь  $\phi$  — доля групп молекул  $SO_3Na$ , участвующих в межмолекулярном взаимодействии.

Зависимости коэффициента набухания  $\alpha$  от  $\phi$ , рассчитанные по уравнению (8), представлены на рис. 5. Повышение  $\phi$  приводит к возрастанию коэффициента набухания парного ассоциата  $\alpha$ . Можно предположить, что при замене части внутримолекулярных контактов между группами  $\text{SO}_3\text{Na}$  на межмолекулярные увеличивается размер молекул иономеров. Эффект набухания макромолекул, включенных в состав парных ассоциатов, проявляется в росте отношения  $R_{h2}^{(2)}$  или  $R_{h2}^c$  к  $R_{h1}^{(1)}$  при увеличении доли натрийсульфонатных групп  $X$  в цепи сульфированного ПС (табл. 2). Наиболее ярко это проявляется для образцов 3 и 4.

Проведенные исследования показали, что ассоциирование в растворах сульфированных ПС, молекулы которых содержат более 1.35 мол. % натрийсульфонатных групп, происходит по механизму "открытой ассоциации". Увеличение доли групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  в цепи иономера вызывает уменьшение гидродинамического радиуса единичных молекул и возрастание размеров их парных ассоциатов. Причиной последнего является набухание молекул иономеров, входящих в состав ассоциата, вследствие замены внутримолекулярных контактов между натрийсульфонатными группами на межмолекулярные.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitzgerald J.J., Weiss R.A. // J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. Phys. 1986. V. 28. № 1. P. 99.
2. Lundberg R.D., Phillips R.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1143.
3. Бакеев К.Н., Чугунов С.А., Ларина Т.А., Макнайт В.Дж., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 20. № 2. С. 247.
4. Lantman C.W., MacKnight W.J., Peiffer D.G., Sinha S.K., Lundberg R.D. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1096.
5. Lantman C.W., MacKnight W.J., Higgins J.S., Peiffer D.G., Sinha S.K., Lundberg R.D. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1339.
6. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Burchard W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1434.
7. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2494.
8. Bakeev K.N., Teraoka I., MacKnight W.J., Karasz F.E. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 8. P. 1972.
9. Young A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 691.
10. Bakeev K.N., Chugunov S.A., Teraoka I., MacKnight W.J., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 14. P. 3926.
11. Лезов А.В., Мельников А.Б., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Бакеев К.Н., MacKnight W.J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 625.
12. Мельников А.Б., Антонов Е.А., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Лезов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1544.
13. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
14. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса, Э. Пайкса. М.: Мир, 1978.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. Elias H.G. Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by M.B. Huglin. New York: Acad. Press, 1972.
17. Nyrkova I.A., Semenov A.N. // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. № 2. P. 327.
18. Антонов Е.А. Дис. ... канд. физ.-мат.наук. СПб: Санкт-Петербургский гос. ун-т, 2004.
19. Бириштейн Т. М., Прямыцын В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
20. Дормидонтова Е.Е., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 32. № 10. С. 126.
21. Лезов А. В. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб: Санкт-Петербургский гос. ун-т, 1998.
22. Орешников А.В., Лезов А.В. // Вестн. СПбГУ. 2005. Сер. 4., Вып. 4. С. 48.
23. Бакеев К.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1995.
24. Арсенин В.Я. Методы математической физики и специальные функции. М.: Наука, 1984.
25. Anianson E.A.G., Wall S.N., Almgren M., Hoffmann H., Kielmann I., Ulbricht W., Zana R., Lang J., Tondre C. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 5. P. 905.

УДК 541.64:532.772

## НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ИОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА<sup>1</sup>

© 2009 г. В. Т. Лебедев\*, А. Б. Мельников\*\*, Л. В. Виноградова\*\*\*, Gy. Tögök\*\*\*\*

\* *Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук  
188300 Гатчина Ленинградской обл.*

\*\* *Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

\*\*\* *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

\*\*\*\* *Research Institute for Solid State Physics and Optics  
POB-49, 1525 Budapest, Hungary*

Поступила в редакцию 26.09.2007 г.

Принята в печать 01.04.2008 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучены процессы самоорганизации иономеров на основе сульфированного ПС, содержащего ионогенные группы в солевой форме ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ), в хлороформе. При небольшом содержании ионогенных групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  (1.35 мол. %) вследствие их электростатического взаимодействия цепи ПС испытывают конформационное превращение из клубка в глобулу. Увеличение доли групп до 2.6 мол. % приводит к сборке цепи иономера в полую сферическую структуру с растворителем внутри. В оболочке мицеллы полярные группы плотно упакованы и экранированы от растворителя неполярными фрагментами прилежащих цепей. При низком содержании ионогенных групп в иономерах две трети макромолекул в растворе не входят в какие-либо структуры. При повышении содержания полярных групп до 2.6 мол. % практически все цепи организуются в малые кластеры – устойчивые пары макромолекул.

### ВВЕДЕНИЕ

Сульфированные ПС, обладающие ионообменными свойствами, находят широкое практическое применение. В кислотной и солевой форме эти полимеры используют в качестве высокоэффективных сорбентов для разделения органических кислот и олигосахаридов, изготовления мембран, применяющихся в устройствах для анализа, очистки и деминерализации природных и питьевых вод, а также для получения катионообменных композитных материалов и полимерных электролитов в топливных элементах [1]. По физико-механическим свойствам сульфированные ПС, содержащие даже небольшое количество ионогенных групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  (менее 10 мол. %) (иономеры), существенно превосходят гидрофобный ПС. Особенности морфологии и физико-химические свойства иономеров обусловлены электростатическими взаимодействиями между

ионогенными группами полимерных цепей [2–5]. Иономеры в блоке обладают надмолекулярной структурой, наблюдаемой при рассеянии рентгеновских лучей в малых углах в виде “ионного пика”, характеризующего упаковку упорядоченных агрегатов (мультиплетов) с полярными группами, связанными кулоновскими силами в неполярной матрице полимера [2, 3, 5].

В растворах сульфированных ПС в веществах низкой полярности (*m*-ксилол, хлороформ) натрийсульфонатные группы существуют в виде стабильных ионных пар. Силы взаимодействия между ионогенными группами зависят от соотношения полярных и неполярных фрагментов в цепи, полярности среды и концентрации иономера. Эти взаимодействия проявляются в аномальных концентрационных зависимостях вязкости, коэффициентов поступательной диффузии и седиментации [6], в электрооптических эффектах [7] и наблюдаемой, по данным рассеяния света и нейтронов, линейной концентрационной зависимости квадрата средней массы образующихся агрегатов [8, 9].

Интерпретация результатов работ [8, 9] и термодинамических исследований агрегирования

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00074а).

E-mail: vlebedev@pnpi.spb.ru (Лебедев Василий Тимофеевич).

иономеров [10] основана на моделях “закрытой” и “открытой” ассоциации [11] для предельных случаев кластеризации. Модель “закрытой” ассоциации допускает образование кластеров лишь одной определенной массы. “Открытая” ассоциация предполагает сосуществование в растворе отдельных макромолекул и кластеров разных размеров из двух, трех и более цепей. Рост массы кластеров идет путем присоединения макромолекул к более мелким кластерам и регулируется всего одним общим параметром — равновесной константой связывания. Можно полагать, что в общем случае реализуется механизм “открытой” ассоциации, но кинетика кластеризации определяется константами, зависящими от массы кластеров. Работы [6, 8–10, 12], посвященные изучению молекулярных свойств иономеров и межмолекулярной ассоциации, не дают представления о явлениях внутренней самоорганизации макромолекул под действием ионогенных групп. Информация об этом может быть получена методами рассеяния холодных нейтронов с использованием изотопного контрастирования объектов, не возмущающего их состояние. Фурье преобразование данных рассеяния в пространство координат позволяет избирательно анализировать структуру изучаемых систем не только на уровне макромолекул и надмолекулярных образований, но и на масштабах размера сегмента и звена цепи.

Настоящая работа посвящена изучению процессов самоорганизации (межмолекулярной, внутримолекулярной) в растворах иономеров сульфированных ПС с различным содержанием групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  методом малоуглового рассеяния нейтронов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфированные ПС, содержащие 1.35 и 2.6 мол. % групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  (образцы **1** и **2**), получали на основе ПС с  $M_w = 115 \times 10^3$  ( $M_w/M_n = 1.05$ ) (синтез методом анионной полимеризации, исследовательский центр фирмы “Еххон”, США). Для приготовления растворов использовали хлороформ квалификации х.ч. (плотность  $1.50 \text{ г/см}^3$ ). Для удаления следов воды образцы иономеров выдерживали в вакуумном эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Растворы полимеров в хлороформе (концентрация  $0.5 \text{ г/дл}$ ) готовили при комнатной температуре в течение нескольких суток.

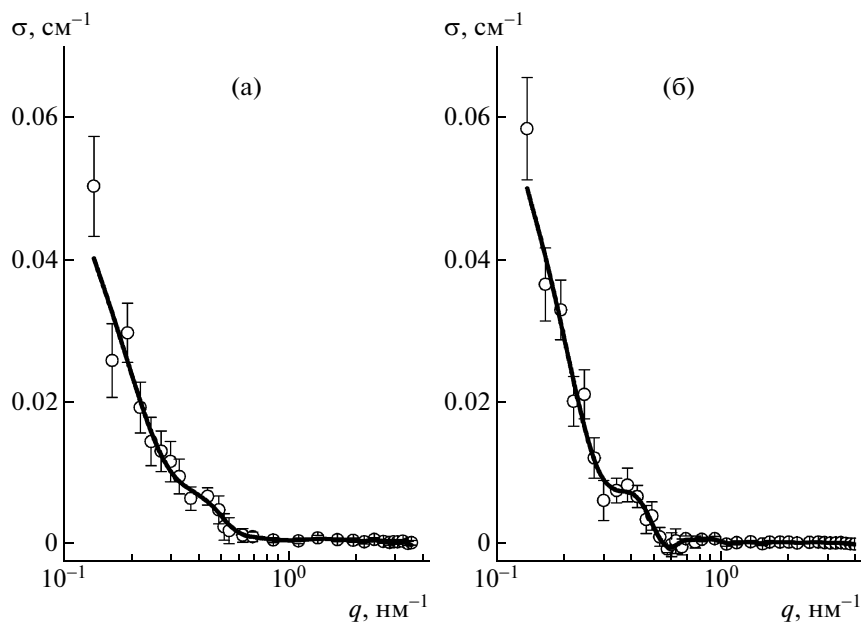
Рассеяние нейтронов измеряли при  $20^\circ\text{C}$  в диапазоне переданных импульсов  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.03\text{--}4.0 \text{ нм}^{-1}$ , где  $\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda = 0.408 \text{ нм}$  — длина волны,  $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$  — ширина спектра (дифрактометр “Yellow submachine”, Будапешт, Венгрия). Диапазон импульсов отвечал масштабам  $1/q \sim 0.3\text{--}30 \text{ нм}$  от размера

звена цепи полимера и выше и позволял анализировать структуру макромолекул и агрегатов. В растворах наблюдали рассеяние, изотропное в плоскости импульсов  $q$ , ортогональной пучку нейтронов. Интенсивность рассеяния зависела только от модуля импульса. Для определения абсолютных сечений рассеяния растворов  $\sigma(q) = d\sigma/d\Omega$  в расчете на единицу телесного угла  $\Omega$  детектора и  $1 \text{ см}^3$  объема раствора (рис. 1) данные нормировали на интенсивность, измеренную в тех же условиях для слоя  $\text{H}_2\text{O}$  толщиной  $1 \text{ мм}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), служившего стандартом известного сечения рассеяния.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для расшифровки структуры растворов, в которых макромолекулы и их агрегаты находятся в постоянном динамическом взаимодействии, анализ рассеяния нейтронов только в пространстве импульсов (векторов рассеяния) оказывается недостаточным. По этой причине в настоящей работе применен метод Фурье преобразования данных для нахождения пространственных корреляционных функций [13, 14] объектов в диапазоне от размера звена и сегмента до размеров макромолекул и их агрегатов.

Для получения наиболее адекватной информации о структуре иономеров эксперименты проводили при такой концентрации, при которой проявляются основные уровни структурной организации на масштабах сегмента, макромолекулы и полимерного агрегата. Согласно критерию Дебая, при значениях концентрации полимера в растворе, сопоставимых с величиной обратной характеристической вязкости  $1/[\eta] = c^*$ , клубки перекрываются (пороговая концентрация). Для наблюдения явлений внутри- и межцепной ассоциации наиболее благоприятен режим разбавления раствора до концентрации в несколько раз ниже  $c^*$ . Для несольфированного ПС в хлороформе  $[\eta] = 0.6 \text{ дл/г}$ , так что пороговая концентрация  $c^* = 1.6 \text{ г/дл}$ . Методом динамического рассеяния света был измерен гидродинамический радиус клубка ПС, равный  $R_H = 8.2 \text{ нм}$ . Исходя из этих данных, концентрация иономеров в растворе выбрана равной  $0.5 \text{ г/дл}$ , т.е. в 3 раза ниже  $c^*$ . При содержании полимера  $0.5 \text{ г/дл}$  число макромолекулярных клубков  $N_C$  составляет  $\sim 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , среднее расстояние между ними  $D_C \sim N_C^{-1/3} \sim 30 \text{ нм}$ , т.е. вдвое превышает диаметр клубка  $\sim 2R_H$ . Потенциал сил ван-дер-Ваальса убывает как величина, обратная расстоянию между молекулами в шестой степени. При этом отношение энергии взаимодействия звеньев двух цепей (расстояние между центрами  $\sim D_C$ ) к характерной энергии взаимодействия звеньев внутри клубка на расстоя-



**Рис. 1.** Зависимость сечения рассеяния нейтронов  $\sigma$  от импульса  $q$  в растворах сульфированного ПС (образцы 1 и 2) в хлороформе (20°C), содержащего 1.35 (а) и 2.6 мол. % (б) ионогенных групп  $\text{SO}_3\text{Na}$ . Аппроксимирующие кривые соответствуют корреляционным функциям  $\gamma(R)$  (рис. 2).

нии  $\sim R_H$  не превышает величины  $[R_H/(D_C - 2R_H)]^6 \sim 5\%$ . В таких условиях обеспечивается слабое взаимодействие цепей, структура макромолекул сохраняется практически такой же, как в разбавленном растворе, но проявляются эффекты ассоциации полимерных цепей.

Дифференциальное сечение рассеяния нейтронов  $d\sigma/d\Omega = \sigma(q)$  в расчете на единицу телесного угла  $\Omega$  детектора и  $1 \text{ см}^3$  объема раствора описывается формулой

$$\sigma(q) = (\Delta K)^2 N_p V_p^2 F(q)^2 S(q), \quad (1)$$

где  $N_p$  – численная концентрация полимера,  $V_p$  – сухой объем цепи,  $F(q)$  – форм-фактор макромолекулы,  $S(q)$  – структурный фактор, отражающий степень упорядочения системы,  $\Delta K$  ( $\text{см}^{-2}$ ) – фактор контраста полимера относительно растворителя, равный

$$\Delta K = K_p - K_s = -0.99 \times 10^{10} \quad (2)$$

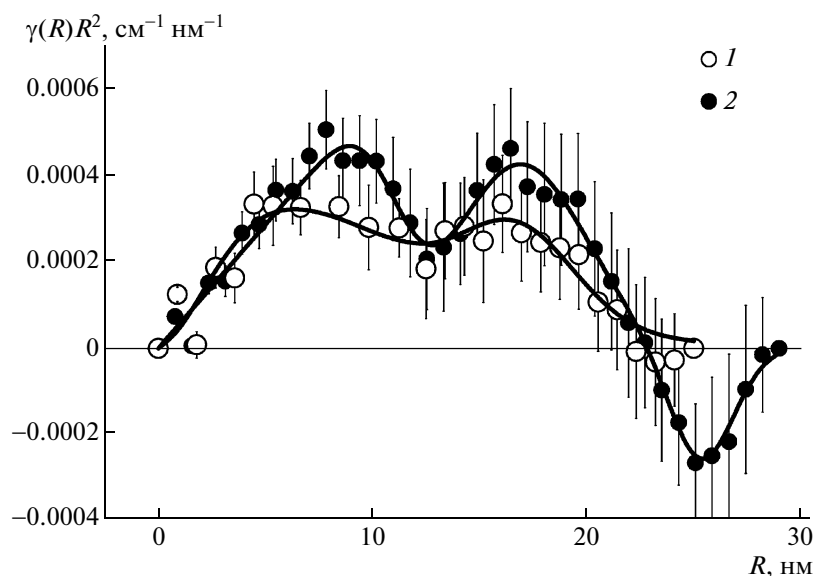
Параметр  $K_p = B_{st}/V_{st} = 1.39 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  – плотность длины ядерного когерентного рассеяния для ПС,  $K_s = B_s/V_s = 2.38 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  – аналогичный параметр для хлороформа, величины  $B_{st}$ ,  $B_s$  – длина ядерного когерентного рассеяния для звена ПС и молекулы растворителя объемом  $V_{st}$  и  $V_s$ . За счет ионогенных групп плотность длины когерентного рассеяния звеньев сульфированного ПС (СПС) возрастает,  $K_{\text{СПС}} = 2.26 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , а ве-

личина контраста снижается до значения  $\Delta K_{\text{СПС}} = -0.12 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Рассеивающая способность звеньев сульфированного ПС, пропорциональная  $(\Delta K_{\text{СПС}})^2$ , в 60 раз ниже значения  $(\Delta K)^2$  для ПС, поэтому рассеяние от несulfированных звеньев доминирует.

Данные нейтронных исследований свидетельствуют об усилении рассеяния при малых импульсах с увеличением концентрации полярных групп (рис. 1), что объясняется образованием надмолекулярных структур иономеров вследствие электростатических взаимодействий. Этот вывод подтверждается результатами Фурье преобразования сечений рассеяния  $\sigma(q)$  в функции молекулярных корреляций  $\gamma(R)$  [13, 14] в диапазоне значений радиуса  $R = 0-30 \text{ нм}$  (рис. 2):

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= (\Delta K V_1)^2 \langle \Delta n(0) \Delta n(R) \rangle = \\ &= (1/2\pi)^3 \int \sigma(q) [\sin(qR)/(qR)] 4\pi R^2 dR, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta n(0)$  и  $\Delta n(R)$  – отклонения численной концентрации звеньев цепи от среднего значения по образцу в двух точках на расстоянии  $R$ ,  $V_1$  – объем звена. Положение начала координат ( $R = 0$ ) варьируется по всему объему образца, т.е. функция  $\gamma(R)$  характеризует усредненные по ансамблю макромолекул структурные свойства системы на масштабе  $R$ . Интегрирование функции по объему дает сечение в пределе малых импульсов:



**Рис. 2.** Корреляционные функции, полученные из данных рассеяния нейтронов в растворах иономеров 1 и 2, содержащих 1.35 (1) и 2.6 мол. % (2) групп  $\text{SO}_3\text{Na}$ , в зависимости от радиуса молекулярных корреляций. Линиями показаны соответствующие функции аппроксимации.

$$\int \gamma(R) 4\pi R^2 dR = \sigma(q \rightarrow 0) \quad (4)$$

Анализ сечений  $\sigma(q)$  обычно не позволяет корректно разделить вклад рассеяния от отдельных молекул и интерференционную часть, связанную с надмолекулярными структурами. Для этого требуется разработка структурных моделей с учетом корреляций между частицами, приводящих к интерференционным эффектам.

Функция  $R^2\gamma(R)$  непосредственно отображает спектр пространственных корреляций в диапазоне значений радиуса от размера звена до размера макромолекул и надмолекулярных структур. Соответствие этого спектра (рис. 2) реальной структуре системы подтверждается рассчитанными из него сечениями  $\sigma(q)$ , хорошо описывающими экспериментальные зависимости (рис. 1). По наличию максимумов на кривых  $R^2\gamma(R)$  (рис. 2) можно судить о размерах и взаимных корреляциях частиц в системе.

Известно, что при рассеянии нейтронов и рентгеновских лучей на частицах различной геометрии радиальная зависимость функции  $R^2\gamma(R)$  имеет максимум, когда аргумент ( $R$ ) функции сопоставим с размером частицы [13]. Например, корреляционная функция  $R^2\gamma(R) \sim RR_C \exp(-R/R_C)$  гауссовой цепи с квадратом форм-фактора по Зимму  $f^2(q) = [1 + (qR_C)^2]^{-1}$  имеет максимум при  $R_{max} = R_C = R_G/\sqrt{3}$ , где  $R_G$  – радиус инерции клубка. Глобулярная частица описывается квадратом форм-фактора  $F^2(q) = [1 + (qR_C)^2]^{-2}$  и функцией

$R^2\gamma(R) \sim R^2 \exp(-R/R_C)$  с максимумом при  $R_{max} = 2R_C \approx 0.8R_G$ . Радиус инерции глобулы  $R_G = R_C\sqrt{6}$  связан с ее радиусом корреляции  $R_C$ . Однородной шарообразной частице радиусом  $R_S$  отвечает коррелятор  $R^2\gamma(R)/\gamma_0 \sim R^2[1 - (3/4)(R/R_S) + (1/16)(R/R_S)^3]$ , имеющий максимум при  $R_{max} \approx 1.05R_S$  [13].

Последовательность моделей соответствует переходу от разрыхленных цепных структур к глобулярным и однородным плотным объектам. Принимая во внимание работу [12], в которой описан коллапс иономеров по мере увеличения в них содержания ионогенных групп, результаты, полученные в настоящей работе, были сопоставлены с этими моделями.

Анализ экспериментальных результатов для образца 1 показал, что глобулярная модель наиболее хорошо описывает рассеяние (рис. 3). Для достижения более полного соответствия данным рассеяния эту модель модифицировали с учетом парных корреляций частиц с помощью функции  $\exp[-(R - R_1)^2/2\delta_1^2]$ , где  $R_1$  – наиболее вероятное расстояние между выбранной частицей и ближайшими соседними частицами,  $\delta_1$  – дисперсия расстояний между частицами. Данные на рис. 2 были аппроксимированы суммарной корреляционной функцией:

$$R^2\gamma(R) = \alpha_0 R^2 \exp(-R/R_C) + \alpha_1 R^2 \exp[-(R - R_1)^2/2\delta_1^2] \quad (5)$$



Здесь первое слагаемое описывает структуру глобулярной частицы с радиусом корреляции  $R_C$ , второе характеризует парные корреляции частиц в растворе. Коэффициенты  $\alpha_0$  и  $\alpha_1$ , связывающие корреляционные функции с измеренным сечением (рис. 2а), и параметры  $R_C$ ,  $R_1$ ,  $\delta_1$  приведены в таблице.

Таким образом, на основании полученных результатов макромолекулу иономера 1 можно представить в виде сферически симметричной глобулы, плотное ядро которой имеет радиус корреляции  $R_C$  и окружено разрыхленной оболочкой из фрагментов цепей (рис. 3а).

Экспериментальная зависимость  $R^2\gamma(R)$  для образца 1 аппроксимирована функцией (5) с двумя максимумами (рис. 2). Первый из них отражает корреляции внутри макромолекул. Это следует из сопоставления значений радиуса в максимуме  $R_{max}^{(1)} \approx 2R_C = 6.4$  нм и корреляционного радиуса  $R_C \approx 3.2$  нм. Оценив радиус инерции  $R_G = \sqrt{6}R_C \approx 7.9$  нм и диаметр  $D \approx 2R_G = 15.8$  нм глобулярной макромолекулы, можно заключить, что позиция второго пика,  $R_{max}^{(2)} \sim 16$  нм  $\approx D$ , отвечает диаметру частицы. Следовательно, в растворе возникают контакты между частицами, когда их центры сближаются до минимального расстояния, равного диаметру частицы. Дисперсия расстояний между центрами частиц  $\delta_1 \approx 2.7$  нм меньше радиуса ядра глобулы  $R_C \approx 3.2$  нм и близка к размеру сегмента цепи  $A \approx 2$  нм [15], т.е. возможность взаимного проникновения или деформирования внешнего слоя частиц при контакте ограничена длиной сегмента. Вероятность контакта частицы с любой другой (образование пары) определяется отношением площади второго пика ( $S_2$ ) к площади первого ( $S_1$ )  $P_{D1} = S_2/S_1 = 0.34 \pm 0.14$  (рис. 2). Величина  $P_{D1} = 34\%$  является долей связанных в пары молекул образца 1. В неассоциированном состоянии остается 66% частиц.

С ростом числа групп  $SO_3Na$  в цепях сульфированного ПС с 1.35% до 2.6 мол. % (образец 2) происходит радикальное изменение структуры макромолекул. Об этом свидетельствует асимметрия первого пика (рис. 2). При увеличении ради-

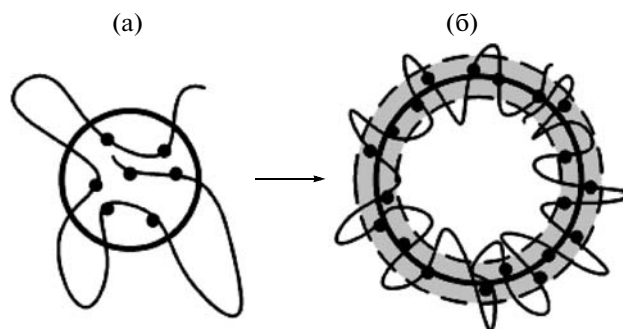


Рис. 3. Структурные модели иономеров в растворе: а – глобулярная структура иономера 1 с плотным ядром, включающим ионогенные группы, и оболочкой из фрагментов цепи, выступающих за пределы ядра; б – полая структура иономера 2 в виде сферического слоя с ионогенными группами, экранированными от растворителя внутри и вне слоя фрагментами цепи по его границам.

уса до  $R = R_{max}^{(1)}$  функция  $R^2\gamma(R)$  возрастает линейно, при  $R > R_{max}^{(1)}$  она резко падает. Такой характер корреляционной функции присущ объекту в виде сферического слоя (рис. 3б). Для тонкого слоя с малой разницей внешнего и внутреннего радиусов ( $R_2 - R_1 \ll 2R_1$ ) корреляционная функция имеет треугольный профиль:

$$R^2\gamma(R) = R(R_2 - R_1)/2$$

$$\text{при } (R_2 - R_1)/2 \leq R \leq 2R_2 \quad (6)$$

$$R^2\gamma(R) = 0 \text{ при } R > 2R_2$$

Реальная толщина слоя определяется отклонениями групп от среднего положения на сфере радиуса  $R_A$ . В приближении нормального распределения для вероятности отклонений диаметра от среднего значения  $D_A = 2R_A$  найдена усредненная функция частицы

$$R^2\gamma_L(R) \approx R(\varepsilon/\sqrt{2})\{1 + \text{erf}[-(R - 2R_A)/\sqrt{2}\varepsilon]\}/2, \quad (7)$$

Параметры корреляционных функций (5) и (8) рассеяния нейтронов в растворах иономеров 1 и 2

Образец	$(\alpha_0, \alpha_L) \times 10^{-5},$ см <sup>-1</sup> нм <sup>-1</sup>	$R_C, R_A,$ нм	$\varepsilon,$ нм	$\alpha_1 \times 10^{-5},$ см <sup>-1</sup> нм <sup>-1</sup>	$R_1,$ нм	$\delta_1,$ нм	$\alpha_2 \times 10^{-5},$ см <sup>-1</sup> нм <sup>-1</sup>	$R_2,$ нм	$\delta_2,$ нм
1	$5.86 \pm 1.18$	$3.23 \pm 0.36$	–	$0.077 \pm$ $\pm 0.028$	$15.99 \pm$ $\pm 1.37$	$2.66 \pm 1.22$	$-0.044 \pm$ $\pm 0.016$	$25.19 \pm$ $\pm 0.79$	$1.44 \pm 0.72$
2	$5.61 \pm 0.32$	$5.42 \pm 0.33$	$1.45 \pm 0.67$	$0.162 \pm$ $\pm 0.027$	$15.78 \pm$ $\pm 1.22$	$3.10 \pm 1.06$	–	–	–

где  $\varepsilon = [(R_2 + R_1 - D_A)^2]^{1/2}$  — дисперсия диаметра. С учетом вероятной корреляции между соседними частицами получена полная функция

$$R^2\gamma(R) = \alpha_L R(\varepsilon/2)\{1 + \operatorname{erf}[-(R - 2R_A)/\sqrt{2\varepsilon}]\}/2 + \\ \alpha_1 R^2 \exp[-(R - R_1)^2/2\delta_1^2] + \\ + \alpha_2 R^2 \exp[-(R - R_2)^2/2\delta_2^2] \quad (8)$$

Функция (8) аппроксимирует экспериментальные данные при значениях параметров, приведенных в таблице. Первое слагаемое описывает частицу как сферический слой среднего диаметра  $D_A = 2R_A = 10.8 \pm 0.7$  нм и толщины  $\Delta_L = \sqrt{2}\varepsilon = 2.05 \pm 0.95$  нм; второе учитывает парные корреляции частиц на среднем расстоянии  $R_1 = 15.8 \pm 1.2$  нм с дисперсией  $\delta_1 = 3.1 \pm 1.1$  нм; третье слагаемое отражает вероятность ассоциации трех частиц.

Величина радиуса  $R_1$  близка к значению внешнего диаметра макромолекулы  $D_E = D_A + \Delta_L = 12.9 \pm 1.8$  нм, т.е. макромолекулы находятся на минимальном расстоянии (ассоциированы). Из отношения площадей второго и первого пиков ( $S_2, S_1$ ) (рис. 2) следует вероятность ( $P_{D2}$ ) образования пары цепей образца 2 в растворе  $P_{D2} = S_2/S_1 = 0.95 \pm 0.17$ . При доле групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  2.6 мол. % вероятность ассоциации цепей  $P_{D2}$  оказывается втрое выше, чем вероятность  $P_{D1}$  связывания иономеров, содержащих 1.35 мол. % групп.

Для объяснения наблюдаемых эффектов оценили концентрацию ионогенных групп в объеме и на поверхности частиц иономеров. Цепь образца 1 содержит  $n_{g1} = 15$  групп, в цепи образца 2 находится  $n_{g2} = 29$  групп  $\text{SO}_3\text{Na}$ . Отношение числа  $n_{g1}$  к объему глобулы  $(4\pi/3)R_C^3$  дает концентрацию групп  $N_1 = (1.76 \pm 0.60) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Отношение числа  $n_{g2}$  к объему сферического слоя  $(4\pi/3)[(R_A + \varepsilon/2)^3 - (R_A - \varepsilon/2)^3]$  приводит к концентрации групп  $N_2 = (3.73 \pm 1.82) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . На группу в глобуле приходится объем  $v_1 = N_1^{-1} = 57 \text{ нм}^3$ , составляющий семь объемов сегмента цепи  $A^3 \sim 8 \text{ нм}^3$ , в сферическом слое объем на группу  $v_2 = N_2^{-1} = 27 \text{ нм}^3$  равен примерно трем объемам сегмента. Расстояния между группами  $r_1 \sim N_1^{-1/3} = 3.8$  нм в глобуле и  $r_2 \sim N_2^{-1/3} = 3.0$  нм в слое близки радиусу корреляции  $R_C$  или толщине слоя  $2\varepsilon$ . В иономере 2 концентрация групп сопоставима с верхним

пределом, в котором на группу приходится объем лишь одного сегмента [5].

Высокая вероятность ассоциации цепей образца 2  $P_{D2} = 95\%$  означает, что концентрация групп  $\sim N_2^{2/3}$  на поверхности макромолекул этого образца достаточна для их связывания. Как правило, вероятность  $P_{D2}$  пропорциональна квадрату концентрации. Отношение вероятностей образования пар для образцов 1 и 2, равное  $P_{D2} : P_{D1} \approx 2.8$ , должно примерно совпадать с отношением квадратов концентраций  $(N_2 : N_1)^{4/3} \approx 2.7$ , что и подтверждается приведенными данными. Минимум функции  $R^2\gamma(R)$  (рис. 2) в позиции  $R_2 = 25$  нм  $\sim (3/2)R_1$  указывает на малую вероятность нахождения третьей частицы у поверхности второй частицы, связанной с первой в точке  $R = 0$ . Она меньше средней вероятности найти частицу в любой точке системы. Такой результат показывает, что образуются преимущественно пары макромолекул, а не агрегаты из трех и более частиц.

Несмотря на то, что в растворах обоих иономеров агрегация преимущественно ограничивается образованием кластеров из двух цепей, структура этих образований существенно различается. В растворе иономера 2 из-за высокого содержания ионогенных групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  (2.6 мол. %) взаимодействие ионогенных групп усиливается по сравнению с раствором иономера 1. Это вызывает превращение клубка иономера 2 в сферическую мицеллу с внутренней полостью и оболочкой из ионогенных групп, экранированных от растворителя фрагментами цепей по границе слоя.

Полученные данные согласуются с теоретическими и экспериментальными представлениями о структурной организации сильно ассоциирующих полимеров в слабо полярных растворителях [12, 16–18], согласно которым цепи иономеров способны формировать плотные области с ионогенными группами (мультиплеты) и агрегировать в растворе. Теория [17] предсказывает формирование анизотропных дискообразных и полых мицелл (везикул) в геометрии сферического слоя из ассоциированных ионогенных групп в предельном случае сильной сегрегации полярных и неполярных фрагментов цепей в растворах. Результаты исследования доказывают, что внутреннее структурирование иономера с высоким содержанием групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  (2.6 мол. %) происходит по модели ламелярных мицелл [17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты нейтронных исследований дают углубленное представление о самоорганизации иономеров на основе сульфированных ПС, обусловленной электростатическими взаимодей-

ствиями ионогенных групп внутри макромолекул и при межмолекулярной ассоциации. При анализе пространственных корреляционных функций установлено, что взаимодействие ионогенных групп при небольшом количестве (1.35 мол. %) вызывает конформационный переход макромолекул клубок–глобула. Увеличение доли ионогенных групп до 2.6 мол. % ведет к превращению клубкообразной цепи в структуру типа сферического слоя с плотной упаковкой таких групп, окруженных неполярными фрагментами прилегающих цепей не сегментального масштаба. Взаимодействие макромолекул в растворе через ионогенные группы инициирует ассоциацию цепей, преимущественно в пары.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopez M.L., Compan V., Garriado J., Riando E., Acosta J.L. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 9. P. 372.
2. Eisenberg A., King M. Ion Containing Polymers: Physical Properties and Structure. New York: Academic, 1977.
3. Structure and Properties of Ionomers. NATO Advanced Study Institute. Series 198 / Ed. by M. Pineri, A. Eisenberg. Dordrecht, Holland: Riedel Publ. Co., 1987.
4. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
5. Пибалк Д.А., Бартманов Е.Б., Шибяев В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 610.
6. Лезов А.В., Мельников А.Б., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Бакеев К.Н., MacKnight W.J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 625.
7. Добрун Л.А., Матвеева И.Н. // Тез. докл. Молодежной научной конф. “Физика и прогресс”. Санкт-Петербург, 2006. С. 69.
8. Lantman C.W., MacKnight W.J., Higgins J.S., Peiffer D.G., Sinha S.K., Lunberg R.D. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1339.
9. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Burchard W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1434.
10. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 9. P. 2494.
11. Elias H.G. // Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by M.B. Huglin. London: Acad. Press. 1972. Ch. 9.
12. Young A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 691.
13. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
14. Svergun D.I. // J. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
15. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. С. 119.
16. Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3601.
17. Semenov A.N., Nyrkova I.A., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7491.
18. Semenov A.N., Joanny J.F., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.

УДК 541.64:539.73:547.458.81

## РАСТВОРЫ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. Л. К. Голова, И. С. Макаров, Е. П. Плотникова, Г. Ш. Шамбилова, А. К. Терешин, В. Г. Куличихин

*Учреждение Российской академии наук*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*119991 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 21.11.2007 г.

Принята в печать 14.07.2008 г.

Методами ДСК и поляризационной микроскопии исследованы фазовое состояние и морфологические особенности растворов смесей целлюлозы с жесткоцепными термотропными алкиленароматическими ЖК-сополиэфирами и изотропным поли-*m*-фениленизофталамидом в высокополярном растворителе донорного типа N-метилморфолин-N-оксиде. Построена тройная фазовая диаграмма систем целлюлоза–сополиэфиры–N-метилморфолин-N-оксид. Изучены реологические свойства полученных растворов на капиллярном и ротационном реометрах в режимах непрерывного и периодического сдвигового деформирования. Реологические свойства растворов целлюлозы с сополиэфирами в N-метилморфолин-N-оксиде различного фазового состояния изменяются в соответствии с традиционным механизмом течения смесей растворов с высоким специфическим взаимодействием между компонентами. Однако характер реологического поведения растворов смесей целлюлозы с поли-*m*-фениленизофталамидом в N-метилморфолин-N-оксиде является прямым следствием структурно-морфологических превращений в процессе деформирования растворов.

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени создано достаточно большое количество смесевых композиций на основе синтетических полимеров, которые нашли широкое применение в самых различных сферах. Однако, несмотря на очевидные достоинства этих систем, при их получении и утилизации возникают серьезные проблемы, связанные с охраной окружающей среды.

В качестве перспективного полимера, позволяющего кардинально решить экологические проблемы композиционных материалов, в первую очередь следует рассматривать природную целлюлозу, являющуюся дешевым, постоянно воспроизводимым в природе полимером, который легко поддается биоразрушению. Наряду с перечисленными выше преимуществами целлюлоза обладает достаточно высокими механическими свойствами, относительно высокой гигроскопичностью. Это дает возможность получать на ее основе бытовые и технические материалы с хо-

рошими эксплуатационными свойствами (волокна, пленки, губки и т.д.).

Реальная основа для создания биоразлагаемых композиций на основе целлюлозы – новый, экологически чистый процесс переработки целлюлозы из растворов в высокополярном растворителе донорного типа N-метилморфолин-N-оксиде (ММО), так называемый ММО-процесс [1–5]. За четыре десятилетия, прошедшие с начала развития работ в этом направлении, ММО-процесс стал основой крупномасштабного мирового производства новых целлюлозных волокон [6]. К сожалению, в настоящее время точных данных о реальном выпуске волокон по указанной технологии в литературе не приводится, но общая мощность производства этих волокон оценивается в ~250000 тонн в год [7]. Такой уровень производства позволяет рассматривать ММО-процесс как вполне реальную альтернативу существующему в мире экологически опасному, промышленному вискозному производству переработки целлюлозы в формованные, в первую очередь волоконные изделия.

Целлюлозные волокна, получаемые по ММО-процессу и имеющие, согласно решению BISFA (Международный комитет синтетических волокон), общее название Lyocell (лиоцелл), характеризуются высокоупорядоченной структурной организацией (высокой степенью кристалличности и ориентации). С одной стороны, это способству-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” (проект “Разработка принципов создания нанокомпозитов на основе природных полисахаридов”).

ет повышению прочности и модуля волокна, но, с другой — ухудшает деформационные свойства и увеличивает склонность к фибриллизации, что существенно осложняет процесс переработки и ухудшает эксплуатационные свойства получаемых изделий [6]. Сложившаяся ситуация требует нахождения новых решений проблемы регулирования процессов структурообразования целлюлозы и соответственно оптимизации свойств получаемых лиоцельных волокон.

Одним из наиболее перспективных направлений для решения этой проблемы, на наш взгляд, является исследование возможности создания молекулярных композитов целлюлозы с полимерами различной природы из растворов их смесей в ММО. Получение смесевых растворов, в которых целлюлоза и полимеры совмещаются на молекулярном уровне, открывает широкие возможности регулирования структуры целлюлозы и создания формованных композиций с планируемым комплексом свойств путем сочетания в одном материале достоинств, присущих полимерам обоих классов.

Однако, несмотря на высокую растворяющую способность ММО, для получения известных из литературы смесевых растворов целлюлозы с различными полисахаридами и синтетическими полимерами должны быть использованы смешанные растворяющие системы и соответственно многокомпонентные осадители. Так, композиты на основе целлюлозы с поливинилпирролидоном были получены из смесового растворителя ММО–ДМСО [8]. Растворы целлюлозы с ПА-66 получали смешением гомогенных растворов целлюлозы в ММО и ПА-66 в смеси ММО–фенол (80 : 20), причем при смешении происходило фазовое разделение системы [9]. Для получения смесевых растворов целлюлозы с ПАН, ПЭО, ПВС и ПЭТФ использовали смеси ММО или с ДМАА–LiCl или с ДМСО-*n*-формальдегидом [10].

В зависимости от природы вводимой в целлюлозу полимерной добавки полученные композиционные волокна проявляют различные эксплуатационные свойства. Так, добавление карбоксиметилхитина, хитозана и полиэтиленimina приводит к улучшению фунгицидных и антибактериальных свойств смесевых волокон [11–13]. Добавки полиэтиленimina улучшают также окрашиваемость композиционных волокон кислотными красителями. Таким образом, если в аспекте модификации эксплуатационных свойств композиционных целлюлозных волокон авторам цитируемых работ удалось достичь определенных положительных результатов, то проблема регулирования их деформационно-прочностных свойств еще не решена. В этой связи несколько неожиданными оказались результаты исследований, приведенные в работе [14], соглас-

но которым композиционные системы, полученные из однофазных смесевых растворов целлюлозы с ароматическим ПА — поли-2,6-дихлор-1,4-фениленфталамидом в ММО, имеют механические свойства практически такие же, как и индивидуальные целлюлозные волокна. Более того, если при содержании ПА до 10% механические свойства волокон не улучшаются, то увеличение содержания ПА сверх этого предела даже способствует возрастанию склонности к фибриллизации.

Как показали ранние исследования, чрезвычайно важным фактором, определяющим структурные особенности целлюлозы и соответственно свойства волокна, является генезис структуры целлюлозы в процессе формирования волокон. Другими словами, характер структурных превращений при охлаждении и выделении полимерной фазы из растворов предопределяется структурными особенностями их растворов [6, 15].

В этой связи целью данной работы являются систематические исследования процессов совместного растворения целлюлозы с жесткоцепными термотропными алкиленароматическими ЖК-сополиэфирами (СПЭ) и изотропным ароматическим ПА в ММО, а также реологических свойств и структурно-морфологических особенностей полученных смесевых растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали байкальскую целлюлозу, полученную из хвойных пород, со степенью полимеризации 600. Целлюлоза содержала 8% воды, что отвечает ее равновесной сорбции при нормальных условиях. Растворяющая система — высокоплавкая гидратная форма ММО с  $T_{пл} = 120–160^{\circ}\text{C}$  (содержание  $\text{H}_2\text{O}$  8–10%).

Сокомпонентами целлюлозы выбрали полярные жесткоцепные ЖК-термотропные алкиленароматические гомополиэфиры с мезогенными триадами на основе фумаровой и оксибензойной кислот с гекса- и декаметиленовыми развязками (ГП-6, ГП-10) и сополиэфиры (СПЭ-I, СПЭ-II) с различным содержанием элементарных звеньев исходных гомополимеров (ГП-6 и ГП-10), а также на основе терефталевой и оксибензойной кислот (ПДТОБ).

Наряду с ЖК-полимерами также исследовали сорастворимость с целлюлозой в растворах ММО изотропного ароматического ПА — поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИА). Методики синтеза, свойства и температуры основных фазовых переходов используемых СПЭ описаны в работах [16–18].

Все смесевые растворы целлюлозы с синтетическими полимерами в ММО готовили по разработанной ранее методике с предварительной твердофазной активацией системы целлюлоза–

ММО в лабораторном измельчителе с последующим добавлением полимера и гомогенизацией трехкомпонентной смеси механическим перемешиванием. Для ингибирования процессов термоокислительной деструкции ММО и целлюлозы в систему вводили 0.5% пропилгаллата. При одновременном воздействии температуры и деформирования (при пропускании через капиллярный микровискозиметр МВ-3М при 120°C) твердофазные композиции плавятся и переходят в текучее состояние [19, 20]. Полноту растворения компонентов в ММО контролировали с помощью поляризационного микроскопа.

Реологические свойства растворов изучали как на капиллярном микровискозиметре МВ-3М [21] в условиях действия постоянной нагрузки и измерения объемного расхода, так и на ротационном вискозиметре ПИРСП-2 [22] в непрерывном и динамическом режимах деформирования в однородном сдвиговом поле (рабочий узел конус–плоскость). Это позволило охватить достаточно широкий диапазон скоростей сдвига  $\dot{\gamma} = 10^{-3} - 10^3 \text{ c}^{-1}$  и напряжений сдвига  $\tau = 10 - 10^6 \text{ Па}$ . Использование капилляров с отношением длины  $L$  к диаметру  $D$ , равным 5–40, показало, что поправка на входные эффекты мала (1.0–1.5), и для капилляров с большим значением  $L/D$  ею можно пренебречь. Вязкость измеряли при 120°C.

Для наблюдения за морфологией течения раствора в процессе загрузки и деформирования разработан и установлен на ротационном вискозиметре рабочий оптический узел типа плоскость–плоскость со стеклами, верхний вал с отсеком для отклоняющей призмы и вращающимся поляризационным фильтром (анализатор), а также осветитель, дающий узкий пучок света, с поляризатором. Для наблюдения и съемки использовали трубу от катетометра, позволяющую увеличить поле зрения (диаметр поля 15 мм) и охватить тем самым большую часть исследуемого образца. В случае необходимости использования для съемок обычных микроскопных окуляров и адаптеров для цифрового компакта и веб-камеры предусмотрен новый узел крепления окуляра. Схема нового оптического узла ПИРСП приведена на рис. 1.

Фазовое равновесие и морфологические особенности систем целлюлоза–полимер–ММО исследовали с помощью методов поляризационной микроскопии (микроскоп “Boetius”, VEB Kombinat Nadema, ГДР) и ДСК (прибор “Mettler-822e”) при скорости нагревания и охлаждения 10 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

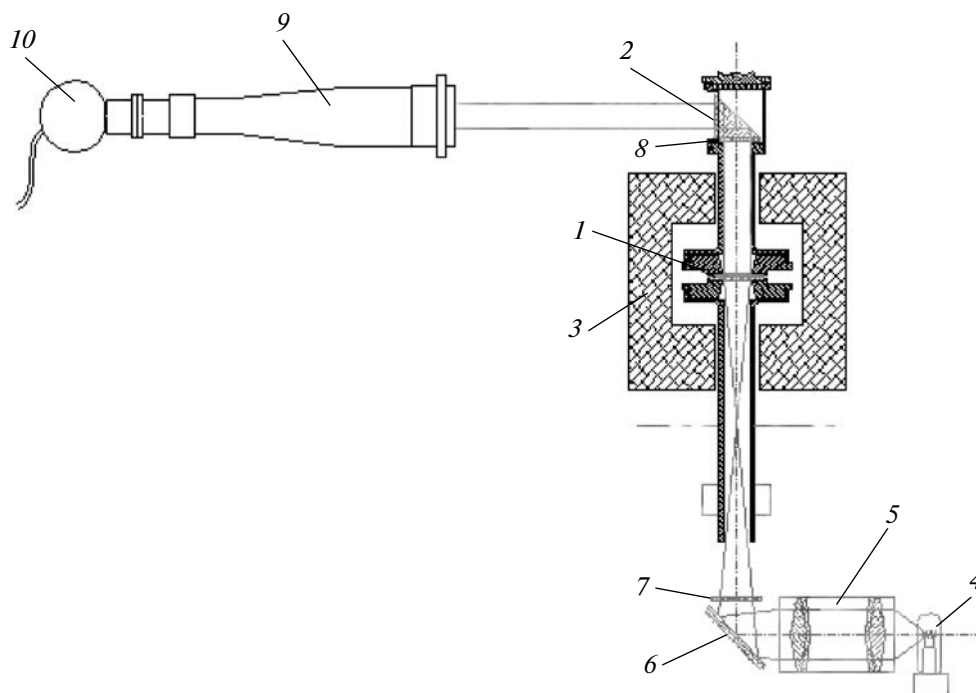
### *Исследование совместимости целлюлозы с синтетическими полимерами в растворах ММО*

Растворение целлюлозы в ММО протекает в результате нековалентных взаимодействий функциональных групп. Высокую эффективность взаимодействия с группами ОН целлюлозы обеспечивает наличие в молекуле ММО семиполярной связи  $N \rightarrow O$  с двумя неподделенными электронными парами на атоме кислорода, способными взаимодействовать с двумя протонодонорными группами. Наибольшей растворяющей способностью обладает безводный ММО с  $T_{пл} = 182^\circ\text{C}$ , но безводная форма ММО термически неустойчива. Увеличение содержания воды в ММО приводит к снижению  $T_{пл}$ . Наиболее широко используемая моногидратная форма ММО (МГ ММО) имеет  $T_{пл} = 76^\circ\text{C}$  (содержание воды ~13.3%). Однако наличие в молекуле МГ ММО одной заблокированной протоном молекулы воды электронной пары существенно уменьшает растворяющую способность МГ ММО. Предельная концентрация целлюлозы в растворах МГ ММО не превышает 12%.

Процесс получения композитов на основе целлюлозы основан на разработанном новом способе твердофазного растворения целлюлозы в ММО [19], который дает возможность существенно повысить растворяющую способность МГ ММО и реализовать высокую реакционную активность высокоплавких гидратных форм ММО. Стадия твердофазной активации целлюлозы кристаллическим ММО, протекающая в условиях всестороннего сжатия, сдвига и вынужденного пластического течения, позволяет переводить в раствор до 20% целлюлозы, используя ММО, содержащий не более 10% воды ( $T_{пл} = 120^\circ\text{C}$ ).

В предыдущих публикациях, посвященных исследованию процессов растворимости в ММО используемых в данной работе синтетических полимеров, было установлено, что МГ ММО является высокоэффективным растворителем, способным переводить в раствор до 60% этих полимеров [23, 24].

Проблема совместимости полимеров в тройной системе растворитель плюс два полимера являлась предметом многих исследований. Известно, что число полимерных пар, смешивающихся в общем растворителе, чрезвычайно мало, и почти все полимерные растворы расслаиваются даже при малой концентрации [25]. Таким образом, полная совместимость полимеров, зависящая в первую очередь от природы растворителя, скорее исключение, чем закономерность. Как было показано выше, уникальные свойства ММО как высокополярного, донорного растворителя обеспе-



**Рис. 1.** Оптический узел для ПИРСП: 1 – рабочий узел “плоскость–плоскость”, 2 – отражающая призма, 3 – термостат, 4 – лампа, 5 – конденсор, 6 – зеркало, 7 – поляризатор, 8 – анализатор, 9 – оптическая труба (от катетометра), 10 – web-камера.

чивают ему высокую растворяющую способность не только по отношению к гидрофильным, но и к гидрофобным полимерам.

Фазовое состояние тройных систем ГП (СПЭ)–целлюлоза–ММО исследовано с помощью методов поляризационной микроскопии, турбидиметрии, визуальных наблюдений и данных реологических исследований в широком диапазоне концентраций полиэфигов и целлюлозы при суммарном содержании полимеров 35%. Все полученные растворы оптически изотропны и двулучепреломления не проявляют.

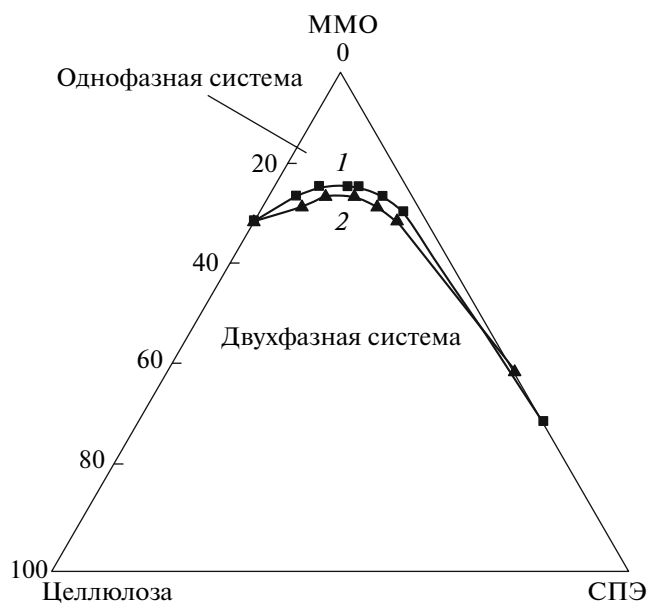
С целью определения предела совместимости целлюлозы с полиэфирами в общем растворителе была предпринята попытка получения диаграммы состояния для двух систем: целлюлоза–СПЭ–I–ММО и целлюлоза–ПДТОБ–ММО. Ввиду большой экспериментальной сложности построения для рассматриваемых систем объемной диаграммы состояния было исследовано фазовое равновесие на сечении объемной диаграммы по постоянной температуре, равной 120°C.

На рис. 2 представлен фрагмент этого сечения. Верхняя вершина треугольника отвечает 100%-ному растворителю ММО, а левый и правый углы – соответственно 100% целлюлозы и СПЭ. Бинодаль является границей перехода системы целлюлоза–СПЭ–ММО из однофазного состояния в двухфазное. Выше бинодали система

термодинамически совместима и однофазна, ниже бинодали система расслаивается и становится двухфазной.

Как было установлено [24], ПДТОБ обладает самой низкой растворимостью в ММО из всех исследуемых СПЭ, но, согласно полученной диаграмме, система целлюлоза–ПДТОБ–ММО (бинодаль 2) характеризуется более высоким пределом совместимости компонентов, чем система целлюлоза–СПЭ–I–ММО (бинодаль 1). В случае СПЭ–I, обладающего гораздо большей растворимостью в ММО, следовало ожидать, что кривая фазового равновесия будет располагаться под второй бинодалью, но вопреки ожиданиям, бинодаль сместилась в область меньших концентраций.

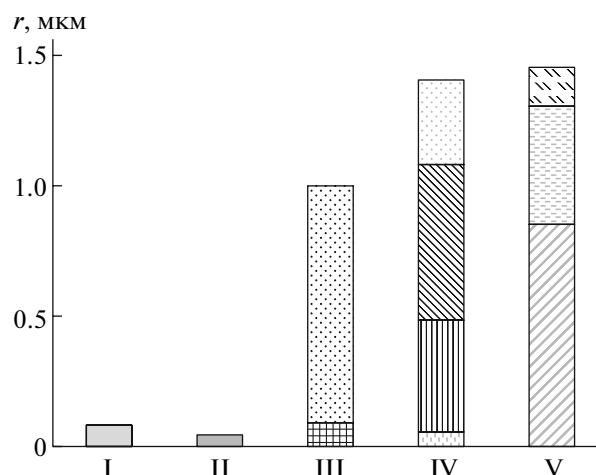
Исследования гетерогенности однофазных смесевых растворов целлюлозы с СПЭ, проведенные с помощью метода спектра мутности (спектротурбидиметрией) (рис. 3), демонстрируют резкое увеличение гетерогенности смесевых растворов по сравнению с целлюлозными растворами при добавлении, в частности, СПЭ–I. Следовательно, вполне справедливо предположить, что при введении СПЭ–I ввиду более высокой скорости растворения в ММО происходит его быстрый переход в раствор, и целлюлоза растворяется уже не в чистом ММО, а в растворе, содержащем первый полимер. Ухудшение термодинамического



**Рис. 2.** Диаграмма фазового состояния для тройных систем целлюлоза–СПЭ–I–ММО (1) и целлюлоза–ПДТОБ–ММО (2) при 120°C.

качества “растворяющей системы” по отношению к целлюлозе неизбежно повышает энергию когезии макромолекул целлюлозы, увеличивая тем самым гетерогенность образовавшегося смешанного раствора. Дальнейшее повышение концентрации СПЭ–I (область диаграммы ниже бинадали на диаграмме) приводит к аморфному расслоению и образованию двухфазной эмульсионной системы. При еще большем увеличении содержания СПЭ–I растворяющая способность ММО по отношению к целлюлозе резко ухудшается и появляется фаза нерастворенной целлюлозы.

В отличие от растворов смесей целлюлозы и СПЭ в ММО, являющихся однофазными системами в широкой области составов вплоть до общего содержания полимеров в растворе, равного ~20%, все полученные растворы смесей целлюлозы и ПМФИА в ММО в исследуемом диапазоне концентраций двухфазны. Термодинамическая несовместимость полимеров приводит к появлению интересных морфологических эффектов в двухфазных растворах смесей целлюлозы с ПМФИА в ММО. Как показали оптические исследования, растворы целлюлозы в ММО, содержащие 1–5% ПМФИА, представляют собой эмульсию с каплями дисперсной фазы, форма которых близка к сферической, и с достаточно широким распределением частиц дисперсной фазы по размерам (рис. 4а). Капли чрезвычайно лабильны и при легком деформировании разрушаются до мелких капель, вытягивающихся с образованием нитевидных волокнообразных структур



**Рис. 3.** Гистограмма системы целлюлоза–СПЭ–I–ММО: I – 10%-ный раствор целлюлозы в ММО; II – 15%-ный раствор СПЭ–I в ММО; III–V – смешанные растворы в ММО, содержащие целлюлозу и СПЭ–I в соотношении 10 : 5 (III), 10 : 10 (IV) и 10 : 15% (V).

(рис. 4б). В результате формируется фибриллярная морфология с высокой степенью регулярности и периодичности фибрилл в объеме образца.

Особенно ярко подобное явление наблюдается при экструзии смешанных растворов на капиллярном микровискозиметре. Наличие предвходовой зоны, в которой реализуется деформация растяжения, создает более благоприятные условия для формирования фибриллярной морфологии. Использование разъемных капилляров позволило провести исследования морфологии потока по изменению оптической картины образцов, отбираемых как из капилляра, так и из различных участков внутренней камеры микровискозиметра. При изучении их с помощью поляризационного микроскопа было установлено, что в смешанных системах целлюлоза–ПМФИА–ММО фибриллы начинают формироваться уже в резервуаре вискозиметра на расстоянии ~10 мм от входа в канал (рис. 4в) и достигают максимальной степени регулярности в канале капилляра (рис. 4г) и особенно при вытяжке экструдата на выходе из канала (рис. 4д).

При воздействии продольных и сдвиговых напряжений дисперсная фаза, образованная гибкоцепными макромолекулами ПМФИА, трансформируется в тонкие дискретные нитевидные образования, “расчлняя” целлюлозную матрицу. Возникновение на границах раздела сдвиговых напряжений приводит к ориентации сформированных “макрофибрилл”. В результате этих фазоморфологических превращений в смешанных растворах целлюлоза–ПМФИА–ММО, особен-



но при малом содержании ПМФИА, формирует высокоупорядоченная фибриллярная морфология, разрушающаяся при температурном воздействии. Так, при нагревании смесевых растворов, содержащих 5% ПМФИА, жидкие нити начинают разрушаться с образованием цепочки капель при температуре, превышающей 160°C.

Если в смесевой системе целлюлоза–ПМФИА–ММО преобладает ПА, фибриллярная структура становится менее упорядоченной, менее плотной и более лабильной. При нагревании образца нити полностью разрушаются при температуре, не превышающей 120°C, образуя цепочки капель, которые при дальнейшем температурном воздействии коалесцируют.

*Реологические свойства и фазовые переходы в смешанных растворах целлюлозы и синтетических полимеров в ММО*

Сравнительный анализ вязкостных свойств растворов целлюлозы и СПЭ в ММО свидетельствует о том, что введение в целлюлозные растворы СПЭ не изменяет ход кривых течения и характер зависимостей вязкости смесевых растворов от состава. При низких и средних скоростях сдвига характер течения растворов близок к ньютоновскому, а в области высоких скоростей сдвига проявляется значительная аномалия вязкости.

При введении в растворы целлюлозы СПЭ вязкость увеличивается. На концентрационных зависимостях вязкости растворов целлюлозы (рис. 5) проявляются положительные отклонения от значений, отвечающих правилу логарифмической аддитивности. Это свидетельствует о высоком межмолекулярном взаимодействии в целлюлозных растворах как между молекулами растворителя и целлюлозы ( $E_{ц-ММО}$ ), так и макромолекулами целлюлозы ( $E_{ц-ц}$ ). Введение в систему целлюлоза–ММО макромолекул СПЭ способствует (вне зависимости от природы СПЭ) еще большему увеличению положительного отклонения концентрационной зависимости вязкости по сравнению с целлюлозными растворами соответствующей концентрации.

В силу особенностей строения целлюлозы, несмотря на ее сильное электронно-донорно-акцепторное взаимодействие с ММО, растворы целлюлозы в ММО являются высокоструктурированными. Ухудшение качества ММО как растворителя по отношению к целлюлозе из-за присутствия в нем СПЭ усиливает взаимодействие макромолекул целлюлозы и, как следствие, приводит к увеличению вязкости смесевых растворов. Следовательно, целлюлозные и смесевые растворы в ММО отличаются практически только степенью структурной организации целлюлоз-

ных макромолекул, что и проявляется в описанном характере их кривых течения.

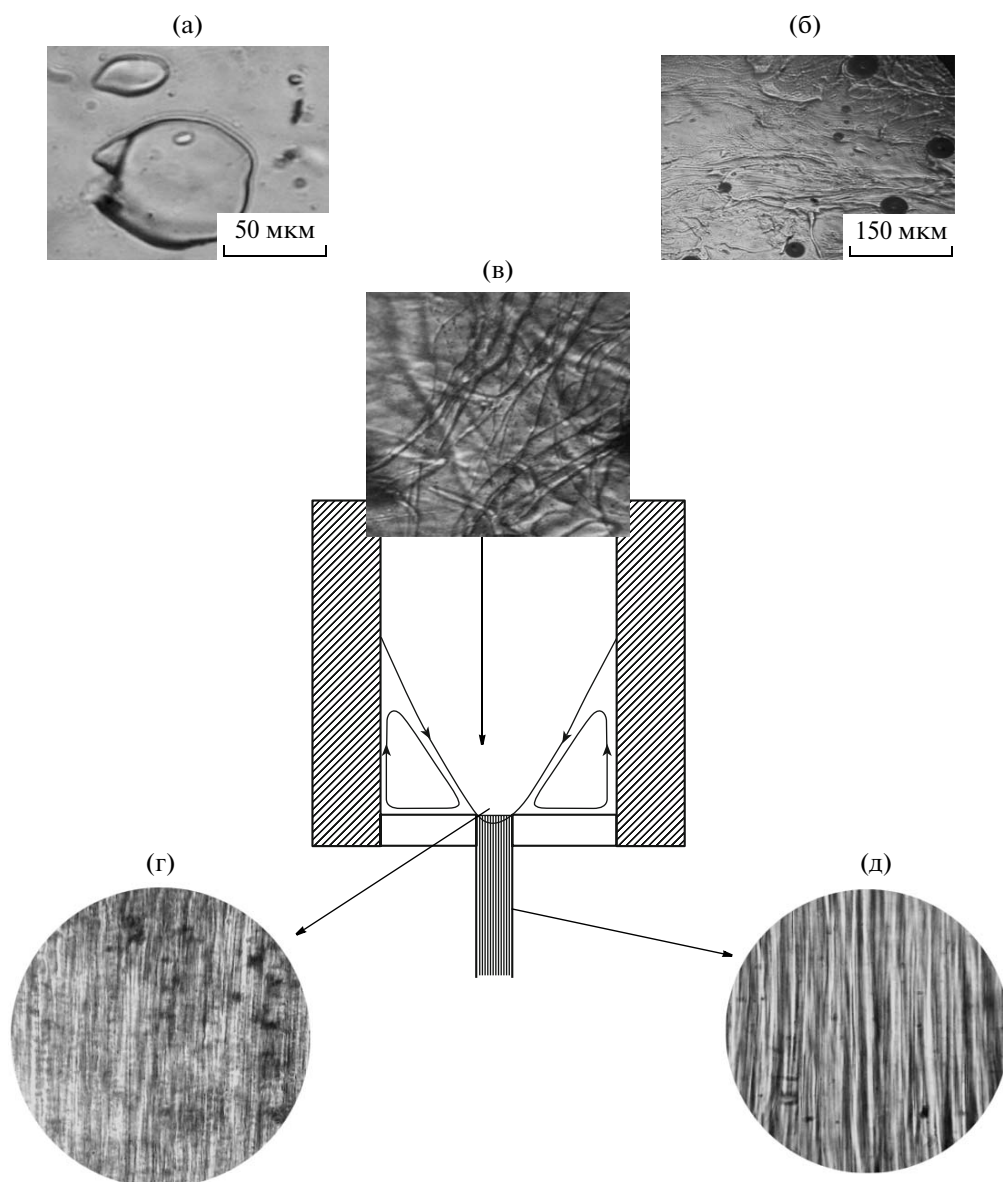
Гипотетически высокая структурированность полученных смесевых растворов, возрастающая как с увеличением общей концентрации полимеров, так и с изменением соотношения сокомпонентов, делает их метастабильными. Проведение реологических исследований смесевых растворов целлюлозы с СПЭ в ММО в широком интервале концентраций подтвердило правомерность высказанного предположения.

Так, при переходе к 25%-ным смесевым растворам, лежащим на тройной диаграмме вблизи бинодали, характер реологического поведения систем изменяется, особенно в областях крайних концентраций компонентов смесей (20% целлюлозы : 5% ПДТОБ и 5% целлюлозы : 20% ПДТОБ). Например, у смеси состава 20 : 5 при высоких значениях напряжения сдвига резко усиливается аномалия вязкости, а кривые течения смеси 5 : 20 могут изменять свое местоположение в зависимости и от предыстории образца, и от условий деформирования. Следовательно, деформирование растворов, находящихся в предпереходной области, повышает их фазовую нестабильность вплоть до распада на фазы.

Следует ожидать, что на смесевых системах, лежащих непосредственно на бинодали, влияние деформирования будет проявляться наиболее ярко. На рис. 6 представлены две кривые течения для смеси целлюлоза–ПДТОБ (13 : 15). Кривая 1 была получена при очень малых временах деформирования (деформация 10–100 отн. ед.), при этом система еще не распалась на фазы. С увеличением времени деформирования (деформация более 100 отн. ед.) при каждой скорости сдвига происходит снижение напряжения сдвига (ступенчатая кривая), отражающее постепенный распад системы на фазы. Выявленные результаты свидетельствуют о кардинальном изменении реологического поведения смесевых растворов при переходе от однофазного состояния к двухфазному.

Подобная трансформация кривых течения хорошо прослеживается при повышении в растворе содержания одного из компонентов (рис. 7). На представленных кривых суммарная концентрация полимеров в растворах ММО возрастает при увеличении количества ПДТОБ при постоянном содержании целлюлозы 5 и 15%.

Если смесевые растворы однофазны (лежат выше бинодали), их кривые течения традиционны. Вязкость таких растворов (вставка) нарастает с повышением содержания ПДТОБ, проходя через максимум в области концентраций, близких к бинодали. Дальнейший рост концентрации ПДТОБ способствует фазовому распаду растворов (заштрихованная область). Характер кривых



**Рис. 4.** Микрофотографии 18%-ного смешеного раствора целлюлозы и ПМФИА в ММО при соотношении компонентов 17 : 1, полученного между стеклами на нагревательном столике поляризационного микроскопа (а), образца “а” при деформировании (б) и образцов, извлеченных из различных зон капиллярного микровискозиметра (в–д).

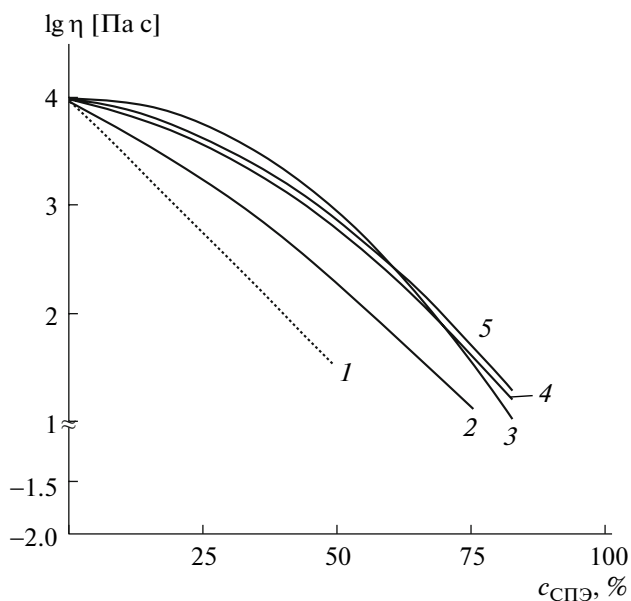
течения зависит от преобладания в смеси либо высоковязкого, либо низковязкого компонента.

Кривая течения смешеных двухфазных растворов с содержанием целлюлозы 5% при соотношении компонентов 5 : 25 резко сдвигается в область малых значений вязкости. При этом вид кривых течения не изменяется. Подобное поведение обусловлено тем, что течение двухфазной дисперсной системы происходит по низковязкой фазе.

В случае смешеных растворов при постоянном содержании в них целлюлозы 15% (более вязкие смеси) фазовый распад приводит к резкому изме-

нению хода кривых течения. Кривые становятся практически горизонтальными, т.е. зависимости напряжения от скорости сдвига не наблюдается. Такие кривые характерны для структурированных дисперсных систем, содержащих низковязкий компонент. При деформировании указанных систем он мигрирует на периферию потока, обеспечивая формирование своеобразного смазочного пристенного слоя [26].

Смешеные растворы целлюлозы и СПЭ в ММО различного фазового состояния, исследованные в широком интервале напряжений сдвига, при те-



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость вязкости растворов целлюлозы (1), а также растворов смесей целлюлозы с ПДТОБ (2), ГП-6 (3), СПЭ-I (4) и СПЭ-II (5) в ММО при общей концентрации полимеров 20% и  $\lg \tau = 2.0$  Па.

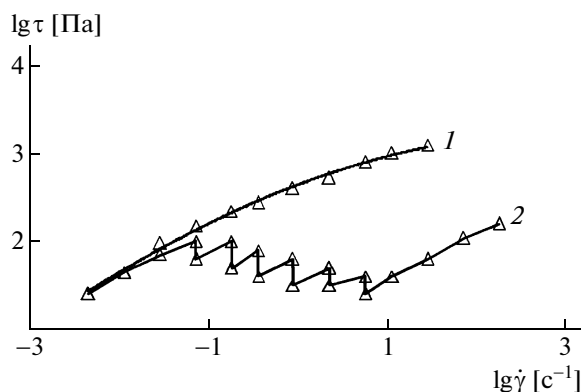
чении никаких явных морфологических особенностей не проявляли.

В отличие от них двухфазные системы на основе целлюлозы и ПМФИА в ММО характеризуются, как было показано выше, ярко выраженной морфологией, которая определяется составом и условиями деформирования образца.

В первую очередь остановимся на рассмотрении особенностей реологического поведения смесевых систем целлюлоза–ПМФИА–ММО при капиллярном течении. Все исследованные растворы с общим содержанием полимеров в ММО, равным 14, 18 и 20%, проявляли неньютоновское поведение, т.е. их вязкость практически линейно снижалась с увеличением напряжения сдвига, подчиняясь степенному закону течения.

Концентрационные зависимости вязкости (при  $\lg \tau = 3.6$  Па) были построены для эквипроцентрированных растворов смесей при соотношении компонентов 0–100% и общей концентрации полимеров в растворе 14 и 18%. Как видно из представленных на рис. 8 данных, вязкость всех смесей существенно ниже линии логарифмической аддитивности.

С целью выявления природы такого поведения и исключения эффекта скольжения при течении гетерофазных растворов были использованы капилляры различного диаметра и одной длины (при соотношении  $L : D = 10, 20$  и  $40$ ). Оказалось, что ход кривых течения не зависит от диаметра



**Рис. 6.** Кривые течения растворов смесей целлюлозы и ПДТОБ в ММО при общей концентрации полимеров 28% и отношении целлюлоза : ПДТОБ = 13 : 15. 1 – малые деформации, 2 – большие.

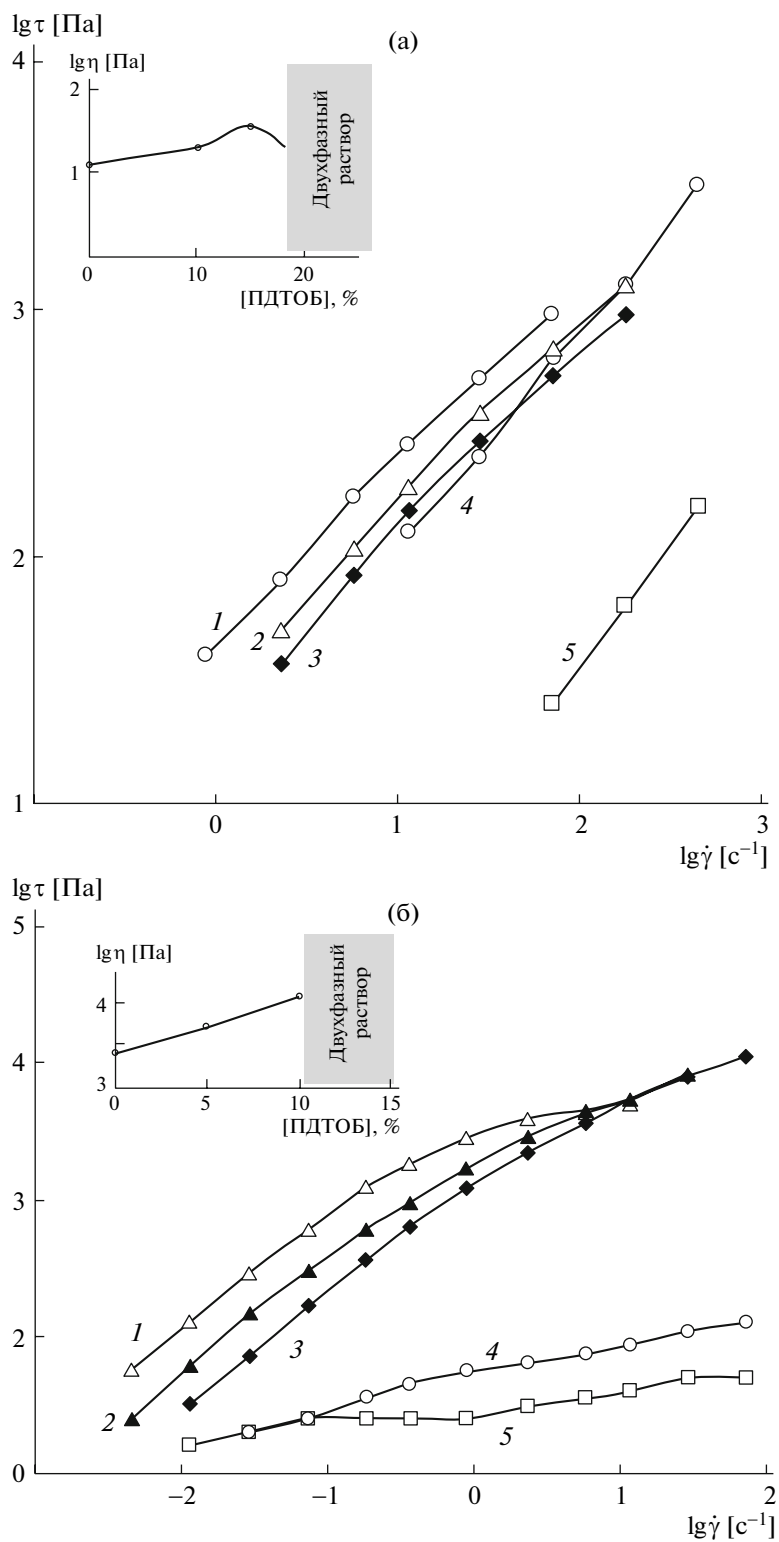
используемых капилляров, что свидетельствует об отсутствии эффекта скольжения растворов вдоль стенок канала. Полученные результаты дают возможность заключить, что отрицательное отклонение кривых вязкость–состав от аддитивности обусловлено их фазовой структурой.

Как было показано на рис. 4, при течении раствора через предвходную зону капилляра капельки ПА дисперсной фазы вытягиваются и, превращаясь в длинные жидкие нити, ориентированные в направлении течения, образуют фибриллизованную систему в целом.

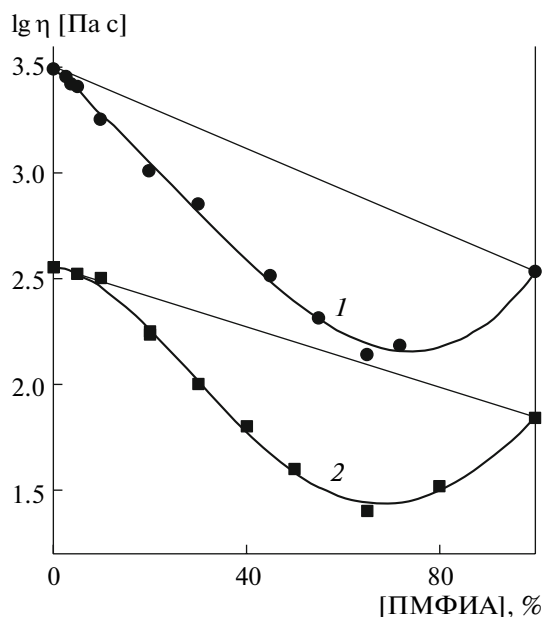
В результате при капиллярном течении растворов создается сложный профиль скоростей. При сохранении параболического профиля по сечению капилляра в пределах жидкой маловязкой фазы ПМФИА возникает свое распределение скоростей, поскольку она окружена целлюлозной матрицей с более высокой вязкостью. Особенностью исследуемой системы являются, как показали данные ИК-спектроскопии, различные энергии взаимодействия полимеров с ММО ( $E_{\text{ПМФИАММО}} \gg E_{\text{Ц-ММО}}$ ). Это может вызывать миграцию ММО из высоковязкой целлюлозной фазы в низковязкую ПА-фазу и тем самым привести к еще большему увеличению градиента скоростей. Суперпозиция множественных профилей вызывает снижение общей скорости течения.

При рассмотрении особенностей течения смесевых растворов целлюлозы с ПМФИА в ММО нельзя не учитывать наличия специфических взаимодействий, особенно в межфазных областях.

При воздействии сдвиговых напряжений из-за пониженного взаимодействия по поверхностям раздела фаз происходит их скольжение относительно друг друга. Это в свою очередь дополнительно усиливает эффект снижения эффективной



**Рис. 7.** Кривые течения растворов смесей целлюлозы и ПДТОБ в ММО при постоянной концентрации целлюлозы в растворах 5 (а), 15% (б) и различном отношении целлюлоза : ПДТОБ. а – 5 : 0 (1), 5 : 10 (2), 5 : 15 (3), 5 : 20 (4) и 5 : 25% (5). б – 15 : 0 (1), 15 : 5 (2), 15 : 10 (3), 15 : 15 (4) и 15 : 20% (5).



**Рис. 8.** Концентрационные зависимости вязкости растворов смесей целлюлозы и ПМФИА в ММО при общей концентрации полимеров в растворе 14 (1) и 18% (2).

вязкости и смещение кривой вязкость—состав в отрицательную область от аддитивной прямой.

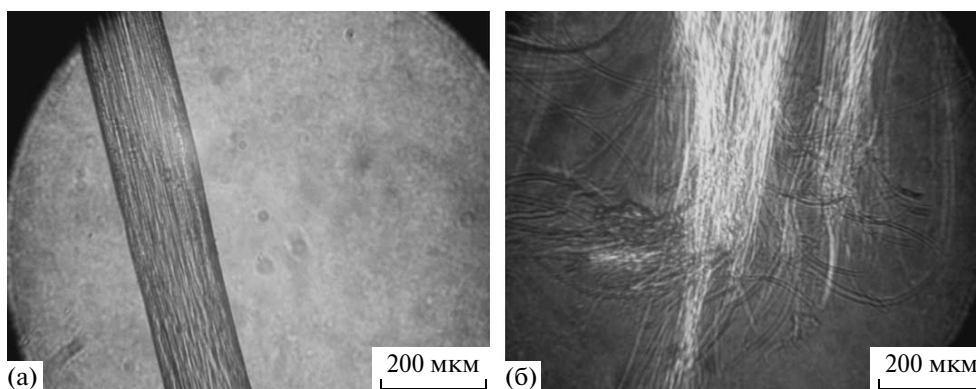
В системах с малым содержанием низковязкой фазы ПМФИА (не более 5%) ее вклад в вязкость системы невелик и практически не нарушает течение матрицы. При увеличении содержания ПМФИА в смесевых системах до 20–30% роль маловязкой ПА-фазы возрастает, что вызывает монотонное снижение вязкости, достигающей своего минимального значения при содержании ПМФИА ~65%.

Совершенно неожиданными оказались результаты исследования фазового состава смесевых систем методом селективного растворения. Так, после обработки полученных смесевых образцов ДМФА, не растворяющим целлюлозу, но являющимся по отношению к ПМФИА термодинамически хорошим растворителем, образцы не теряли целостности, что служит прямым подтверждением непрерывности целлюлозной фазы. Более того, даже в экструдате раствора, содержащем 75% ПМФИА и 25% целлюлозы (при общей концентрации полимеров в растворе ММО, равной 18%), существует ярко выраженная фибриллярная морфология (рис. 9а), которая сохраняется (как видно из представленной микрофотографии, рис. 9б) и после того, как ПМФИА полностью отмыт.

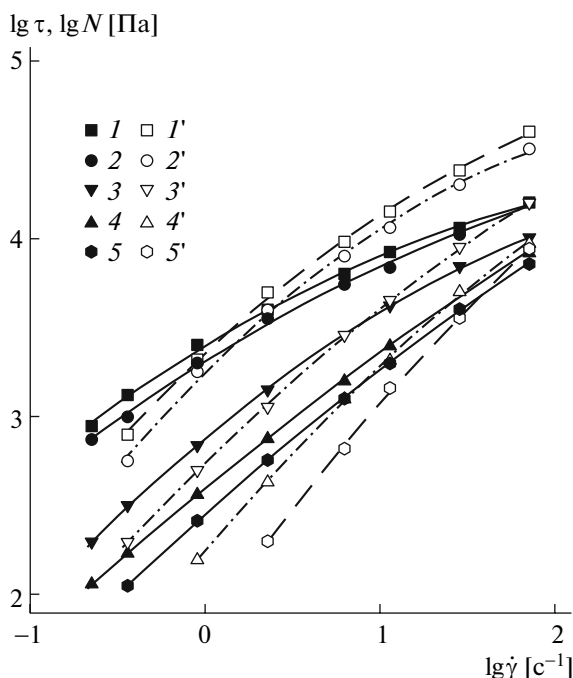
Таким образом, растворы смесей целлюлозы с ПМФИА в ММО, полученные под воздействием сдвиговых напряжений, практически во всем исследованном интервале концентраций компонентов представляют собой системы с взаимопроницающей фазовой структурой.

Наблюдаемое на зависимости вязкость—состав (рис. 8) повышение вязкости растворов с увеличением концентрации ПМФИА в растворе свыше 65%, по всей видимости, обусловлено уменьшением удельной поверхности раздела фаз и ростом доли низковязкой ПА-фазы в поперечном сечении потока.

Наряду с использованием капиллярной вискозиметрии реологическое поведение смесевых растворов целлюлозы с ПМФИА в ММО было изучено на ротационном вискозиметре с рабочим узлом конус—плоскость. Исследования проводили как в условиях непрерывного сдвига, измеряя зависимости касательных ( $\tau$ ) и нормальных ( $N$ ) напряжений от скорости сдвига, так и в колебательном режиме деформирования, определяя ча-



**Рис. 9.** Микрофотография экструдата 18%-ного смесевых раствора в ММО (25% целлюлозы и 75% ПМФИА): а — исходный, б — после удаления растворителя ММО и растворения ПА-фазы в ДМФА.



**Рис. 10.** Касательные  $\tau$  (1–5) и нормальные  $N$  (1'–5') напряжения в установившемся режиме течения растворов целлюлозы и ПМФИА в ММО при общей концентрации полимеров 18%. Отношение целлюлоза : ПМФИА = 100 : 0 (1, 1'), 80 : 20 (2, 2'), 55 : 45 (3, 3'), 35 : 65 (4, 4') и 0 : 100 (5, 5').

стотные зависимости модуля накопления  $G'$  и модуля потерь  $G''$ .

На рис. 10 в логарифмических координатах представлены зависимости  $\tau(\dot{\gamma})$  и  $N(\dot{\gamma})$  для 18%-ных смесевых растворов целлюлозы и ПМФИА в ММО. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что при низком напряжении сдвига вязкость растворов близка к ньютоновской. В области средних и высоких напряжений сдвига наблюдается отклонение от ньютоновского режима течения, постепенно возрастающее с увеличением содержания целлюлозы в системе.

Зависимости эффективной вязкости  $\eta$  и коэффициента нормальных напряжений  $\zeta = N_1/\dot{\gamma}^2$  от состава, как видно из рис. 11, имеют в отличие от зависимости вязкость–состав при капиллярном течении S-образный характер с отклонением от аддитивности как в положительную, так и в отрицательную сторону. Небольшое по величине положительное отклонение от аддитивности при невысокой концентрации ПА может быть обусловлено разной морфологией потока при ротационном и капиллярном течении.

Использование рабочего узла ротационного вискозиметра с прозрачной ячейкой позволило проводить визуальное наблюдение за поведением исследуемых смесевых систем. Было установлено, что исходная фибриллярная морфология экстрактов растворов, из которых был сформирован образец в виде шарика, полностью разрушается при сближении конуса и плоскости и прогревании образца в рабочем узле ротационного вискозиметра с образованием мелких капелек дисперсной фазы одного компонента в матрице другого.

При деформировании в однородном сдвиговом поле смесевых растворов, содержащих 5–40% ПМФИА, система становится микрогетерогенной с высокоразвитой межфазной поверхностью. Деформации сдвига недостаточно для эффективного деформирования капель, и они играют роль наполнителя. Похоже, что размер капель не превышает критического радиуса Тейлора [27]. Наблюдаемое небольшое положительное отклонение концентрационной зависимости вязкости этих систем от линии логарифмической аддитивности, по-видимому, обусловлено высокой степенью диспергированности капель ПМФИА в высокоструктурированной матричной целлюлозной фазе.

С повышением содержания фазы ПМФИА размер капель возрастает, и деформирование системы приводит к трансформации капельно-матричной морфологии в фибриллярную. Образование жидких непрерывных нитей дисперсной низковязкой фазы сопровождается отрицательным отклонением концентрационной зависимости вязкости от аддитивной прямой, как и в случае капиллярного течения.

Выявленная аномалия реологического поведения исследуемой системы проявляется еще более ярко с увеличением  $\tau$  и  $N$ . Так, из рис. 11 следует, что с повышением напряжения степень отрицательного отклонения кривых вязкость–состав и коэффициент нормальных напряжений–состав от аддитивности возрастает, при этом точка перегиба сдвигается в область меньшего содержания ПМФИА.

При изучении реологического поведения исследуемых систем в динамическом режиме деформирования были получены зависимости модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от частоты  $\omega$ . В этом случае отклонения от линейного поведения, как и при непрерывном сдвиге, увеличиваются с повышением содержания целлюлозы, однако эти отклонения для обеих зависимостей не одинаковы.

Если охарактеризовать вязкоупругие свойства растворов величиной  $d \lg G / d \lg \omega$  и проследить за ее изменением с составом при постоянной частоте (рис. 12), то видно, что все смеси являются не-

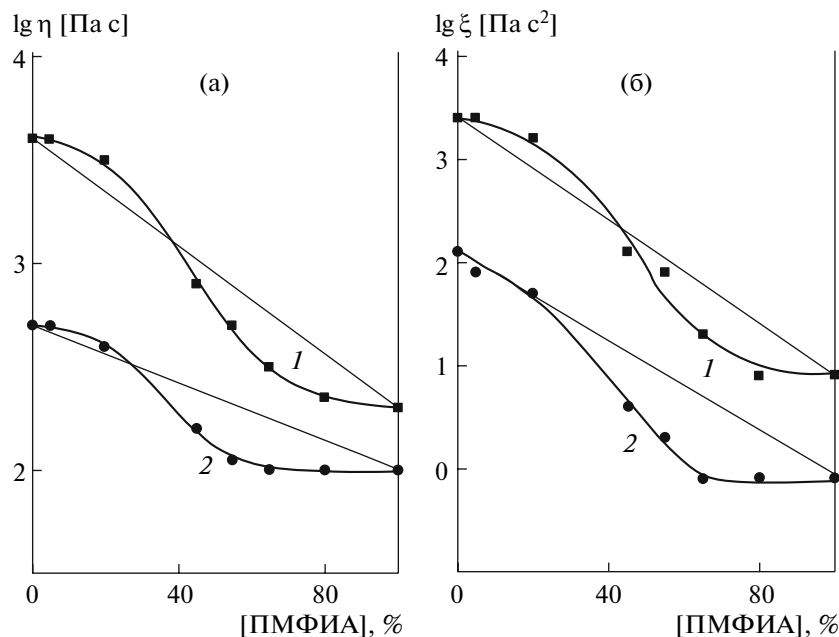


Рис. 11. Зависимости вязкости  $\eta$  (а) и коэффициента нормальных напряжений  $\zeta$  (б) от состава растворов смесей целлюлозы и ПМФИА в ММО при  $\lg \tau = 3$  (1) и 4 Па (2). Суммарное содержание полимеров 18%.

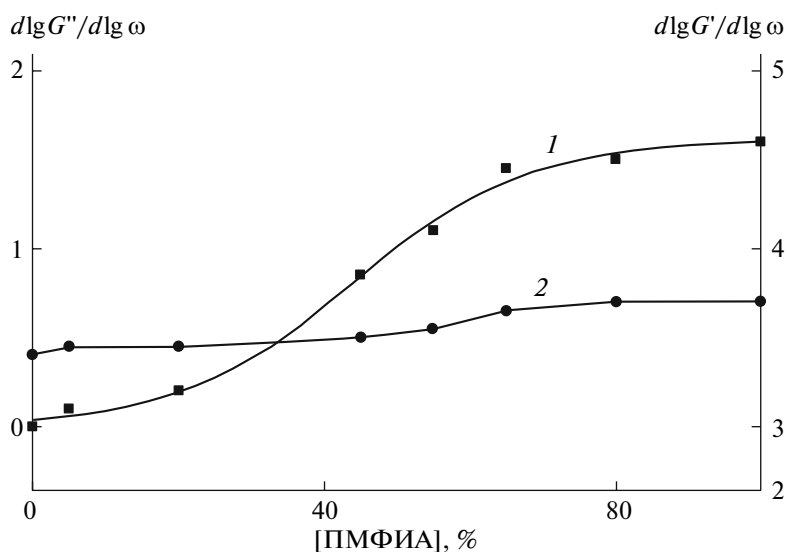
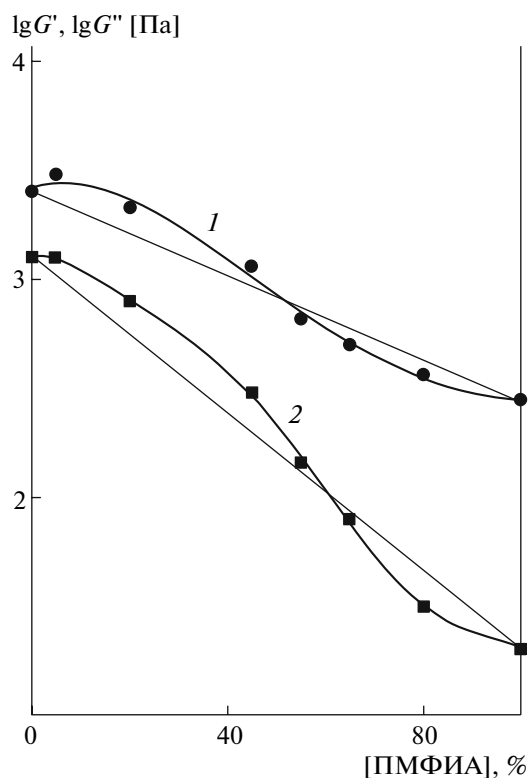


Рис. 12. Изменение производных модулей упругости  $G'$  (1) и потерь  $G''$  (2) в зависимости от состава растворов смесей целлюлозы и ПМФИА в ММО при частоте  $\omega = 1 \text{ с}^{-1}$ .

линейными жидкостями ( $d \lg G'' / d \lg \omega < 1$  и  $d \lg G' / d \lg \omega < 2$ ), при этом зависимость  $d \lg G' / d \lg \omega$  имеет форму S-образной кривой. Иными словами, в области концентраций 30–70%, где наблюдается перегиб, по-видимому, меняется механизм деформирования, обусловленный фазово-морфологическими превращениями. Модуль потерь для исследованной системы менее

чувствителен к структуре раствора, чем модуль упругости, и слабо возрастает с увеличением концентрации ПА.

Концентрационные зависимости  $G'$  и  $G''$  (рис. 13) демонстрируют более заметные по абсолютной величине положительные отклонения от аддитивной линии в более широкой концентрационной области. Для периодического деформирования характерны малые значения деформации, что



**Рис. 13.** Зависимость модулей упругости  $G'$  (1) и потерь  $G''$  (2) от состава растворов смесей целлюлозы и ПМФИА в ММО при общей концентрации полимеров 18%.  $\omega = 1 \text{ с}^{-1}$ .

приводит к сохранению каплями дисперсной фазы сферической формы, не изменяющейся в ходе циклического нагружения.

Зависимости  $G'$  и  $G''$  от состава, как и эффективная вязкость, имеют S-образную форму. Согласно классическим представлениям о характере течения смесевых полимерных систем, переход из области положительного отклонения вязкости от линии аддитивности в область отрицательных отклонений трактуется как обращение фаз. В данном случае выявленные зависимости обусловлены изменением морфологии исследуемой смесевой системы и ее способности к ориентации при различных по интенсивности воздействиях.

Критерием деформируемости капель ПМФИА могут быть выбраны масштабы положительного и отрицательного отклонения. Именно по причине разной деформируемости при различных режимах течения зона перегиба изменяется по оси концентраций. Максимальное положительное отклонение наблюдается при колебательном режиме. При этом точка перехода в отрицательную область лежит при содержании ПМФИА 50–60%. В однородном сдвиговом поле (при установившемся режиме течения) положительное отклонение значений вязкости существенно меньше и

проявляется в концентрационной области до 30–40%. Наконец, при капиллярном течении положительные отклонения отсутствуют вообще и минимум вязкости реализуется при ~65% ПМФИА.

Таким образом, установлено, что реологические свойства растворов целлюлозы с ЖК-сополиэфирами в ММО различного фазового состояния изменяются в соответствии с традиционным механизмом течения смесевых систем с высоким специфическим взаимодействием между компонентами. Однако на характер реологического поведения смесевых систем целлюлозы с ПМФИА в ММО накладываются морфологические превращения, протекающие в процессе их деформирования.

Авторы выражают благодарность Г.Н. Бондаренко и Ю.В. Костиной за проведение ИК-исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franks N., Varga J.K. Pat. 4196282 USA. 1979.
2. Kruger I.R. // Lenzinger Berichte. 1994. V. 9. P. 49.
3. Chanzy H., Nawrot S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1982. V. 20. № 10. С. 1909.
4. Cousley H.A., Smith S.B. // Lenzinger Berichte. 1996. № 75. P. 51.
5. Голова Л.К., Куличихин В.Г., Панков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 27. № 9. С. 1795.
6. Голова Л.К. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 1. С. 49.
7. Asian Textile Business. 2005. April. № 605. P. 6.
8. Paillet M., Cavaille J.Y., Desbrieres J., Dupeyre D., Pegue A. // Colloid Polym. Sci. 1993. V. 271. № 4. P. 311.
9. Garcia-Ramirez M., Cavaille J.Y., Dupeyre D., Pegue A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 8. P. 1437.
10. Garcia-Ramirez M., Cavaille J.Y., Dufresne A., Dupeyre D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 59. № 13. P. 1995.
11. Vorbach D., Taeger E. // Chem. Fibers Int. 1998. V. 48. № 2. P. 120.
12. Laszkiewicz B., Niekraszewicz B., Kulpinski P., Lewandowski Z. Pat. 6245837 USA. 2001.
13. Niekraszewicz B., Czarnecki P. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 4. P. 907.
14. Morgenstern B. // Angew. Makromol. Chem. 1996. V. 243. № 1. P. 129.
15. Голова Л.К., Бородина О.Е., Кузнецова Л.К., Любова Т.А., Крылова Т.Б. // Хим. волокна. 2000. № 4. С. 14.
16. Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1985. V. 6. № 9. P. 601.
17. Билибин А.Ю., Шепелевский А.А., Френкель С.Я., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 739.



18. Голова Л.К., Матухина Е.В., Купцов С.А., Кузнецова Л.К., Макаров И.С., Билибин А.Ю., Куличихин В.Г. // Тез. докл. III Междунар. науч. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация, Биокристаллизация". Иваново, 2004. С. 17.
19. Голова Л.К., Романов В.В., Балашова О.Б. Пат. 1645308 Россия. 1992.
20. Голова Л.К. // Хим. волокна. 1996. № 1. С. 13.
21. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер Л.М., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 27. № 1. С. 79.
22. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Кулаков А.К., Богомолов В.М., Шахрай А.А., Рогов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
23. Куличихин В.Г., Древаль В.Е., Шаталова А.М., Голова Л.К., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2199.
24. Голова Л.К., Макаров И.С., Матухина Е.В., Купцов С.А., Шамбилова Г.К., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 1020.
25. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
26. Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Parsamyan I.L., Plate N.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 2. P. 363.
27. Taylor G.J. // Proc. Royal. Soc. London. A. 1932. V. 138. № 834. P. 41.

УДК 541.64:547.1'128

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНА И ОКСИ ЭТИЛЕНА С МОДЕЛЬНЫМИ МЕМБРАНАМИ И РАКОВЫМИ КЛЕТКАМИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Д. Н. Павлов, Т. Ю. Дородных, О. В. Заборова, Н. С. Мелик-Нубаров

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.*

*Химический факультет*

*119991 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 12.12.2007 г.

Принята в печать 11.09.2008 г.

Исследовано взаимодействие амфифильных сополимеров окиси этилена и диметилсилоксана с биологическими мембранами. Показано, что сополимеры способны увеличивать проницаемость модельных мембран. Их влияние на проницаемость липосомальных мембран по отношению к красителю карбоксифлуоресцеину коррелирует с их токсичностью. При низкой концентрации, при которой он нетоксичен, двублочный сополимер диметилсилоксана и окиси этилена, как и трехблочный сополимер окисей этилена и пропилена плуроник L61, способен в 30 раз снижать концентрацию химиотерапевтического препарата доксорубина, токсичную для раковых клеток, устойчивых к лекарствам.

### ВВЕДЕНИЕ

Амфифильные полимеры находят широкое применение в различных областях науки и техники [1], однако лишь некоторые из них могут использоваться в медицине. Это объясняется токсичностью таких полимеров, которая определяется высоким сродством их гидрофобных компонентов к липидным мембранам [2]. Исключение составляют трехблочные сополимеры окиси этилена (ЭО) и окиси пропилена (ПО) типа ЭО<sub>n</sub>ПО<sub>m</sub>ЭО<sub>n</sub>, выпускаемые под коммерческими названиями плуроники® или полуксамеры®. Эти сополимеры содержат в качестве гидрофобной составляющей блок полипропиленоксида, обладающего относительно низкой гидрофобностью. Ранее мы показали, что в отличие от амфифилов, содержащих углеводородные радикалы, плуроники обладают невысоким сродством к липидным мембранам [3, 4]. Не вызывая разрушения клеток, плуроники приводят к значительным изменениям структуры модельных и клеточных мембран, выражающимся в увеличении их проницаемости, скорости трансмембранной миграции (флип-флопа) липидов и уменьшении микровязкости [3–5]. Благодаря удачному сочетанию физико-химических и биологических

свойств плуроники используются в медицине в качестве стабилизаторов микроэмульсий и носителей для доставки лекарств [6]. В ряде работ было показано, что воздействие плуроников на мембраны раковых клеток, устойчивых к химиотерапевтическим препаратам, приводит к повышению эффективности действия лекарства [7, 8]. Препарат SP1049с, направленный на лечение устойчивых форм рака и состоящий из противоракового антибиотика доксорубина (DOX) и плуроников, в настоящее время успешно прошел вторую фазу клинических испытаний [9].

До настоящего времени не ясно, какие особенности химического строения плуроников определяют их низкую токсичность и высокую способность возмущать биологические мембраны. Ранее мы показали, что при замене гидрофильного ПЭО-блока плуроников на сверхразветвленный полиглицерин сохраняется способность полимеров дестабилизировать структуру биологических мембран [10]. Напротив, сополимеры, в которых гидрофобный блок заменен алифатическим углеводородным радикалом, а гидрофильный блок представлен ПЭО, проявляют в 20–100 раз меньшую активность по отношению к модельным мембранам, чем плуроники, хотя связываются с мембраной значительно более эффективно [10]. Сополимеры ЭО и этилперфторгексилметакрилата также не проявляют способность возмущать липидные и клеточные мембраны [11]. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о взаимосвязи между химической структурой гидрофобного блока амфи-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32403-а) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: melik.nubarov@genebee.msu.ru (Мелик-Нубаров Николай Сергеевич).

фильных макромолекул и его влиянием на структуру мембран, хотя этот вопрос представляет большой интерес для конструирования фармакологически активных полимерных систем.

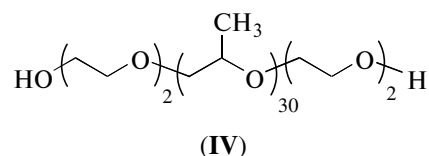
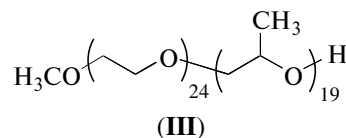
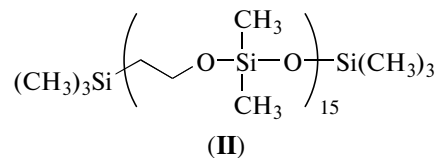
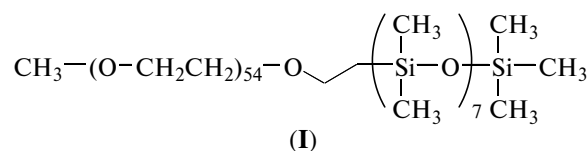
В результате теоретического рассмотрения процессов встраивания амфифильного сополимера в мембрану были установлены структурные факторы, определяющие его способность разупорядочивать упаковку липидных молекул [5]. Возмущению структуры мембраны способствуют увеличение размеров гидрофобного блока и снижение его конформационной энтропии в результате встраивания. Третьим важным фактором является гидрофобность встраиваемого в мембрану блока, причем ее рост приводит, с одной стороны, к повышению сродства сополимера к мембране, а с другой уменьшает возмущающее действие полимера вследствие большого выигрыша в энтропии системы за счет экранирования неполярных групп полимера от контакта с водой. Из этого следует, что гидрофобный блок должен, во-первых, иметь большой объем, во-вторых, обладать значительной гибкостью, вследствие чего его встраивание в упорядоченный липидный бислой будет сопровождаться потерями конформационной подвижности макромолекулы. Кроме того, он должен обладать низкой термодинамической совместимостью с липидным бислоем [5].

Всем указанным требованиям отвечает ПДМС. Данный полимер обладает высокой гибкостью (персистентная длина  $10 \text{ \AA}$  [12]) и низкой термодинамической совместимостью с алифатическими углеводородами, наиболее адекватно моделирующими свойства гидрофобной области бислоя. Его параметр растворимости Гильдебрандта  $\delta$  составляет  $15.1$  [13], что сильно отличается от значения  $\delta$  для гексана, равного  $7.1$  [14]. Поэтому встраивание ПДМС в мембрану должно сопровождаться компактизацией полимерной цепи, как для раствора полимера в "плохом" растворителе, и, следовательно, может вызывать компенсаторное повышение энтропии липидного окружения.

В настоящей работе мы впервые исследовали взаимодействие водорастворимых сополимеров, содержащих звенья диметилсилоксана (ДМС), не только с модельными липидными мембранами, но и с раковыми клетками.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры ЭО и ДМС, имеющие блочное (I) и чередующееся (II) строение, приобретены у фирмы "Polysciences" (США). Блок-сополимер ЭО и ПО (III), синтезированный методом анионной полимеризации, был любезно предоставлен И.Н. Топчиевой, а плуроник L61 (IV) – фирмой BASF (США).



В работе также использовали следующие реактивы: Тритон X-100 (*трет*-октил-фенокси-полиэтиленоксид,  $n = 10$ ,  $M_w = 650$ ), метилтетразолиевый синий, смесь пенициллина и стрептомицина ("Sigma-Aldrich", США), 1,6-дифенилгексатриен ("Reanal", Венгрия), доксорубин гидрохлорид ("Лэнс-Фарм", Москва), яичный лецитин ("Биолек", Украина), карбоксифлуоресцеин ("Seriva", Германия), лимонную кислоту ("LaChema", Чехия), 2-амино-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол (Трис) ("Реахим", Москва), N-2-гидроксиэтилпиперазин-N'-2-этансульфоновую кислоту, сыворотку эмбриональную бычью стерильную, раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты (версена) стерильный, среды для культивирования клеток DMEM и RPMI 1640 ("ПанЭко", Москва). Соли и компоненты буферных растворов имели квалификацию ч.д.а. Все реактивы применяли без дополнительной очистки. Буферные и полимерные растворы хранили в замороженном состоянии и расходовали в течение 1 недели. pH буферных растворов контролировали непосредственно перед их использованием.

ККМ полимеров определяли по возгоранию флуоресценции гидрофобного зонда 1,6-дифенилгексатриена при его включении в полимерные мицеллы, как описано ранее [15].

Проницаемость мембран малых моноламелярных везикул из фосфолипидов по отношению к DOX [16] и карбоксифлуоресцеину [17] исследовали, как описано ранее. Кинетику транспорта регистрировали с помощью флуориметра F650-10 S "Hitachi" ( $\lambda_{\text{возб}} = 490 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{исп}} = 555 \text{ нм}$  для DOX и  $\lambda_{\text{возб}} = 490 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{исп}} = 520 \text{ нм}$  для

Таблица 1. Свойства использованных в работе сополимеров

Полимер	$M_w \times 10^{-2}$	ККМ, мас. %	$\beta_{\text{DOX}} \times 10^{-2}$ , г/г	$k_{\text{КФ}}^*$ , с <sup>-1</sup>
I	3.0	$5 \times 10^{-2}$	$67 \pm 2$	$0.007 \pm 0.001$
II	1.2	$2 \times 10^{-2}$	$125 \pm 17$	$0.126 \pm 0.015$
III	2.2	$0.81 \times 10^{-2}$ [15]	$23 \pm 1$ [15]	$0.0040 \pm 0.0006$
IV	1.9	$2.1 \times 10^{-2}$ [15]	$311 \pm 15$ [15]	$0.0031 \pm 0.0005$
Полимер	Максимальная нетоксичная концентрация, %			
	K-562	K-562/DOX	MCF-7	MCF-7/DOX
I	$0.020 \pm 0.005$	$0.03 \pm 0.01$	$0.008 \pm 0.005$	$0.02 \pm 0.01$
II	$0.0008 \pm 0.0001$	$0.0003 \pm 0.0001$	$0.0001 \pm 0.00005$	$0.00035 \pm 0.00005$
III	$0.040 \pm 0.006$	$0.040 \pm 0.006$	$0.04 \pm 0.006$	$0.04 \pm 0.006$
IV	$0.015 \pm 0.005$	$0.03 \pm 0.01$	$0.003 \pm 0.001$	$0.007 \pm 0.004$

\* При  $c_{\text{pol}} = 5 \times 10^{-3}$  мас. %.

карбоксифлуоресцеина). Все измерения проводили при 37°C.

Клетки MCF-7 представляют собой выращиваемую на твердом субстрате линию, полученную из аденокарциномы молочной железы человека. Клетки MCF-7/DOX, проявляющие множественную лекарственную устойчивость, получены путем отбора клеток MCF-7 по способности к росту в присутствии химиотерапевтических агентов (в данном случае DOX). Обе линии культивировали в среде DMEM с добавкой 10% эмбриональной телячьей сыворотки,  $2 \times 10^{-3}$  моль/л глутамина,  $8.5 \times 10^{-5}$  моль/л пенициллина,  $8.5 \times 10^{-5}$  моль/л стрептомицина при температуре 37°C, содержания CO<sub>2</sub> 5% и влажности 95% (стандартные условия). Для поддержания лекарственной устойчивости при каждом втором пересеве клеток MCF-7/DOX в среду культивирования добавляли  $1.7 \times 10^{-6}$  моль/л DOX. Клетки MCF-7 высевали с плотностью  $0.05 \times 10^6$  клеток/см<sup>2</sup> и пересевали каждые два-три дня, когда их плотность достигала  $0.12-0.18 \times 10^6$  клеток/см<sup>2</sup>.

Клетки K-562 представляют собой линию, выращиваемую в суспензии и выделенную из крови больного миелоидной лейкемией. Клетки сублинии K-562/DOX, проявляющей множественную лекарственную устойчивость, были получены из линии K-562 путем отбора в присутствии DOX. Обе линии культивировали в среде RPMI 1640 в стандартных условиях, высевая их с плотностью  $0.05 \times 10^6$  клеток/мл, и пересевали каждые три дня по достижении плотности  $0.4 \times 10^6$  клеток/мл.

Для определения токсичности полимеров и DOX 0.1 мл стерильных растворов анализируемого вещества (полимера или DOX) в бессывороточной среде помещали в лунки 96-луночного планшета, содержащего 0.1 мл суспензии  $5 \times 10^3$  кле-

ток MCF-7 (или MCF-7/DOX), или  $20 \times 10^3$  клеток K-562 (или K-562/DOX) в среде, содержащей 10% сыворотки. Образцы инкубировали в течение 1 ч, после чего клетки отделяли, добавляли к ним среду с 10% сыворотки без полимера и инкубировали в течение 3 суток. Долю выживших клеток определяли с помощью окрашивания метилтетразолиевым синим, согласно описанной ранее методике [18]. В контрольные лунки к клеткам не добавляли анализируемые соединения, заменяя их равным объемом соответствующей среды. Долю клеток, выживших в присутствии анализируемого вещества, рассчитывали как отношение оптической плотности в опытной лунке к оптической плотности в контрольных пробах. Каждое значение в отдельном эксперименте получали усреднением трех параллельных измерений. Эксперимент повторяли не менее 3 раз, статистическую обработку данных проводили с помощью пакета программ Origin® 7.0.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Мицеллообразование в водных растворах сополимеров

Мицеллообразование в растворах сополимеров изучали по солубилизации гидрофобного зонда 1,3,5-дифенилгексатриена. Значения ККМ сополимеров приведены в табл. 1. ККМ блок-сополимера I составляет 0.05%, что почти в 6 раз больше, чем для двублочного сополимера III. Высокое значение ККМ сополимера I, очевидно, является следствием большой разницы значений степени полимеризации гидрофобного и гидрофильного блоков.

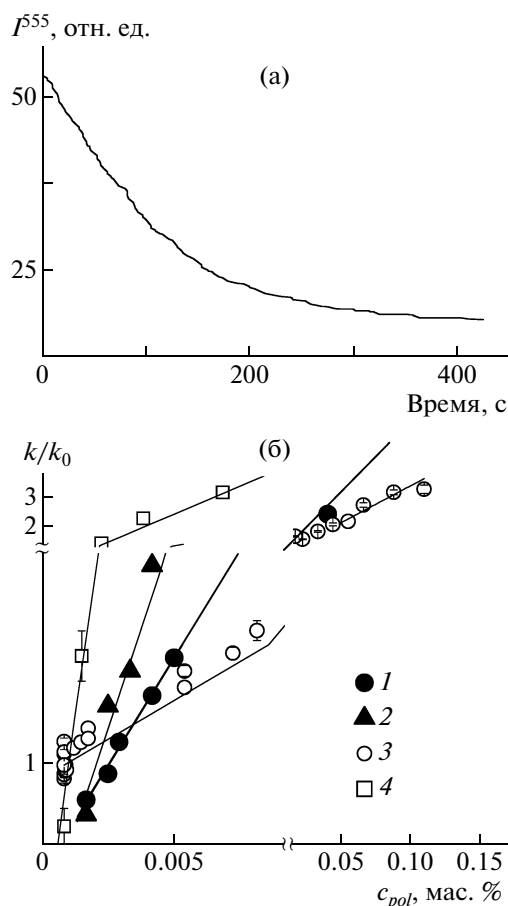
Ранее было показано, что вследствие высокой гидрофобности блока ДМС сополимеры на его основе могут образовывать не только сфериче-

ские мицеллы, но даже везикулы [19, 20]. Блок-сополимер I, содержащий около 17 мас. % ДМС, более склонен к формированию сферических мицелл [20]. Интересно, что и чередующийся сополимер также был способен сольубилизовать 1,3,5-дифенилгексатриен. Это свидетельствует о способности сополимера II ассоциировать в водном растворе с образованием агрегатов, поверхность которых выстлана гидрофильными звеньями ЭО.

#### Влияние полимеров на свойства модельных липидных мембран

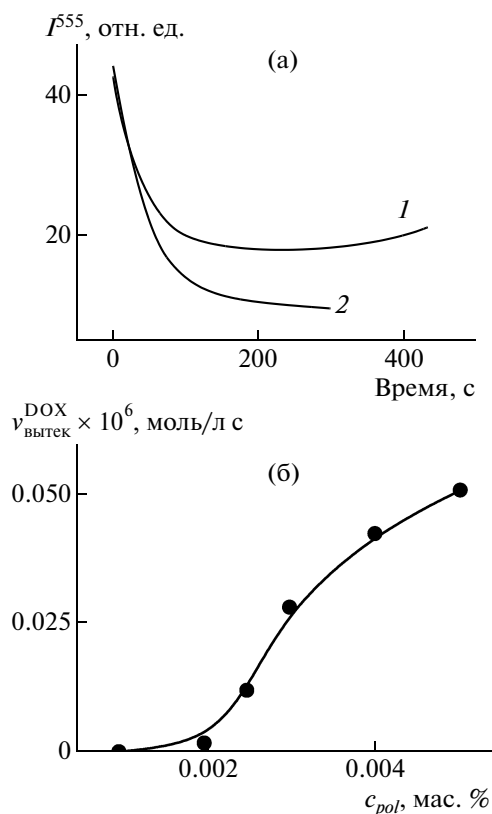
Ранее мы показали, что плуроники увеличивают проницаемость мембран липосом по отношению к противоопухолевому антибиотику DOX [4, 10]. Транспорт DOX через липидную бислоюную мембрану исследовали на липосомах, внутренняя полость которых была заполнена кислым буферным раствором с pH 4.0; внешняя среда имела pH 7.0. DOX, содержащий аминогруппу с  $pK_a$  8.3, является слабым основанием, и потому в кислой среде внутри везикул протонируется. Это приводит к накоплению DOX в липосомах, создает градиент концентрации незаряженной формы DOX, вследствие чего его локальное содержание во внутренней полости везикул увеличивается на несколько порядков. В результате происходит концентрационное тушение флуоресценции препарата, что дает возможность следить за кинетикой его транспорта по изменению флуоресценции образца. Типичная кинетика транспорта DOX в такой системе показана на рис. 1а. Она описывается моноэкспоненциальной зависимостью  $I = I_\infty + Ae^{-kt}$ , где  $I_\infty$  – интенсивность флуоресценции DOX, соответствующая плато кинетической кривой,  $A$  – максимальное изменение интенсивности в ходе процесса,  $k$  – эффективная константа скорости первого порядка, соответствующая накоплению DOX в липосомах. Влияние полимера на скорость проникновения DOX мы характеризовали отношением константы скорости транспорта в присутствии полимера  $k$  к константе в его отсутствие  $k_0$ .

Как видно на рис. 1б, параметр  $k/k_0$  закономерно увеличивается с ростом концентрации сополимеров. Тангенсы угла наклона прямых –  $\beta_{DOX}$ , представляющих собой не зависящие от концентрации характеристики способности полимеров ускорять транспорт DOX, приведены в табл. 1. Значения  $\beta_{DOX}$  для сополимера I и сополимера II составили  $6700 \pm 200$  и  $12500 \pm 1700$  г/г соответственно. Для двублочного сополимера ППО<sub>19</sub>ЭО<sub>24</sub> значение  $\beta_{DOX}$  было существенно меньшим ( $2300 \pm 100$  г/г), однако трехблочный плуроник L61 характеризовался более высокой способностью ускорять транспорт ( $\beta_{DOX} = 31100 \pm$



**Рис. 1.** Кинетика изменений интенсивности флуоресценции DOX при его транспорте во внутреннюю полость липосом (а) и зависимость относительного ускорения транспорта DOX через липосомальную мембрану от концентрации  $c_{pol}$  сополимеров I (1), II (2), III (3) и IV [15] (4) (б).

1500 г/г). Как было показано ранее, двублочные сополимеры на основе ЭО и ПО обладают меньшей способностью возмущать липидные мембраны, чем трехблочные плуроники [15]. По всей видимости, именно этим объясняется меньшая активность двублочного сополимера I по сравнению с плуроником L61. Не исключено, что сходными причинами обусловлена более высокая, чем у блок-сополимера I, активность у чередующегося сополимера II. Тем не менее сополимер I обладает втрое большей возмущающей способностью, чем двублочный сополимер на основе ПО (III), хотя блок ПДМС, входящий в состав сополимера I, значительно меньше по размеру (семь звеньев, ван-дер-ваальсов объем  $2.2 \text{ нм}^3$ ), чем блок ППО, входящий в состав сополимера III (19 звеньев,  $5.2 \text{ нм}^3$ ). Это означает, что более высокая по сравнению с плурониками способность сополимера I возмущать липидные мембраны не



**Рис. 2.** Кинетика изменений интенсивности флуоресценции DOX в процессе его транспорта в липосомы в присутствии сополимеров I (1) и II (2) при концентрации сополимеров 0.005% (а), а также зависимость скорости вытекания доксорубина из липосом от концентрации полимера I, рассчитанная из наклона восходящих ветвей кривых, подобных кривой 1 на рис. 2а (б).

связана с объемом его гидрофобного блока, а объясняется особенностями его химической природы.

При высокой концентрации блочного сополимера I (более 0.002%) вид кинетических зависимостей становился иным: после выхода на плато интенсивность флуоресценции увеличивалась (рис. 2а), причем скорость данного процесса росла с повышением концентрации полимера (рис. 2б). Как мы отмечали ранее [10], такая форма кинетических зависимостей характерна для систем, в которых параллельно с ускорением транспорта антибиотика внутрь липосом происходит образование пор в липосомальной мембране. В результате этого компоненты буферного раствора могут вытекать из внутренней полости, и трансмембранный градиент pH размывается. Как следствие, DOX начинает выходить из везикул, что и регистрируется по увеличению интенсивности флуоресценции. Таким образом, изменение вида кинетических кривых указывает на то, что по мере роста количества встроенного в мем-

брану сополимера I в ней формируются поры, проницаемые для малых ионов. Однако вследствие высокой буферной емкости раствора, находящегося внутри липосом (0.3 моль/л лимонной кислоты, 0.15 моль/л Трис), система слабо реагирует на образование пор, проницаемых для буфера. Поэтому в дальнейшем мы исследовали закономерности формирования мембранных пор под действием сополимеров по проникновению ионного красителя карбоксифлуоресцеина.

Мы использовали липосомы, заполненные 0.1 моль/л раствором карбоксифлуоресцеина. При этой концентрации имеет место эффект внутреннего фильтра. Вытекание карбоксифлуоресцеина из таких везикул во внешний раствор приводит к возгоранию флуоресценции [17]. Данная система значительно более чувствительна к формированию мембранных пор, чем pH-градиентные липосомы.

Как показано на рис. 3а, самопроизвольного вытекания карбоксифлуоресцеина из липосом не наблюдалось (участок кривой до стрелки). При добавлении сополимеров на основе ДМС происходило быстрое возгорание флуоресценции. Скорость увеличения интенсивности флуоресценции связана с суммарной площадью пор, проницаемых для карбоксифлуоресцеина.

Константы скорости вытекания карбоксифлуоресцеина в присутствии сополимеров на основе ДМС увеличивались с ростом концентрации сополимера. Однако характер этих зависимостей существенно различался. Оказалось, что в отличие от результатов, полученных на pH-градиентных липосомах, чередующийся сополимер II вызывал чрезвычайно быстрое вытекание карбоксифлуоресцеина, причем константа увеличивалась с повышением концентрации сополимера по квадратичному закону (рис. 3б, кривая 2). Для сравнения на этом же рисунке приведены опубликованные ранее данные по влиянию на транспорт карбоксифлуоресцеина двух сополимеров на основе ППО (кривые 3 и 4). Видно, что чередующийся сополимер более склонен к формированию пор, чем все остальные исследованные сополимеры.

По всей видимости, основной причиной ускорения транспорта DOX и вытекания карбоксифлуоресцеина под действием всех сополимеров является низкая термодинамическая совместимость гидрофобного блока с углеводородной областью липидного бислоя, на что указывают как наши собственные данные, так и данные других авторов [21]. Ускорение транспорта DOX, проникающего через бислой по механизму растворения-диффузии, достигается при встраивании незначительного количества единичных молекул сополимеров. В таких условиях существенного вытекания компонентов буфера не наблюдается.

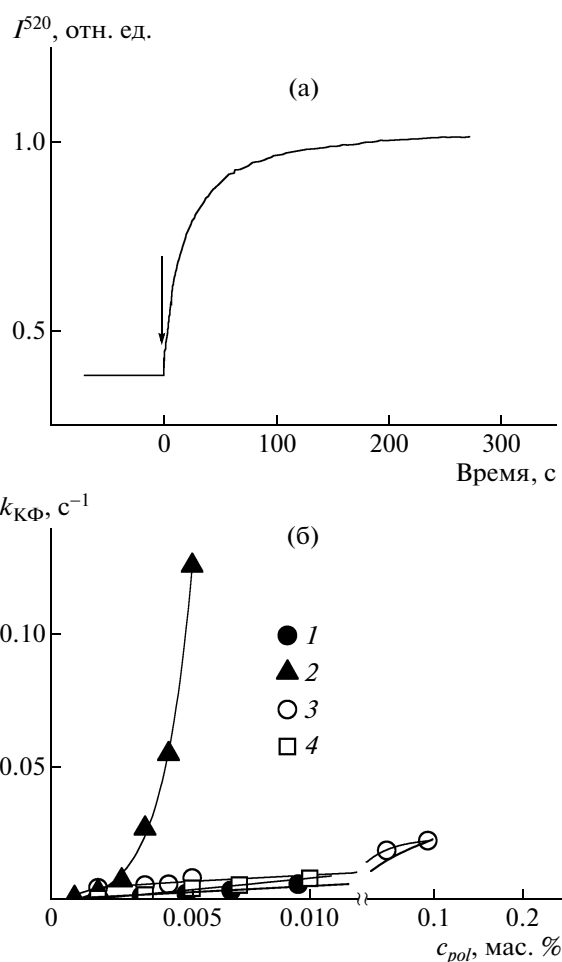
В отличие от этого формирование в мембране пор, проницаемых для ионного красителя карбоксифлуоресцеина, по-видимому, возможно лишь с участием нескольких молекул полимера, поскольку молекула красителя имеет большой размер (около 11 Å) [15]. Мы предполагаем, что движущей силой агрегации сополимеров в мембране является стремление системы компенсировать проигрыш в свободной энергии при переходе полимера из воды в мембрану, обусловленный низкой термодинамической совместимостью полимера с липидным окружением. Почему же чередующийся сополимер II, вызывающий быстрое вытекание карбоксифлуоресцеина из липосом, не менял вида кинетических кривых накопления DOX в pH-градиентных везикулах (рис. 2а)?

Это противоречие можно объяснить тем, что чередующийся сополимер II, не имеющий гидрофильного блока, формирует относительно более гидрофобные дефекты (поры), в которые амфифильный карбоксифлуоресцеин проникает значительно легче, чем компоненты внутреннего буфера в pH-градиентных липосомах. Напротив, блок-сополимеры I и III, обладающие длинными гидрофильными блоками, формируют гидрофильные дефекты, в которые карбоксифлуоресцеин проникает медленнее, чем более полярные компоненты буферного раствора (цитрат-ионы и Трис) в pH-градиентных везикулах. Поэтому сополимер II ускоряет транспорт карбоксифлуоресцеина, а сополимер I вызывает вытекание компонентов буфера, но не влияет на транспорт карбоксифлуоресцеина.

Таким образом, мы обнаружили, что сополимеры на основе ЭО и ДМС способны возмущать биологические мембраны, причем в большей степени, чем сополимеры аналогичного строения на основе ЭО и ПО. Проявляют ли указанные сополимеры биологическую активность, характерную для блок-сополимеров ЭО и ПО?

#### *Влияние сополимеров на токсичность DOX по отношению к раковым клеткам, проявляющим множественную лекарственную устойчивость*

Ранее было показано, что плуроники, способные возмущать структуру модельных мембран, способствуют накоплению антибиотиков в раковых клетках, проявляющих устойчивость к действию лекарств [7, 8]. Такие клетки образуются в организме пациентов в результате применения химиотерапевтических препаратов. Лекарственная устойчивость опухолей во многих случаях обусловлена мембранным гликопротеином P-170, который способен выбрасывать катионные гидрофобные лекарства из опухоли. Подавление активности белка P-170 плурониками было убедительно продемонстрировано в ряде работ [7, 8] и объясняется, по всей видимости, влиянием поли-



**Рис. 3.** Кинетика вытекания карбоксифлуоресцеина (КФ) из липосом из яичного лецитина в отсутствие полимера и после добавления 0.046% полимера I в момент времени, указанный стрелкой (а), а также зависимость эффективной константы скорости вытекания карбоксифлуоресцеина из внутренней полости липосом от концентрации сополимеров I (1), II (2), III (3) и IV (4) (б).

мера на структуру липидного окружения P-170 в мембране.

Для выяснения способности сополимеров на основе ЭО и ДМС подавлять множественную лекарственную устойчивость раковых клеток мы исследовали их действие на токсичность DOX по отношению к клеткам человеческой аденокарциномы молочной железы MCF-7/DOX и клеткам миелоидной лейкемии человека K-562/DOX. Эти клетки проявляют устойчивость к действию DOX, т.е. для подавления их роста на 50% требуется введение значительно более высоких концентраций антибиотика, чем в случае “чувствительных” сублиний MCF-7 и K-562 (табл. 2, столбец 2).

Токсичность исследованных полимеров по отношению к клеткам различных линий, выражен-

**Таблица 2.** Концентрация DOX, вызывающая подавление роста раковых клеток на 50% в отсутствие и в присутствии сополимеров, взятых в максимальной нетоксичной концентрации

Клеточная линия	$c_{DOX}$ , мкг/мл			
	без полимера	I	II	IV
К-562	$0.69 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.1$
К-562/DOX	$47 \pm 7$	$6.4 \pm 1$	$25 \pm 6$	$6.4 \pm 1.5$
MCF-7	$1.0 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.1$
MCF-7/DOX	$48 \pm 10$	$1.5 \pm 0.3$	$33 \pm 6$	$1.9 \pm 0.3$

Примечание. Для сополимеров I и IV  $c_{pol} = 0.01$  мас. %. Для сополимера II и клеток К-562 и К-562/DOX  $c_{pol} = 3 \times 10^{-4}$  мас. %, в случае клеток MCF-7 и MCF-7/DOX  $c_{pol} = 1 \times 10^{-4}$  мас. %.

ная как максимальная нетоксичная концентрация, приведена в табл. 1. Видно, что значения максимальной нетоксичной концентрации изменяются в ряду сополимеров  $II \ll I = IV < III$ , т.е. чередующийся сополимер II гораздо токсичнее блок-сополимера I и плуроника L61. При этом двублочный сополимер III обладал наименьшей токсичностью среди исследованных полимеров на всех клеточных линиях. Такой результат согласуется со способностью сополимеров к образованию пор в модельной липидной мембране: чередующийся сополимер II, сильнее других воздействующий на модельную мембрану (рис. 2б), был на два порядка токсичнее, чем остальные сополимеры. Интересно, что токсичность сополимера I

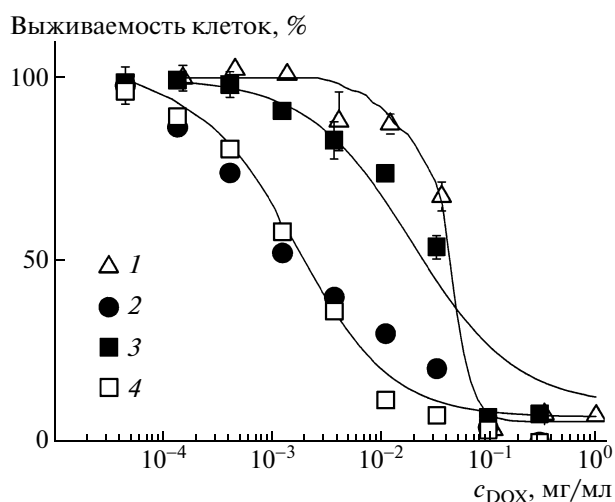
для клеток разных линий (К-562 и MCF-7) различается незначительно, но сополимер II втрое более токсичен для прикрепляющихся клеток аденокарциномы молочной железы MCF-7, чем для растущих в суспензии клеток миелоидной лейкемии К-562.

Влияние сополимеров на токсичность DOX мы сравнивали, добавляя сополимеры в максимальных нетоксичных концентрациях. Такое сравнение имеет практический смысл, поскольку именно эти условия позволяют выявить наибольшую способность сополимера снижать лекарственную устойчивость раковых клеток. На рис. 4 показана зависимость выживаемости клеток от концентрации DOX без добавок (кривая 1) и в присутствии блок-сополимера I (кривая 2), чередующегося сополимера II (кривая 3) и плуроника L61 (кривая 4).

Значения концентрации DOX, соответствующей 50% выживаемости всех клеточных линий в отсутствие и в присутствии полимеров, приведены в табл. 2. Видно, что сополимеры не влияли на токсичность DOX по отношению к чувствительным клеточным линиям К-562 и MCF-7. Это указывает на то, что сополимеры не изменяют ни скорость, ни механизм переноса антибиотика через клеточные мембраны.

В то же время для клеток К-562/DOX и MCF-7/DOX блок-сополимер I снижал токсическую концентрацию DOX в 6 и 30 раз соответственно. Блок-сополимер I оказался столь же эффективен в подавлении лекарственной устойчивости, как прошедший вторую фазу клинических испытаний плуроник L61. В то же время наиболее токсичный чередующийся сополимер II лишь незначительно увеличивал токсичность DOX. Можно полагать, что низкая активность этого сополимера связана с тем, что вследствие очень высокой токсичности его невозможно добавлять к клеткам в концентрации, достаточной для проявления биологического эффекта.

Полученные в работе результаты показывают, что способность сополимеров возмущать модельные мембраны согласуется с их воздействием на множественную лекарственную устойчивость раковых клеток. Поскольку полимеры не влияют на токсичность антибиотика по отношению к чувствительным клеткам К-562 и MCF-7, результаты исследования позволяют предположить, что подавление устойчивости раковых клеток обусловлено воздействием полимеров на ферментативную активность белкового насоса Р-170, выводящего лекарство из устойчивых клеток [7, 8]. Можно предполагать, что возмущающее действие полимеров на структуру липидной матрицы мембраны способствует изменению конформации этого мембранного белка, уменьшая его ферментативную активность, что в свою очередь приво-



**Рис. 4.** Зависимость доли живых клеток MCF-7/DOX после их инкубации с DOX от его концентрации: 1 — в отсутствие полимеров; 2–4 — в присутствии 0.01 мас. % сополимера I (2),  $1.1 \times 10^{-4}$  мас. % чередующегося сополимера II (3) и 0.01 мас. % сополимера IV (4).



дит к накоплению лекарства в устойчивых клетках К-562/DOX и MCF-7/DOX.

Таким образом, в данной работе мы впервые показали, что сополимеры на основе ЭО и ДМС могут эффективно возмущать структуру биологических мембран и подавлять устойчивость раковых клеток к действию лекарств. Сходные результаты были получены на клеточных линиях разного типа, суспензионных (К-562/DOX) и прикрепляющихся (MCF-7/DOX). Ранее было обнаружено, что аналогичным комплексом свойств обладают трехблочные сополимеры ПЭО–ППО–ПЭО (плюроники). Однако, как показано в нашей статье, плюроники не уникальны. Более того, блок-сополимер, содержащий в качестве гидрофобного блока ПДМС, обладает более высокой способностью к возмущению липидных мембран, чем двублочный сополимер ППО–ПЭО. По-видимому, это объясняется удачным сочетанием низкой термодинамической совместимости блока ПДМС с липидным бислоем, его высокой гибкости и большей по сравнению с ППО гидрофобности.

Представленные в настоящей работе результаты могут быть в дальнейшем использованы при конструировании полимерных ингибиторов лекарственной устойчивости раковых клеток.

Авторы выражают благодарность А.А. Штилю и А.Н. Саприну за предоставленные культуры раковых клеток, а также И.Д. Гроздовой за критическое обсуждение результатов и внимательное прочтение рукописи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexandridis P., Lindman B. Amphiphilic Block Copolymers. Self Assembly and Applications. New York; London; Amsterdam: Elsevier, 2000.
2. De La Maza A., Parra J.L. // Arch. Biochem. Biophys. 1996. V. 329. № 1. P. 1.
3. Melik-Nubarov N.S., Pomaz O.O., Dorodnych T.Y., Badun G.A., Ksenofontov A.L., Schemchukova O.B., Arzhakov S.A. // FEBS Lett. 1999. V. 446. № 1. P. 194.
4. Krylova O.O., Melik-Nubarov N.S., Badun G.A., Ksenofontov A.L., Menger F.M., Yaroslavov A.A. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. № 16. P. 3930.
5. Melik-Nubarov N.S., Krylova O.O. // Adv. Plan. Lip. Bilayers Liposomes. 2005. V. 2. № 5. P. 121.
6. Moghimi S.M., Hunter A.C. // Trends Biotech. 2000. V. 18. № 10. P. 412.
7. Kabanov A.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Y. // Adv. Drug Del. Rev. 2002. V. 54. № 5. P. 759.
8. Kabanov A.V., Okano T. // Adv. Exp. Med. Biol. 2003. V. 519. P. 1.
9. Danson S., Ferry D., Alakhov V., Margison J., Kerr D., Jowle D., Brampton M., Halbert G., Ranson M. // Brit. J. Cancer. 2004. V. 90. № 11. P. 2085.
10. Demina T., Grozdova I., Krylova O., Zhirnov A., Istratov V., Frey H., Kautz H., Melik-Nubarov N. // Biochemistry. 2005. V. 44. № 10. P. 4042.
11. Hussain H., Busse K., Kerth A., Blume A., Melik-Nubarov N.S., Kressler J. // New Polymeric Materials / Ed. by L.S. Korugic-Karasz, W.J. MacKnight, E. Martuscelli. Washington: Am. Chem. Soc., 2005.
12. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 2003.
13. Roth M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 13. P. 2715.
14. Chung O.K., Pomeranz Y., Jacobs R.M. // J. Am. Oil Chem. S. 1984. T. 61. № 4. C. 793.
15. Журнов А.Е., Павлов Д.Н., Демина Т.В., Бадун Г.А., Гроздова И.Д., Мелик-Нубаров Н.С. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2023.
16. Harrigan P.R., Wong K.F., Redelmeier T.E., Wheeler J.J., Cullis P.R. // Biochim. Biophys. Acta. 1993. V. 1149. № 2. P. 329.
17. Weinstein J.N., Yoshikami S., Henkart P., Blumenthal R., Hagins W.A. // Science. 1977. V. 195. № 4277. P. 489.
18. Mosmann T. // J. Immunol. Methods. 1983. V. 65. № 1–2. P. 55.
19. Soni S.S., Sastry N.V., Aswal V.K., Goyal P.S. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 10. P. 2606.
20. Lin Y., Alexandridis P. // Langmuir. 2002. V. 18. № 11. P. 4220.
21. Bryskhe K., Schillen K., Lofroth J.E., Olsson U. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. № 7. P. 1303.

УДК 541.64:539.3

## О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ И ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРА-ПОДЛОЖКИ НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Л. Волынский\*, Д. А. Панчук\*, С. В. Моисеева\*\*\*, С. С. Абрамчук\*,  
О. В. Лебедева\*\*, Л. М. Ярышева\*, Н. Ф. Бакеев\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*\*Московский педагогический государственный университет  
119882 Москва, Несвижский переулок, 3

Поступила в редакцию 25.12.2007 г.

Принята в печать 05.06.2008 г.

С помощью новой микроскопической методики проведена оценка прочности тонких (нанометровых) покрытий, нанесенных на полимерные подложки различной природы. Обнаружено, что прочность покрытий резко возрастает при уменьшении толщины покрытий менее 15 нм. Прочность покрытий зависит также и от физического состояния полимера-подложки. Межфазный слой, возникающий на начальных этапах процесса напыления металла на поверхность полимера, обладает более высокой прочностью, чем чистый металл, нанесенный на межфазный слой. Это обусловлено тем, что, во-первых, размер зерен в межфазном слое существенно меньше, чем в чистом металле и, во-вторых, межзеренное пространство в межфазном слое заполнено полимерным связующим. В то же время и температура, и адсорбционно-активная жидкая среда оказывают влияние именно на полимерные прослойки в межфазном нанокompозите и тем самым определяют общую прочность покрытия в области малых значений его толщины ( $\leq 15$  нм). В области относительно большой толщины прочность покрытия постепенно снижается, независимо от природы и состояния полимера-подложки и стремится к прочности металла в блоке.

### ВВЕДЕНИЕ

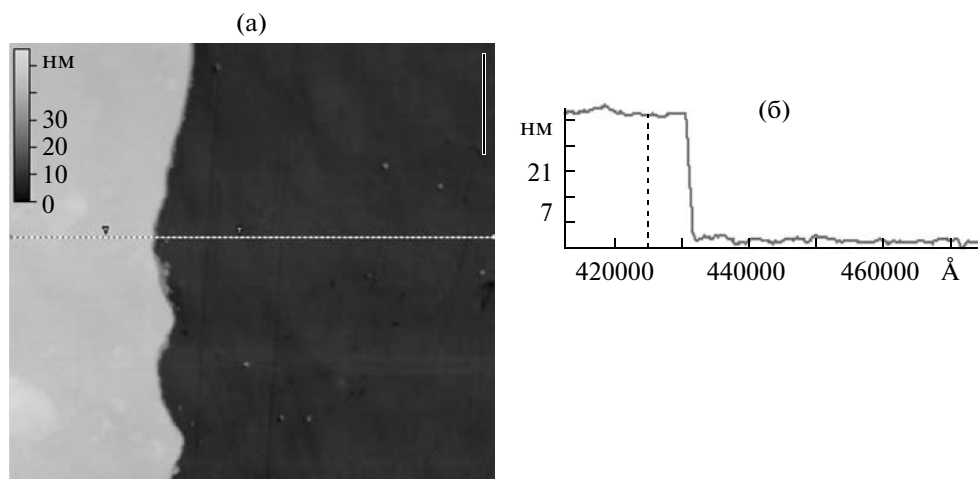
Полимерные пленки с тонкими металлическими покрытиями нашли широкое практическое применение, например, в микроэлектронике, вычислительной технике и упаковочной промышленности. Вместе с тем существуют проблемы, решение которых имеет основополагающее значение для развития данного научного направления. Одна из таких проблем состоит в особенностях строения межфазного слоя покрытия и полимера-подложки, влияющей на межфазную адгезию. Этой проблеме, в частности, посвящены работы [1, 2], в которых исследовали системы ПЭТФ–оксид кремния. Слой оксида кремния на поверхности полимера представляет собой барьер для проникновения кислорода через пленку, в связи с чем данную систему можно

использовать как упаковочный материал в фармацевтической и пищевой промышленности [3].

Толщина наносимых на полимерные пленки покрытий, как правило, составляет единицы–десятки нанометров. Как известно [4–6], переход от микро- к наноразмерам приводит к появлению качественных изменений физических, механических, физико-химических и других свойств вещества. В этой связи несомненную актуальность приобретает развитие новых методов исследования, способных дать достоверную информацию о свойствах “нановещества”.

Между тем достоверные сведения о деформационно-прочностных свойствах материала, имеющего размер единицы–десятки нанометров, практически отсутствуют. Действительно, трудно себе представить, как можно испытать традиционными методами свойства твердого тела, имеющего геометрические размеры в десятки–сотни ангстрем. Основная информация о механических свойствах нановещества получается главным образом с помощью индентационных методов исследования [7–9]. Данные подходы имеют ряд не-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32538 и 06-03-32452) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4897.2006).



**Рис. 1.** АСМ-изображение царапины в золотом покрытии, нанесенном на стеклянную подложку методом ионно-плазменного напыления (а), и соответствующая ему профилограмма (б).

достатков методического характера, в частности, они не позволяют реально оценить важнейшие характеристики твердых тел, такие как модуль Юнга, разрывное удлинение или прочность.

В этой связи кажутся перспективными результаты недавних исследований по оценке деформационно-прочностных свойств нанометровых покрытий, нанесенных на полимерные пленки. Такие оценки основаны на установленной в работах [10–13] взаимосвязи между параметрами микро-рельефа, возникающими при деформировании полимерных пленок с покрытиями и свойствами материала покрытия и подложки. Уже в первых работах, выполненных с помощью указанной методики, было показано, что механические свойства металлических покрытий, такие как прочность и пластичность, многократно возрастают, когда размеры фаз становятся менее 30 нм, что подтверждает предположения об особом состоянии твердых тел в слоях нанометрового диапазона [14].

Цель настоящей работы – выяснение возможного влияния природы и физического состояния полимера-подложки на деформационно-прочностные свойства нанометровых покрытий.

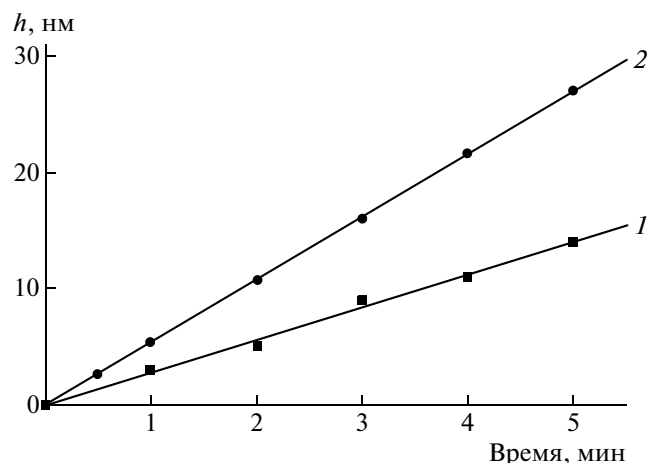
#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм и ПЭТФ, подвергнутого отжигу в течение 2 ч при 140°C, а также чистого ПВХ и ПВХ с добавкой 15% диоктилфталата (ДОФ). Из пленок вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 20 мм, на поверх-

ность которых наносили тонкие слои золота или платины различной толщины методом ионно-плазменного напыления на установке “Eiko IB-3”. Деформацию полимеров на воздухе и в жидких ААС проводили с помощью динамометра “Instron 1122”.

В контексте данной работы важное значение имеет адекватная оценка толщины нанесенного на полимер металлического покрытия. Метод такой оценки основан на получении калибровочного графика зависимости толщины покрытия от времени его напыления в стандартных условиях. Для этого на стеклянные пластинки ионно-плазменным методом наносили слои золота или платины различной толщины, варьируя время напыления. Затем в образовавшемся на стекле покрытии деревянным острием делали царапину, и полученный разрыв исследовали с помощью атомно-силового микроскопа “Nanoscope-2” (“Digital Instruments”, Санта Барбара, США) в режиме контактных сил. Отметим, что аналогичная процедура с использованием полимерной подложки вместо стеклянной не приводит к желаемому результату, поскольку поверхность полимера оказывается слишком податливой, в связи с чем деревянное острие процарапывает его на большую глубину, и оценка толщины покрытия становится невозможной.

Типичные результаты такой оценки представлены на рис. 1. Светлая часть на микрофотографии слева – это слой золота, темная часть справа – поверхность стекла. Разрыв в покрытии отчетливо регистрируется с помощью атомно-силового микроскопа (рис. 1а), а соответствующая ему профилограмма (рис. 1б) позволяет с доста-

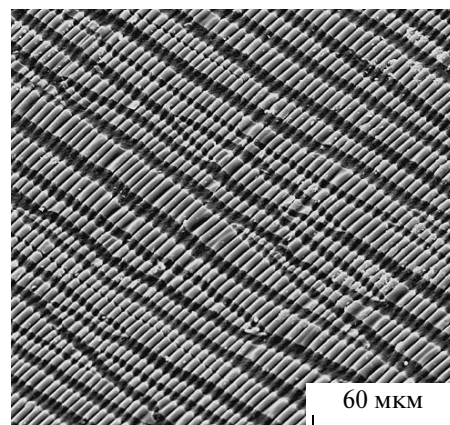


**Рис. 2.** Зависимость толщины золотого (1) и платинового (2) покрытий  $h$  от времени его ионно-плазменного напыления на стеклянную поверхность.

точно высокой точностью оценить толщину нанесенного покрытия. Таким путем был получен калибровочный график в координатах толщина покрытия—время напыления, который в дальнейшем использовали для нанесения на пленки ПЭТФ слоя золота или платины необходимой толщины. На рис. 2 приведен типичный калибровочный график зависимости толщины нанесенного на стеклянную поверхность металлического покрытия от времени напыления металла.

Особенности поверхностного структурообразования, имеющего место при деформировании полимерных пленок с тонкими металлическими покрытиями, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Hitachi S-520”. Численные значения средних размеров фрагментов разрушения покрытия определяли из электронных микрофотографий с помощью программы Femtoscan Online [15]. Структуру межфазных слоев полимер—металл изучали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа “LEO 912AB” с OMEGA-фильтром на ультратонких срезах толщиной 100 нм, сделанных с помощью алмазного ножа на ультрамикротоме (“Reichert-Jung”). Срезы делали под углом  $30^\circ$ – $45^\circ$  к плоскости поверхности пленки (покрытия), что позволяло исследовать тонкую структуру нанесенного слоя металла.

Основой для разработки нового метода оценки деформационно-прочностных свойств тонких (нанометровых) металлических слоев послужили результаты исследований структурно-механического поведения полимерных пленок с нанесенным на их поверхность тонким твердым по-



**Рис. 3.** Электронная микрофотография образца ПВХ с тонким (10 нм) платиновым покрытием, растянутого со скоростью 1 мм/мин на 100% при  $90^\circ\text{C}$ .  $\times 500$ .

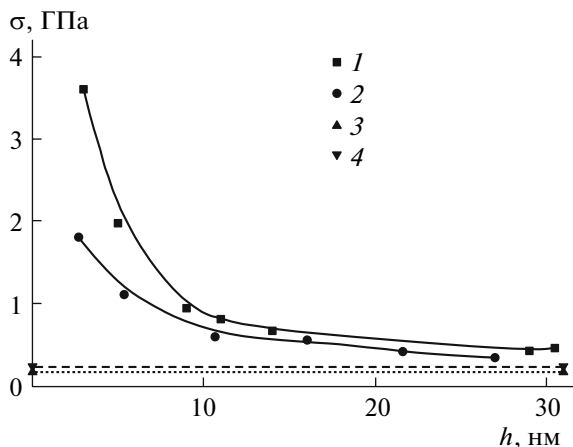
крытием [10–13]. В этих работах было проведено прямое электронно-микроскопическое исследование поверхности полимерных пленок с тонкими твердыми покрытиями после их деформации в условиях одноосного растяжения. На рис. 3 представлена электронная микрофотография рельефа поверхности пленки ПВХ, на которую было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после ее растяжения на 100% при  $90^\circ\text{C}$ . Хорошо видно, что разрушение покрытия на поверхности полимера-подложки сопровождается возникновением ансамбля фрагментов (светлые полосы) достаточно однородных по размерам. В контексте данной статьи необходимо кратко остановиться на механизме регулярной фрагментации покрытия при растяжении полимера-подложки.

Регулярная фрагментация жесткой оболочки обусловлена особенностями передачи механического напряжения от податливого основания твердому покрытию через границу раздела. Независимо от того однородно или неоднородно (с образованием шейки) деформируется податливая подложка, средний размер  $L$  фрагмента разрушения в направлении оси растяжения оказывается равным [12, 16, 17]

$$L = 3h\sigma^*/\sigma_0, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина покрытия,  $\sigma^*$  — предел его прочности и  $\sigma_0$  — напряжение, действующее в подложке.

Итак, деформация полимера с тонким твердым покрытием позволяет связать важнейшую характеристику твердых тел — их прочность при растяжении со средним размером фрагментов

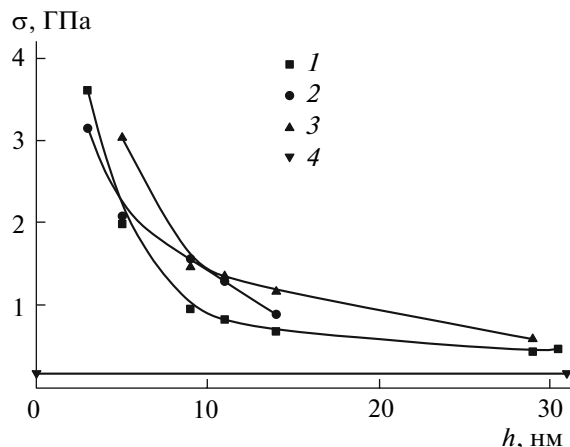


**Рис. 4.** Зависимость прочности золотого (1) и платинового (2) покрытий от их толщины при деформировании ПЭТФ-подложки при 20°C со скоростью 0.2 мм/мин; 3, 4 – значения прочности золота и платины в блоке [18].

разрушения  $L$ , возникающих при деформировании указанных систем. Размер фрагментов легко определяется в прямых микроскопических экспериментах. Очевидно, что найденная взаимосвязь является, по сути, основой простого и прямого метода оценки деформационно-прочностных свойств покрытий любой толщины, в том числе и нанометрового диапазона, нанесенных на полимерные подложки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

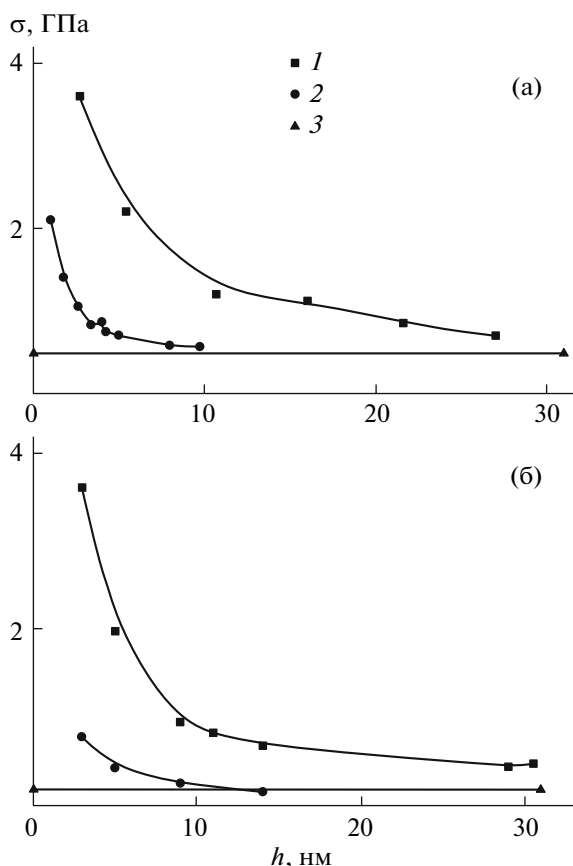
Зависимость прочности платины и золота, вычисленной с помощью соотношения (1), от толщины металлического слоя, нанесенного на ПЭТФ-пленку, представлена на рис. 4, из которого следует, что прочность обоих металлов практически не зависит от их толщины в интервале от 30 до ~15 нм. Значение прочности обоих металлов в этом диапазоне толщины колеблется от 180 до 220 МПа для золота и от 250 до 300 МПа для платины. Эти величины количественно соответствуют известным значениям прочности блочных металлов (176–250 МПа для золота и 240–350 МПа – для платины [18]). Важно отметить (рис. 4), что, начиная с толщины ~15 нм, прочность обоих металлов начинает стремительно увеличиваться с уменьшением толщины нанесенного покрытия. Значение прочности слоя платины достигает 1800 МПа, а золота – 3700 МПа. Как видно, прочность металла в нанослоях по крайней мере на десятичный порядок превосходит прочность блочного материала.



**Рис. 5.** Зависимость прочности золотого покрытия от его толщины  $h$ , нанесенного на ПЭТФ (1), ПВХ (2) и пластифицированный ПВХ (3); 4 – значение прочности золота в блоке [18]. Деформация со скоростью 0.2 мм/мин при 20°C.

Полученный результат является первой количественной оценкой прочности металлов в условиях одноосного растяжения в столь тонких слоях. Он свидетельствует о том, что свойства (в данном случае такое фундаментальное свойство, как прочность) вещества в нанослоях действительно на качественном уровне отличаются от свойств блочного материала. Необходимо, однако, отметить, что в обсуждаемом случае речь идет об определении прочности не чистого металла, а металла, нанесенного на полимерную подложку методом ионно-плазменного напыления.

В связи с этим возникает вопрос о возможном влиянии взаимодействия между полимером и покрытием на деформационно-прочностные свойства последнего. Рассмотрим теперь, каким образом влияет на прочность нанесенного на полимер покрытия природа полимера-подложки. На рис. 5 сопоставлены зависимости прочности нанесенных на различные полимерные материалы золотых покрытий от их толщины. Хорошо видно, что во всех случаях имеет место значительный рост прочности покрытия, когда его толщина становится менее 15 нм. В области больших величин толщины полученные зависимости приближаются к значению прочности металла в блоке. Следует отметить, что природа подложки в таких условиях его деформирования существенно не влияет на прочность золотого покрытия в слоях нанометрового диапазона, поскольку все экспериментальные данные удовлетворительно описываются примерно одной зависимостью прочности от толщины металла.



**Рис. 6.** Зависимость прочности золотого (а) и платинового (б) покрытия от его толщины при деформировании ПЭТФ-подложки при 20 (1) и 90°C (2); 3 – значение прочности металла в блоке [18].

На рис. 5 представлены результаты, полученные для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии в условиях их деформации. Между тем, хорошо известно, что переход аморфного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое сопровождается резким изменением его деформационно-прочностных характеристик [19].

Рассмотрим, каким образом это обстоятельство отразится на прочности металлического покрытия, нанесенного на поверхность полимера-подложки. На рис. 6 представлены зависимости прочности золотого и платинового покрытий от их толщины при растяжении полимера-подложки при комнатной температуре (ниже температуры стеклования) и при 90°C (выше температуры стеклования).

Прежде всего следует отметить наблюдаемый во всех исследованных случаях рост прочности металла в области малой толщины слоя. В то же

время прочность обоих металлических покрытий, определенная ниже температуры стеклования подложки, оказывается значительно выше, чем соответствующая величина, полученная при температуре, превышающей температуру стеклования полимера-подложки. Это различие наблюдается только в области малой толщины покрытий – ниже 10–15 нм. При большой толщине обе зависимости приближаются к значению прочности металла в блоке. Данные, представленные на рис. 6, позволяют предположить, что в области малой толщины ( $\leq 15$  нм) нанесенного покрытия система полимер–металл обладает некими структурными особенностями, которые обуславливают столь необычное деформационно-прочностное поведение покрытий в зависимости от физического состояния полимера-подложки.

Возникают следующие вопросы. Чем вызван рост прочности металлов на поверхности полимера-подложки в области толщины слоя менее 15 нм? Почему переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояния сильнее всего образом отражается на прочности металлического покрытия?

Для ответа на первый вопрос рассмотрим данные о влиянии размеров зерна кристаллической решетки твердого тела на его прочность. Хорошо известно, что увеличение прочности кристаллических твердых тел, как правило, связано с уменьшением размеров зерен кристаллической структуры до наноуровня [20]. В связи с этим усилия многих ученых были направлены на создание мелкозернистой структуры кристаллических тел и, в частности, металлов. Наиболее перспективным, хотя и не единственным, методом создания наноструктуры такого рода в металлах является метод интенсивной пластической деформации [21]. Принцип этого метода состоит в одновременном действии деформации сдвига (до высоких деформаций) в условиях поддержания постоянного объема. Такие условия достигаются путем деформации кручения с одновременным приложением гидростатического давления, необходимого для предотвращения образования трещин и пор [22, 23]. Данный метод позволяет получить в них однородную мелкозернистую структуру со средним размером зерен 100–200 нм. Указанная обработка, приводящая к созданию мелкозернистой структуры, сильно влияет на деформационно-прочностные свойства материала. Рост прочности и твердости с уменьшением размера зерна обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций, а при достижении наноразмерных зерен увеличение прочности обусловлено низкой плотностью существующих дислокаций и трудностью образования новых дислокаций [24].

Размер и форма зерен очень важные, но не единственные характеристики для достижения новых свойств в наноструктурированных материалах. Важна также структура границ зерен. В частности, известно наличие высокого уровня внутренних напряжений в металлах, подвергнутых интенсивным пластическим деформациям, которые вызваны высокой плотностью дефектов внутри кристаллов и на их границах [25].

Создание на поверхности полимерных пленок нанометровых покрытий является по существу методом регулирования размеров зерен, характерных для структуры металлов. Действительно, если толщина покрытия составляет несколько нанометров (рис. 4–6), то размеры зерна в нем не могут превысить указанную величину. Как было отмечено выше, измельчение до наноразмеров зернистой структуры металла приводит к существенному росту его механических характеристик, в частности прочности. Влияние размера зерна кристаллического тела на его прочность можно назвать эффектом наноструктурирования.

Очевидно, что свойства использованных в данной работе в качестве покрытий благородных металлов (Au и Pt) не могут заметно измениться в интервале 20–90°C, поскольку их температура плавления существенно превышает 1000°C. Следовательно, обнаруженная (рис. 6) зависимость прочности покрытия от температуры растяжения полимера-подложки каким-то образом связана со свойствами полимера. Ниже приведены значения напряжения в различных подложках  $\sigma_0$  при 20°C (в случае ПЭТФ при 20 и 90°C):

Подложка	ПЭТФ (20/90°C)	ПВХ	ПВХ + 15% ДОФ
$\sigma_0$ , МПа	37.7/2.1	24.0	36.0

Как видно, значения напряжения, при котором происходит деформация полимеров, использованных в качестве подложек, при комнатной температуре близки друг другу независимо от природы полимера. Вероятно, как следствие, близки и зависимости прочности покрытий от их толщины (рис. 5). В то же время деформация ПЭТФ при 90°C происходит при напряжении более чем на порядок меньшем, чем при 20°C; это, очевидно, связано с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Естественно предположить, что обнаруженная зависимость прочности покрытия от температуры деформации полимера-подложки обусловлена некими структурными особенностями системы полимер–металл. Анализ литературных данных показывает, что взаимодействие полимеров и металлов на атомном и наноуровне действительно

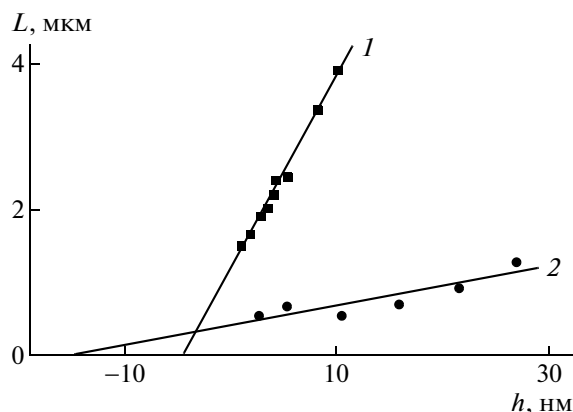
имеет место. В частности, в работе [26] изучали проникновение металлического Ga в полимеры (ПЭ, ПС, ПИ, ПЭТФ (кристаллический) и ПТФЭ). Показано, что Ga проникает в полимеры только из жидкой фазы ( $T_{пл} = 29.8^\circ\text{C}$ ), и его общее содержание в полимерах растет с температурой и временем контакта с полимером. Количество Ga в поверхностном слое обратно пропорционально плотности полимера. Важно отметить, что концентрация Ga понижается от поверхности полимера в объем до глубины ~200 нм.

Другой подход к внедрению металла в поверхностный слой полимера использован в работе [27]. На поверхность ПК наносили тонкий слой золота, после чего пленку с покрытием выдерживали в парах ацетона. Ацетон резко ускоряет кристаллизацию ПК и, видимо, миграцию атомов металла в его объем, в результате чего на срезах кристаллизованных образцов была обнаружена популяция наночастиц золота размером 8–10 нм. В работе [28] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовали взаимодействие распыляемого ионно-плазменным методом золота на поверхность ряда полимеров. Указанный метод позволяет проследить за процессом формирования межфазной границы металл–полимер, начиная с момента появления первых атомов металла на поверхности и заканчивая образованием сплошного металлического покрытия. Установлено, что при ионно-плазменном напылении атомы металла могут проникать в объем полимера на глубину ~10 нм.

Проникновение металла в полимер возможно и при его термическом напылении, хотя энергия атомов напыляемого металла в данном случае значительно ниже. Так, в работе [29] методом обратного рассеяния Резерфорда исследовали процесс проникновения атомов меди в двуслоно ориентированные пленки ПЭТФ. Было показано образование диффузно размытого слоя металла в поверхностном слое полимера. Глубина проникновения металла достигает 50–60 нм.

В работе [30] с помощью трансмиссионной микроскопии методом ультратонких срезов было обнаружено напрямую, что при термическом напылении атомы металла проникают в стеклообразный полимер на глубину до 200 нм и образуют вблизи поверхности раздела полимер–металл систему нанокластеров металла с размерами 5–10 нм.

Важные результаты получены в работе [31], в которой анализировали прямые микроскопические данные о фрагментации тонких слоев металла на поверхности полимера при его деформировании. В этой работе авторы также приходят к выводу о существовании некоего межфазного слоя



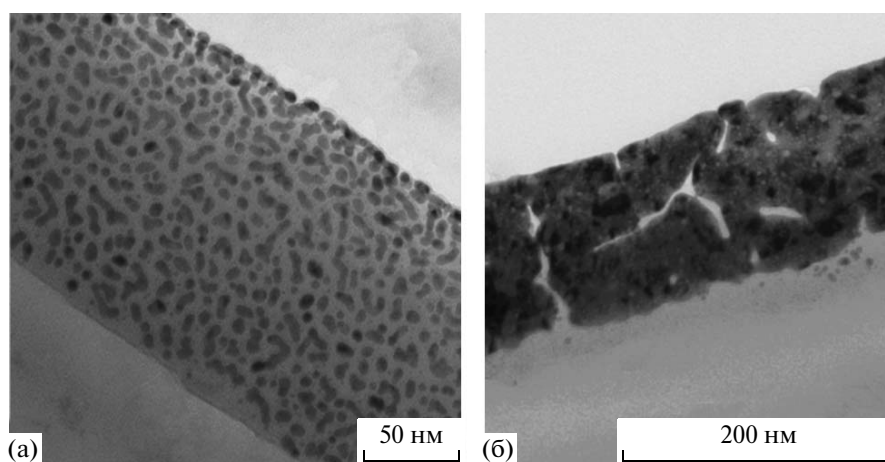
**Рис. 7.** Зависимость среднего размера фрагментов платинового покрытия, нанесенного на ПЭТФ-пленки, от его толщины. Полимер-подложку растягивали на 100% при 90°C со скоростью 10 мм/мин (1) и 0.2 мм/мин при комнатной температуре с образованием шейки (2).

на границе полимер–металл, представляющего собой высокодисперсную смесь несовместимых компонентов (металла и полимера). Важным является то обстоятельство, что межфазный слой имеет более высокие механические показатели, чем чистый полимер-подложка.

Возникает вопрос о том, каким образом образуется указанный высокодисперсный межфазный слой из термодинамически несовместимых компонентов. Причины возникновения межфазного слоя позволяют понять результаты исследований, выполненных в последнее десятилетие. Было однозначно установлено, что поверхностные слои стеклообразных полимеров имеют резко пониженную температуру стеклования или,

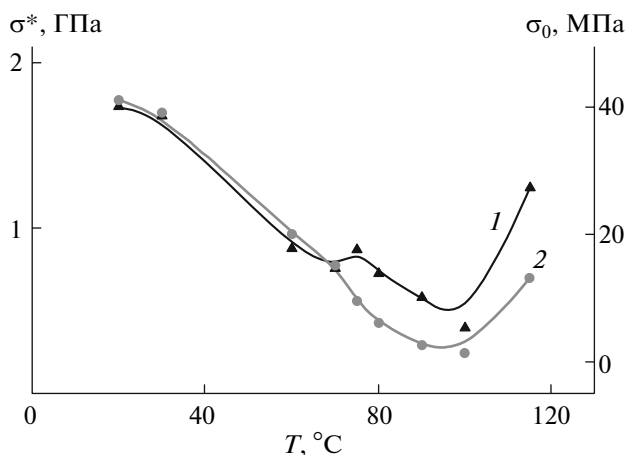
что, то же, повышенное содержание свободного объема [32–34]. Разрыхленный со значительным содержанием свободного объема поверхностный слой полимера пронизаем для высокоэнергетического потока атомов металла, который реализуется при термическом или ионно-плазменном его распылении. По этой причине происходит эффективное проникновение атомов металла на глубину разрыхленного поверхностного слоя толщиной 5–10 нм [35, 36], где они объединяются в нанокластеры размерами в несколько нанометров. В результате образуется высокодисперсная наносмесь полимер–металл с размером фаз порядка немногих нанометров. Проникновение металла в поверхностный слой полимера коренным образом изменяет его механические свойства. До осаждения металла полимер имел поверхностный слой со сниженной по сравнению с блоком температурой стеклования или даже находящийся в высокоэластическом состоянии [37, 38]. После нанесения металла на поверхность полимера, т.е. после внедрения в расстеклованный поверхностный слой атомов металла, температура стеклования этого слоя возрастает, следовательно, увеличиваются и механические показатели по сравнению с блочным полимером. Такого рода “усиление” эластомеров дисперсиями неорганических наполнителей давно и хорошо известно и широко используется в практике [39].

Дополнительным свидетельством в пользу существования межфазного слоя на границе полимер–металлическое покрытие являются данные, представленные на рис. 7. Здесь приведена зависимость среднего размера фрагментов  $L$  платинового покрытия от его толщины для двух условий деформирования полимера-подложки. Хорошо видно, что величина  $L$  прямо пропорциональна



**Рис. 8.** Трансмиссионные электронные микрофотографии ультратонких срезов ПЭТФ с золотым покрытием толщиной 3 (а) и 30 нм (б).





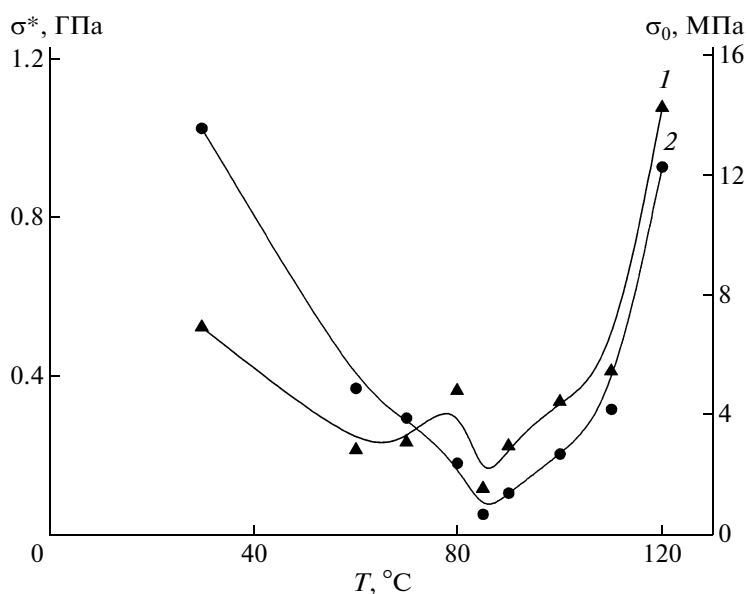
**Рис. 9.** Зависимости прочности покрытия  $\sigma^*$  от температуры для аморфного ПЭТФ с платиновым покрытием толщиной 3.8 нм (1) и напряжения  $\sigma_0$  в ПЭТФ-подложке (2) от температуры его растяжения со скоростью 0.1 мм/мин.

толщине покрытия  $h$  в полном соответствии с соотношением (1). Тем не менее, хотя  $L$  и  $h$  прямо связаны друг с другом, указанная зависимость не проходит через нуль, в то время как формула (1) предсказывает именно такое поведение. Экстраполяция зависимости  $L$  от  $h$  до пересечения с осью абсцисс дает значение порядка 5–10 нм. Можно предположить, что существует некая “дополнительная толщина” покрытия. Его величину

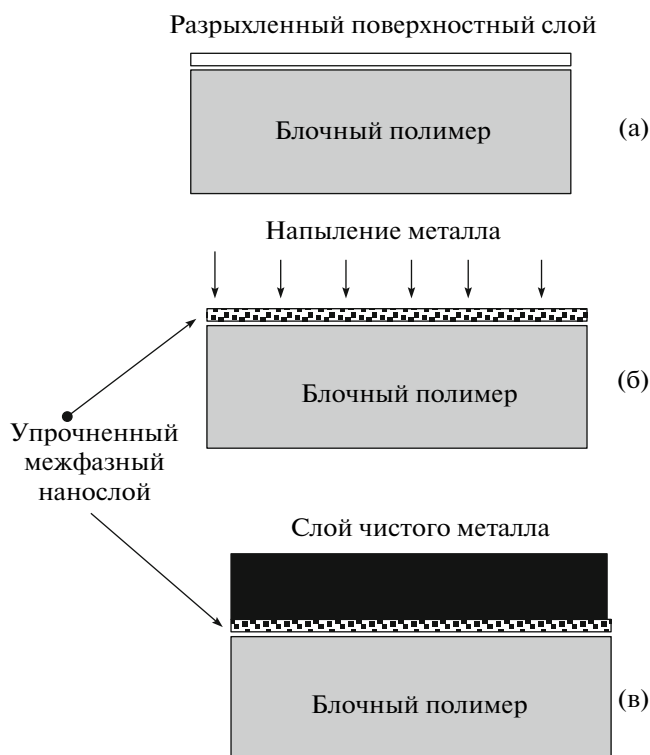
как раз и позволяет определить экстраполяция зависимостей параметров рельефа от его толщины. В то же время калибровочный график, представленный на рис. 2, проходит через нуль. Этот результат означает, что полимер действительно обладает неким разрыхленным слоем толщиной 5–10 нм, тогда как неорганическое стекло не имеет такой структурной особенности.

Рассмотрим некоторые структурные особенности тонких нанометровых слоев, нанесенных на полимерные пленки с помощью трансмиссионной электронной микроскопии. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 8. Из этих данных следует, что металлы, нанесенные на полимерную подложку методом ионно-плазменного напыления, действительно имеют мелкозернистую структуру. Размер зерен в таких нанослоях составляет от нескольких до нескольких десятков нанометров в зависимости от толщины покрытия. В области малой толщины, т.е. там, где происходит увеличение прочности металла, покрытие представляет собой фактически некий наноккомпозит, в котором очень мелкие кристаллиты (наночастицы) металла перемежаются полимерными прослойками (рис. 8а).

Если указанная картина структуры полимера с металлическим покрытием верна, то можно попытаться выявить влияние механических свойств полимера на прочность металлического покрытия, напыленного на его поверхность. Очевидно, что этот эффект относится к области малой толщины нанесенного покрытия, где проявляется



**Рис. 10.** Зависимость прочности  $\sigma^*$  платинового покрытия толщиной 3.8 нм (1) и напряжения  $\sigma_0$  в ПЭТФ-подложке (2) при ее деформировании в среде *n*-деканол-1 от температуры растяжения со скоростью 0.1 мм/мин.



**Рис. 11.** Схема структурных перестроек, сопровождающих нанесение металлического покрытия на поверхность полимера. а – Исходная полимерная пленка; б – формирование межфазного слоя на первом этапе напыления металла; в – схема полимера, имеющего металлическое покрытие.

эффект наноструктурирования. На рис. 9 такая зависимость для прочности платинового покрытия толщиной 3.8 нм от температуры деформирования сопоставлена с температурной зависимостью напряжения в ПЭТФ-подложке. Хорошо видна корреляция указанных зависимостей. Начиная с комнатной температуры прочность покрытия (кривая 1) постепенно снижается, как и напряжение в ПЭТФ-подложке (кривая 2). Однако, начиная с 100°C, прочность покрытия резко увеличивается. Аналогичным образом в указанном температурном интервале возрастает и напряжение в подложке, что, очевидно, связано с кристаллизацией ПЭТФ при его нагревании выше 100°C.

На механическое напряжение в деформируемом ПЭТФ может влиять не только температура, но и окружающая среда, изменяющая механизм деформирования полимера от шейкообразования к классическому крейзингу [40]. В работе [41] было проведено исследование поверхностного структурообразования при деформировании

ПЭТФ с нанесенным тонким (3.8 нм) платиновым покрытием при растяжении образцов в ААС (*n*-деканол-1). На рис. 10 представлены результаты такого исследования. Здесь, как и ранее (рис. 9), сопоставлены зависимости прочности покрытия (кривая 1), определенного с помощью уравнения (1), и напряжения, поддерживающего процесс растяжения (кривая 2), от температуры. Видно, что вся зависимость напряжения от температуры ПЭТФ смещается в область более низких значений (ср. рис. 9 и 10). Этим действие жидкой среды не ограничивается. Хорошо известно, что при нагревании до температуры стеклования происходит проникновение ААС в ПЭТФ, что сопровождается интенсивной кристаллизацией полимера [42]. Именно по этой причине с ~85°C наблюдается интенсивный рост напряжения в деформируемом ПЭТФ (кривая 2). Из рис. 10 (кривая 1) также следует, что ААС сильно влияет на прочность покрытия. Во-первых, прочность оказывается существенно ниже, чем прочность покрытия, нанесенного на ПЭТФ при его деформировании на воздухе (ср. рис. 9 и 10). Во-вторых, зависимость прочности покрытия от температуры отчетливо коррелирует с напряжением в ПЭТФ-подложке. Полученный результат однозначно свидетельствует о том, что исследованные факторы (температура и ААС) влияют на прочность покрытий, воздействуя на свойства полимера-подложки. Как видно на рис. 4 и 5, наибольший эффект проявляется в области малой толщины нанесенных на полимер покрытий ( $\leq 15$  нм).

Совокупность представленных данных приводит нас к выводу о том, что межфазный слой, возникающий на начальных этапах процесса напыления металла и представляющий собой наноккомпозит, имеет более высокую прочность, чем чистый металл, нанесенный на этот межфазный слой. В пользу данного вывода свидетельствует косвенным образом то обстоятельство, что, во-первых, размер зерен в межфазном слое существенно меньше, чем в чистом металле, и, во-вторых, межзеренное пространство в межфазном слое заполнено полимерной фазой, т.е. полимерным связующим. Очевидно, что оба фактора способствуют увеличению прочности межфазного слоя по сравнению с прочностью чистых слоев металла, нанесенных на указанный межфазный слой. В то же время и температура, и ААС оказывают влияние именно на полимерные прослойки в этом межфазном наноккомпозите и тем самым определяют общую прочность покрытия в области малой толщины ( $\leq 15$  нм).

Вся совокупность рассмотренных экспериментальных данных позволяет предложить следующую картину явлений, приводящих к возник-

новению системы полимер–металлическое покрытие (рис. 11). Исходный полимер имеет разрыхленный поверхностный слой с большим содержанием свободного объема (рис. 11а). При напылении металла на поверхность полимера-подложки в первые моменты происходит проникновение его атомов в разрыхленный поверхностный слой. Насыщение этого слоя металлом сопровождается формированием прочного поверхностного нанокompозитного слоя на поверхности полимера толщиной ~10 нм (рис. 11б). Указанный слой имеет высокую прочность благодаря мелкозернистой структуре металла и взаимной связанности его зерен полимерными прослойками. Дальнейшее нанесение металла на поверхность полимера приводит к появлению слоя чистого металла с более крупнозернистой структурой, расположенного на упрочненном межфазном слое (рис. 11в). Увеличение толщины этого слоя постепенно снижает вклад межфазного высокопрочного слоя в общую прочность покрытия. При относительно большой толщине покрытий вклад межфазного подслоя невелик, и прочность покрытия определяется главным образом прочностью относительно толстого слоя чистого металла. Естественно, что прочность чистого металла не зависит от свойств полимера-подложки. Именно поэтому в области относительно большой толщины покрытия его прочность постепенно снижается независимо от природы и состояния полимера–подложки и стремится к соответствующей величине металла в блоке (рис. 3, 4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leterrier Y., Boogh L., Anderson J., Manson J.-A.E.* // J. Polym. Sci. B. Phys. 1997. V. 35. № 9. P. 1449.
2. *Leterrier Y., Boogh L., Anderson J., Manson J.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 9. P. 1463.
3. *Felts J.T.* // J. Plast. Film. Sheet. 1993. V. 9. № 139. P. 201.
4. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
5. *Суздалев И.П.* Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
6. *Иванчев С.С., Озерин А.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531.
7. *Xiang Y., Chen X., Tsui T.Y., Jang J.-I., Vlassak J.J.* // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 386.
8. *Chen X., Vlassak J.J.* // J. Mater. Res. 2001. V. 16. № 10. P. 2974.
9. *Jen S.U., Wu T.C.* // Thin Solid Films. 2005. V. 492. P. 166.
10. *Вольнский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
11. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
12. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.
13. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 10.
14. *Вольнский А.Л., Мусеева С.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 1. С. 64.
15. *Филонов А.С., Яминский И.В.* Программное обеспечение “ФемтоСкан” для обработки трехмерных изображений. М.: Центр перспективных технологий, 2006. 91 с. <http://www.nanoscopus.net>
16. *Вольнский А.Л.* // Наука в России. 2002. № 3. С. 4.
17. *Вольнский А.Л., Воронина Е.Е., Лебедева О.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 205.
18. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by Ch.D. Hodgman. New York, 1955. P. 1982.
19. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Химия, 1972.
20. *Гуткин М.Ю., Овидько И.А.* Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. М.: Янус, 2000.
21. *Лякишев Н.П., Алымов М.И.* // Рос. нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1. 2. С. 71.
22. *Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З.* Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов. М.: Наука, 2002.
23. *Zhilyaev F.P., Lee S., Nurislamova G.V., Valiev R.Z., Langdon T. G.* // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 2757.
24. *Siegel R.W., Fougere G.E.* // Nanostr. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 205.
25. *Александров И.В., Кильмаметов А.Р., Валиев Р.З.* // Металлы. 2004. Т. 1. С. 63.
26. *Svorchik V., Efimenko K., Rubka V., Hnatowicz V.* // Appl. Phys. A. 1999. V. 68. P. 357.
27. *Koziol K.K.K., Dolgner K., Tsuboi N., Kruse J., Zaporotchenko V., Deki S., Faupel F.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2182.
28. *Перцин А.И., Папунин Ю.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 5. С. 919.
29. *Gollier P.A., Bertrand P.* // Vide. Couches Minces. 1994. V. 50. № 272. P. 99.

30. *Zaporojtchenko V., Strunskus T., Behnke K., Bechtolsheim C., Kiene M., Fapuel F.* // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2000. V. 14. № 3. P. 467.
31. *Вольнский А.Л., Мусеева С.В., Дементьев А.И., Панчук Д.А., Лебедева О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 7. С. 1125.
32. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 94. P. 167.
33. *Forrest J.A.* // *Eur. Phys. J. E.* 2002. V. 8. P. 261.
34. *Bhattacharya M., Sanyal M.K., Geue Th., Pietsch U.* // *Phys. Rev. E.* 2005. V. 71. P. 041801.
35. *Zheng X., Sauer B.B., Van Alsten J.G., Schwartz S.A., Rafailovich M.H., Sokolov J., Rubinstein M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 407.
36. *Hyun J., Aspens D.E., Cuomo J.J.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 8. P. 2396.
37. *Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A.* // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2000. V. 1. № 1. P. 31.
38. *Voiko Y.M., Prudhomme R.E.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
39. *Лунатов Ю.С.* // *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2.
40. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* *Solvent Crazing of Polymers.* Amsterdam; New York: Elsevier, 1996. P. 410.
41. *Лебедева О.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
42. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров.* М.: Химия, 1984.

УДК 541.64:537.3

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИИМИДОВ

© 2009 г. Т. К. Мелешко, И. Г. Сущенко, Н. Н. Богорад, И. В. Гофман, В. М. Светличный,  
Е. Ю. Розова, Г. К. Ельяшевич, В. В. Кудрявцев, А. В. Якиманский

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 12.02.2008 г.

Принята в печать 16.10.2008 г.

Разработана методика получения электропроводящих пленок путем их формования из растворов полимерных композиций (смесей) полианилина в форме протонированного эмеральдинового основания и ПИ в среде двух соразтворителей – N-метилпирролидона и *m*-крезола. Самонесущие пленки композиций ПИ и полианилина, протонированного с помощью камфорсульфоновой кислоты, сочетают электропроводность ( $10^{-1}$ – $10^{-2}$  См/см) с хорошим уровнем механических свойств:  $E = 2.0$ – $2.4$  ГПа,  $\sigma_p = 55$ – $60$  МПа,  $\epsilon_p = 8$ – $10\%$ . Показано, что при использовании в качестве соразтворителя *m*-крезола максимальная проводимость пленок достигается при содержании полианилина в композиции 20%, а при использовании N-метилпирролидона при его содержании 3%. В этом случае образуются пленки с хорошими прочностными характеристиками.

Полианилин (ПАНИ), один из наиболее перспективных полисопряженных полимеров, обладает хорошими электропроводящими свойствами, отличается стабильностью и относительной легкостью получения, имеет доступную и дешевую сырьевую базу. Однако пленки ПАНИ-КСК характеризуются высокой хрупкостью, поэтому его обычно получают либо в виде порошка, либо в виде пленочных покрытий. В связи с этим актуальной задачей является разработка полимерных композиций (смесей) ПАНИ-КСК с матричными полимерами, которые могут придать композиции пленкообразующие свойства при сохранении электропроводности.

В этом отношении перспективным представляется использование в качестве матричных полимеров ПИ. Ароматические ПИ обладают необходимым для этого комплексом свойств, таких как высокие тепло- и термостойкость, химическая устойчивость к агрессивным средам, способность к образованию прочных самонесущих пленок.

Среди большого числа публикаций, посвященных получению композиций полианилина с промышленными полимерами, работ о совмещении ПАНИ с ПИ сравнительно немного [1–7]. Практически во всех этих работах использован поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимид (ПИ-ПМ), являющийся на сегодняшний день наиболее изученным и выпускаемым промышленностью термостойким полиимидом [8]. По-

скольку ПИ-ПМ нерастворим и неплавок, для приготовления композиционных смесей с ПАНИ-КСК авторы [1–7] использовали его растворимый форполимер – полиамидокислоту (ПАК-ПМ).

В литературе описаны два варианта получения полиимидных электропроводящих композиционных пленок. В первом раствор ПАК в N-метилпирролидоне (МП) смешивали с раствором ПАНИ-основания в МП, из этой смеси формовали пленку, которую затем подвергали термообработке до 300 [1] – 350°C [2] для осуществления имидизации – конверсии ПАК в ПИ. Для придания проводящих свойств пленку выдерживали в 5.0 [1] – 1.0 М растворе HCl [2], таким образом осуществляя перевод ПАНИ в проводящую солевую форму. Авторы отмечают хорошие механические свойства полученных композиционных пленок. Однако известно, что солевая форма ПАНИ-КСК, полученная путем протонирования (так называемого допирования) с помощью HCl, чувствительна к влаге воздуха и нагреванию.

Второй вариант совмещения полианилина с ПИ использован в работах Хан с соавторами [3–7]. Раствор ПАК смешивали с раствором ПАНИ, протонированного под действием функционализированных объемными органическими группировками протонных кислот: камфорсульфоновой [3] или додецилбензолсульфоновой [4]. В качестве соразтворителя для солевой формы ПАНИ и ПАК использовали МП, из растворов смеси полимеров формовали пленки композиций. Полученные пленки обладали хорошими проводящими свойствами. Затем осуществляли термическую

E-mail: meleshko@hq.macro.ru (Мелешко Тамара Константиновна).

имидазацию ПАК в составе композиции. Авторам не удалось получить проводящие композиции ПАНИ с ПИ-ПМ, поскольку в ходе термоимидазации в области 200°C допант выделялся из пленки. В результате композиция теряла проводимость раньше, чем достигалась полная конверсия ПАК в ПИ, для которой требуется прогревание до 300°C [8]. Следует также отметить, что в цитируемых работах отсутствуют какие-либо данные о механических характеристиках композиционных пленок.

В настоящей работе для получения пленочных композиций ПИ с полианилином использованы растворимые ПИ, что позволяет получить электропроводящие пленкообразующие композиции путем смешения раствора допированного ПАНИ-КСК с раствором матричного полимера — ПИ. Для реализации этого способа на практике необходимо наличие эффективного общего растворителя (соразтворителя) для матричного и проводящего полимеров, при использовании которого не происходит разделение фаз в общем растворе. Известно [9], что ПИ, содержащие в основной цепи шарнирные мостиковые группы и(или) объемные группировки, растворимы в амидных растворителях и *m*-крезоле. В этих же растворителях можно приготовить растворы

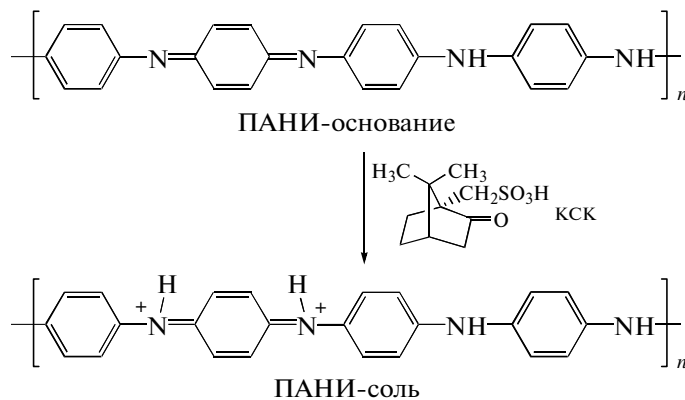
ПАНИ. Это обстоятельство позволило получить композиции путем смешения растворов ПАНИ и ПИ и тем самым исключить стадию термоимидазации ПАК в композиции.

Цель настоящей работы — определение оптимальных условий получения обладающих хорошими электропроводящими и механическими характеристиками композиционных пленок ПАНИ и растворимых ПИ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошкообразный ПАНИ-КСК в форме эмеральдинового основания (ПАНИ-основание) получали методом химической окислительной полимеризации гидрохлорида анилина в присутствии пероксидисульфата аммония с последующей обработкой образовавшегося продукта 1 М раствором гидроксида аммония. Приведенная вязкость 0.1%-ного раствора ПАНИ-основания (МП, 22°C) составляла 0.3 дл/г.

Непроводящую форму (ПАНИ-основание) переводили в проводящую солевую форму (ПАНИ-соль) путем протонирования (допирования) камфорсульфоновой кислотой (КСК).



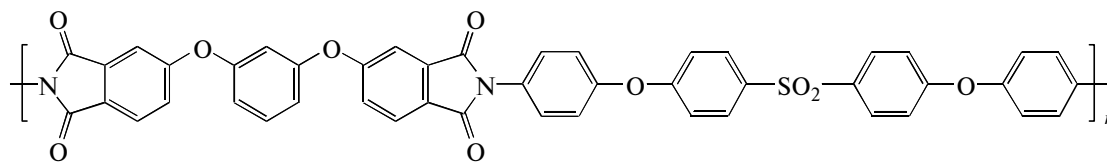
Для этого порошок ПАНИ-основания смешивали при 30–40°C с КСК. Использовали стехиометрическое соотношение ПАНИ-основание : КСК, полагая, что оно соответствует протонированию хинондииминных сегментов, чередующихся с фенилендиаминными сегментами повторяющегося четырехъядерного звена полимера, что обычно приравнивают к 50%-ному протонированию повторяющегося четырехъядерного звена. Смесь интенсивно перемешивали в течение 8 ч в МП (или *m*-крезоле) из расчета образования 3%-ного раствора и перед фильтрованием под-

вергали действию ультразвука в течение 40 мин. Отделившийся при фильтровании осадок сушили до постоянной массы. С учетом массы осадка рассчитывали концентрацию комплекса ПАНИ-КСК в растворе, которая составляла 2.3–2.5%.

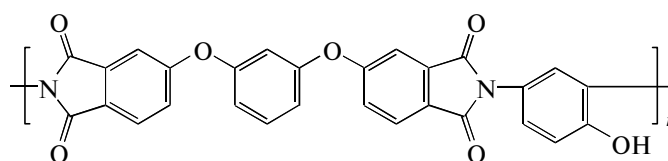
Растворимые ПИ получали поликонденсацией диангида и диамина в растворе в МП (или *m*-крезоле) и последующей имидазацией образовавшейся ПАК в том же растворе при 180–190°C [9]. Выделяющуюся в процессе имидазации воду отгоняли из реакционного раствора в виде азеотропа толуол–вода. При использовании в качестве

мономера диангирида 3,3',4,4'-(1,3-дифеноксипропан) тетракарбоновой кислоты были получены два ПИ на основе 4,4'-*бис*-(4''-аминофеноксидифенилсульфона (ПИ-СОД) и 2,4-диаминофенола

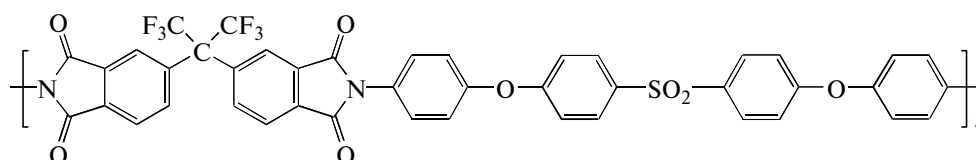
(ПИ-ДАФ). Еще один растворимый ПИ синтезирован на основе 4,4'-(гексафторизопротилден)дифталевого диангирида и 4,4'-*бис*-(4''-аминофеноксидифенилсульфона (ПИ-ФДА).



ПИ-СОД



ПИ-ДАФ



ПИ-ФДА

Для получения композиционных полимерных пленок смешивали раствор ПАНИ-КСК с 15–20%-ным реакционным раствором растворимого ПИ. Из растворов смесей полимеров на стеклянной подложке формовали пленки, после чего их сушили при 50°C в вакууме. Толщина пленок составляла 30–40 мкм.

Степень допирования (протонирования) ПАНИ в комплексе ПАНИ-КСК экспериментально оценивали весовым методом. Для этого порцию раствора ПАНИ-КСК выпаривали до сухого остатка. КСК, не вступившую во взаимодействие с полианилином, отмывали водой, затем порошок снова высушивали до постоянной массы. С помощью 1 М раствора NH<sub>4</sub>OH удаляли КСК из комплекса с ПАНИ, после чего полученный порошок сушили до постоянной массы. Содержание КСК в полимерном комплексе определяли по убыли массы осадка.

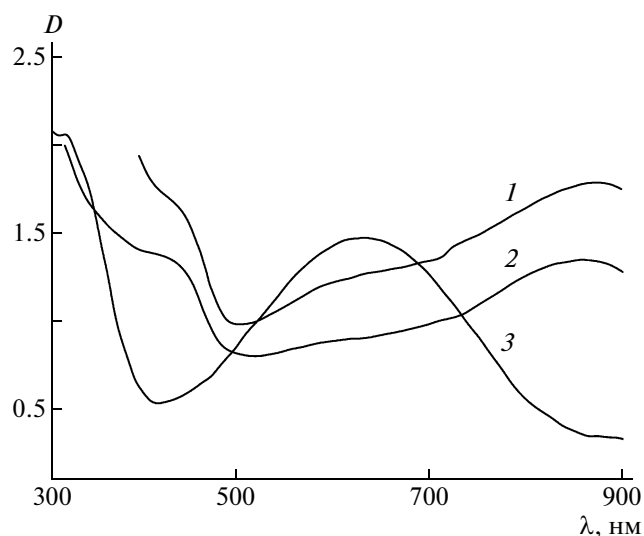
Электронные спектры поглощения снимали на приборе “Specord UV-VIS” (модель М-40). В случае ПАНИ-КСК и ПАНИ-основание регистрировали спектры покрытий, полученных поливом на прозрачном SiO<sub>2</sub> растворов этих форм полианилина в МП или *m*-крезоле; в случае композиций ПАНИ-КСК регистрировали спектры пленок ПИ, полученных из растворов смеси полимеров в этих растворителях.

Электрические свойства композиционных пленок характеризовали удельной объемной проводимостью. Проводимость пленочных образцов измеряли стандартным четырехзондовым методом с планарным размещением зондов [10].

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полос шириной 2 мм с длиной рабочей части 25 мм. Испытания проводили на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (“UTStestsysteme”).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры поглощения ПАНИ-КСК (кривая 1), полимерной композиции ПАНИ-КСК–ПИ-СОД (кривая 2) и ПАНИ-основания (кривая 3), полученные при использовании растворов в МП. Спектры допированного ПАНИ и его композиции с ПИ имеют одинаковую форму с максимумами в области длины волн 420 и 860 нм, характерную для проводящей протонированной солевой формы ПАНИ [3]. Это свидетельствует о сохранении степени допирования ПАНИ при его внесении в полиимидную матрицу. Следует отметить наличие в спектрах также слабого поглощения в области 630 нм, которое относят к непротонированной форме эмеральдинового основания ПАНИ (кривая 3) [3]. Приведенные результаты находятся в качественном со-



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения ПАНИ-КСК (1), смеси ПАНИ-КСК–ПИ-СОД (2) и ПАНИ основания (3), полученных из растворов в МП.

гласии с экспериментальными данными по определению степени допирования ПАНИ весовым методом, согласно которому степень протонирования составила около 40%. Аналогичные данные получены и в случае использования в качестве соразтворителя *m*-крезола.

Известно [3, 4], что смеси ПАНИ–допант–растворитель подвергают предварительной сонификации (воздействию ультразвука) для понижения агрегации макромолекул ПАНИ. Наличие в растворе допированного ПАНИ объемного противоиона (аниона камфорсульфоновой кислоты) несколько препятствует агрегации. Однако через 40–50 ч наблюдается выпадение осадка. Агрегация имеет место как в случае раствора комплекса ПАНИ-КСК в МП или *m*-крезоле, так и в случае растворов, содержащих допированный ПАНИ и

ПИ. Поскольку явление агрегации ПАНИ в растворах контролировать трудно, в эксперименте во всех случаях использовали одинаковые условия сонификации, смешения полимерных растворов, формования и сушки композиционных полимерных пленок. ПИ в растворах воздействию ультразвука не подвергали, так как при этом наблюдалась его интенсивная деструкция. Приготовление общих растворов ПАНИ-КСК (после сонификации и последующего фильтрования) и ПИ, а также формование из них композиционных полимерных пленок стремились провести за время, не превышающее нескольких минут.

В таблице представлены значения проводимости для самонесущих пленок на основе использованных в работе растворимых полиимидов, содержащих 2–20% ПАНИ. Композиционные пленки обладают проводимостью до  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  См/см, что является обычным уровнем проводимости полимерных композиций ПАНИ, полученного методом химического синтеза [1–7]. Пленки матричных полиимидов во всех случаях проводимостью не обладали.

Как следует из представленных в таблице данных, проводимость по обеим поверхностям пленки (поверхность, обращенная к воздуху, и поверхность, которая была обращена к стеклу) практически одинакова. В специальных экспериментах уменьшали толщину композиционных пленок с 30–40 до 10–20 мкм, равномерно соскабливая верхний слой. Проводимость, определенная в лежащих ниже слоях материала, практически не уменьшалась по сравнению с проводимостью верхнего слоя.

Все сказанное выше косвенно свидетельствуют о достаточно равномерном распределении проводящего полимера по объему пленки в выбранных условиях эксперимента, вследствие чего появляется перколяционная сетка макромолекул ПАНИ в объеме полиимидной матрицы. Прямым подтверждением этому является микрофотогра-

Электропроводность самонесущих пленок композиций полиимидов и ПАН, протонированного с помощью камфорсульфоновой кислоты

Образец, №	Матричный полимер	Растворитель	Относительное содержание ПАНИ, мас. %	$\sigma$ , См/см	
				к воздуху	к стеклу
1	ПИ-СОД	<i>m</i> -крезол	5	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
2			17	$6.1 \times 10^{-1}$	–
3	ПИ-ФДА	МП	2	$8.0 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-5}$
4			10	$0.8 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$
5			5	$1.9 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$
6	ПИ-ДАФ	МП	8	$8.9 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$
7	ПАК-СОД	МП	10	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$



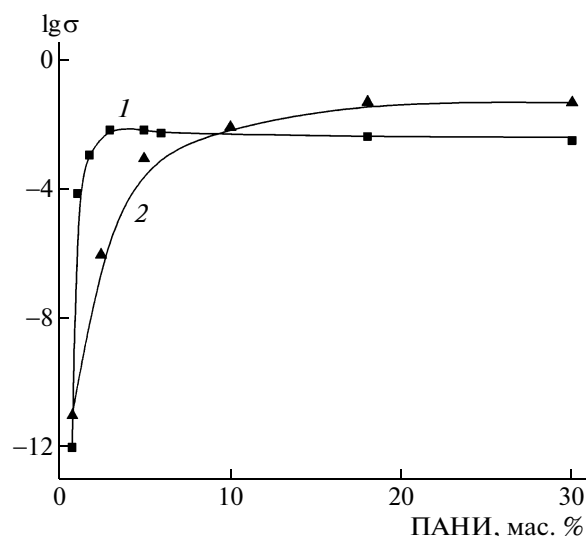


**Рис. 2.** Микрофотография среза композиционной пленки ПИ-СОД с 3% ПАНИ, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии.

фия среза пленки композиции ПАНИ-КСК–ПИ-СОД, содержащей 3% ПАНИ (рис. 2). Отчетливо видны очертания полостей, из которых ПАНИ был выкрошен при изготовлении среза. Полости имеют поперечные размеры, не превышающие 1 мкм, и равномерно распределены по толщине пленки.

Известно [11], что для концентрированных растворов полиамидокислот и полиимидов характерно возникновение анизотропных ассоциатов макромолекул в растворе. Можно полагать, что в общем растворе полимеров на границах полиимидных ассоциатов реализуется донорно-акцепторное  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействие между ароматическими кольцами ПАНИ ( $\pi$ -донор), с одной стороны, и имидными циклами ПИ ( $\pi$ -акцептор) с другой. Это взаимодействие способствует равномерному распределению ПАНИ в композиционном растворе и возникновению непрерывной сетки проводящих путей (так называемого перколяционного кластера) ПАНИ в композиционной пленке.

Из таблицы следует, что композиционные пленки на основе ПИ, соответствующие композиции ПАНИ-КСК–ПИ-СОД (образец 4), имеют существенно более высокий уровень проводимости при том же содержании ПАНИ, чем пленки на основе его форполимера – полиамидокислоты, соответствующие композиции ПАКСОД–ПАНИ-КСК (образец 7). По-видимому, полиимидная матрица, более упорядоченная, чем полиамидокислотная [8], обуславливает образование более совершенного кластера проводящего полимера.

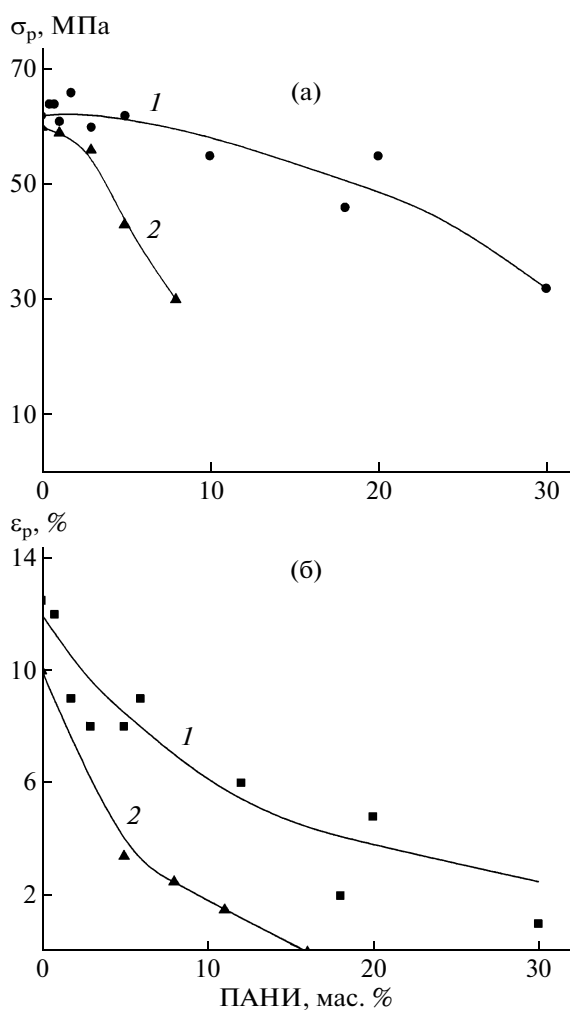


**Рис. 3.** Логарифмическая зависимость проводимости пленки композиции ПАНИ–ПИ-СОД от содержания ПАНИ в композиции, полученной с использованием в качестве соразтворителя МП (1) и *m*-крезола (2).

При приготовлении композиционных пленок в качестве соразтворителя мы использовали два растворителя – МП и *m*-крезол. Представлялось интересным определить влияние природы соразтворителя на проводимость композиции допированной ПАНИ–ПИ-СОД.

Зависимости электропроводности пленок композиции ПАНИ-КСК–ПИ-СОД от относительного содержания ПАНИ для двух серий пленочных композиций, полученных с МП (кривая 1) и *m*-крезолом (кривая 2), сопоставлены на рис. 3. В каждой серии использовали один растворитель (МП или *m*-крезол) как при синтезе раствора ПАНИ-КСК, так и для приготовления раствора ПАНИ-КСК. Различные варианты смешивания этих растворов в разных растворителях приводят к разделению фаз с высаживанием полиимида.

Из рис. 3 следует, что при относительном содержании ПАНИ 1% композиционные пленки в обоих случаях проявляют свойства типичного диэлектрика. С повышением содержания ПАНИ (3% и более) пленки становятся электропроводящими. Проводимость пленок, приготовленных при использовании в качестве соразтворителя *m*-крезола, плавно повышается с увеличением относительного содержания ПАНИ до 20 мас. %, что типично для подобных зависимостей [3]. В случае МП проводимость с увеличением относительного содержания ПАНИ повышается резко и при содержании ПАНИ около 3% достигает максимального значения (порядка  $10^{-2}$  См/см). При дальнейшем увеличении его содержания (вплоть до



**Рис. 4.** Зависимости прочности на разрыв  $\sigma_p$  (а) и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  (б) композиционных пленок ПАНИ-КСК-ПИ-СОД от содержания ПАНИ-КСК в композиции, полученной с использованием МП (1) и *m*-крезола (2).

30%) проводимость остается практически на том же уровне.

Известно [8], что МП является в термодинамическом смысле более хорошим растворителем для ПИ, чем *m*-крезол. В работе [11] показано, что в концентрированных растворах полимера в МП макромолекулярные анизотропные ассоциаты более упорядочены, чем в растворе в *m*-крезоле. Различия в виде кривых на рис. 3 для соответствующих композиционных пленок свидетельствуют о том, что при более упорядоченной структуре матричного полиимида (в случае МП) при переходе от концентрированного раствора смеси полимеров в пленке создаются условия для возникновения перколяционной сетки макромолекул

ПАНИ при его меньшем содержании, чем в случае *m*-крезола.

При сопоставлении кривых 1 и 2 на рис. 3 видно, что в случае *m*-крезола максимальная проводимость композиций на порядок выше ( $10^{-1}$  См/см), чем в случае МП. Полученные результаты соответствуют литературным данным [12], согласно которым использование для растворения ПАНИ *m*-крезола приводит к росту проводимости полианилина. Наблюдаемый рост обусловлен явлением так называемого вторичного допирования [12].

Известно, что введение проводящих полимеров в качестве наполнителя в другие материалы обычно понижает механические характеристики последних, что ограничивает возможность их применения. В связи с этим были определены деформационно-прочностные характеристики для двух серий композиционных пленок с разным содержанием ПАНИ, приготовленных с использованием МП и *m*-крезола. Сопоставление указанных характеристик было проведено для серий образцов пленок с близкой толщиной, полученных на основе двух партий полиимида (синтезированных в МП и *m*-крезоле), исходные контрольные полиимидные пленки которых близки по прочностным характеристикам. Прочность при разрыве этих пленок составляла  $\sim 60$  МПа, модуль упругости был на уровне 2.4 ГПа; у подавляющего большинства испытанных образцов разрушение происходило при деформации в области 10%.

На рис. 4 приведены зависимости прочности на разрыв и относительного удлинения при разрыве композиционных пленок от относительного содержания ПАНИ. Как и следовало ожидать, по мере увеличения содержания ПАНИ значения прочностных характеристик пленок понижаются. Величина модуля упругости композиционных пленок в этом ряду меняется мало.

Диаграммы растяжения пленок композиционных образцов почти не отличаются от таковых для пленок матричного полиимида, и в случаях разрушения при малых деформациях кривые практически повторяют начальный участок диаграмм растяжения базового полиимида. Согласно полученным данным, для МП самонесущие свойства пленок сохраняются при содержании ПАНИ 30% и выше, в то время как для *m*-крезола самонесущие свойства имеют пленки композиций, содержащих не более 16% ПАНИ. При получении композиционной пленки в полиимидную матрицу вносят жесткий хрупкий наполнитель — ПАНИ. Очевидно, его внесение обуславливает появление точек внутреннего напряжения и дефектов в системе тем в большей степени, чем больше содержание ПАНИ. Соответственно пленки композиции становятся более хрупкими, и при некотором содержании ПАНИ они вообще теряют самонесущие свойства. В этом случае

пленку после высыхания невозможно снять со стеклянной подложки, поскольку она крошится.

Таким образом, согласно данным рис. 3, проводимость при использовании *m*-крезола лучше ( $10^{-1}$  См/см), однако высокие значения проводимости достигаются при сравнительно большом содержании ПАНИ – около 20%. Вместе с тем при содержании ПАНИ около 16–18% такая композиционная пленка становится хрупкой, ее невозможно отделить от подложки. В случае МП максимальная проводимость ( $10^{-2}$  См/см) достигается при содержании ПАНИ 3%. Пленка имеет вполне удовлетворительный уровень прочностных характеристик:  $E = 2$  ГПа,  $\sigma_p = 60$  МПа,  $\epsilon_p = 10\%$ . Из совокупности данных следует, что для приготовления самонесущих электропроводящих пленок при совмещении ПАНИ с ПИ предпочтительнее использовать в качестве соразтворителя МП.

Авторы выражают благодарность Ms. Jeannine Rockser (Makromolekular Chemistry II, University of Bayreuth, Germany) за проведенные исследования образцов композиций ПИ и ПАНИ методом просвечивающей электронной микроскопии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su T.M., Ball I.J., Conclin J.A., Huang S.-C., Larson R.K.* // *Synth. Met.* 1997. V. 84. P. 801.
2. *Min G.* // *Synth. Met.* 1999. V. 102. P. 1163.
3. *Han M.G., Im S.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 67. P. 1863.
4. *Han M.G., Im S.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 71. P. 2169.
5. *Han M.G., Im S.S.* // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 3253.
6. *Han M.G., Im S.S.* // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 7449.
7. *Han M.G., Byun S.W., Im S.S.* // *Polym. Adv. Technol.* 2002. V. 13. P. 320.
8. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
9. *Нестеров В.В., Кудрявцев В.В., Светличный В.М., Газдина Н.В., Бельникевич Н.Г., Куренбин О.И., Жукова Т.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 8. С. 1387.
10. *Смирнов М.А., Курьиндин И.С., Никитин Л.Н., Сидорович А.В., Сазанов Ю.Н., Кудашева О.В., Букошек В., Хохлов А.Р., Ельяшевич Г.К.* // *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 78. № 12. С. 2023.
11. *Lukasov S.V., Meleshko T.K., Baklagina Yu.G., Kalbin A.G., Savenkov A.D., Shibaev L.A., Lavrentjev V.K., Gasilova E.R., Bogorad N.N., Kudryavtsev V.V.* // *Polyimides: Trends in Material and Application* / Ed. by C. Feger, M.M. Khojasth, S.E. Molis. New York: Soc. Plast. Eng. Mid-Hudson Sec., 1996. P. 251.
12. *Xie H.-Q., Ma Y.-M., Guo J.-S.* // *Synth. Met.* 2001. V. 123. P. 47.

УДК 541.64:539.3(2+3)

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И СТРУКТУРЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР–МОНТМОРИЛЛОНИТ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. А. Герасин, М. А. Гусева, А. В. Ребров, Ю. М. Королев, Е. М. Антипов

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 17.09.2007 г.

Принята в печать 03.09.2008 г.

Изучено деформационное поведение нанокomпозитов ПЭ–Na<sup>+</sup>-монтмориллонит. Показано, что на механические свойства композитов влияют структура нанонаполнителя, сформировавшаяся при смешении в расплаве полимера и слоистого силиката (интеркалированная или эксфолированная), вид кривой нагружения ПЭ-матрицы и механизм разрушения (адгезионный или когезионный). В нанокomпозитах с прочной адгезионной связью между матрицей и частицами глины (при когезионном разрушении) достигается существенное увеличение модуля и верхнего предела текучести. При адгезионном разрушении отслаивание матрицы от наполнителя приводит к меньшему выигрышу в механических свойствах. Сопоставлены механические свойства нанокomпозитов, определенные экспериментально и рассчитанные по моделям, предлагавшимся для прогнозирования свойств наполненных термопластов. В некоторых случаях экспериментальные значения модуля, прочности и разрывного удлинения значительно отличаются от расчетных. Установлено, что в проанализированных моделях нужно учитывать ориентацию анизодиаметрических включений в полимерной матрице и характер расслоения в композите (адгезионный или когезионный).

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее широко применяемыми и крупнотоннажными промышленными полимерами являются полиолефины, такие как ПЭ, ПП, а также их смеси и сополимеры. Поскольку исходные полимеры часто не обладают качествами, необходимыми для того или иного практического применения, проводят модификацию их свойств различными способами, в том числе путем введения наполнителей.

Физико-химические свойства наполненных полимеров определяются некоторыми факторами: размером, формой, текстурированием частиц наполнителя и их взаимным расположением в матрице, степенью наполнения, взаимодействием между наполнителем и связующим, характеристиками полимерной матрицы [1, 2].

Размер частиц традиционно используемых наполнителей варьируется от нескольких единиц до сотен микрометров. В последние 10–15 лет стали широко применять наполнители, размер которых хотя бы в одном направлении лежит в нанометро-

вом диапазоне. Нанокomпозиты обладают рядом преимуществ по сравнению с микрокомпозитами [3–5]. Одними из перспективных наполнителей для полимерных нанокomпозитов являются различные виды слоистых глинистых минералов. Они широко распространены в природе и имеют небольшую стоимость.

Основным структурным элементом Na<sup>+</sup>-монтмориллонита (ММТ) является силикатная пластинка толщиной около 1 нм и диаметром от 30 до нескольких сотен нанометров [6]. Расположенные близко параллельные силикатные пластинки формируют кристаллиты глины (тактоиды). По своей структуре глинистые минералы представляют собой совокупность хаотически ориентированных тактоидов.

При достаточно высокой термодинамической совместимости наполнителя и матрицы молекулы полимера способны диффундировать в межслоевое пространство тактоидов. При этом увеличивается межплоскостное расстояние, но порядок в расположении силикатных слоев сохраняется. Такие материалы называют интеркалированными нанокomпозитами (ИНК) [4, 5].

Использование специальных методик при смешении наполнителя с матрицей (например, высоких напряжений сдвига) позволяет разрушить тактоиды и диспергировать глину до уровня

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32052, 05-03-32769 и 06-03-32461).

отдельных силикатных пластин. Эти композиты принято называть эксфолированными нанокомпозитами (ЭНК) [4, 5].

ИНК и ЭНК отличаются степенью дисперсности наполнителя, его расположением и ориентацией в матрице, поэтому в них адгезионное взаимодействие частиц глины с полимером различно. В ЭНК адгезионное взаимодействие частиц глины с полимером формируется только на поверхности отдельных силикатных пластин, в ИНК — как на поверхности тактоидов, так и между силикатными пластинками и полимерными цепями, находящимися в межплоскостных пространствах кристаллитов глины. В связи с этим в настоящей работе исследовано влияние типа формирующихся наноструктур на механические свойства нанокомпозитов. В качестве наполнителя был использован слоистый глинистый минерал ММТ.

Помимо структуры наполнителя, свойства композита существенно зависят от параметров полимерного связующего (модуля, прочности, вида деформационной кривой, коэффициента упрочнения и т.д.). Детальное изучение влияния параметров полимерного связующего на характеристики композитов даст возможность прогнозировать их деформационно-прочностные свойства. Поэтому задачей данной работы также было изучение влияния типа кривой нагружения и других механических характеристик ПЭ-матрицы на деформационное поведение нанокомпозитов. Для этой цели использовали два вида ПЭ. Их характеристики приведены ниже.

Анализ экспериментальных результатов с помощью теоретических моделей помогает объяснить свойства композитов, оценить влияние разных факторов, контролирующих свойства материалов, а также позволяет заранее предсказать характеристики формирующегося композита для данной системы матрица–наполнитель. Необходимо отметить, что все известные в настоящее время модели были разработаны для полимерных композитов, в которых размер частиц наполнителя значительно больше, чем тактоиды слоистых силикатов. Поэтому следующая задача проведенного исследования заключалась в анализе экспериментальных механических свойств на основе существующих теорий и оценке области применимости структурно-механических моделей для описания характеристик нанокомпозитов полимер–глина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

В качестве полимерного связующего использовали ПЭВП двух различных типов: ПЭ марки РА (ПЭ-1) и ПЭ “Хостален” (ПЭ-2). Оба полимера имеют одну и ту же среднюю ММ ( $M_w = 3 \times 10^5$ ),

но отличаются индексом полидисперсности: 30 (ПЭ-1) и 2 (ПЭ-2). Первый содержит 3 мас. % низкомолекулярной компоненты. Наполнителем служила природная глина ММТ с емкостью катионного обмена 95 мг-экв/100 г. Средний диаметр силикатных пластинок глины 80 нм.

Для улучшения термодинамической совместимости с полимерами природную глину обрабатывали различными ПАВ. В данной работе модификатором служил бромид диоктадецилдиметиламмония (ДОДАБ) (99%, “Acros Organics”). Согласно работе [7], при использовании такого модификатора достигается высокая степень дисперсности ММТ при смешении в расплаве с ПЭ.

### *Методика приготовления образцов*

Методика модификации природной глины описана в работе [8]. Количество адсорбированного на глину модификатора ДОДАБ соответствует одной емкости катионного обмена. Плотность модифицированной глины  $1.77 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Поскольку в межслоевом пространстве воздушно-сухой глины всегда содержится некоторое количество воды, перед смешением с полимером наполнитель сушили в вакуумном шкафу при 120°C в течение 4 ч.

Смешение модифицированного монтмориллонита с полимерами проводили в смесителе плунжерного типа с диаметром плунжера 27 мм и зазором между корпусом и плунжером 0.5 мм. Предварительно установили оптимальные условия приготовления образцов, при которых достигается равномерное диспергирование наполнителя и не происходит деструкция полимерной матрицы и модификатора, адсорбированного на поверхности глины. Качественное смешение достигается при скорости вращения плунжера 420 об/мин в течение 25 циклов при 180°C для ПЭ-1 и 160°C для ПЭ-2. Чтобы избежать термодеструкции полимера, при смешении добавляли антиоксидант Irganox (0.2 мас. % от массы полимера). Время смешения 15 мин.

Состав приготовленных материалов, массовая ( $\varphi_{\text{мас}}$ ) и объемная ( $\varphi_{\text{об}}$ ) концентрации наполнителя в нанокомпозитах представлены в табл. 1.

Использовали два способа получения композитов — прямое смешение и смешение “через концентрат”. В первом случае непосредственно смешивали рассчитанное количество ПЭ и модифицированной глины. Во втором случае предварительно приготовленный высоконаполненный образец ПЭ-1–модифицированная глина (61.5 мас. %) “разбавляли” чистым полимером до меньшей концентрации наполнителя.

На основе ПЭ-1 получали композиты с концентрацией наполнителя 5.0–61.5 мас. % модифицированной глины. Для композитов с матри-

**Таблица 1.** Некоторые характеристики исследованных нанокompозитов

Матрица	Тип нанокompозита	$\phi$ , мас. %	$\phi$ , об. доли	Способ получения
ПЭ-1	ИНК	20.0	0.13	Прямое смешение То же
		30.8	0.21	
	ЭНК	5.0	0.03	Смешение “через концентрат” То же » »
		10.0	0.06	
		20.0	0.13	
		30.8	0.21	
ЭНК	46.2	0.31	Прямое смешение То же	
	61.5	0.46		
ПЭ-2	ИНК	5.3	0.03	Прямое смешение То же
		6.7	0.04	
	ЭНК	13.3	0.08	» »
		30.8	0.21	

цей ПЭ-2 оказалось, что введение даже небольшого количества наполнителя (5–10 мас. %) приводит к охрупчиванию материала, поэтому на основе ПЭ-2 прямым смешением готовили композиты лишь с невысокой степенью наполнения (табл. 1).

Полученные в смесителе композиты измельчали и прессовали с ограничительным кольцом заданной толщины между листами алюминиевой фольги при 180°C и давлении 6.6 МПа в течение 5 мин. Приготовленные пленки диаметром 6 см и толщиной 0.15–0.20 мм закаливали в холодной воде в течение 2 мин.

#### Методы исследования

Двусторонние “лопатки” с длиной рабочей части 10 мм и шириной 3 мм испытывали на разрывной машине “Instron 1121”. Образцы деформировали со скоростью 5 мм/мин. Механические характеристики определяли статистическим усреднением измерений минимум для пяти образцов. Деформируемые образцы фотографировали с помощью цифрового фотоаппарата в двух взаимно перпендикулярных направлениях. По полученным снимкам рассчитывали размер образцов в продольном и поперечном направлениях и определяли изменение объема при деформации.

Микроскопические снимки композитов получали на атомно-силовом микроскопе “Solver P 47” (NT-MDT) (г. Зеленоград) в режиме “тэйпинг” при частоте Si-кантилевера 230 кГц.

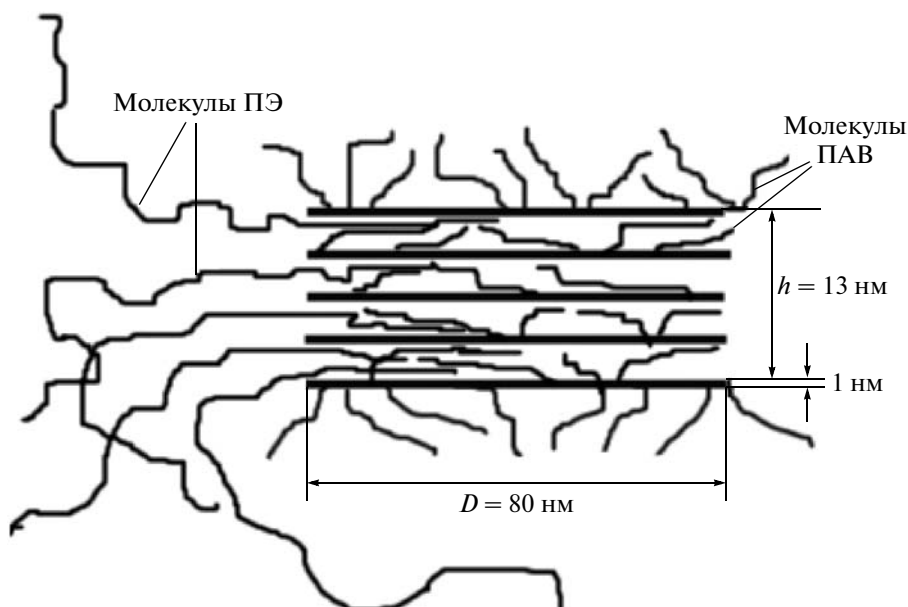
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Структура наполнителя

Структура полученных нанокompозитов с обими ПЭ-матрицами была изучена методом РСА в больших и малых углах дифракции при режимах “на отражение” и “на просвет” [9]. В результате прямого смешения ПЭ с модифицированной глиной в количестве, меньшем, чем 30–35 мас. %, формируются интеркалированные нанокompозиты, в которых после прессования пленок кристаллиты модифицированной глины ориентируются преимущественно параллельно плоскости пленки-образца (рис. 1). При более высокой концентрации наполнителя увеличение вязкости и, следовательно, напряжения сдвига в процессе смешения вызывает разрушение тактоидов глины. В этом случае формируются эксфолиированные нанокompозиты, содержащие разупорядоченные силикатные частицы (рис. 2). Материалы, полученные смешением “через концентрат”, также являются эксфолиированными нанокompозитами.

По формуле Селякова–Шеррера была проведена оценка средней высоты тактоидов в ИНК. Высота кристаллитов глины оказалась равной 11–13 нм. Таким образом, фактор формы частиц наполнителя, рассчитываемый как отношение наибольшего размера (диаметра пластинок) к наименьшему (высоте тактоидов), равен ~7. Полученное значение фактора формы использовано для расчетов по структурно-механическим моделям.

Чтобы рассчитать фактор формы частиц наполнителя в ЭНК, необходимо учесть, что с обеих сторон силикатные пластинки покрыты слоем модификатора, контактирующего с полимером. По всей видимости, цепи модификатора прони-



**Рис. 1.** Схематическое представление структуры интеркалированных нанокompозитов ПЭ–модифицированная глина.

кают в промежутки между молекулами полимера и наоборот, формируя переходные слои. На данном этапе работы толщину такого переходного слоя не изучали. В ИНК толщина переходного слоя значительно меньше высоты кристаллитов монтмориллонита, и ею можно пренебречь, чего нельзя сделать для элементарных слоев.

Кроме того, в матрице ЭНК вместе с отдельными пластинками присутствует небольшое количество не полностью распавшихся тактоидов, содержащих два-три силикатных слоя [10]. Ввиду перечисленных неопределенностей, рассчитать фактор формы частиц наполнителя для ЭНК не удалось.

#### Структура ПЭ-матрицы

Во всех известных структурно-механических моделях принимается, что полимерная матрица композитов изотропна, и ее свойства полностью идентичны свойствам чистого полимера. Если же введение частиц наполнителя вызывает существенные изменения в структуре связующего, использовать теоретические модели для анализа механических характеристик композита некорректно.

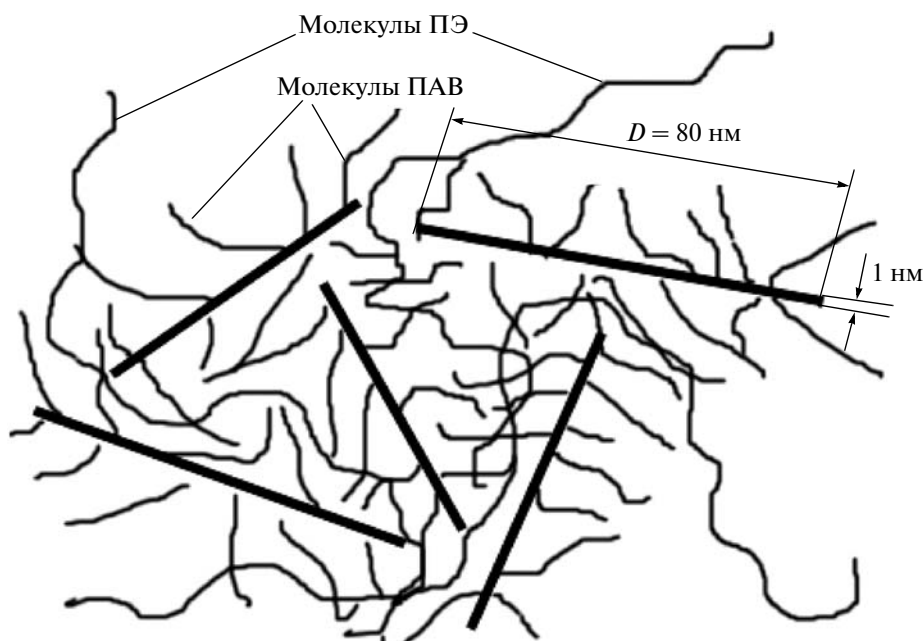
Ранее была изучена структура кристаллической части ПЭ-матрицы методами ДСК и РСА [7, 9] и строение аморфной компоненты – методом КР [11]. Показано, что чистые ПЭ-1 и ПЭ-2 и нанокompозиты на их основе имеют одинаковый тип кристаллической решетки (ромбический) с практически одинаковыми (в пределах ошибки измерения) параметрами элементарной ячейки,

размером кристаллитов и степенью кристалличности. Температура и энтальпия плавления исходных и наполненных полимеров практически совпадают. Изменений в конформационном составе в аморфных областях ПЭ, вызванных присутствием модифицированного ММТ, также не зафиксировали. Таким образом, в композитах ПЭ–модифицированная глина, приготовленных смешением в расплаве, ни кристаллическая, ни аморфная компоненты ПЭ-матрицы не зависят от присутствия наполнителя и его концентрации в материале.

#### Механические свойства и микромеханика разрушения исходных полимеров

На рис. 3 показаны номинальные деформационные кривые исходных полимеров ПЭ-1 и ПЭ-2. Значения механических характеристик представлены в табл. 2. Оба полимера имеют близкие значения модуля упругости  $E_1$ , предела текучести  $\sigma_T$  и прочности  $\sigma_p$ . Удлинение при разрыве  $\epsilon_p$  ПЭ-2 в 2.5 раза превышает разрывную деформацию ПЭ-1. Вид деформационной кривой этих полимеров также существенно отличается: ПЭ-1 характеризуется заметно большей способностью к деформационному упрочнению. На участке деформационного упрочнения текущий модуль  $E_2$  ПЭ-1 превосходит в ~4 раза модуль ПЭ-2.

Дилатометрические исследования образцов при одноосном растяжении показали, что ПЭ-1 деформируется практически без разрушений на начальном участке и на этапе формирования



**Рис. 2.** Схематическое представление структуры эксфолированных нанокompозитов ПЭ—модифицированная глина.

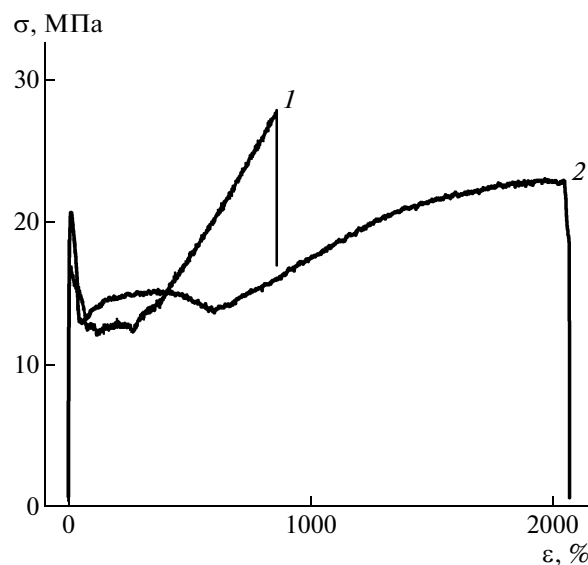
шейки. Заметное увеличение объема ПЭ-1 происходит только в области деформационного упрочнения, при этом в предразрывном состоянии текущий объем ПЭ-1 возрастает по сравнению с начальным на 25–30%. При деформации чистого ПЭ-2, наоборот, практически сразу наблюдается заметное изменение объема. При деформациях, близких к разрывным, увеличение объема ПЭ-2 в 2.7 раза больше по сравнению с ПЭ-1.

Существенное изменение объема при деформации ПЭ-2 указывает на возникновение многочисленных пор и трещин. Можно предположить, что удлинения, достигаемые при растяжении этого образца, обусловлены не только пластическим течением самого полимера, но и в значительной степени увеличением объема трещин серебра [12].

Изучение поверхности образцов после разрушения методом АСМ (рис. 4) позволило получить дополнительную информацию о характере деформирования полимеров ПЭ-1 и ПЭ-2. Чистый ПЭ-1, который имеет широкое ММР и содержит 3 мас. % низкомолекулярной фракции, в предразрывном состоянии состоит из близко расположенных друг к другу фибрилл диаметром ~0.2 мкм, ориентированных вдоль оси растяжения (рис. 4а). Фибриллярные элементы имеют четко выраженные границы раздела. На границе между фибриллами находятся образования сферической формы высотой 20–60 нм и диаметром до 1 мкм. Вследствие того, что в процессе деформации в пространство между тяжами выделяется низкомолекулярная фракция ПЭ-1, при сканиро-

вании образца ПЭ-1 изменялась собственная частота колебаний кантеливера из-за налипания на него этих образований.

В ПЭ-2, объем которого значительно увеличивается при деформировании, наблюдали образование большого количества трещин серебра, расположенных перпендикулярно направлению вы-



**Рис. 3.** Номинальные (инженерные) деформационные кривые чистых полимеров ПЭ-1 (1) и ПЭ-2 (2).



Таблица 2. Механические свойства ПЭ-1 и ПЭ-2

Полимер	$E_1$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$E_2$ , МПа
ПЭ-1	480(±35)	16.6(±0.6)	15(±1)	29.2(±1.2)	880(±59)	2.6(±0.1)
ПЭ-2	660(±39)	20.6(±0.1)	15(±1)	23.1(±0.2)	2050(±40)	0.6(±0.04)

тяжки, и тяжей диаметром 0.2–0.3 мкм, параллельных оси деформации и проходящих через несколько трещин серебра (рис. 4б).

Большое количество пор, формирующихся в ПЭ-2 при деформации, обуславливает высокие значения разрывного удлинения этого полимера (больше 2000%) и низкие значения модуля на участке упрочнения (в 4 раза меньше, чем у ПЭ-1). Полученные результаты соответствуют выводам, сделанным в работе [13], в которой показано, что рост кавитаций в полимере при деформации способствует “распутыванию” сетки зацеплений и таким образом снижает способность полимера усиливаться на этапе деформационного упрочнения.

#### *Механические свойства и характер разрушения нанокompозитов*

Механические характеристики нанокompозитов с матрицами ПЭ-1 и ПЭ-2 приведены в табл. 3 и 4 соответственно. Кривые нагружения чистых полимеров и композитов с этими матрицами существенно различаются (рис. 5, 6). Кроме типа матрицы, на механические свойства существенное влияние оказывает структура наполнителя. В интеркалированных нанокompозитах ПЭ-2—модифицированная глина увеличиваются модуль и верхний предел текучести  $\sigma_{тв}$  по сравнению с ненаполненным полимером, при этом разрывное удлинение резко падает даже при небольших степенях наполнения (5–7 мас. %). В ИНК и ЭНК с матрицей ПЭ-1 модуль и  $\sigma_{тв}$  при наполнении изменяются незначительно, но эти материалы сохраняют высокую деформируемость вплоть до концентрации наполнителя 46 мас. %. Прочность композитов с обеими матрицами во всех случаях ниже прочности исходных полимеров.

Различие деформационного поведения композитов на основе ПЭ-1 и ПЭ-2, по всей видимости, обусловлено разными механизмами разрушения полимерной матрицы, а также уровнем ее адгезионного взаимодействия с наполнителем. Поскольку используемый нами наполнитель существует в виде очень маленьких частиц, непосредственно измерить силу адгезионного контакта ПЭ—модифицированная глина невозможно. Однако использование косвенного метода, который позволяет оценить соотношение адгезион-

ного взаимодействия наполнитель—полимер и когезионной прочности матрицы, допустимо.

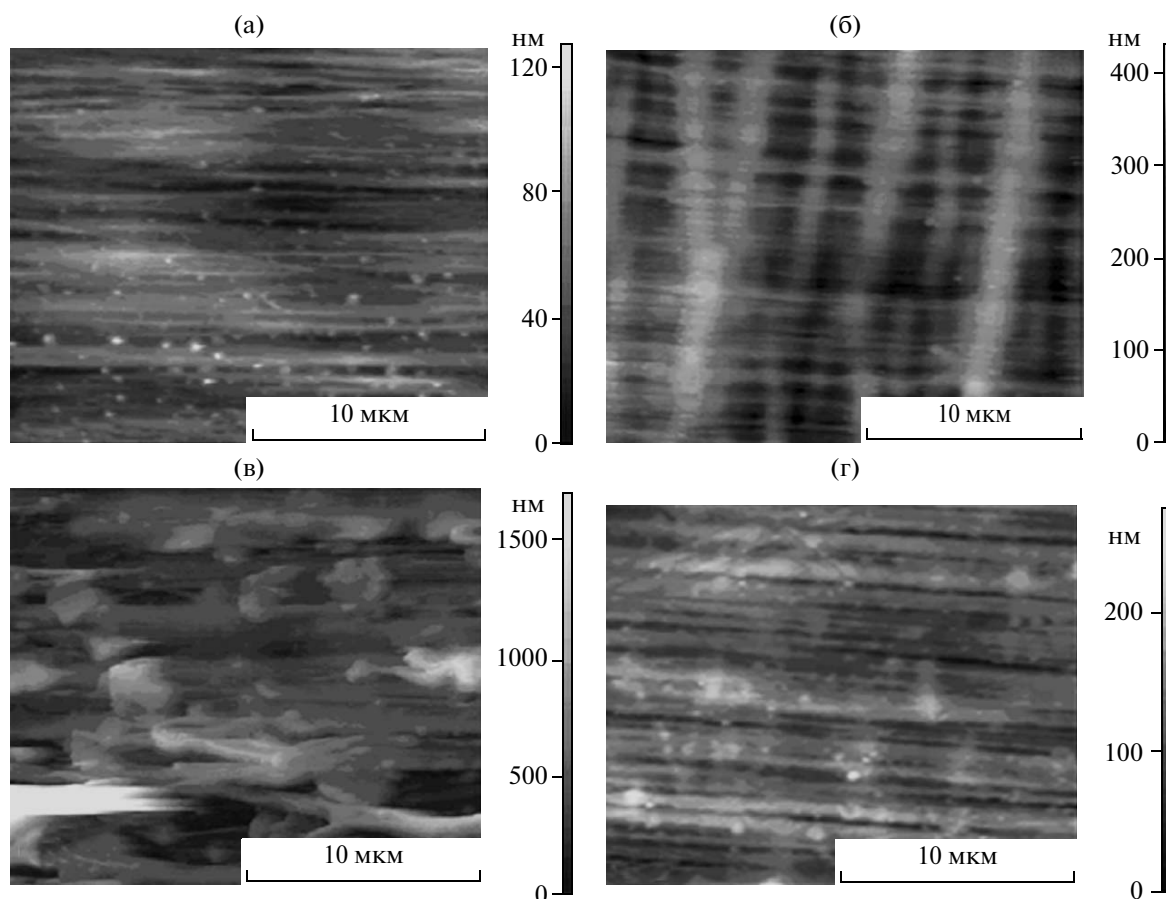
Авторы [14] показали, что если предел текучести наполненной полимерной системы при невысоких степенях наполнения больше предела текучести чистого полимера, то это указывает на когезионный характер разрушения. Если концентрационная зависимость верхнего предела текучести является убывающей функцией, то характер разрушения адгезионный.

В ИНК на основе ПЭ-1 (рис. 7) предел текучести остается постоянным в пределах погрешности измерения и равным пределу текучести исходного полимера. В ЭНК с объемной долей наполнителя меньше 0.2 предел текучести также приблизительно равен пределу текучести чистого ПЭ-1, а при больших степенях наполнения снижается. Уменьшение предела текучести при возрастании концентрации наполнителя может быть обусловлено интерференцией полей напряжения от соседних частиц, возникающих при деформировании композита [15], или повышенной дефектностью образцов.

На поверхности композита ПЭ-1—20.0 мас. % (рис. 4в) обнаружили сплошной неровный слой низкомолекулярной фазы, высота которого в некоторых местах превышает 1.5 мкм. По-видимому, низкомолекулярная фракция выделяется на границе раздела полимер—наполнитель в результате плохой совместимости с высокомолекулярной компонентой.

Таким образом, характер зависимости  $\sigma_{тв}$ — $\varphi$  и данные АСМ указывают на то, что первичные разрушения в композитах обоих типов с матрицей ПЭ-1 возникают между связующим и дисперсной фазой (адгезионное разрушение). Наиболее вероятной причиной слабого адгезионного взаимодействия ПЭ-1 с ММТ является наличие низкомолекулярной компоненты на границе раздела матрица—наполнитель.

Предел текучести ИНК на основе ПЭ-2 существенно превышает предел текучести чистого ПЭ-2 (рис. 7, кривая 3). В композите с наибольшим количеством наполнителя (объемная доля 0.2) предел текучести определить невозможно ввиду того, что образец разрушается хрупко. Как и в исходном ПЭ-2, в композите ПЭ-2—модифицированная глина (5.3 мас. %) также наблюдали тяжи, ориентированные в направлении нагруже-



**Рис. 4.** Микрофотографии, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, ПЭ-1 (а), ПЭ-2 (б), ПЭ-1–20.0% модифицированной глины (в) и ПЭ-2–5.3% модифицированной глины (г).  $\varepsilon = 880$  (а), 2050 (б), 860 (в) и 1500% (г).

ния, и трещины, расположенные перпендикулярно (рис. 4г). Размер кавитаций в композите значительно меньше, чем в чистом ПЭ-2.

Увеличение предела текучести и данные АСМ свидетельствуют о том, что в системе ПЭ-2–мо-

дифицированная глина между наполнителем и полимером формируется сильное адгезионное взаимодействие, и разрушение в композитах при деформации начинается в объеме полимера (когезионное разрушение).

**Таблица 3.** Механические характеристики нанокомпозитов на основе ПЭ-1

Образец	$\varphi$ , мас. %	$E_1$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
Чистый полимер	0	480(±35)	16.6(±0.6)	15(±1)	29.2(±1.2)	880(±59)
ИНК	20.0	550(±62)	15.7(±1.0)	16(±4)	24.7(±1.1)	860(±25)
	30.8	700(±46)	15.9(±0.5)	13(±1)	20.5(±0.7)	740(±28)
ЭНК	5.0	515(±11)	17.6(±0.1)	14(±1)	24.2(±1.7)	915(±72)
	10.0	525(±18)	17.4(±0.8)	13(±2)	22.6(±1.6)	890(±83)
	20.0	545(±30)	18.3(±0.4)	16(±1)	19.1(±1.2)	870(±78)
	30.0	540(±16)	17.4(±0.2)	17(±1)	16.9(±0.5)	810(±46)
	46.2	540(±80)	13.8(±0.7)	15(±1)	11.9(±0.8)	710(±52)
	61.5	495(±75)	11.7(±0.6)	13(±3)	10.9(±1.6)	40(±64)

Таблица 4. Механические характеристики нанокompозитов на основе ПЭ-2

Образец	$\varphi$ , мас. %	$E_1$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
Чистый полимер	0	660(±39)	20.6(±0.1)	15(±1)	23.1(±0.2)	2050(±40)
ИНК	5.3	791(±43)	23.9(±0.4)	12(±2)	23.5(±1.9)	1598(±226)
	6.7	1038(±23)	28.7(±2.2)	10(±2)	20.5(±1.1)	530(±410)
	13.3	1100(±110)	27.8(±2.8)	11(±1)	21.6(±2.9)	27(±10)
ЭНК	30.8	949(±78)	19.5(±1.3)	7(±2)	19.5(±1.3)	7(±2)

#### Анализ экспериментальных результатов на основе структурно-механических моделей

Была проведена оценка применимости существующих структурно-механических моделей для предсказания физико-механических свойств композитов ПЭ–модифицированная глина. Поскольку ИНК и ЭНК имеют разную структуру, зависимости механических характеристик от концентрации наполнителя были проанализированы отдельно для каждого типа нанокompозита.

На рис. 8 представлены концентрационные зависимости относительного модуля (модуля упругости композита, отнесенного к модулю упругости матрицы) от объемной степени наполнения. Как уже отмечалось, в ИНК фактор формы частиц наполнителя равен семи. Для анализа экспериментальных зависимостей модуля композитов от степени наполнения использовали уравнение Кернера–Халпина [1, 16, 17]. Оно адекватно описывает жесткость композитов с включениями различной природы и формы, в том числе нанокompозитов на основе глины [18]. Уравнение Кернера–Халпина было получено для случая, когда между фазами существует прочная адгезионная связь.

По уравнению Кернера–Халпина были рассчитаны зависимости относительного модуля от объемной концентрации наполнителя  $E_k/E_0(\varphi)$  для анизодиаметрических частиц с фактором формы, равным семи при ориентации включений как параллельной оси нагружения, так и хаотической (рис. 8, кривые 1, 2). Экспериментальные данные для ИНК на основе обоих полимеров представлены на рис. 8 (кривые 3). С увеличением степени наполнения модуль ИНК с обеими матрицами возрастает. При этом экспериментальные зависимости  $E_k/E_0(\varphi)$  для ПЭ-1 проходят значительно ниже, чем обе теоретические кривые, а для ПЭ-2 – практически совпадают с расчетной кривой для параллельной ориентации частиц.

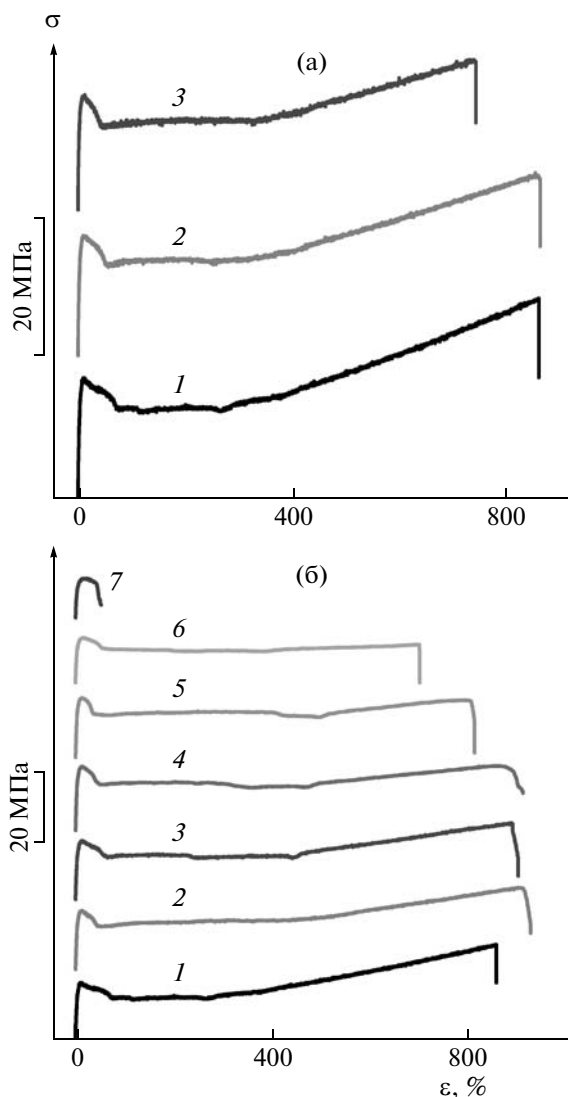
Как уже отмечалось, эффект усиления при введении наполнителя в значительной степени зависит от механизма разрушения композитов. В композитах с матрицей ПЭ-1 слабый адгезионный

контакт легко разрушается при деформации, а отслоившиеся частицы наполнителя не способны нести нагрузку. Поскольку модель Кернера–Халпина предполагает абсолютное адгезионное взаимодействие, расчетные значения в данном случае существенно превышают экспериментальные. В композитах на основе ПЭ-2 наполнитель жестко связан с полимером, поэтому экспериментальные значения модуля этих материалов хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по модели.

Модуль упругости ЭНК с обеими матрицами существенно меньше, чем у ИНК при тех же величинах концентрации наполнителя. В ЭНК с матрицей ПЭ-1 жесткость практически не зависит от содержания модифицированной глины и остается такой же, как в чистом ПЭ-1, даже при высоких степенях наполнения, а у эксфолиированного нанокompозита ПЭ-2–глина (30.8 мас. %, 0.2 об. доли) модуль несколько больше, чем у чистого ПЭ-2.

В отличие от ИНК, в которых тактоиды глины расположены в основном параллельно направлению нагружения, разупорядоченные элементарные пластинки в ЭНК имеют случайную ориентацию. Это означает, что только ~1/3 всех пластинок расположена вдоль направления деформирования и участвует в нагружении. Кроме того, в ИНК часть молекул полимера “зашемляется” между силикатными пластинами, что обеспечивает прочную связь наполнителя с полимером в объеме. В ЭНК таких “молекул зацепления” нет; это обуславливает более слабый адгезионный контакт наполнителя с матрицей по сравнению с ИНК.

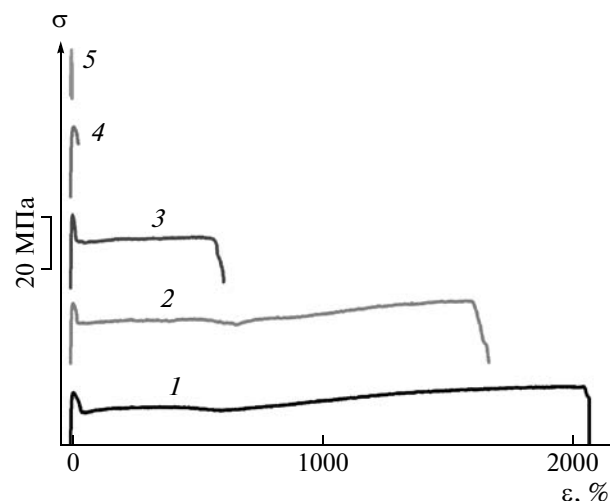
Отсутствие ориентации в расположении частиц наполнителя и слабое адгезионное взаимодействие приводят к более низким величинам измеряемого модуля упругости ЭНК по сравнению с модулем ИНК и значениями, рассчитанными по модели Кернера–Халпина. Возможно, что использованный нами ПАВ не обеспечивает высокую адгезию ПЭ-матрицы к модифицированной глине вследствие небольшой длины алифатических цепочек и их мозаичного распределения по поверхности силикатных пластин [8]. Достичь лучшего адгезионного взаимодействия в компо-



**Рис. 5.** Номинальные деформационные кривые ИНК (а) и ЭНК (б) с матрицей ПЭ-1. Массовая концентрация наполнителя: а – 0 (1), 20.0 (2) и 30.8% (3); б – 0 (1), 5.0 (2), 10.0 (3), 20.0 (4), 30.8 (5), 46.2 (6) и 61.5% (7).

зитах ПЭ–ММТ можно с помощью модификаторов, которые более равномерно покрывают силикатную пластинку, а также способны химически прививаться к молекулам матричного полимера.

Зависимость относительной прочности композитов  $\sigma_k/\sigma_0(\varphi)$  от объемной степени наполнения приведена на рис. 9. Экспериментальные зависимости были проанализированы на основе “модели минимального сечения” [1, 19, 20]. Модель предполагает, что при удлинении, близком к разрывному, все частицы наполнителя отслаиваются от матрицы, и в местах адгезионного контакта образуются поры, диаметр которых приблизительно равен диаметру включений. Поскольку



**Рис. 6.** Номинальные деформационные кривые нанокompозитов с матрицей ПЭ-2. Массовая концентрация наполнителя 0 (1), 5.3 (2), 6.7 (3), 13.3 (4) и 30.8% (5).

кавитации уменьшают рабочее сечение образца на величину, равную суммарной площади частиц наполнителя в сечении, прочность композита также уменьшается пропорционально объемной доле наполнителя в степени две трети (закон “двух третей”):

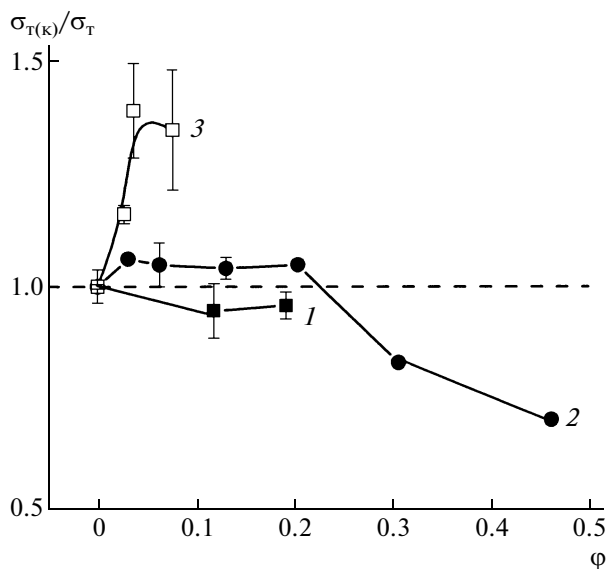
$$\sigma_k = \sigma_0(1 - \beta\varphi^{2/3}), \quad (1)$$

где  $\sigma_k$  и  $\sigma_0$  – прочность композита и матрицы соответственно;  $\beta$  – коэффициент, зависящий от формы включений:  $\beta = S_1/V_1^{2/3}$  ( $S_1$  – сечение частицы в направлении, перпендикулярном направлению деформации;  $V_1$  – объем частицы).

Анизодиаметрическим частицам с фактором формы, равным семи, соответствует коэффициент  $\beta = 0.61$ , расчетная зависимость прочности от объемной доли наполнителя в этом случае представлена на рис. 9 (кривая 1). Для сравнения на графике показана теоретическая зависимость прочности для сферических частиц (рис. 9, кривая 2), у которых значение  $\beta$  составляет 1.21.

Методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям построили функцию вида  $\sigma_k = \sigma_0(1 - \beta\varphi^{2/3})$  и определили эмпирическое значение коэффициента  $\beta$  (рис. 9, кривая 4). Поскольку у композитов с матрицей ПЭ-2 при достижении степени наполнения 13.3 мас. % (0.075 об. доли) и выше разрушение происходило в пределе текучести, для расчета экспериментального значения  $\beta$  был использован только начальный участок зависимости до  $\varphi = 0.04$ .

Для всех серий композитов наблюдается монотонное снижение прочности пропорционально



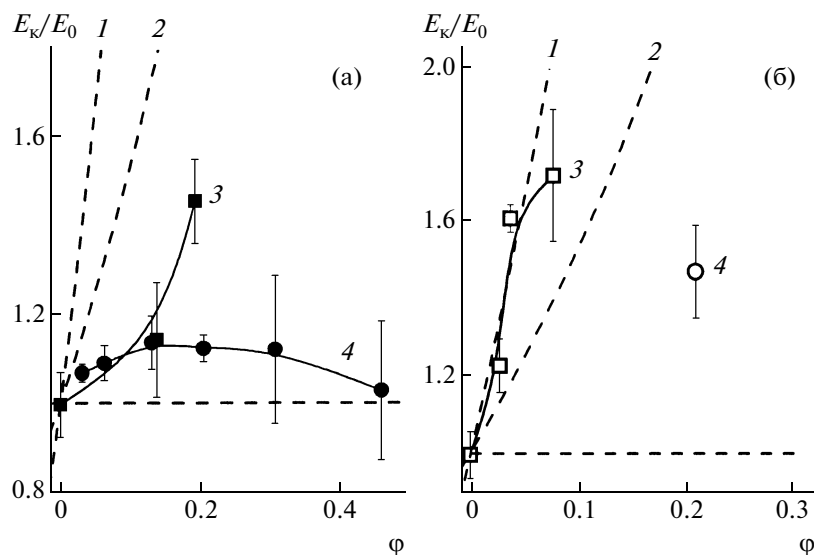
**Рис. 7.** Зависимость относительного предела текучести ИНК (1, 3) и ЭНК (2) от объемной степени наполнения. 1, 2 – ПЭ-1–модифицированная глина, 3 – ПЭ-2–модифицированная глина.

$\phi^{2/3}$ . Для ИНК на основе ПЭ-1 и ПЭ-2 экспериментальные значения  $\beta = 0.75$  и  $0.73$  соответственно близки к величине, рассчитанной для анизодиаметрических частиц с фактором формы, равным семи ( $\beta = 0.61$ ). Некоторое несоответ-

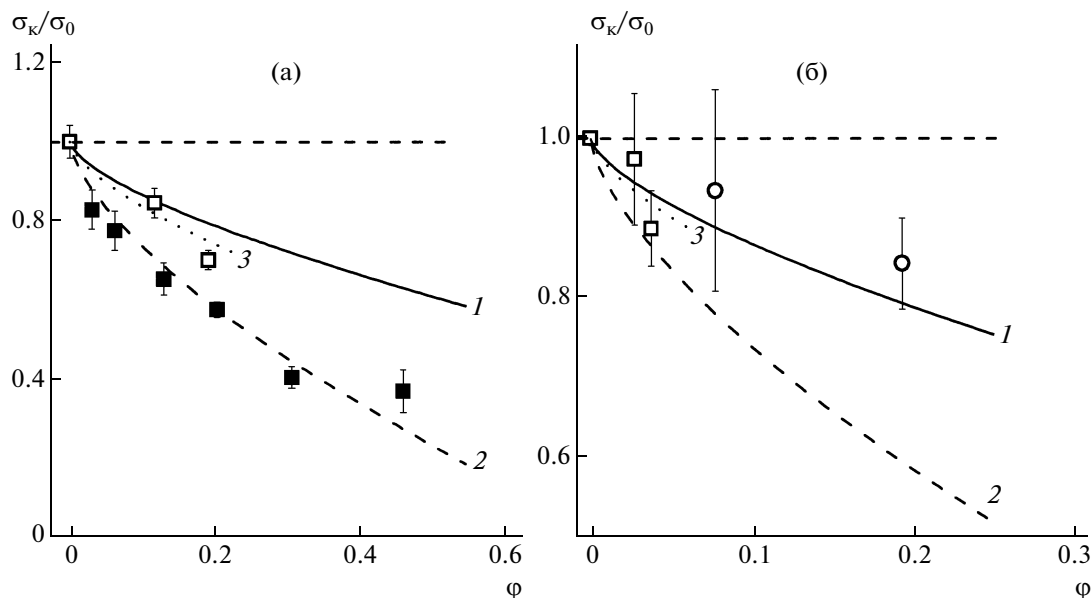
ствие между экспериментальными и теоретическими значениями можно объяснить тем, что “модель минимального сечения” в своем первоначальном виде учитывает только два параметра – форму и объемную долю частиц наполнителя. Между тем, имеется еще несколько обстоятельств, влияющих на прочность композиционных материалов с частицами, форма которых существенно отличается от сферической.

Для анизодиаметрических частиц вычитаемое сечение зависит не только от формы, но и от ориентации включений, оно наименьшее в случае, когда включения расположены параллельно оси деформации, и наибольшее – для перпендикулярно расположенных частиц (рис. 10). Как было показано выше, в ИНК кристаллиты глины преимущественно ориентированы параллельно поверхности пленки, но имеется небольшой угол разориентации. Вблизи тактоидов, расположенных под некоторым углом к оси деформации, формируются более крупные поры, чем вблизи параллельно расположенных кристаллитов. Это приводит к большему уменьшению рабочего сечения образца и, следовательно, к меньшим по сравнению с расчетными значениями прочности, вследствие чего при анализе концентрационных зависимостей прочности композитов с анизодиаметрическими частицами кроме формы и объемной доли включений необходимо также учитывать фактор ориентации.

Для ЭНК наблюдается более резкое снижение прочностных характеристик по сравнению с



**Рис. 8.** Зависимость относительного модуля композитов на основе ПЭ-1 (а) и ПЭ-2 (б) от объемной степени наполнения. 1, 2 – значения, рассчитанные по уравнению Кернера–Халпина для параллельной и хаотической ориентации частиц наполнителя соответственно; 3 – экспериментальные значения для ИНК; 4 – экспериментальные значения для ЭНК.



**Рис. 9.** Зависимости относительной прочности композитов на основе ПЭ-1 (а) и ПЭ-2 (б) от объемной степени наполнения. Точки — экспериментальные значения: светлые квадраты — для ИНК, темные — для ЭНК, кружки — напряжение при разрыве у хрупко разрушающихся ИНК; 1, 2 — кривые, рассчитанные по “модели минимального сечения” для анизодиаметрических частиц с фактором формы 7 (1) и для сферических частиц (2); 3 — зависимость, полученная аппроксимированием экспериментальных значений для ИНК.

ИНК. В данном случае экспериментальные значения напряжения при разрыве практически совпадают с теоретической зависимостью для сферических частиц ( $\beta = 1.21$ ). Выяснить причину такого поведения прочности ЭНК не удалось. Можно предположить, что отличия в величинах  $\beta$  для ИНК и ЭНК обусловлены разной текстурой частиц наполнителя (параллельной и случайной ориентацией соответственно).

Кроме того, введение любого наполнителя вызывает не только уменьшение рабочего сечения образца, но и перераспределение полей напряжения в полимере [15]. Известно, что расстояние между частицами наполнителя в композите пропорционально размеру частицы. Поэтому при одинаковой концентрации наполнителя в композитах с более мелкими частицами расстояние между ними, а следовательно, и толщина полимерной прослойки, меньше по сравнению с композитами, содержащими более крупные включения.

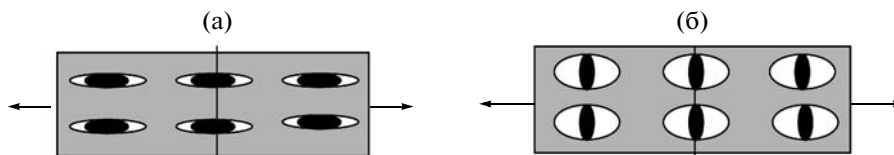
Области перенапряжения, возникающие вблизи частиц наполнителя при деформации, существуют независимо, когда включения расположены далеко друг от друга, но начинают перекрываться, если толщина полимерной прослойки становится соизмеримой с размером частиц. Возможно, что в ЭНК происходит интерференция полей напряжений от соседних ультратонких ча-

стиц, что значительно увеличивает вероятность появления разрывов и приводит к снижению прочности этих материалов.

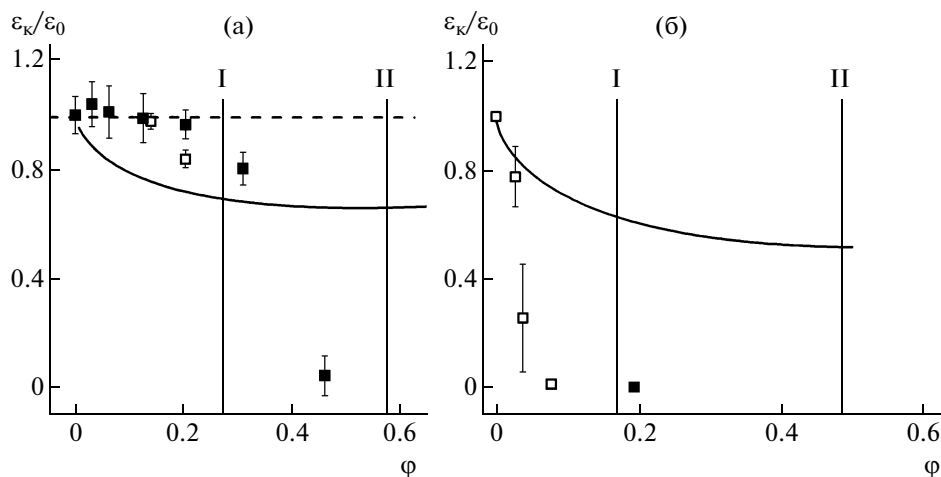
Зависимости относительного удлинения при разрыве композитов  $\varepsilon_k/\varepsilon_0(\phi)$  от объемной концентрации наполнителя представлены на рис. 11. Анализ пластических свойств композитов проводили на основе модели, предложенной Баженовым для наполненных термопластов [19, 20]. Согласно модели, деформация при разрыве наполненных термопластов определяется уравнением

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 - \frac{\beta \sigma_0}{E_2} \phi^{2/3} + \frac{\sigma_0}{E_2} \phi, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_k$  и  $\varepsilon_0$  — удлинение при разрыве композита и исходного полимера,  $\sigma_0$  — прочность матрицы,  $E_2$  — текущий модуль на участке деформационного упрочнения,  $\beta$  — коэффициент из “модели минимального сечения”. Выражение для  $\varepsilon_k$  справедливо при условии  $\phi < \phi_{кр}$ , где  $\phi_{кр}$  — это степень наполнения, при которой происходит переход от пластической деформации к хрупкому разрушению. На рис. 11 также показаны рассчитанные по уравнению (2) зависимость разрывного удлинения композитов (кривая 1) и величины критической степени наполнения для случая абсолютной (I) и нулевой адгезии (II).



**Рис. 10.** Схематическое представление структуры композита с анизодиаметрическими частицами, расположенными параллельно (а) и перпендикулярно (б) направлению нагружения.



**Рис. 11.** Зависимость относительного удлинения при разрыве от объемной концентрации наполнителя для композитов с матрицей ПЭ-1 (а) и ПЭ-2 (б).

Светлые точки – экспериментальные значения для ИНК, темные – для ЭНК; кривая рассчитана по модели Баженова; I, II – критическая степень наполнения при абсолютной и нулевой адгезии соответственно.

Поскольку текущий модуль на участке деформационного упрочнения у ПЭ-1 больше, чем у ПЭ-2 (2.59 и 0.62 МПа соответственно), относительное удлинение при разрыве в композитах первой серии меньше зависит от концентрации наполнителя, чем в материалах второй серии. Кроме того, у композитов ПЭ-1–модифицированная глина в диапазоне концентраций до 0.3 об. доли удлинение при разрыве снижается очень незначительно, и экспериментальные значения  $\epsilon$  превосходят теоретические. У композитов на основе ПЭ-2, наоборот, существенное снижение разрывного удлинения наблюдается уже при небольших концентрациях модифицированной глины, экспериментальная зависимость  $\epsilon_k/\epsilon_0(\phi)$  проходит ниже расчетных значений.

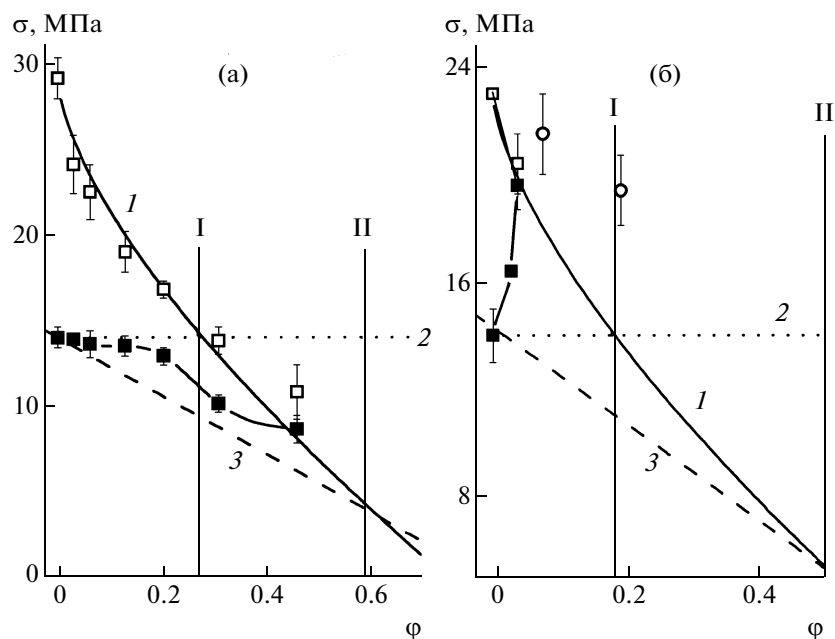
Когда объемная степень наполнения достигает значения 0.47 для композитов с матрицей ПЭ-1 и 0.04 для ПЭ-2, удлинение при разрыве резко падает до нескольких процентов (явление охрупчивания). Критическая степень наполнения, при которой резко ухудшаются пластические свой-

ства композита, также зависит от способности матричного полимера к усилению. Кроме этого, на величину критической концентрации наполнителя влияет механизм разрушения композита. В используемой модели принимается, что переход к хрупкому разрушению происходит, когда прочность композита уменьшается до значения, равного нижнему пределу текучести (напряжению при распространении шейки)  $\sigma_{ш}$ . Автор [20] предлагает следующее выражение для нижнего предела текучести композитов:

$$(\sigma_{ш})_к = (\sigma_{ш})_0(1 - 1.25\alpha\phi) \quad (3)$$

Здесь  $(\sigma_{ш})_к$  и  $(\sigma_{ш})_0$  – нижний предел текучести композита и матричного полимера соответственно,  $\alpha$  – доля отслоившихся частиц.

Если адгезия абсолютная, доля отслоившихся частиц нулевая, и нижний предел текучести композита  $(\sigma_{ш})_к$  равен нижнему пределу текучести



**Рис. 12.** Зависимости прочности и нижнего предела текучести от объемной степени наполнения для композитов на основе ПЭ-1 (а) и ПЭ-2 (б). Точки – экспериментальные значения: светлые квадраты – прочность композитов, темные – нижний предел текучести, кружки – напряжение при разрыве для хрупко разрушающихся образцов; 1 – зависимость прочности, рассчитанная по “модели минимального сечения”; 2, 3 – зависимости нижнего предела текучести, рассчитанные по модели Баженова для случая идеальной и нулевой адгезии соответственно; I, II – критическая степень наполнения при абсолютной и нулевой адгезии соответственно.

чистого полимера ( $\sigma_{ш0}$ ) (рис. 12, кривая 2). Тогда выражение для расчета критической концентрации наполнителя имеет вид

$$\phi_{кр} = \frac{1}{\beta^{2/3}} \left( 1 - \frac{1}{k_{упр}} \right)^{3/2} \quad (4)$$

(коэффициент упрочнения матричного полимера  $k_{упр} = \sigma_0 / (\sigma_{ш0})$ ).

При нулевой адгезии доля отслоившихся частиц равна единице, и нижний предел текучести композита уменьшается пропорционально  $\phi$  (рис. 12, кривая 3). Прочность достигает значения, равного нижнему пределу текучести, при больших степенях наполнения, чем в первом случае. Вследствие этого охрупчивание в композитах с плохой адгезией происходит при более высокой концентрации наполнителя, которая определяется выражением

$$\phi_{кр} = \frac{\beta^3 (k_{упр})^3}{27} \left( 1 - 2 \cos \left( \frac{\alpha}{3} - \frac{\pi}{3} \right) \right)^3, \quad (5)$$

где

$$\alpha = \arccos \left( 1 - \frac{27(k_{упр} - 1)}{2\beta^3 (k_{упр})^3} \right), \quad k_{упр} = \sigma_0 / (\sigma_{ш0}).$$

Экспериментальные зависимости нижнего предела текучести от объемной степени наполнения ( $\sigma_{шк}(\phi)$ ) для ЭНК с матрицей ПЭ-1 и ИНК с матрицей ПЭ-2 показаны на рис. 12, кривая 5 (зависимости для двух других серий композитов получить не удалось из-за малого количества данных). Видно, что у композитов ПЭ-1–модифицированная глина при всех степенях наполнения экспериментальные значения нижнего предела текучести находятся “в вилке” между расчетными кривыми для абсолютной и нулевой адгезии, приближаясь к нижней границе. Экспериментальные зависимости прочности и нижнего предела текучести в этом случае пересекаются при концентрации наполнителя, близкой к расчетной (табл. 5).

Во второй группе нижний предел текучести композитов существенно увеличивается по сравнению с нижним пределом текучести матрицы (рис. 12б, кривая 5) и при всех концентрациях наполнителя превышает значения, рассчитанные



по модели для абсолютной адгезии (кривая 2). Вследствие этого пересечение функций  $(\sigma_{ш})_k(\varphi)$  и  $\sigma_k(\varphi)$  и переход от пластического к хрупкому разрушению наблюдается при меньшей концентрации наполнителя, чем предполагает теория (табл. 5). Возрастающая зависимость нижнего предела текучести от концентрации наполнителя наблюдается только для нанокомпозитов и не встречается в микрокомпозитах, для которых была разработана обсуждаемая модель.

Различный характер изменения нижнего предела текучести для обеих серий образцов обусловлен, как и в случае с модулем упругости и верхним пределом текучести, разными механизмами разрушения композитов – адгезионным для ПЭ-1 и когезионным по полимеру для ПЭ-2. Отслаивание полимера от частиц наполнителя приводит к снижению нижнего предела текучести и способствует сохранению пластических свойств композитов. Увеличение нижнего предела текучести, имеющее место в нанокомпозитах с прочной адгезионной связью между матрицей и наполнителем, приводит к охрупчиванию композитов при небольших концентрациях жестких частиц.

## ВЫВОДЫ

Интеркалированные нанокомпозиты имеют больший модуль упругости, предел текучести и прочность по сравнению с эксфолированными нанокомпозитами. Это обусловлено параллельной ориентацией интеркалированных тактоидов в полимерной матрице и большей прочностью связи ПЭ–ММТ, возникшей вследствие “защемления” части молекул полимера в межплоскостных пространствах тактоидов.

Помимо структуры наполнителя (ИНК или ЭНК) “эффект усиления” при введении глинистых минералов во многом определяется механизмом разрушения композитов. В нанокомпозитах с прочной адгезионной связью между матрицей и частицами глины (когезионное разрушение) существенно увеличиваются модуль и верхний предел текучести. При адгезионном разрушении отслаивание матрицы от наполнителя приводит к потере механических свойств.

Пластические свойства нанокомпозитов ПЭ–глина определяются главным образом значением модуля матричного полимера на участке деформационного упрочнения кривой нагружения. ПЭ-1, имеющий высокий модуль упрочнения (2.6 МПа), при введении слоистых силикатов сохраняет эластичность до степени наполнения 0.4 об. доли, тогда как ПЭ-2 с модулем упрочнения 0.6 МПа охрупчивается при содержании наполнителя менее 0.05 об. доли. Кроме деформационных свойств матрицы на величину удлине-

**Таблица 5.** Коэффициент упрочнения и критическая степень наполнения для композитов с матрицами ПЭ-1 и ПЭ-2

Полимер	Коэффициент упрочнения	Критическая степень наполнения $\varphi_{кр}$ , об. доли	
		рассчитанная	экспериментальная
ПЭ-1	2.04	0.28/0.59	0.47
ПЭ-2	1.61	0.16/0.48	0.04

Примечание. В числителе – расчет для абсолютной адгезии по уравнению (4), в знаменателе – для нулевой адгезии по уравнению (5).

ния при разрыве также влияет характер разрушения в композите.

Проведенные исследования показали, что феноменологические модели, разработанные для полимерных микрокомпозитов и хорошо описывающие их механические свойства, не всегда применимы для описания деформационного поведения нанокомпозитов на основе полиолефинов и глинистых минералов. Для лучшей корреляции с экспериментальными данными в проанализированных моделях необходимо учитывать, является ли характер расслоения адгезионным или когезионным, а также ориентацию анизодиаметрических включений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нильсен Л.Е.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
2. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
3. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
4. *Alexander M., Dubois P.* // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 28. № 1–2. P. 1.
5. *Ray S.S., Okamoto M.* // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 11. P. 1539.
6. *Brindly S.W., Brown G.* Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Diffraction. London: Mineralogical Society, 1980.
7. *Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королев Ю.М., Ребров А.В., Fischer H.R., Разумовская И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1874.
8. *Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1635.
9. *Гусева М.А.* Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: Московский педагогический гос. ун-т, 2005.
10. *Fornes T.D., Paul D.R.* // Polymer. 2003. V. 44. № 17. P. 4993.

11. Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Николаева Г.Ю., Козлов Г.Н., Антипов Е.М., Герасин В.А., Гусева М.А. // Межвуз. тематич. сб. науч. тр. "Физико-химия полимеров". Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2004. Вып. 10. С. 22.
12. Михлер Г., Товмасын Ю.М., Тополкараев В.А., Дубникова И.Л., Шмидт В. // Механика композиционных материалов. 1988. № 2. С. 221.
13. Galeski A., Pawlak A. // Proc. European Polymer Congress. Moscow, 2005. P. 5042.
14. Дубникова И.Л., Ошмян В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1481.
15. Евлампиева С.Е. // Сб. науч. тр. "Деформирование и разрушение композитов". Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. С. 8.
16. Halpin J.C. // J. Composite Mater. 1969. V. 3. № 4. P. 732.
17. Ahmed S., Jones F.R. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. № 12. P. 4933.
18. Galgali G., Agarwal S., Lele A. // Polymer. 2004. V. 45. № 17. P. 6059.
19. Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243.
20. Bazhenov S. // Polym. Eng Sci. 1995. V. 35. № 5. P. 813.

УДК 541.64:539.199

## ЛОКАЛЬНАЯ ОРИЕНТАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ДЕНДРИМЕРЕ. ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. Д. А. Маркелов\*, \*\*, \*\*\*, Ю. Я. Готлиб\*, А. А. Даринский\*,  
А. В. Люлин\*, \*\*\*\*, С. В. Люлин\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

\*\*\*Laboratory of Physics, Lappeenranta University of Technology  
Box 20, 53851 Lappeenranta, Finland

\*\*\*\*Dutch Polymer Institute and Department of Applied Physics, Technische Universiteit Eindhoven  
P.O. Box 513 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

Поступила в редакцию 08.10.2007 г.

Принята в печать 15.09.2008 г.

Результаты исследования ориентационной подвижности сегментов дендримера, полученные методом броуновской динамики, проанализированы с использованием выводов развитой ранее аналитической теории. Установлено, что ориентационная автокорреляционная функция для косинуса угла поворота сегментов дендримера в заданном поколении  $P_1(t)$  определяется тремя релаксационными процессами с соответствующими временами релаксации. Рассчитаны характерные времена и вклады этих процессов в  $P_1(t)$ . Первый процесс отвечает локальной подвижности выделенного сегмента; второй – поворотам ветви дендримера, которая начинается с выделенного сегмента данного поколения; третий процесс способствует вращению макромолекулы дендримера как целого. Разработанный метод позволяет с помощью исследования ориентационной подвижности сегментов в различных поколениях определить спектр времен релаксации дендримера. Эти времена релаксации могут быть использованы для описания различных релаксационных процессов, наблюдаемых экспериментальными методами, такими как диэлектрическая релаксация, ЯМР, ДЛП и поляризованная люминесценция.

### ВВЕДЕНИЕ

Дендримеры – относительно новый класс полимерных систем, обладающий рядом уникальных свойств и находящий применение в различных областях полимерной химии, биологии и медицины. Практическое использование дендримеров во многом определяется их молекулярной подвижностью. Экспериментально подвижность дендримеров изучают с помощью различных методов: диэлектрической релаксации, ЯМР, ДЛП, поляризованной люминесценции и других [1]. Для теоретического описания подвижности дендримеров используют как методы аналитической теории, так и компьютерное моделирование.

Аналитическая теория динамических свойств дендримерных систем [2–11] основана на моделях гауссовых субцепей или свободносочлененных цепей, состоящих из жестких элементов. Компьютерное моделирование динамических свойств дендримеров проведено в ряде работ (см., например, работы [12–19]).

В теоретических работах определяли времена релаксации дендримерных макромолекул с различным числом поколений [2–11]. Результаты теории применяли для расчета ориентационной автокорреляционной функции сегментов дендримера  $P_1$  [11]:

$$P_1^i(t) = \langle \mathbf{b}_i(t) \mathbf{b}_i(0) \rangle,$$

где  $\mathbf{b}_i(t)$  – единичный вектор, направленный вдоль  $i$ -го сегмента. Эта функция характеризует ориентационную динамику диполя, направленного вдоль выделенного сегмента. Установлена связь между временной зависимостью  $P_1$  и структурными параметрами дендримера (т.е. номером поколения выделенного сегмента и числом поколений в дендримере).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00150 и 08-03-00565), Федеральной целевой программы “Интеграция”, Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”, Фонда INTAS (грант 05-109-4111) и гранта NWO 047.019.001.

E-mail: markeloved@gmail.com (Маркелов Денис Анатольевич).

Временная зависимость автокорреляционной функции  $P_1$  для отдельного сегмента дендримера была получена с помощью компьютерного моделирования методом броуновской динамики [12, 13].

Цель настоящей работы – анализ ориентационной подвижности сегментов дендримера при сочетании результатов компьютерного моделирования и выводов развитой аналитической теории.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ ВЯЗКОУПРУГОЙ МОДЕЛИ ДЕНДРИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

В работах [2–5, 7–11] рассмотрена протекаемая вязкоупругая модель дендримера, сегментами которой являются гауссовы субцепи. Было установлено, что релаксационный спектр этой модели делится на две основные области – на внутренний и пульсационный спектры. Времена релаксации внутреннего спектра  $\tau_l$  представляются в форме

$$\tau_l = \frac{\tau_0}{F \left( 1 - 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \cos(\varphi_l) \right)} \quad (1)$$

и ограничены предельными значениями  $\tau_{max}^{int}$  и  $\tau_{min}^{int}$

$$\tau_{max}^{int} = \frac{\tau_0}{F \left( 1 - 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \right)} \quad (2)$$

$$\tau_{min}^{int} = \frac{\tau_0}{F \left( 1 + 2 \frac{\sqrt{F-1}}{F} \right)}, \quad (3)$$

где  $\tau_0$  – характерное время релаксации сегмента с одним неподвижным концом,  $F$  – функциональность узлов дендримеров,  $\varphi_l$  – сдвиг фаз между смещениями сегментов соседних поколений для нормальной моды, соответствующей  $l$ -му времени релаксации. Времена релаксации внутреннего спектра отвечают локальным мелкомасштабным движениям сегментов, поэтому они практически не зависят от числа поколений дендримера и в основном определяются функциональностью узлов в дендримере  $F$  [5].

Времена релаксации второй части спектра определяют пульсационные и ориентационные движения больших частей (субветвей) относительно неподвижного центрального узла либо неподвижного начального узла пульсирующей суб-

ветви. Под субветвью понимается часть древоподобной макромолекулы, которая начинается с определенного сегмента дендримера и связана с остальным дендримером только через этот сегмент (рис. 1). Каждая субветвь характеризуется числом поколений  $m$ , которое равно разности числа поколений в дендримере  $n$  и номера поколения сегмента, с которого начинается субветвь  $j$ . В настоящей работе нумерация поколений начинается с единицы, т.е. первым поколением являются сегменты, исходящие из центрального узла дендримера. Максимальная субветвь имеет  $m = n - 1$  поколений и соответствует ветви дендримера, начинающейся из центра макромолекулы. Каждое время пульсационного спектра отвечает пульсации субветви, состоящий из  $m = n - j$  поколений, и при  $m > 1$  представляется в виде

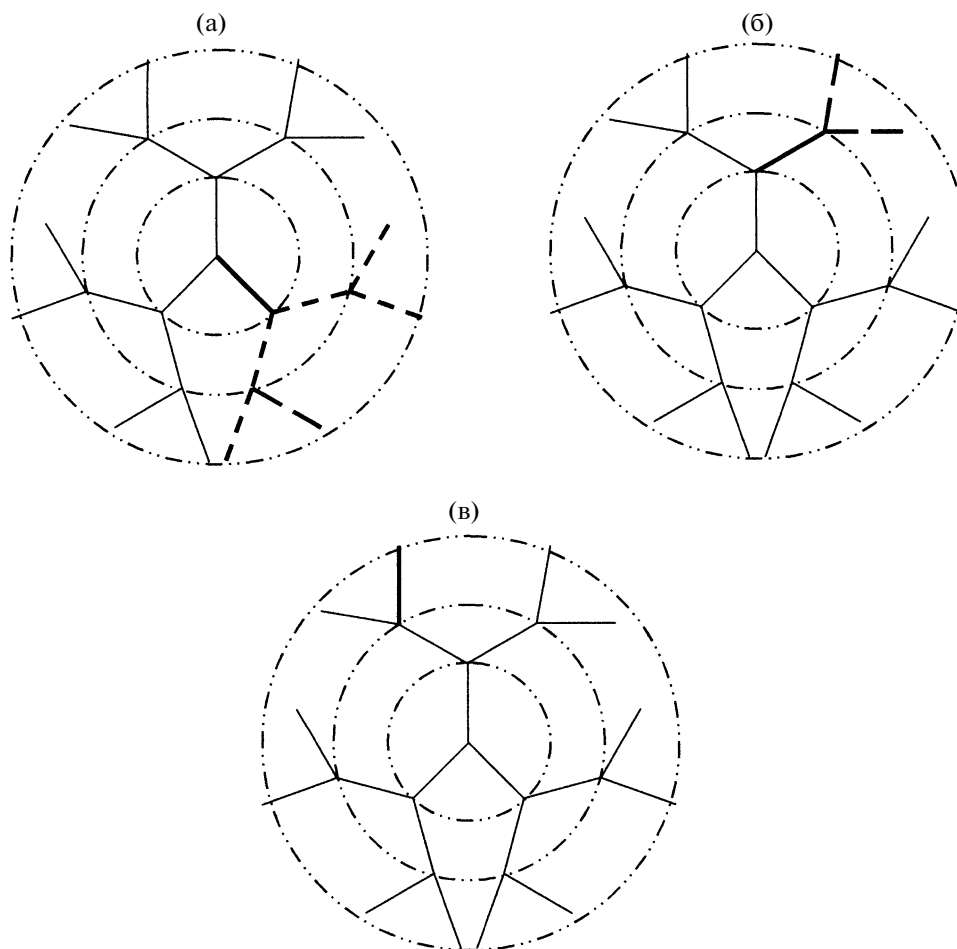
$$\tau_m^* \approx \tau_0 \frac{(F-1)^{m+2}}{(F-2)^2}, \quad (4)$$

где  $n$  – число поколений в дендримере,  $j$  – номер поколения выделенного сегмента, с которого начинается субветвь. Релаксационные времена  $\tau_m^*$  описывают также повороты выделенной субветви относительно неподвижного центра. Минимальное время релаксации пульсационного спектра  $\tau_0^*$  соответствует релаксации краевого сегмента и равно характерному времени релаксации  $\tau_0$  для поворота сегмента с одним неподвижным концом. Максимальное время релаксации  $\tau_{n-1}^*$  отвечает нормальной моде, в которой ветви дендримера пульсируют как целое относительно неподвижного центра макромолекулы.

В работе Готлиба и Неелова [6] исследована модель дендримера, в которой узлы ветвления соединялись не упругими субцепями, а жесткими стержнями. Было показано, что релаксационный спектр этой модели практически не отличается от спектра вязкоупругой модели, и максимальные времена релаксации при одинаковых значениях длины стержня и средних размеров субцепи близки. Приведенные результаты дают основания для использования модели гауссовых субцепей при исследовании динамических свойств дендримера.

Как было показано в работе [11], автокорреляционная функция сегмента дендримера  $P_1$  для вязкоупругой модели в основном определяется двумя характерными временами релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и аппроксимируется выражением

$$P_1(t) = A \exp(-t / \tau_1) + B \exp(-t / \tau_2), \quad (5)$$



**Рис. 1.** Схема дендримера, состоящего из трех поколений  $n = 3$  (поколения выделены штрихпунктирными линиями), с выделенным сегментом в различных поколениях и выделенной субветви, которая начинается с этого сегмента. Выделенный сегмент обозначен полуштриховой линией; сегменты выделенной субветви – штриховыми линиями. а –  $j = 1, m = 2$ ; б –  $j = 2, m = 1$ ; в –  $j = 3, m = 0$ .

в котором  $\tau_1$  – характерное время пульсационного спектра,  $\tau_2$  – характерное время релаксации внутреннего спектра,  $A$  и  $B$  – вклады соответствующих времен, отвечающие условию нормировки

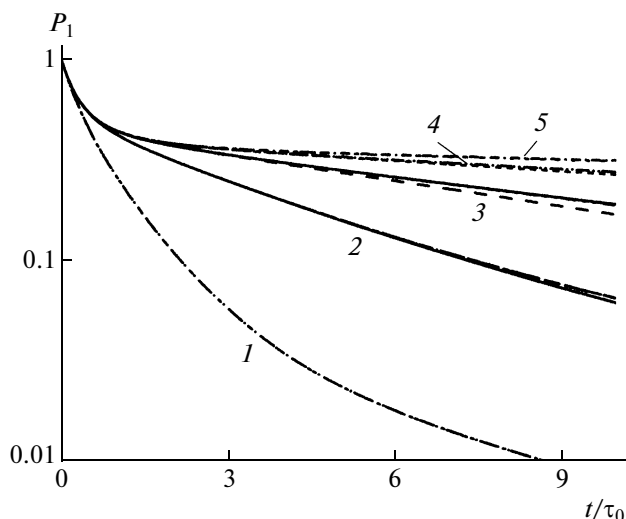
$$A + B = 1 \tag{6}$$

В области малых времен ( $t/\tau_0 < 0.5$ ) автокорреляционная функция для сегмента в  $j$ -м поколении  $P_1$  для вязкоупругой модели практически не зависит от числа поколений в дендримере  $n$  и от положения выделенного сегмента в дендримере  $j$  (рис. 2). Это связано с тем, что в области малых времен наибольший вклад в  $P_1$  вносит внутренний релаксационный спектр. Внутренний спектр дендримера слабо зависит от числа поколений в дендримере и отвечает локальным движениям внутри фиксированной макромолекулы, которые определяются главным образом локальной упругостью в дендримере (см. выражения (1)–(3) и работу [5]). Была

установлена связь между характерным временем релаксации  $\tau_2$ , соответствующим спаду  $P_1$  в области малых времен, и максимальным и минимальным временами релаксации внутреннего спектра дендримера

$$\frac{1}{\tau_2} \approx \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\tau_{min}^{int}} + \frac{1}{\tau_{max}^{int}} \right) \tag{7}$$

В области больших времен спад  $P_1$  определяется одним из времен пульсационного спектра, а именно, максимальным временем релаксации субветви, которая начинается с выделенного сегмента (рис. 1, выделенная субветвь). Если выделенный сегмент находится в  $j$ -м поколении, то характерное время релаксации  $\tau_1$ , задающее спад  $P_1$  в области больших времен, равно максимальному времени релаксации выделенной субветви  $\tau_m^*$ ,



**Рис. 2.** Автокорреляционная функция выделенного сегмента дендримера  $P_1$  при разной длине выделенной субветви  $m = n - j$ .  $m = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5).  $n = 3-6$  (1, 2), 4-6 (3), 5-6 (4), 6 (5). Результаты теории.

где  $m = n - j$  — число поколений в выделенной субветви (формула (4)).

Соотношение между величинами  $A$  и  $B$  в выражении (5) зависит от положения выделенного сегмента в дендримере (рис. 3). При увеличении числа поколений в выделенной субветви отношение вкладов  $A : B$  уменьшается.

В работе [11] было также показано, что автокорреляционные функции  $P_1$  совпадают при одинаковой разнице  $m = n - j$ , т.е. при одинаковом числе поколений в выделенных субветвях.

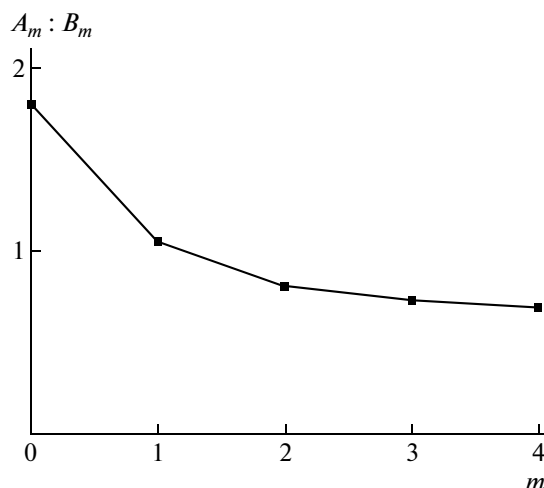
Поскольку для одинакового значения  $m = n - j$ , величины вкладов  $A$  и  $B$  и пульсационного времени  $\tau_1$  одинаковы, а характерное время внутреннего спектра  $\tau_2$  практически не зависит от  $n$  и  $j$ , соотношение (5) можно представить в виде

$$P_1(t, n, j) = A_{n-j} \exp[-t / \tau_1(n - j)] + B_{n-j} \exp[-t / \tau_2] \quad (8)$$

Из формулы (8) следует, что

$$P_1(t, n', j') = P_1(t, n'', j'') \quad \text{при } n' - j' = n'' - j'' \quad (9)$$

Можно предположить, что выражения (8) и (9) могут быть использованы для исследования автокорреляционных функций, полученных с помощью моделирования методом броуновской динамики для дендримеров, состоящих из жестких палочек [6]. Проверка этих соотношений является целью настоящей работы.



**Рис. 3.** Отношение вклада  $A : B$  характерных времен в автокорреляционную функцию сегмента дендримера  $P_1$  при разном числе поколений в выделенной субветви. Результаты теории.

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ДЕНДРИМЕРЕ

В работах [12–14, 17] для исследования ориентационных свойств сегментов дендримера использовали модель дендримера, состоящего из одинаковых “бусинок” с коэффициентом трения  $\zeta$ . Считали, что сегмент между узлами ветвления состоит из одной связи и аппроксимируется жесткой палочкой с длиной  $l$ . Моделировали макромолекулы дендримера с различным числом поколений  $n = 2-5$ . Объемные взаимодействия между сегментами задавали отталкивающим потенциалом Леннарда–Джонса, соответствующим атермическому растворителю [14]. Расчеты были проведены как для протекаемой модели дендримера, в которой отсутствуют гидродинамические взаимодействия, так и для непротекаемой модели дендримера, включающей гидродинамические взаимодействия. Для учета последних использован тензор Rotne–Prager–Yamakawa [20].

Были получены временные зависимости ориентационных автокорреляционных функций  $P_1(t)$  для сегментов (рис. 4). В качестве единицы времени на рис. 4 и последующих рисунках, а также в таблицах использовано характерное время релаксации сегмента

$$\tau_0 = \zeta l^2 / k_B T$$

( $k_B$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура). Оказалось, что гидродинамические взаимодействия сегментов сильно влияют на ди-

намические свойства дендримера. Как было показано в работах [12, 13], при учете гидродинамических взаимодействий сегментов с растворителем макромолекула дендримера становилась непротекаемой, тогда как в отсутствие этих взаимодействий дендример является протекаемой макромолекулой. Также было установлено, что ориентационная автокорреляционная функция  $P_1$  определяется не только внутренними релаксационными процессами, но и вращением дендримера как целого.

Вращательная подвижность дендримера как целого может быть охарактеризована с помощью корреляционной функции

$$C_e(t) = \langle \mathbf{e}_n(0)\mathbf{e}_n(t) \rangle \quad (10)$$

для единичного вектора

$$\mathbf{e}_n(t) = \mathbf{Q}_n / |\mathbf{Q}_n|,$$

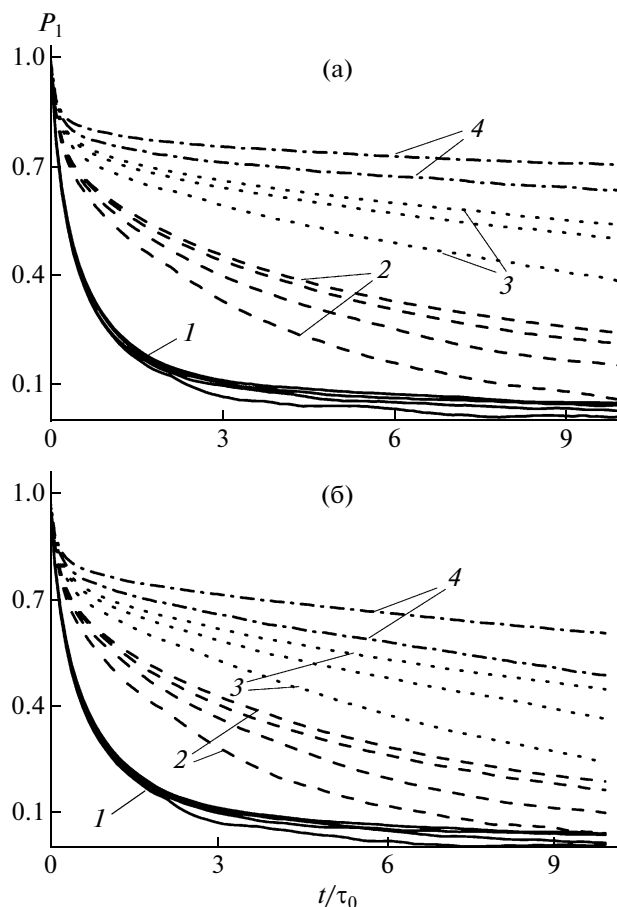
где  $\mathbf{Q}_n = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0$  – вектор, соединяющий центральный узел дендримера с одной из концевых групп,  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -й концевой группы,  $\mathbf{r}_0$  – вектор, характеризующий положение центрального узла дендримера. Усреднение в уравнении (10) проведено по всем концевым группам. Из наклона функции  $\ln(C_e(t))$  при больших временах может быть определено характерное время вращения как целого  $\tau_{rot}(n)$ . Значения этого времени для дендримеров с различным числом поколений приведены в табл. 1 для непротекаемой и протекаемой моделей.

При увеличении числа поколений  $n$  время релаксации  $\tau_{rot}(n)$  возрастает, причем рост  $\tau_{rot}(n)$  для протекаемой модели более быстрый, чем для непротекаемой модели. Это связано с тем, что непротекаемая макромолекула дендримера вращается как жесткая сфера, и увеличение  $\tau_{rot}$  как функции  $n$  связано с ростом ее размера. В то же время для протекаемой модели характерное время вращения растет с увеличением числа центров вязкого трения, которое возрастает быстрее с числом поколений, чем размеры дендримера.

### СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ С ТЕОРИЕЙ ДЛЯ ВЯЗКОУПРУГОЙ МОДЕЛИ

В этом разделе будет проведен анализ ориентационной автокорреляционной функции  $P_1(t, n, j)$ , полученной методом компьютерного моделирования, на основе соотношений (8) и (9), следующих из теории для вязкоупругой модели.

На рис. 4 изображена полученная методом броуновской динамики автокорреляционная функция отдельного сегмента  $P_1(t, n, j)$  для различных значений числа поколений  $n$  от 2 до 5 и номера поколе-



**Рис. 4.** Автокорреляционная функция выделенного сегмента дендримера  $P_1$  при разной длине выделенной субветви  $m = n - j$ .  $m = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4).  $n = 2-5$  (1, 2), 3-5 (3), 4-5 (4). Результаты моделирования методом броуновской динамики: а – протекаемая модель, б – непротекаемая.

ния выделенного сегмента  $j$ . Из приведенных данных следует, что соотношение (9) при одинаковых значениях числа поколений в выделенной субветви  $m$  не выполняется. Естественно предположить, что различия в поведении  $P_1(t, n, j)$  для одинаковых  $m = n - j$  может быть связано с влия-

**Таблица 1.** Характерные времена релаксации вращения дендримера как целого  $\tau_{rot}$ , полученные с помощью компьютерного моделирования при различном числе поколений  $n$  в дендримере

$n$	$\tau_{rot}/\tau_0$	
	протекаемая модель	непротекаемая модель
2	4.0	2.9
3	10.0	7.5
4	22.5	17.0
5	48.6	34.0

**Таблица 2.** Характерные времена и их вклад в автокорреляционную функцию  $P_1(t)$ , полученные моделированием методом броуновской динамики для протекаемой (числитель) и непротекаемой (знаменатель) моделей при разном числе поколений в выделенной субветви  $m$

$m$	$C_m$	$A_m$	$\tau_1/\tau_0$	$B_m$	$\tau_2/\tau_0$
0	0.06/0.06	0.50/0.59	1.27/1.09	0.44/0.35	0.17/0.20
1	0.26/0.24	0.47/0.47	3.90/3.64	0.27/0.29	0.17/0.19
2	0.36/0.41	0.38/0.33	26.0/11.90	0.26/0.26	0.20/0.21

Примечание.  $C_m$  – вклад времени вращения как целого  $\tau_{rot}$ ,  $A_m$  – вклад характерного пульсационного времени  $\tau_1$ ,  $B_m$  – вклад характерного времени релаксации, соответствующего движению внутреннего спектра  $\tau_2$ .

нием вращения дендримера как целого, характерные времена релаксации  $\tau_{rot}(n)$  которого зависят от числа поколений (табл. 1). В рассматриваемом приближении вязкоупругой модели вклад времени вращения как целого (т.е. переориентация вектора  $\mathbf{Q}_n$ , соединяющего центр дендримера с крайними сегментами) в явной форме не учитывается. Оценка для более реалистичной модели дендримера с гидродинамическими и объемными взаимодействиями показывает, что вклад вращения как целого может быть существенным и проявляться в автокорреляционной функции  $P_1(t, n, j)$ , полученной при компьютерном моделировании.

Можно сделать предположение, что для внутренних движений выполняются соотношения (8) и (9) (т.е. сохраняется зависимость характерного времени и соотношений вкладов для этих движений). Вклад вращения как целого можно учесть в виде отдельной нормальной моды  $C_{n-j}\exp(-t/\tau_{rot})$ . При этом автокорреляционная функция  $P_1(t, n, j)$  представляется в виде

$$P_1(t, n, j) = A_{n-j} \exp[-t / \tau_1(n-j)] + B_{n-j} \exp[-t / \tau_2] + C_{n-j} \exp[-t / \tau_{rot}(n)], \quad (11)$$

где  $C_{n-j}$  – вклад времени  $\tau_{rot}(n)$ . Вклад характерных времен релаксации отвечает новому условию нормировки

$$A_{n-j} + B_{n-j} + C_{n-j} = 1 \quad (12)$$

Из формулы (12) следует, что вклад  $C_{n-j}$ , как и  $A_{n-j}$  и  $B_{n-j}$ , должен зависеть от числа поколений в выделенной субветви  $m = n - j$ . Тогда из выражения (11) для одинакового числа поколений в выделенной субветви  $m = n' - j' = n'' - j''$  с учетом вращения дендримера как целого следует соотношение

$$P_1(t, n', j') - P_1(t, n'', j'') = C_m (\exp[-t / \tau_{rot}(n'')] - \exp[-t / \tau_{rot}(n')]) \quad (13)$$

Критерием справедливости соотношения (13) при обработке данных по компьютерному моделированию могут служить одинаковые значения вклада  $C_m$  при различных значениях  $n$  и  $j$ , но при одинаковой их разнице  $m = n - j$ .

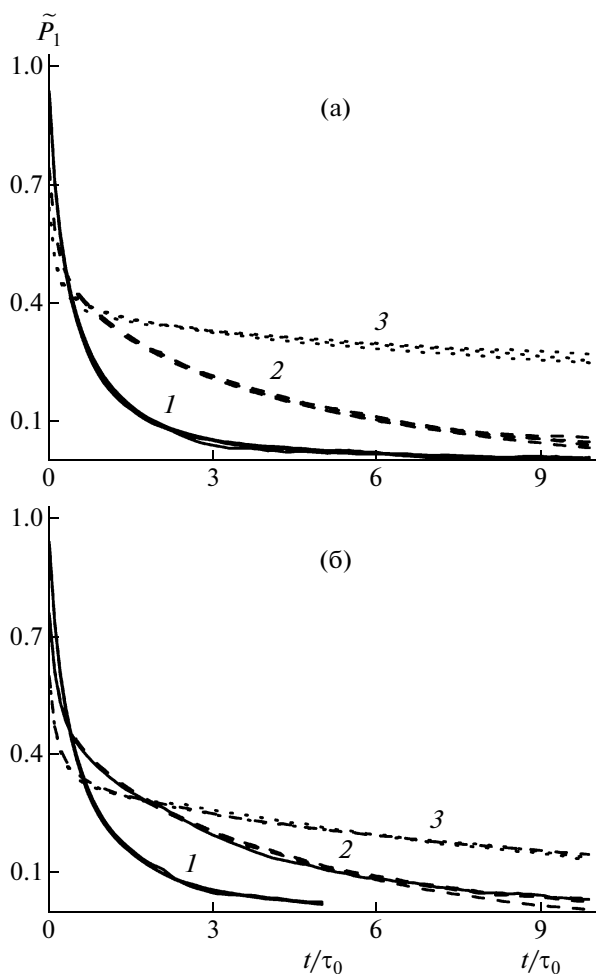
Используя временные зависимости  $P_1(t, n, j)$  и времена вращения дендримера как целого (табл. 1), полученные методом компьютерного моделирования, из соотношения (13) можно определить величины вклада  $C_{n-j}$  при разных значениях  $n$  и  $j$ . В табл. 2 приведены значения вкладов  $C_m$  при  $m = 0, 1, 2$  для протекаемой и непротекаемой моделей макромолекулы. При увеличении числа поколений в выделенной субветви  $m$  величина вклада  $C_m$  возрастает. К сожалению, из-за ограниченности вычислительных ресурсов зависимость  $P_1(t)$  была получена до  $t_{max} = 10\tau_0$ , и вклад  $C_3$  для  $m = 3$  не был рассчитан. Поскольку компьютерное моделирование проводилось для дендримеров с  $n = 5$ , вклад  $C_3$  можно получить только из разности автокорреляционных функций с пятью и четырьмя поколениями при  $n' = 5, j' = 2$  и  $n'' = 4, j'' = 1$

$$P_1(t, n' = 5, j' = 2) - P_1(t, n'' = 4, j'' = 1) = C_3 (\exp[-t / \tau_{rot}(n'' = 5)] - \exp[-t / \tau_{rot}(n' = 4)])$$

Поведение правой части соотношения определяется временами релаксации  $\tau_{rot}(n = 4, 5)$ , которые в несколько раз превосходят  $t_{max} = 10\tau_0$  (табл. 1), поэтому имеющегося спада автокорреляционных функций недостаточно, чтобы вычислить значение  $C_3$ .

Как для протекаемой, так и для непротекаемой моделей оказалось, что при одинаковой разности  $m = 0, 1$  или  $2$  вклад  $C_m$  одинаков. Этот результат подтверждает справедливость соотношения (13) и показывает, что различия в поведении  $P_1(t, n, j)$  при одинаковом числе поколений выделенной субветви  $m = n - j$  определяются отличием времен вращения дендримеров как целого  $\tau_{rot}(n)$ .

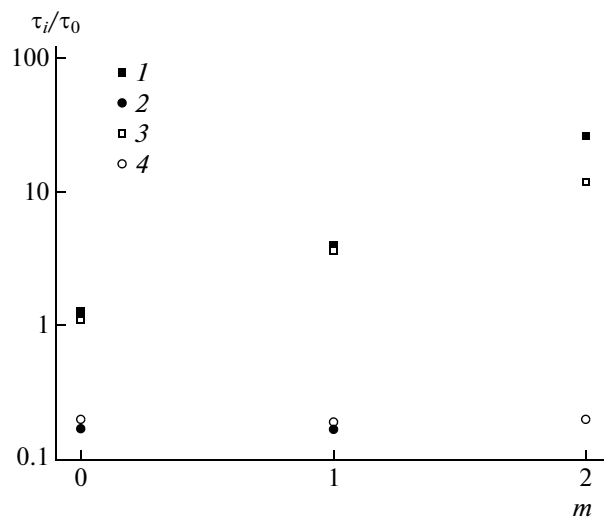




**Рис. 5.** Функция  $\tilde{P}_1(t, n-j)$  выделенного сегмента дендримера при разной длине выделенной субветви  $m = n - j$ .  $m = 0$  (1), 1 (2), 2 (3).  $n = 2-5$  (1), 3-5 (2), 4-5 (3). а – протекаемая модель, б – непротекаемая.

Отметим, что когда выделенный сегмент находится в последнем поколении  $j = n$  (т.е.  $m = 0$  при любом значении  $n$ ), величина вклада вращения дендримера как целого  $C_m$  мала в  $P_1$ . Этот эффект согласуется с результатами работы [19], в которой дендримерная макромолекула моделировалась методом молекулярной динамики в растворителе, и с данными исследования ориентационной подвижности краевых сегментов карбосилановых дендримеров при  $n = 2-4$ , проведенных в работе [21] методом нейтронного рассеяния.

Если из временной зависимости автокорреляционной функции  $P_1(t, n, j)$  вычесть вклад, соответствующий вращению дендримера как целого,  $P_1^{rot}(t, n, j) = C_{n-j} \exp[-t / \tau_{rot}(n)]$ , то полученная функция



**Рис. 6.** Характерные времена релаксации  $\tau_1$  (1, 3),  $\tau_2$  (2, 4), проявляющиеся в автокорреляционной функции выделенного сегмента  $P_1$ . 1, 2 – протекаемая модель; 3, 4 – непротекаемая.

$$\begin{aligned} \tilde{P}_1(t, n-j) &= P_1(t, n', j') - C_{n'-j'} \exp[-t / \tau_{rot}(n')] = \\ &= P_1(t, n'', j'') - C_{n''-j''} \exp[-t / \tau_{rot}(n'')] \end{aligned} \quad (14)$$

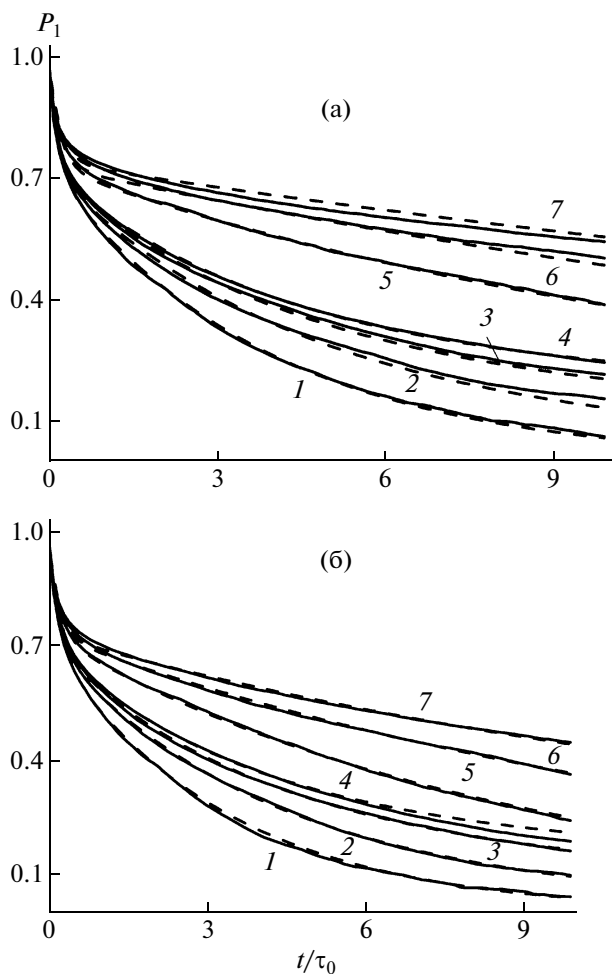
будет определяться внутренней ориентационной подвижностью дендримера и зависеть только от числа поколений в выделенной субветви  $m = n - j$ .

Теория для вязкоупругой модели предсказывает, что функция  $\tilde{P}_1(t)$  соответствует двум экспоненциальным вкладам, зависящим только от числа поколений в выделенной субветви  $m = n - j$ :

$$\tilde{P}_1(t, m) = A_m \exp[-t / \tau_1(m)] + B_m \exp[-t / \tau_2(m)] \quad (15)$$

На рис. 5 представлены функции  $\tilde{P}_1(t)$  при различных значениях числа поколений в выделенной субветви  $m = 0, 1, 2$ , полученные из данных компьютерного моделирования. Для каждого значения временные зависимости хорошо аппроксимируются выражением (15). Найденные величины  $A_m, B_m, \tau_1$  и  $\tau_2$  для протекаемой и непротекаемой моделей приведены в табл. 2.

Видно, что для обеих моделей дендримера характерное время релаксации  $\tau_2$  практически не зависит от числа поколений  $n$  и положения выделенного сегмента  $j$  и равно  $\sim 0.2\tau_0$  ( $\tau_0$  – характерное время релаксации краевого сегмента) (рис. 6). Этот результат согласуется с полученным выше для вязкоупругой модели выводом о том, что время релаксации  $\tau_2$  принадлежит к внутреннему



**Рис. 7.** Автокорреляционная функция выделенного сегмента дендримера  $P_1$ . Результаты компьютерного моделирования (сплошные линии) и аппроксимации, построенные с помощью выражения (13) и табл. 2 (штриховые линии).  $m = 1$  (1–4) и  $2$  (5–7);  $n = 2$  (1), 3 (2, 5), 4 (3, 6) и 5 (4, 7). а – протекаемая модель, б – непротекаемая.

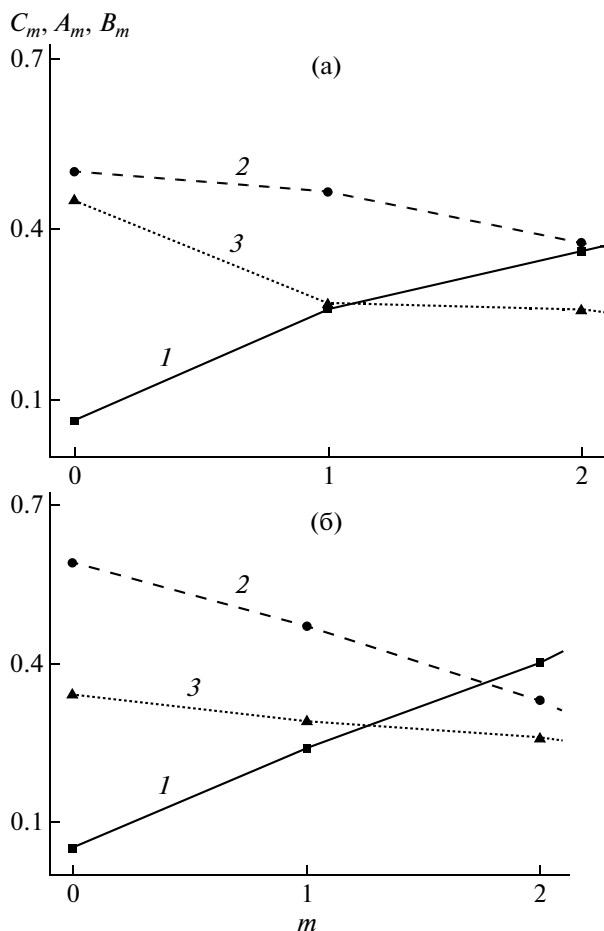
спектру и слабо зависит от числа поколений и положения сегмента в дендримере.

Время релаксации  $\tau_1$  увеличивается с ростом числа поколений в выделенной субветви  $m$  (рис. 6). Такое поведение  $\tau_1$  также хорошо согласуется с предсказаниями теории для вязкоупругой модели дендримера, поскольку  $\tau_1$  соответствует нормальной моде, отвечающей поворотам выделенной субветви, и увеличивается с размером данной субветви. Как и ожидалось, для протекаемой модели  $\tau_1$  растет быстрее с увеличением  $m$ , чем для непротекаемой. Для вращения дендримера как целого более быстрый рост  $\tau_1$  для первой модели обусловлен тем, что подвижность выде-

ленной субветви определяется суммарным трением ее сегментов.

Максимальное время  $\tau_1^{max}$  соответствует повороту ветви, начинающейся с центра ветвления дендримера, когда выделенный сегмент находится в первом поколении. В настоящей работе время  $\tau_1^{max}$  удалось получить лишь для дендримеров с  $n = 2, 3$ . Интересно, что уже при  $n = 3$  характерное время поворота ветви  $\tau_1^{max}$  превосходит время вращения макромолекулы как целого  $\tau_{rot}$  для обоих типов моделей дендримера. Можно ожидать, что неравенство  $\tau_1^{max} > \tau_{rot}$  будет выполняться и при большем числе поколений в дендримере ( $n > 3$ ), а разница между этими временами будет увеличиваться. Такое соотношение между максимальным временем релаксации для внутренних движений  $\tau_1^{max}$  и временем вращения как целого  $\tau_{rot}$  связано, по-видимому, с тем, что ориентационная подвижность ветви и всего дендримера определяется различными типами взаимодействий. Время вращения дендримера как целого  $\tau_{rot}$  соответствует только взаимодействиям макромолекулы или ее сегментов с растворителем. Характерное время поворота ветви  $\tau_1^{max}$  отвечает как взаимодействиям сегментов ветви с растворителем, так и взаимодействиям между ветвями дендримера. Можно предположить, что более быстрый рост  $\tau_1^{max}$  по сравнению с  $\tau_{rot}$  связан с увеличением не только числа сегментов в отдельной ветви, но и размеров и объемных взаимодействий других ветвей, которые затормаживают ориентационную подвижность выделенной ветви.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что временные зависимости автокорреляционных функций  $P_1$ , полученные с помощью компьютерного моделирования, хорошо описываются выражением (11) и определяются тремя процессами с характерными временами релаксации. Этими процессами являются вращение дендримера как целого, поворот выделенной субветви как целой с максимальным пульсационным временем субветви  $\tau_1$  и локальная мелкомасштабная подвижность выделенного сегмента с характерным временем релаксации внутреннего спектра  $\tau_2$  (рис. 7). Вклад указанных процессов в автокорреляционную функцию  $P_1$  зависит только от числа поколений в выделенной субветви  $m$  (рис. 8). Вклад времени вращения дендримера как целого  $S_m$  увеличивается с  $m$ , а вклад внутреннего спектра и времени поворота ветви убывает. Также можно предположить, что  $P_1$  при значениях  $m > 5-6$  будет определяться в основном вращением дендримера как целого.



**Рис. 8.** Вклад характерных времен релаксации в автокорреляционную функцию выделенного сегмента  $P_1$ , полученную при моделировании методом броуновской динамики для протекаемой (а) и непротекаемой модели (б): 1 – вклад времени вращения как целого  $C_m$ ; 2 – вклад характерного пульсационного времени  $A_m$ ; 3 – вклад характерного времени релаксации, соответствующего движениям внутреннего спектра  $B_m$ .

Важно отметить, что с помощью проведенного исследования ориентационной подвижности сегментов дендримера можно получить пульсационный спектр дендримерной макромолекулы. При исследовании подвижности сегментов в различных поколениях вычисляются характерные времена релаксации  $\tau_i$ , которые соответствуют максимальным временам релаксации субветвей с различным числом поколений  $\tau_m^*$  ( $m$  – число поколений в субветви). Как было показано в работе [5], пульсационный спектр содержит только времена  $\tau_m^*$  (выражение (4)). Также находится характерное время внутреннего спектра (табл. 2 и урав-

нение (7)). Следовательно, разработанный метод анализа временной зависимости автокорреляционной функции  $P_1$  для различных сегментов дендримера позволяет определить времена релаксации его внутреннего и пульсационного спектров. Например, в настоящей работе удалось вычислить релаксационный спектр дендримера при  $n = 2, 3$  (табл. 2). Эти времена релаксации могут быть использованы для описания и исследования различных релаксационных процессов, наблюдаемых в ряде экспериментальных методов: диэлектрической релаксации, ЯМР, поляризованной люминесценции, ДЛП и т.д.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frechet J.M.J., Tomalia D.A.* // Dendrimers and Other Dendritic Polymers. New York: Wiley, 2001.
2. *Graessley W.W.* // Macromolecules. 1979. V. 13. № 2. P. 372.
3. *Kloczkowski A., Mark J.E., Frisch H.L.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 3481.
4. *Cai C., Chen Z.Y.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5104.
5. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2205.
6. *Готлиб Ю.Я., Неелов А.И.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1668.
7. *Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., Blumen A.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7481.
8. *Gurtovenko A.A., Markelov D.A., Gotlib Yu.Ya., Blumen A.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 7579.
9. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1344.
10. *Gurtovenko A.A., Blumen A.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 182. P. 171.
11. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 10. С. 1838.
12. *Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 330.
13. *Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V., Michels M.A.J.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 12. P. 4676.
14. *Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 321.
15. *Chen Zh.Yu., Cai Ch.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5423.
16. *Ganazolli F., La Ferla R., Raffaini G.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 12. P. 4222.
17. *Lyulin S., Darinskii A., Lyulin A.* // e-Polymers. 2007. No. 097.
18. *Murat M., Grest G.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P. 1278.
19. *Karatasos K., Adolf D., Davies G.R.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 11. P. 5310.
20. *Rotne J., Prager S.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 4831.
21. *Stark B., Stuhn B., Frey H., Lach C., Lorenz K., Frick B.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5415.

УДК 541.64:546.226-31

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛИЭТИЛЕНА<sup>1</sup>

© 2009 г. В. Г. Назаров\*, В. П. Столяров\*\*, Л. А. Евлампиева\*\*,  
В. А. Баранов\*\*, М. В. Гагарин\*\*

\* Московский государственный университет печати  
127550 Москва, ул. Прянишникова, 2а

\*\* 27 Научный центр Министерства обороны РФ  
105005 Москва, Бригадирский пер., 13

Поступила в редакцию 11.09.2007 г.

Принята в печать 28.08.2008 г.

Разработана математическая модель сульфирования пленки ПЭНП серным ангидридом из газовой фазы, учитывающая изменение физико-химических свойств сульфированного слоя в процессе модификации. Предполагается, что оно обусловлено возрастанием растворимости и скорости диффузии серного ангидрида по мере сульфирования. Получено аппроксимационное уравнение, описывающее кинетику степени сульфирования пленки. Рассчитанные данные хорошо согласуются с полученными ранее экспериментальными результатами. На основе предложенной модели определена глубина сульфирования ПЭНП с учетом его аморфно-кристаллического строения. Методом электронной микроскопии изучены особенности морфологических изменений поверхностного слоя ПЭ в результате сульфирования.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразных способов модификации полимеров перспективна в практическом и интересна в фундаментальном аспектах обработка их поверхности различными способами. Один из таких относительно мало известных методов – гетерофазное сульфирование полиолефинов серным ангидридом [1–4]. Гетерофазное сульфирование ПЭ перспективно для значительного повышения свойств полимеров, чего не удается добиться в ряде случаев иными способами модификации. Такая модификация поверхности повышает адгезионную способность ПЭ до 10 раз, уменьшает проницаемость по газам, парам и неполярным жидкостям в 2–100 раз [5–12]. Образующийся в результате сульфирования модифицированный слой становится существенно более гидрофильным, чем известные полярные полимеры, и приобретает способность значительно набухать в воде. При этом на несколько порядков снижается удельное поверхностное электрическое сопротивление, что важно, например, в борьбе со статическим электричеством для труб и топливных баков [13].

Для более глубокого понимания модификации весьма важна оценка скорости химических и физических процессов, протекающих на поверхности полимеров, состава и строения сульфированного слоя. Экспериментальные результаты исследования кинетики сульфирования ПЭ рассмотрены в работах [14–16]. Однако попыток построения математической модели этого процесса и структуры модифицированного слоя ранее не предпринималось.

Цель настоящей работы – разработка математической модели процесса сульфирования ПЭ с учетом структурной неоднородности поверхности и особенностей морфологии поверхности полимера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

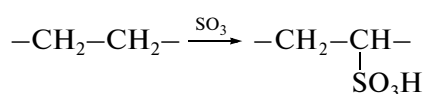
Обработку пленок ПЭНП и изделий из ПЭНП и ПЭВП серным ангидридом проводили по ранее разработанной методике [14]. В качестве объектов исследования использовали экструдированные пленки ПЭНП толщиной 100 мкм промышленного производства (Научно-производственное объединение “Пластик”, Москва) и изделия из ПЭНП и ПЭВП (Закрытое акционерное общество “Газтрубпласт”). Процесс химической модификации (содержание серы в полимере) контролировали методом ИК-спектроскопии на приборе ФСМ-1201 методом МНПВО и элементным химическим анализом.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-08-00109-а и 06-03-08071-офи), Федерального агентства по науке и инновациям (контракты № 02.513.11.3233 от 27.06.2007 г. и № 02.513.11.3020 от 15.03.2007 г.).  
E-mail: nazarov2@mtu-net.ru (Назаров Виктор Геннадьевич).

Морфологию поверхности изучали с использованием растрового электронного микроскопа "Stereoscan-360" фирмы "Cambridge Instrument". Фотографирование поверхности полимера, покрытого тонким (5–10 нм) слоем золота, выполняли при 300–10000-кратном увеличении. Для выявления макроскопической неоднородности поверхности образца осуществляли многократное фотографирование при идентичных условиях в разных местах пленки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сульфирование ПЭ серным ангидридом протекает с образованием преимущественно сульфогрупп:



При "жестких" условиях (повышенные концентрации, температура и продолжительность обработки) происходит деструкция поверхностного слоя полимера.

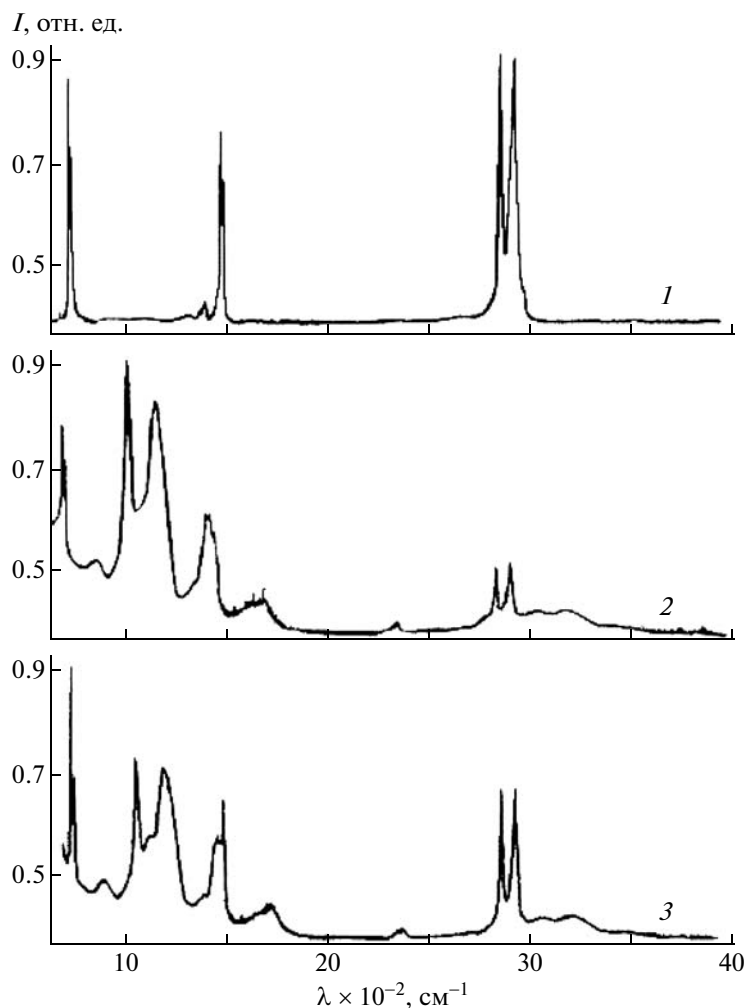
В начальный момент определяющим фактором является скорость взаимодействия серного ангидрида с макромолекулами полимера, расположенными на поверхности, тогда как в дальнейшем по мере трансформации химического строения поверхностного слоя процесс лимитируется скоростью диффузии серного ангидрида вглубь полимера. Диффузия серного ангидрида играет важную роль, поскольку трансформируемый в ходе модификации поверхностный слой полимера должен иметь состав и толщину, достаточные для проявления полимером значимого эффекта модификации. Формируемый поверхностный слой при продолжительном времени сульфирования ПЭ по своему химическому составу приближается к полимеру с соотношением С : S в элементарном звене, равным ~2 : 1 [14]. Наличие в поверхностных слоях модифицированного полимера сульфогрупп подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 1).

На спектрах видно, что уже при сульфировании в течение 8 мин в поверхностном сканируемом слое (глубина сканирования методом МН-ПВО 6–8 мкм) остается малая доля метиленовых звеньев, не вступивших в реакцию с серным ангидридом. Обнаруживается интенсивное сульфирование поверхностного слоя с образованием сульфогрупп (полосы поглощения 1040, 1165 см<sup>-1</sup> для связи S=O и 3050–3300 см<sup>-1</sup> для связи O–H). В то же время наличие слабых полос поглощения в области 1650–1700 см<sup>-1</sup> свидетельствует о формировании в ходе сульфирования за счет окисления небольшого количества карбонильных и карбоксильных групп, что обусловлено, по-види-

мому, растворенным в реагенте и полимере кислородом.

При моделировании сульфирования полимера необходим учет ряда особенностей протекающего процесса, что приводит к существенным отличиям разрабатываемой модели по сравнению с моделью фторирования ПЭНП [17]. Во-первых, формирование системы полисульфоокислотных групп повышает жесткость поверхностного слоя с постепенным переходом по мере модификации (при комнатной температуре) в стеклообразное состояние (рассчитанное по методу аддитивных вкладов Ван-Кревелена [1] значение  $T_g = 122^\circ\text{C}$  при одной сульфогруппе в элементарном звене). Во-вторых, как и при фторировании [17], сульфирование ПЭ повышает мольный объем сульфированного слоя по сравнению с мольным объемом исходного полимера. Вместе с тем увеличение мольного объема при сульфировании намного больше, чем при фторировании, и составляет по ориентировочным расчетам более 2 раз (расчет по методу аддитивных вкладов Ван-Кревелена [1] при одной сульфогруппе в элементарном звене дает значение мольного объема 67–70 см<sup>3</sup>/моль, тогда как для ПЭНП – 33 см<sup>3</sup>/моль). Однако сравнение микрофотографий исходного и поверхностного сульфированного ПЭ (рис. 2) показывает, что морфологические изменения поверхности при сульфировании менее выражены, а наблюдаемые поверхностные выпуклости занимают большую площадь (~3.5 на 2.5 мкм). Данный факт может быть связан с тем, что естественной механической трансформации сульфированного слоя препятствует его стеклообразное состояние. Этим же, по-видимому, объясняется появление видимых трещин на поверхности сульфированных образцов при низкой относительной влажности воздуха и деформирующих воздействиях на поверхность образца внутренних напряжений при больших степенях сульфирования (рис. 3). В-третьих, сульфирование даже в небольшой степени вызывает сильное изменение физико-химических характеристик полимера, влияющих на скорость сульфирования внутри образца. Возрастают и коэффициент диффузии серного ангидрида, и его растворимость в модифицируемом слое. Это следует хотя бы из сравнения параметров растворимости для ПЭ, сульфированного ПЭ при одной сульфогруппе в элементарном звене и серного ангидрида, которые равны 16.3, 38.1 и 30.4 (МДж/м<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> соответственно [18].

Отмеченные особенности процесса приводят к невозможности использования известной модели диффузант–пленка с постоянным коэффициентом диффузии  $D$  и скоростью химической реак-



**Рис. 1.** ИК-спектры МНПВО исходной (1) и сульфированных в течение 8 (2) и 2 мин (3) пленок ПЭНП. Степень сульфирования  $2 \times 10^{-3}$  (2) и  $0.8 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup> (3).

ции, зависящей только от концентрации диффузанта  $C(x, t)$  [19, 20]:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - KC(x, t), \quad (1)$$

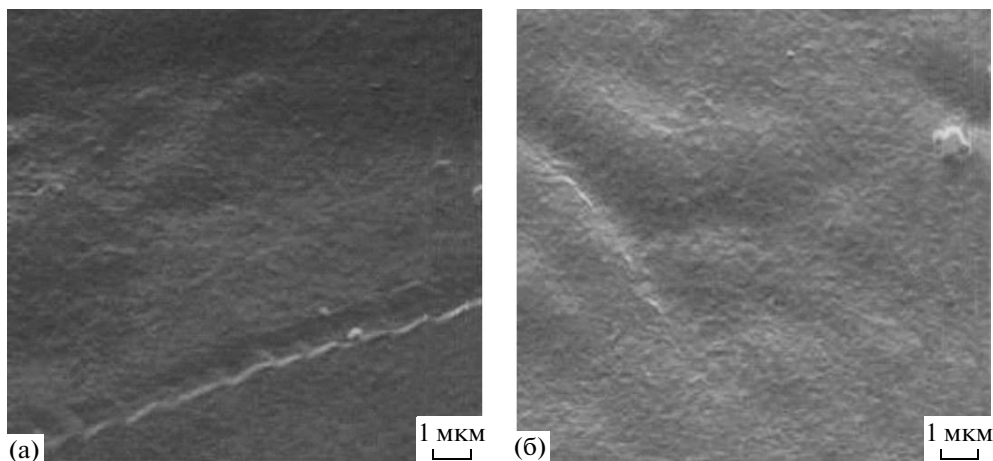
где  $K$  – константа скорости реакции.

В связи с этим была выбрана модель сульфирования в тонком слое ПЭ, параллельном поверхности образца, коэффициент диффузии серного ангидрида в котором имеет переменное значение в зависимости от степени сульфирования ПЭ. В рамках этой модели было использовано разбиение пространства на две области: область  $x < 0$  соответствует газовой фазе, область  $x > 0$  отвечает полимеру, плоскость  $x = 0$  является границей раздела газ–полимер (рис. 4). Рассмотрим одновременно протекающие диффузию серного ангидрида и реакцию сульфирования внутри тонкого слоя полимера толщиной  $dx$ , расположенного перпен-

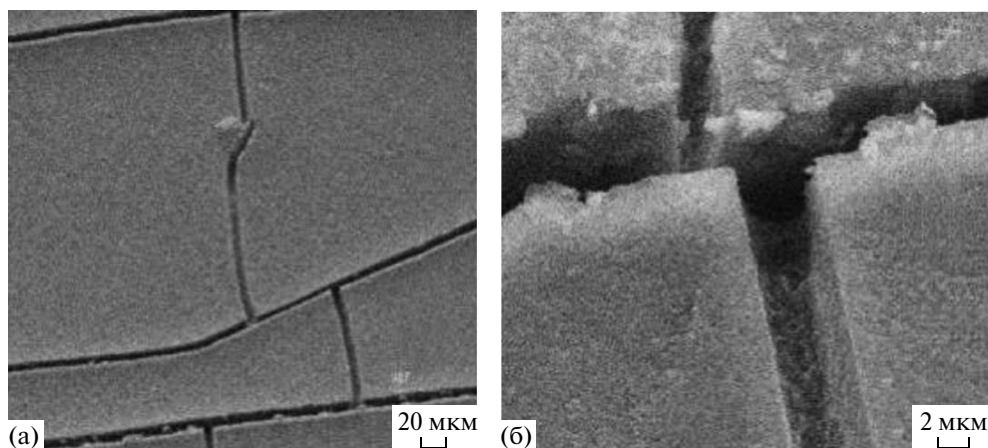
дикулярно направлению диффузии и сульфирования (оси  $x$ ). В этом слое сера может содержаться в виде растворенного и диффундирующего серного ангидрида  $SO_3$  и в виде связанных с макромолекулами полимера сульфогрупп  $SO_3H$ . Схема расходования серного ангидрида на эти состояния представлена на рис. 4. Изменение во времени концентрации растворенной серы (серного ангидрида) в слое описывается уравнением fickовской диффузии с учетом убыли за счет реакции сульфирования:

$$\frac{\partial C_P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial \left( D(x, t) \frac{\partial (C_P(x, t))}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial C_S(x, t)}{\partial t} \quad (2)$$

Здесь  $C_P(x, t)$  – концентрация серы в слое ПЭ в состоянии “растворенный в ПЭ серный ангидрид  $SO_3$ ”, кг/м<sup>3</sup>;  $C_S(x, t)$  – концентрация серы в слое ПЭ в состоянии “связанная с ПЭ сульфогруппа



**Рис. 2.** Фотографии образцов исходной (а) и сульфированной в течение 30 с пленок ПЭНП (б). Степень сульфирования  $0.3 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup>.



**Рис. 3.** Фотографии образцов сульфированной пленки ПЭНП. Степень сульфирования  $5 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup>.  $\times 300$  (а) и  $\times 4000$  (б).

$\text{SO}_3\text{H}^-$ , кг/м<sup>3</sup>;  $D(x, t)$  – коэффициент диффузии серного ангидрида в слое ПЭ, м<sup>2</sup>/с.

В уравнении (2) все концентрации являются функциями координаты  $x$ , описывающей положение слоя ПЭ относительно границы раздела и времени  $t$ , отсчитываемого с момента начала сульфирования. Коэффициент диффузии также является функцией  $x$  и  $t$ , поскольку есть основания предполагать существование линейной зависимости коэффициента диффузии серного ангидрида в ПЭ от концентрации связанных сульфогрупп [15]:

$$D(x, t) = D_0 + K_D C_S(x, t), \quad (3)$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии  $\text{SO}_3$  в несульфированном ПЭ, м<sup>2</sup>/с;  $K_D$  – коэффициент пропорциональности, м<sup>5</sup>/(кг с).

При проведении расчетов были приняты значения:  $D_0 = 1.58 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с (получено из работы [1]); параметр  $K_D$  выбирали в диапазоне  $0-3 \times 10^{-14}$  (для введенных параметров использовали интервальные оценки, границы интервалов определяли на основании сравнения теоретических значений с экспериментальными). Кроме того, было принято допущение, что коэффициент диффузии  $\text{SO}_3$  в сульфированном ПЭ превышает  $D_0$  в исходном ПЭ в среднем в 2 раза.

Скорость реакции сульфирования зависит от концентрации растворенного  $\text{SO}_3$  и от концен-

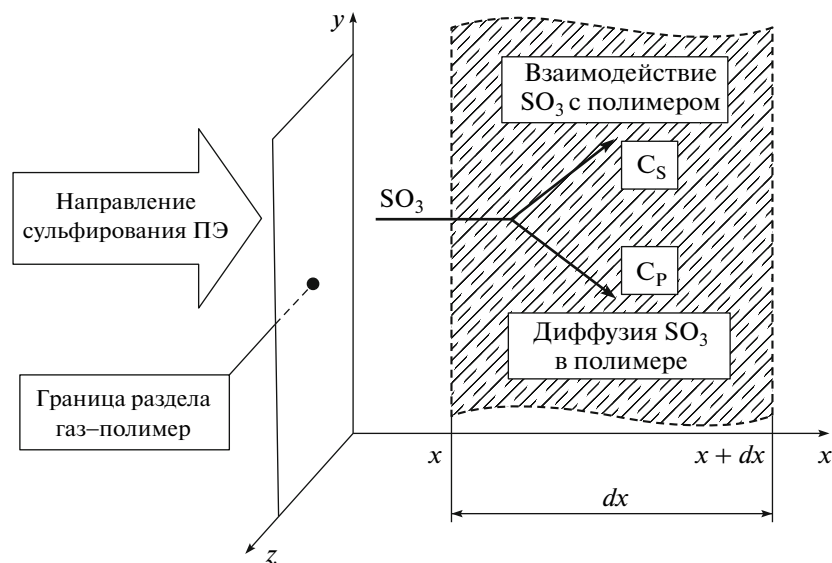


Рис. 4. Схема потоков  $\text{SO}_3$  в поверхностном слое ПЭНП при сульфировании.

трации активных центров в полимере, поэтому, несмотря на то, что реакция протекает в твердом ПЭ, ее кинетику предлагается описывать уравнением второго порядка:

$$\frac{\partial C_S(x, t)}{\partial t} = K_1 C_P(x, t) (C_S^\infty - C_S(x, t)) \quad (4)$$

Здесь  $C_S^\infty$  – предельно возможная в данных условиях концентрация серы в состоянии “связанная с ПЭ сульфогруппа  $\text{SO}_3\text{H}$ ”,  $\text{кг/м}^3$ ;  $K_1$  – константа скорости реакции сульфирования,  $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$ .

Значение  $C_S^\infty$  зависит в основном от структуры ПЭ. Для ее оценки мы использовали подход, основанный на сравнении мольного объема исходного  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$  и сульфированного ПЭ  $(\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})-\text{CH}_2)_n$ . С учетом примерно двукратного увеличения мольного объема при сульфировании такая оценка дает  $C_S^\infty = 500 \text{ кг/м}^3$ . Для численных расчетов был принят следующий диапазон изменения  $C_S^\infty$ :  $200-600 \text{ кг/м}^3$ .

Значение константы скорости реакции сульфирования  $K_1$  варьировали в пределах  $0.001-0.01$  на основании сравнения результатов численного эксперимента с данными [15], поскольку ее теоретическое значение предсказать весьма сложно.

Кроме ограничения по  $C_S$ , существует верхний предел концентрации растворенного серного ангидрида – “предельная растворимость”  $C_P^\infty$ , зависящая от степени сульфирования ПЭ, т.е.  $C_S(x, t)$ .

Нами использована линейная зависимость  $C_P^\infty$  от  $C_S(x, t)$ :

$$C_P^\infty(x, t) = C_{P,0}^\infty + K_2 C_S(x, t), \quad (5)$$

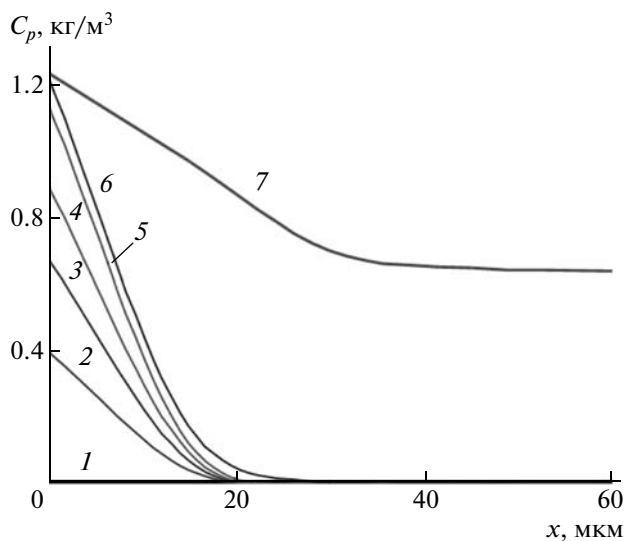
где  $C_{P,0}^\infty$  – максимальная концентрация серы в состоянии “растворенный в ПЭ серный ангидрид” в начальной стадии сульфирования,  $\text{кг/м}^3$ ;  $K_2$  – безразмерный коэффициент пропорциональности.

Использовали значения  $C_{P,0}^\infty = 0.64 \text{ кг/м}^3$  (расчитано для давления  $\text{SO}_3$ , равного  $20 \text{ мм рт. ст.}$ , при котором проводили эксперименты по сульфированию, по корреляционному уравнению, полученному по данным [21]);  $K_2 = 0.0012$  соответствует двукратному увеличению “предельной растворимости” серного ангидрида в сульфированном ПЭ. Диапазоны изменения  $C_{P,0}^\infty = 0.02-1.96$  и  $K_2 = 0.0006-0.0036$ .

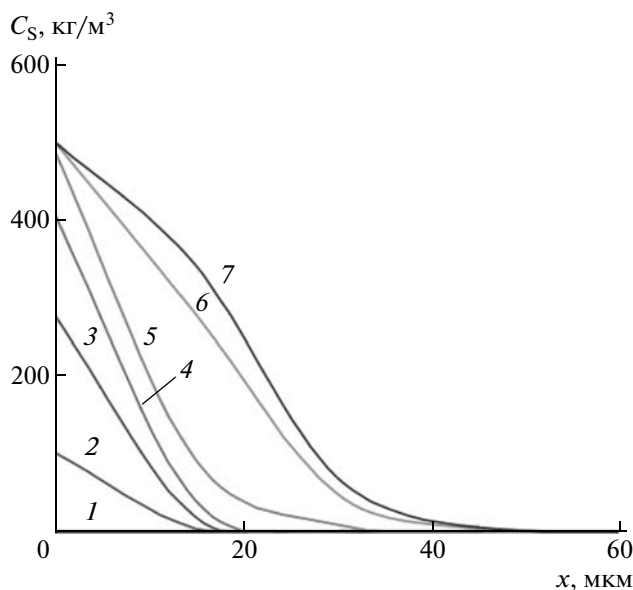
Предложенную систему уравнений необходимо дополнить граничными и начальными условиями. Граничное условие описывает процесс проникания серного ангидрида в ПЭ через границу газ-полимер, т.е. при  $x = 0$ . Скорость проникания зависит от “внешней” концентрации серного ангидрида  $C_0$ , поддерживаемой в эксперименте на постоянном уровне, и от концентрации активных центров на поверхности полимера:

$$\frac{\partial C_P(x = 0, t)}{\partial t} = K_0 C_0 (C_P^\infty(x = 0, t) - C_P(x = 0, t)) \quad (6)$$





**Рис. 5.** Профиль по глубине образца концентрации серы в состоянии “растворенный в ПЭ серный ангидрид” при времени сульфирования 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 10 (5) и 30 мин (6). Кривая 7 соответствует предельно возможной в данных условиях концентрации серы  $C_p^\infty$  в состоянии “растворенный в ПЭ серный ангидрид”.



**Рис. 6.** Профиль по глубине образца концентрации серы в состоянии “связанная с ПЭ сульфогруппа” при времени сульфирования 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 10 (5), 23 (6) и 30 мин (7). Кривые 5–7 выходят из точки, соответствующей предельному значению концентрации связанной серы  $C_s^\infty$ .

Здесь  $K_0$  – константа скорости проникания серного ангидрида в ПЭ через границу газ–полимер в условиях эксперимента,  $m^3/(kg \cdot s)$ ;  $C_p^\infty(x=0, t)$  – рассчитывается по уравнению (5) для граничного слоя ПЭ.

Теоретическое значение константы скорости проникания  $SO_3$  в ПЭ  $K_0$  предсказать сложно, поэтому ее значение выбирали в интервале 0.1–1.0 на основании сравнения результатов численного эксперимента с данными [15].

Начальные условия задают исходные профили концентраций серы (серного ангидрида) в “свободном” и “связанном” состояниях, а также в газовой фазе:

$$C_p(x, t = 0) = 0, \quad C_s(x, t = 0) = 0, \quad C_0 = \text{const} \quad (7)$$

Для расчетов был принят диапазон изменения “внешней” концентрации  $C_0 = 0.012$ – $0.06 \text{ kg/m}^3$ , обусловленный существованием экспериментальных данных [15].

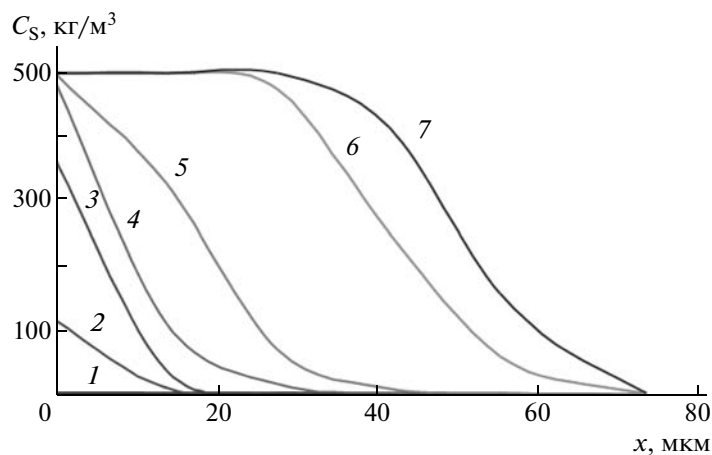
Объединяя все рассмотренные уравнения (2)–(7), получим следующую систему дифференци-

альных уравнений второго порядка:

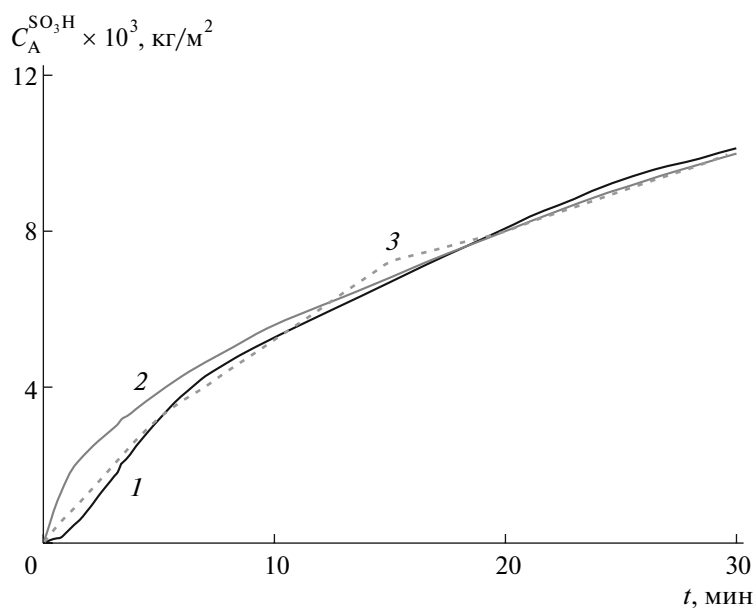
$$\begin{cases} \frac{\partial C_p(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial \left( D(x, t) \frac{\partial (C_p(x, t))}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial C_s(x, t)}{\partial t} \\ D(x, t) = D_0 + K_D C_s(x, t) \\ \frac{\partial C_s(x, t)}{\partial t} = K_1 C_p(x, t) (C_s^\infty - C_s(x, t)) \\ C_p^\infty(x, t) = C_{p,0}^\infty + K_2 C_s(x, t) \\ \frac{\partial C_p(x=0, t)}{\partial t} = K_0 C_0 (C_p^\infty(x=0, t) - C_p(x=0, t)) \\ C_p(x, t=0) = 0; \quad C_s(x, t=0) = 0; \quad C_0 = \text{const} \end{cases} \quad (8)$$

Система (8) аналитически не решается. Для ее численного решения мы использовали метод разностных схем. Полученные профили концентрации серы в состояниях “растворенный в ПЭ серный ангидрид” и “связанная с ПЭ сульфогруппа  $SO_3H$ ” по глубине образца полимера показаны на рис. 5 и 6.

Для сравнения на рис. 7 представлен профиль концентрации серы в состоянии “связанная с ПЭ сульфогруппа  $SO_3H$ ” по глубине образца полимера для случая, когда коэффициент диффузии и предельно возможная концентрация серы в состоянии “растворенный в ПЭ серный ангидрид”



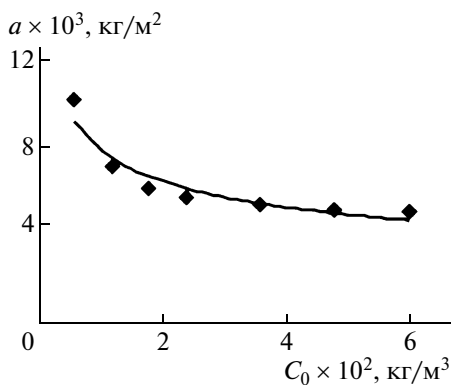
**Рис. 7.** Профиль по глубине образца концентрации серы в состоянии “связанная с ПЭ сульфогруппа” для 20-кратного увеличения коэффициента проницаемости серного ангидрида при времени сульфирования 0 (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 10 (5), 23 (6) и 30 мин (7). Кривые 4–7 выходят из точки, соответствующей предельному значению концентрации связанной серы  $C_S^\infty$ .



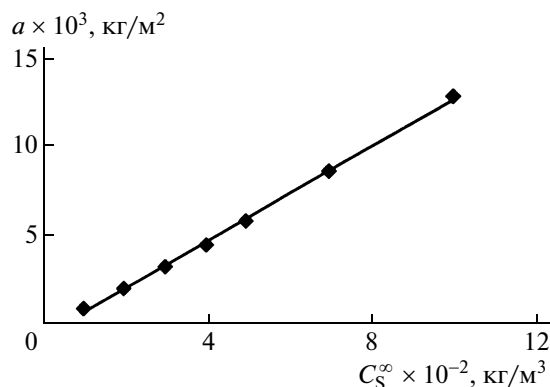
**Рис. 8.** Зависимость степени сульфирования (в пересчете на серу) от продолжительности модификации  $t$ : 1 – расчет по модели (8), 2 – аппроксимация расчетных данных уравнением (9), 3 – экспериментальные данные [15].

возрастают соответственно в 4 и 5 раз по мере сульфирования образца. Из сравнения рис. 6 и 7 видно, что количественное изменение коэффициента проницаемости серного ангидрида не изменяет характер процесса сульфирования, а влияет только на его скорость, что проявляется в ярко выраженном ступенчатом виде кривых 6 и 7 на рис. 7.

Полученный профиль концентрации сульфогрупп в полимере можно просуммировать по глубине сульфирования и получить интегральную характеристику  $C_A^{SO_3H}$ , для которой имеются экспериментальные данные [15]. Результаты расчета в рамках численного эксперимента по модели (8) и данные работы [15] приведены на рис. 8.



**Рис. 9.** Зависимость параметра  $a$  от концентрации  $\text{SO}_3$  в газовой фазе. Точки – расчет по модели, кривая – степенная аппроксимация.



**Рис. 10.** Зависимость параметра  $a$  от предельной концентрации связанной серы. Точки – расчет по модели, прямая – линейная аппроксимация.

Экспериментальная и полученная численным расчетом по модели (8) зависимости (рис. 8) достаточно хорошо описываются степенной функцией вида

$$C_A^{\text{SO}_3\text{H}} = a \left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha \quad (9)$$

Параметры  $a$ ,  $\alpha$  и  $\tau$  зависят от условий сульфирования, структурных особенностей ПЭ и т.п. Количественно это должно выражаться связями параметров  $a$ ,  $\tau$  и  $\alpha$  с константами и коэффициентами, введенными в модели (8). Для выявления этой связи совокупность  $\{a, \alpha\}$  для различных исходных данных подвергали регрессионному анализу. Параметр  $\tau$  – характерное время процесса сульфирования предлагается использовать в качестве времени достижения 95%-ного уровня  $C_p^\infty$  в поверхностном слое образца ПЭ, что обусловлено совместным анализом зависимостей  $C_p(x=0) = f(t)$  для граничного слоя и  $C_A^{\text{SO}_3\text{H}} = g(t)$ .

В рамках проводимого численного эксперимента в указанном диапазоне изменения всех введенных параметров модели (8) значение  $\tau$  варьировали в пределах 400–2680 с (продолжительность процесса сульфирования была одинакова и равна 1800 с, при ее выборе принимались во внимание экспериментальные данные [15]).

По результатам анализа зависимость показателя степени  $\alpha$  от параметров модели (взятых отдельно) выражена значительно слабее, чем коэффициента  $a$ . Более явно прослеживается связь  $\alpha$  и  $\tau$ , которую предлагается описывать зависимостью:

$$\alpha = 0.71 \left( \frac{t_n}{\tau} \right)^{-0.283}, \quad (10)$$

где  $t_n$  – полное время сульфирования.

При малых значениях отношения  $t_n/\tau$  (~0.5) параметр  $\alpha$  близок к своему максимальному значению (0.75), а с увеличением этого отношения  $\alpha$  уменьшается и при  $t_n/\tau > 3$  становится меньше 0.5.

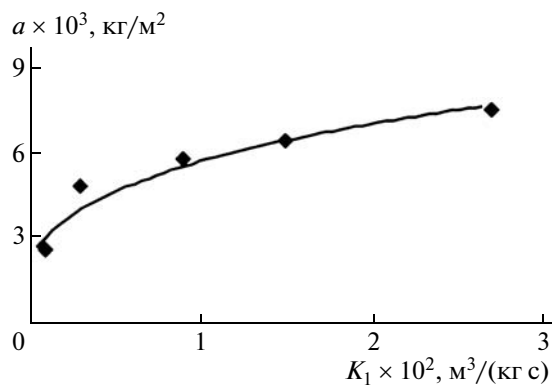
Взаимосвязь коэффициента  $a$  с параметрами  $C_{p,0}^\infty$  и  $K_2$  также выражена слабо. Зависимость параметра  $a$  от  $C_0$  (и  $K_0$ ) близка к  $a \approx x^{-0.3}$ . Связь параметров  $a$  и  $K_1$  описывается степенной зависимостью  $a \approx x^{0.3}$ , а  $a$  и  $C_S^\infty$  – уравнением  $a \approx x$ . Зависимость параметра  $a$  от  $D_0$  может быть представлена как линейным уравнением вида  $a \approx kx + b$ , так и степенным:  $a \approx x^{-0.3}$  (в приведенных выше соотношениях  $x$  понимается как аргумент функции, т.е.  $C_0, K_0, K_1, C_S^\infty$  или  $D_0$ ; знак  $\approx$  применяется, чтобы подчеркнуть приблизительный характер зависимости). Для зависимости параметра  $a$  от  $D_0$  было выбрано степенное уравнение вида  $a \approx x^{0.3}$ , учитывая, что при  $D_0 \rightarrow 0$  скорость сульфирования также стремится к нулю. Графические выражения зависимостей параметра  $a$  от  $C_0, K_1, C_S^\infty$  и  $D_0$  представлены на рис. 9–12.

По результатам анализа зависимость степени сульфирования от времени можно представить следующим образом:

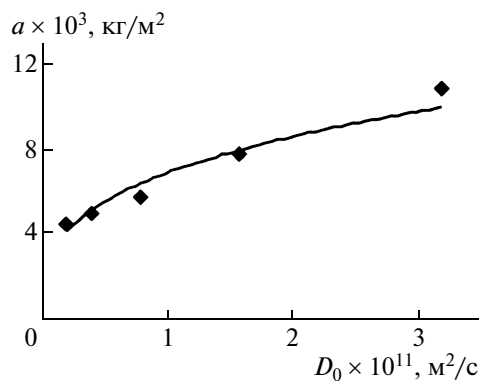
$$C_A^{\text{SO}_3\text{H}} = b \left( \frac{K_1}{K_0} \right)^{0.33} \left( \frac{C_{p,0}^\infty}{C_{p,0}^\infty + K_2 C_S^\infty} \right)^{0.5} C_S^\infty \sqrt{D_0 \tau} \left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha, \quad (11)$$

где  $b$  – безразмерный параметр, значение которого варьируется, по данным численных экспериментов, от 0.4 до 1.4;  $\alpha$  – безразмерный параметр, рассчитываемый по формуле (10).

Глубина сульфирования (толщина модифицированного слоя) в рамках модели (8) оценивалась на основании перехода от плавного изменения



**Рис. 11.** Зависимость параметра  $a$  от константы скорости реакции сульфирования в ПЭ. Точки — расчет по модели, кривая — степенная аппроксимация.



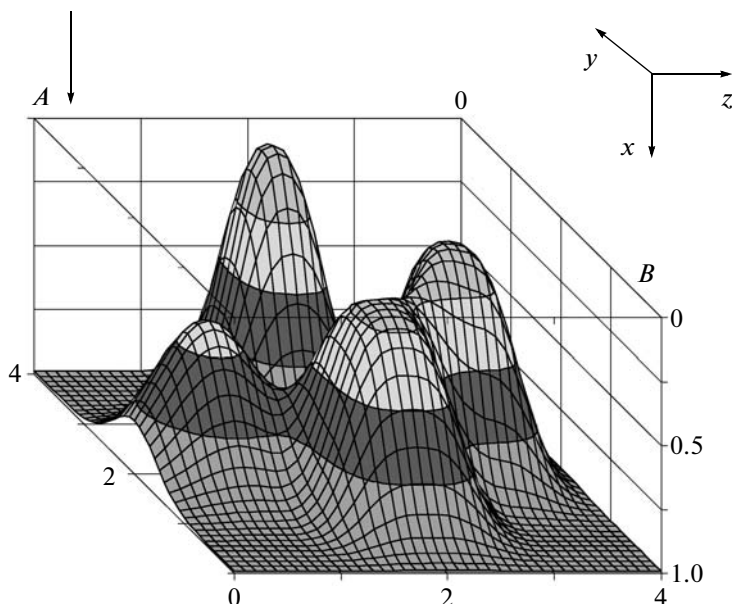
**Рис. 12.** Зависимость параметра  $a$  от коэффициента диффузии  $\text{SO}_3$  в ПЭ. Точки — численный расчет по модели, кривая — степенная аппроксимация.

концентрации “связанной” серы по глубине образца к ступенчатому профилю (размер по оси концентраций пропорционален  $C_S^\infty$ , размер по оси расстояний — это глубина сульфирования). При таком подходе глубину сульфирования можно рассчитать по формуле, аналогичной степенной зависимости (9).

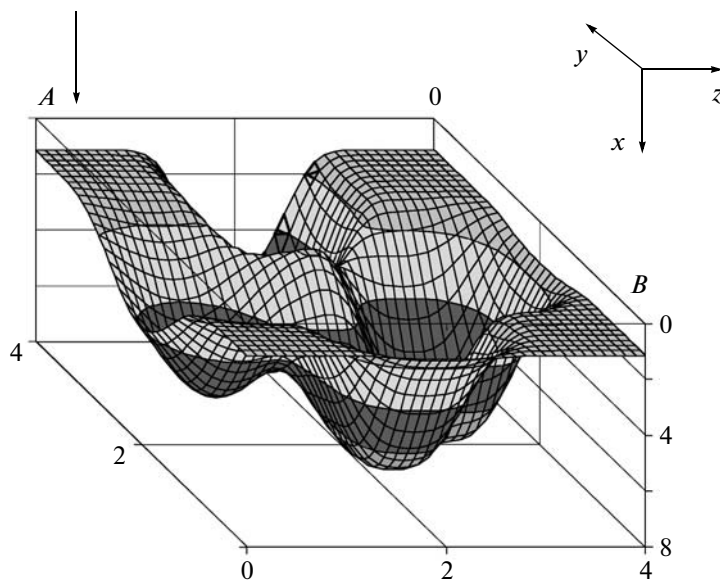
Для определения степени сульфирования образца с переменными структурными характеристиками (для полимера это в первую очередь изменяющееся соотношение аморфной и кристал-

лических фаз) по его поверхности предполагалось плавное изменение скорости диффузии серного ангидрида в полимере при переходе от аморфной к кристаллической фазе. С учетом этого представления условный профиль степени кристалличности (рис. 13) отражается профилем сульфирования, соответствующим равной концентрации “связанной” серы или глубине сульфирования (рис. 14).

Глубокие химические и физико-химические изменения на микро- и наноуровнях, происходящие при поверхностном сульфировании ПЭ,



**Рис. 13.** Условное пространственное распределение кристаллических областей в образце ПЭ. Пики соответствуют аморфным областям полимера. Размеры по осям  $y$  и  $z$  приведены в мкм. По оси  $x$  — степень кристалличности. Стрелкой показано направление сульфирования образца.



**Рис. 14.** Объемная картина сульфирования в образце ПЭ. Поверхность проходит через точки с одинаковой концентрацией связанных сульфогрупп. Направленные вниз пики отражают области с низкой степенью кристалличности полимера. Размеры по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  приведены в мкм. Стрелкой показано направление сульфирования образца.

практически не влияют на его механические характеристики в случае модификации толстостенных изделий (трубы, емкости и профильные конструкции). Вместе с тем значительно возрастают барьерные свойства топливных баков из ПЭВП, что видно на примере снижения проницаемости по топливам (таблица).

Эффективность поверхностного сульфирования для снижения проницаемости ПЭ по топливам оценивали, сравнивая их сохраняемость в контрольных и поверхностно сульфированных емкостях. Гравиметрическим методом измеряли убыль во времени массы емкостей с топливом [5]. Из представленных данных видно, что проницаемость по бензину при одностороннем сульфировании уменьшается более чем в 20 раз, по дизельному топливу – до 80 раз, при двусторонней мо-

дификации (по бензину) более чем в 100 раз, по дизельному топливу – свыше 250 раз.

Полученные соотношения между концентрацией сульфогрупп в полимере и временем обработки позволяют рассчитать оптимальные параметры процесса химической модификации, обеспечивающие необходимую структуру и свойства полимера в изделии конкретного назначения. В сочетании с экспериментально определенными оптимальными значениями температуры и концентрации серного ангидрида, применяемыми для обработки поверхности, методика расчета толщины и конфигурации слоев полимера, имеющих заданную степень химических превращений, дает возможность составить материальный баланс сульфирования, оценить его глубину и степень завершенности и оптимизировать техно-

Экспериментальные результаты по определению топливopрoнцaемoсти емкости из исходного и сульфированного ПЭВП (объем емкости 0.5 л, условия хранения: 23°C в течении 45 суток)

Режим обработки	Вид обработки	Топливopрoнцaемoсть*, г/м <sup>2</sup> сутки	
		бензин А-92	дизельное топливо
Без обработки	—	31	13
Сульфирование	Односторонний	1.4	0.16
	Двусторонний	0.3	0.05

\* Площадь поверхности топливного бака автомобиля “Газель” (Горьковский автозавод, Нижний Новгород) составляет около 1 м<sup>2</sup>, поэтому представленные результаты отражают потери топлива из реального топливного бака за 1 сутки.

логические процессы сульфирования изделий из ПЭ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. М.: Химия, 1976.
2. Olsen D.A., Ostersaas H.J. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. № 7. P. 1927.
3. Gilbert E.E. Sulfonation and Related Reactions. New York: Wiley, 1965.
4. Пат. 1754735 Россия. 1992.
5. Назаров В.Г., Беляков В.К., Манин В.Н., Громов А.Н., Евлампиева Л.А. // Пласт. массы. 1984. № 3. С. 43.
6. Пат. 4220739 USA. 1980.
7. Пат. 2044005 Россия. 1995.
8. Назаров В.Г. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 226.
9. Пат. 2012373 Россия. 1993.
10. Пат. 3740258 USA. 1972.
11. Пат. 3613957 USA. 1971.
12. Пат. 4303776 USA. 1981.
13. Назаров В.Г., Григорьев В.П., Минина Е.М. // Пласт. массы. 1993. № 5. С. 30.
14. Назаров В.Г. // Докл. РАН. 1997. Т. 352. № 1. С. 60.
15. Назаров В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 734.
16. Назаров В.Г., Дедов А.В., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 80.
17. Назаров В.Г., Кондратов А.П., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Баранов В.А., Гагарин М.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 1976.
18. Назаров В.Г., Махмутов Ф.А. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 5. С. 660.
19. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980.
20. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
21. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2009, том 51, № 3, с. 489–516

ЮБИЛЕЙ  
ЖУРНАЛА

УДК 541.64:539.2

### ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ СИСТЕМАХ

© 2009 г. Р. В. Тальрозе, А. М. Шаталова, Г. А. Шандрюк

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Обзор посвящен описанию основных принципов формирования жидкокристаллических фаз в водородно-связанных комплексах. Рассмотрены низкомолекулярные модели и полимерные системы, для которых водородное связывание используется как способ модификации структуры полимера и создания новых материалов.

#### ВВЕДЕНИЕ

С момента создания ЖК-полимеров и первых публикаций, посвященных ЖК-состоянию полимеров, прошло уже почти 35 лет. Естественно, что за эти годы было сформировано понимание основ, проблем и перспектив развития этой области, свидетельством которому служит огромное количество научных работ и определенные успехи в направлении практического использования новых материалов. С ЖК-полимерами связали свою научную судьбу многие ученые-полимерщики России и международного сообщества, среди которых просто необходимо упомянуть имена В.П. Шибяева, Н.А. Платэ, Ю.Б. Америка и Б.А. Кренцеля в России, А. Sirigu (Италия), Н. Ringsdorf и Н. Finkelmann (Германия), а также А. Blumstein (США) [1–9].

В большинстве случаев ЖК-полимеры, как и низкомолекулярные жидкие кристаллы, принадлежат сегодня к классу систем, разработка которых составляет одно из основных направлений современной супрамолекулярной химии (термин, впервые введенный Нобелевским лауреатом Ж.-М. Лехн) [10, 11]. В основе супрамолекулярной химии лежат представления о нековалентных взаимодействиях, способствующих формированию и стабилизации организованных химических и биохимических структур. К их числу относятся водородные связи, электростатические,  $\pi$ – $\pi$  и донорно-акцепторные взаимодействия. Использование методов супрамолекулярной химии позво-

лило получить совершенно исключительные с точки зрения молекулярного дизайна молекулярные агрегаты, которые в свою очередь рассматриваются сегодня в качестве перспективных функциональных материалов для применения как в мембранных и сенсорных технологиях, так и в оптических и электрооптических приборах. Круг публикаций, относящихся к современным так называемым “мягким” материалам весьма широк, что, в частности, продемонстрировано Т. Kato [12, 13], Р. Corbin и S. Zimmerman [14], L. Bouteiller [15] и С. Tschierske [16] в обзорных статьях последних лет.

В настоящем обзоре рассмотрен лишь один из примеров использования нековалентного взаимодействия, а именно, водородного связывания, для создания структурно организованных ЖК-полимеров и соответствующих низкомолекулярных систем.

Задолго до того, как появились работы Lehn и им же разработанная концепция, в конце 30-х годов и позже в 50-х годах был опубликован комплекс работ, посвященных ароматическим карбоновым кислотам, димеризация которых способствует формированию жестких “палочкообразных” мезогенных фрагментов из двух немезогенных молекул, связанных водородной связью [17–19]. Это было отмечено также для *транс*-*n*-метоксикоричной и *транс*-*n*-этоксикоричной кислот [20], их высших алкоксипроизводных [21] и *транс*-алкилциклогексанкарбоновых кислот [22]. В данном обзоре рассмотрены ЖК-комплексы симметричного и несимметричного строения,

<sup>1</sup> E-mail: shatalova@ips.ac.ru (Шаталова Алина Михайловна).

образованные низкомолекулярными соединениями, а также полимерные комплексы.

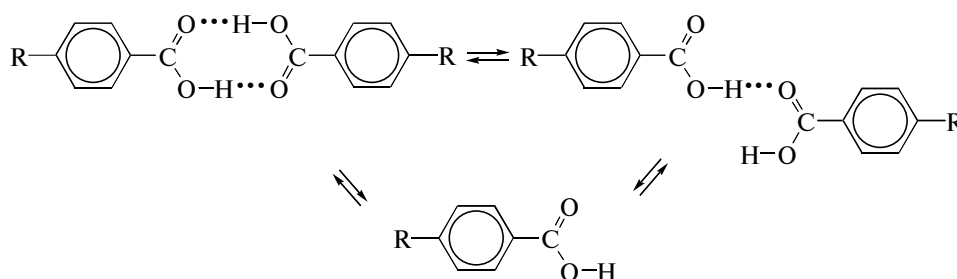
### ФОРМИРОВАНИЕ ЖК-ФАЗ В ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСАХ НА ОСНОВЕ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

#### Симметричные системы

Среди водородно-связанных (**Н-связанных**) ЖК-систем, образованных одноименными молекулами (симметричные димеры), наиболее хорошо известны 4-алкилоксибензойные кислоты с длиной алкильного заместителя более семи групп  $\text{CH}_2$ . Существует большой массив данных, касающихся исследования их структуры и термического поведения, а также изучения процессов димеризации кислот [23–26] и взаимодействия с поверхно-

стью [27, 28]. Короткоцепные 4-алкоксибензойные и 4-алкилбензойные кислоты не проявляют ЖК-поведения, однако, как было обнаружено в работе [29], в эквимольных бинарных смесях этих немезогенных кислот, например, в смеси 4-метил- и 4-этилбензойной кислот, имеющих минимальные различия в длине алкильного “хвоста”, наблюдалась нематическая (*N*) фаза. При этом, чем больше было отличие в длине “хвоста” у исследуемых кислот, тем шире был температурный диапазон существования мезофазы.

Обсуждая структуру симметричных димеров, образованных молекулами идентичного строения, необходимо учитывать возможность стабилизации как циклических, так и линейных димеров, а также равновесие между ними [30]:

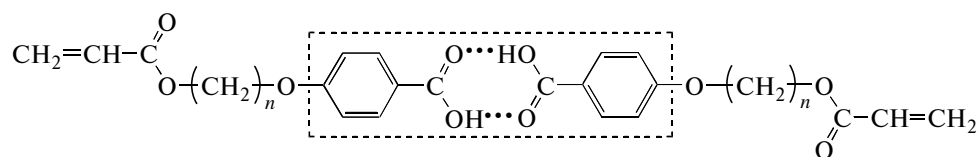


Как было показано Kresse с сотрудниками [31, 32] с помощью диэлектрических измерений, в 4-замещенных карбоновых кислотах присутствуют димеры различных типов. То же относится и к кислотам, имеющим заместители различного химического строения [33].

Группа исследователей под руководством Р.В. Тальрозе и Н.А. Платэ [34–36] провела детальное исследование формирования ЖК-фаз и

структуры мономеров гомологического ряда 4-( $\omega$ -акрилоилоксиалкокси)бензойных кислот (**БК-*n*А**, где *n* – количество метиленовых звеньев в боковой цепи) с разной длиной алифатической развязки.

Принимая во внимание химическое строение указанных соединений, очевидно, что образование ЖК-фазы может быть лишь следствием димеризации их молекул за счет Н-связывания:



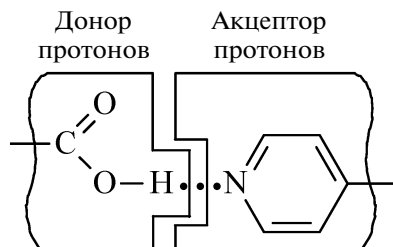
Наряду с нематической фазой, присутствующей во всех мономерах, последние образуют и смектические (*Sm*) фазы, толщина слоев в которых сопоставима с продольными размерами молекул мономеров, находящихся в димеризованном состоянии. Анализ изменения ИК-спектров этих соединений с температурой (рис. 1) показал, что интенсивность полос валентных колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  при 1705 и 1684  $\text{cm}^{-1}$ , ответственных за неди-

меризованные и димерные структуры групп  $\text{COOH}$ , при повышении температуры меняются в различных направлениях: интенсивность первой полосы резко возрастает, а интенсивность второй падает, что свидетельствует о процессе разрушения циклических димеров и образовании свободных карбоксильных групп [36]. Тем не менее, несмотря на то, что относительное содержание недимеризованных и димерных структур с темпе-



ратурой меняется, и те и другие присутствуют как в кристаллической (*Cr*), так и в ЖК- и изотропной (*I*) фазах. Используя как внутренний стандарт полосы 1110 и 1015 см<sup>-1</sup>, не чувствительные к изменению температуры, авторы рассчитали относительную интенсивность полос 1684 и 1705 см<sup>-1</sup> при разной температуре и показали, что количество димеризованных молекул при переходе ЖК-фазы в изотропный расплав падает на 30%, в то время как число недимеризованных форм групп СООН пропорционально возрастает, что указывает на полную согласованность этих процессов. Идентичность значений относительной интенсивности при 20°С до и после нагрева свидетельствует об обратимости процесса диссоциации димерных структур в недимеризованные формы.

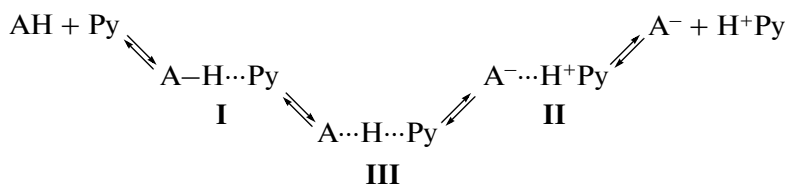
ход заключался в построении ЖК-систем через межмолекулярное Н-связывание между двумя неидентичными компонентами (донором Н-связи и ее акцептором), в частности молекулами замещенных ароматических карбоновых кислот и пиридина. Схематически этот вид взаимодействия можно представить следующим образом [41]:



*Асимметричные комплексы*

Новый виток в создании жидких кристаллов был инициирован Kato и Frechet [37–42]. Их под-

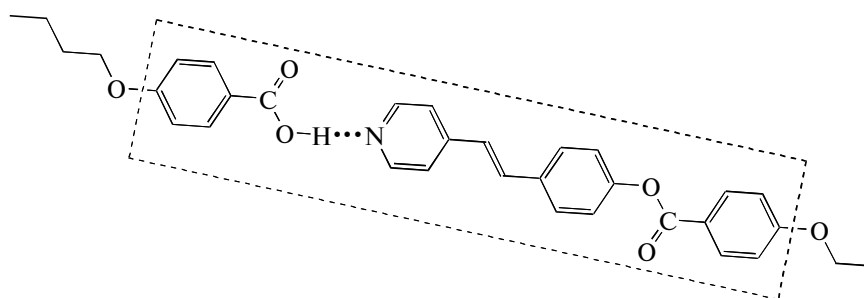
Тип водородного связывания с участием молекул пиридина (**Py**) зависит от кислотности группы А–Н:



Бензойные кислоты с пиридином образуют комплексы типа I с сильной Н-связью [43, 44], в то время как, например, в комплексах фенола с пиридином Н-связь заметно слабее [43], на что указывает появление в ИК-спектре полосы колебаний группы ОН при 3010 см<sup>-1</sup>. При участии более сильного, чем бензойная кислота, донора протонов, такого как трифторуксусная кислота, образуются квазисимметричные комплексы типа III, когда Н-связывание частично сопровождается переносом заряда [45].

Ниже приведено несколько примеров конкретных систем несимметричного типа, в которых было обнаружено формирование ЖК-фазы.

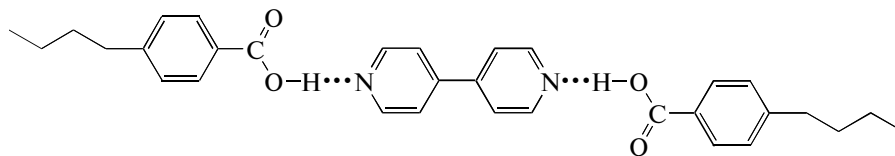
В отличие от исходных компонентов, для которых характерна только нематическая фаза, межмолекулярный комплекс 4-бутилоксибензойной кислоты с *транс*-4-[(4-этоксibenзоил)окси]-4'-стильбазолом состава 1 : 1 образует и смектическую фазу, и имеет более высокую температуру фазовых переходов [38]:



Свидетельством формирования смешанных комплексов служит, по мнению авторов [38], смещение полосы колебаний в ИК-спектре  $\nu_{C=O} = 1681 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей циклически димеризованным группам  $\text{COOH}$  бензойной кислоты, в более низкочастотную область ( $1704 \text{ см}^{-1}$ ), что

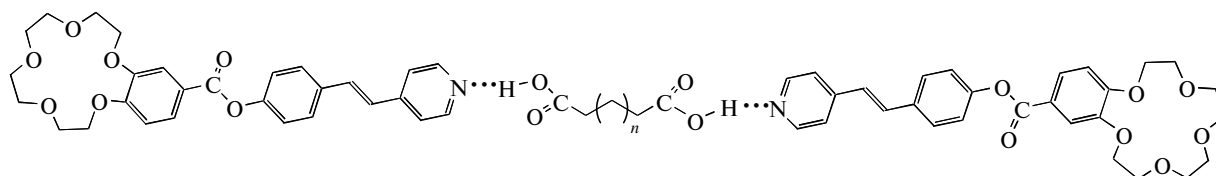
отвечает колебаниям свободной карбонильной группы  $\nu_{C=O}$  органической кислоты, Н-связанной с атомом азота пиридина.

Комплексы-“близнецы” на основе 4-алкилбензойных и 4-алкоксибензойных кислот с 4,4'-бипиридином

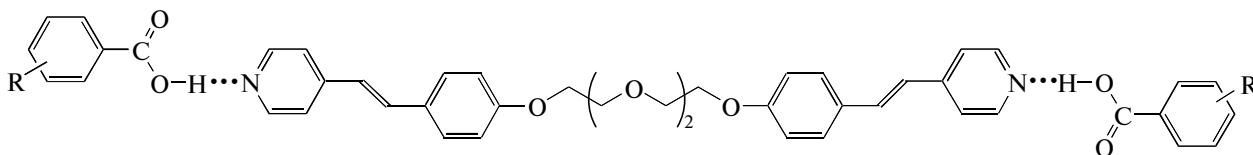


также образуют ЖК-фазы, причем, если в случае 4-*n*-бутилбензойной кислоты формируется лишь *Sm*-фаза [40], то замена алкильной на алкокси-группу способствует появлению еще и *N*-фазы [38, 40, 45].

Отметим, что даже комплексы пиридинов с немезогенными алифатическими дикарбоновыми кислотами [39, 46] или немезогенных стильбенов с производными бензойной кислоты [47], такие как



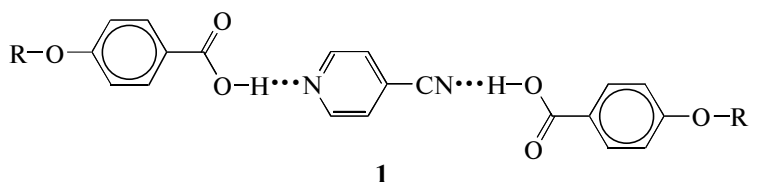
и



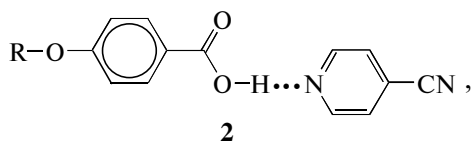
могут проявлять как *Sm*-, так и *N*-фазы. Их свойства существенно зависят от числа атомов углерода в молекуле дикарбоновой кислоты (“четный-нечетный” эффект) и длины заместителей в молекулах бензойных кислот. С этой точки зрения они подобны жидким кристаллам-“близнецам”, образованным в результате ковалентного связывания двух мезогенных групп с гибкой развязкой [48].

Обсуждая структуру и свойства асимметричных димеров, нельзя не упомянуть о формировании комплексов мономеров БК-*nA* с немезогенным 4-цианопиридином (ЦП), в котором атомы азота в пиридине и в CN-содержащих соединениях являются акцепторами протонов, хотя и разной силы [49]. Присутствие обоих атомов азота в молекуле ЦП создает условия для конкуренции между акцепторами для Н-связывания с группой

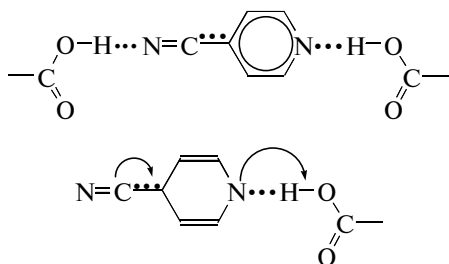
$\text{COOH}$ , причем различная степень сродства к протону может оказывать влияние на формирование структуры образующегося комплекса и стабилизацию ЖК-фазы. В качестве примера на рис. 2 приведена фазовая диаграмма смеси БК-6А с ЦП. Эта смесь ведет себя как жидкий кристалл в широком интервале температур и концентраций. ИК-спектры подтверждают присутствие в составе смеси обоих компонентов, однако основная характеристическая полоса  $\nu_{C=N}$  при  $2241 \text{ см}^{-1}$  в спектре смеси отсутствует, что может объясняться сильным взаимодействием между CN- и другими функциональными группами в компонентах смеси. Вследствие того, что либо оба атома азота в молекуле ЦП взаимодействуют с группами  $\text{COOH}$  через образование Н-связей (комплекс 1)



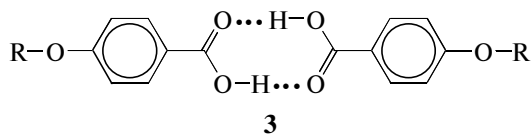
либо комплексообразование идет только по атому азота пиридинового кольца (комплекс 2)



происходит перераспределение электронной плотности вдоль молекулы ЦП и уменьшение порядка CN-связи:

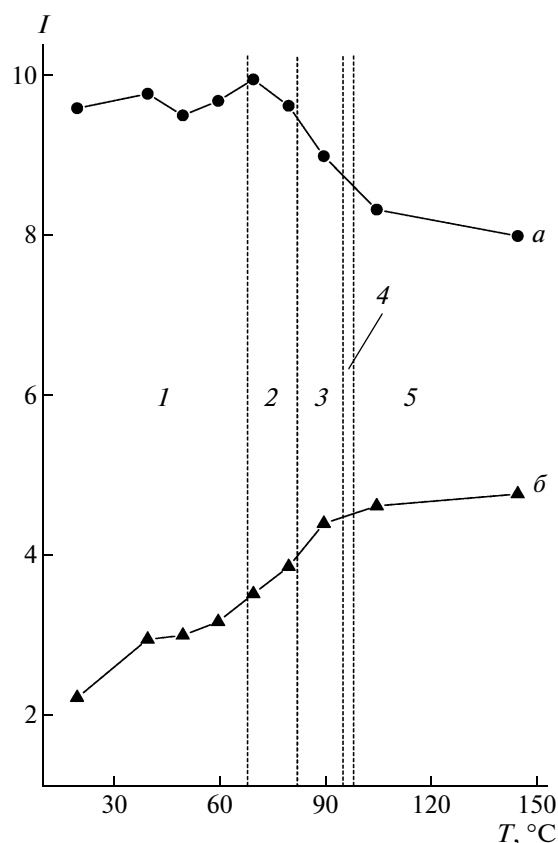


Нагревание смеси приводит, во-первых, к появлению полосы  $\nu_{C=N}$ , которая оказывается сильно сдвинутой в высокочастотную область ( $2199\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со спектром чистого ЦП, а также полосы недимеризованной формы группы COOH при  $1707\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полосы  $\nu_{C=O} = 1688\text{ см}^{-1}$  при нагревании резко падает, а интенсивность полосы при  $1707\text{ см}^{-1}$  растет. Эти результаты позволили предположить образование комплексной структуры 2. В то же время на фазовой диаграмме (рис. 2) не наблюдается максимума, который бы указывал на присутствие в системе характеристического комплекса состава 1 : 1. Данные, полученные А.М. Шаталовой с соавторами [49], указывают на то, что при комнатной температуре в смеси присутствуют тримеры (комплекс 1) и симметричные димеры групп COOH (комплекс 3):



При повышении температуры молекулярная структура смеси уже представлена как симметричными димерами (комплекс 3), так и асимметричными смешанными димерами (комплекс 2), что доказано методом рентгеновской дифракции.

Все рассмотренные выше случаи в той или иной степени отвечают условию увеличения длины мезогеноподобной молекулы при комплексообразовании и росту осевого соотношения, что и должно способствовать стабилизации ЖК-фазы, повышению температуры просветления (изотропизации) и (или) расширению температурного



**Рис. 1.** Температурная зависимость изменения относительной интенсивности полос  $1684\text{ см}^{-1}$  (а) и  $1705\text{ см}^{-1}$  (б) для мономера БК-6А: 1 – кристаллическая фаза, 2 – смектическая С-фаза, 3 – смектическая А-фаза, 4 – нематическая фаза, 5 – изотропный расплав [36].

диапазона существования мезофазы. Вместе с тем, варьируя химическое строение компонентов и вводя заместители, способствующие снижению осевого соотношения, как в случае структуры типа “ласточкин хвост”, авторам [50] удалось показать, что даже при достаточной длине и жесткости молекулы акцептора протонов стабилизация ЖК-фазы возможна лишь в присутствии сильного донора, если он имеет разветвленную структуру. При этом, если в процессе комплексообразования участвуют замещенные бензойные кислоты, то стабильность наведенной ЖК-фазы уменьшается при переходе от 4-замещенных к 3- и 2-замещенным молекулам. На термическое поведение таких комплексов существенно влияет длина алкильного “хвоста” обоих компонентов. Если “хвосты” имеют одинаковую длину, то происходит вырождение нематической фазы и стабилизация смектической от цепей с небольшим числом атомов углерода к цепям с большим количеством углеродных атомов [51]. Когда “хвосты” различа-

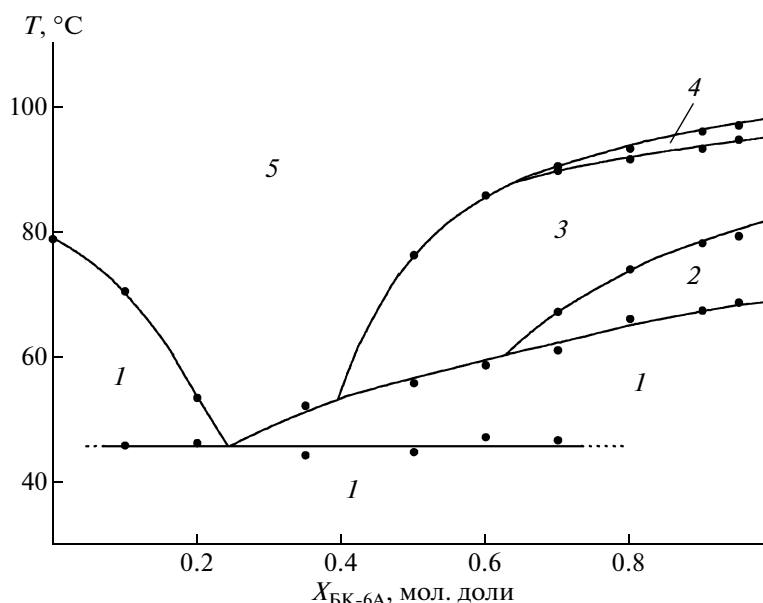


Рис. 2. Фазовая диаграмма смеси БК-6А и ЦП: 1 – кристаллическая фаза, 2 – смектическая С-фаза, 3 – смектическая А-фаза, 4 – нематическая фаза, 5 – изотропный расплав [49].

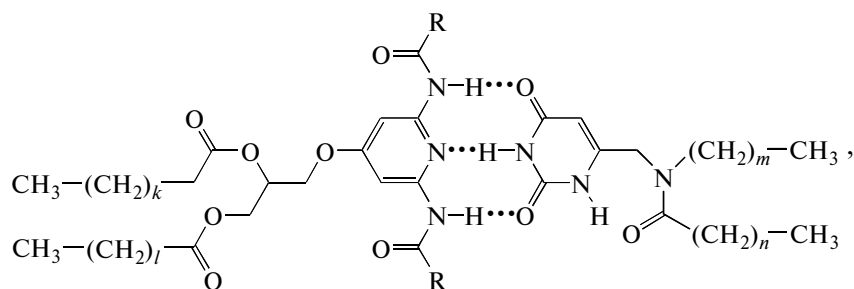
ются по длине, наблюдается только смектическая упаковка молекул [52].

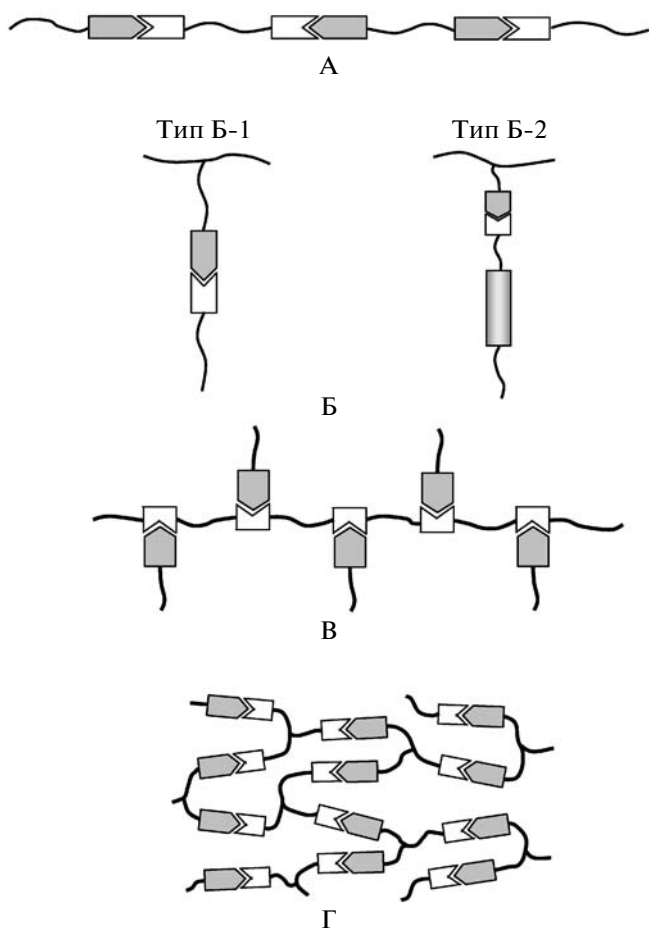
Если говорить о тенденции к формированию ЖК-фазы, то, как отмечено в работе [45], Н-связывание с участием даже таких относительно слабых доноров протонов, как фенол или циклогексанол, а также енаминокетоны [53], позволяет стабилизировать ЖК-фазу. Если же попытаться сравнить Н-связанные и ковалентно-связанные системы, такие как, например, эфиры 4-замещенных бензойных кислот, то все Н-связанные жидкие кристаллы характеризуются более низкими температурами перехода. В этом случае максимум термической стабильности достигается при введении в молекулы отдельных компонентов заместителей, имеющих более слабые электронакцепторные свойства.

Суммируя все сказанное выше, следует отметить, что как мезоморфные, так и немезоморфные молекулы, несущие пиридинные и карбоксильные группы, служат весьма полезным “инструментом” для создания Н-связанных жидких

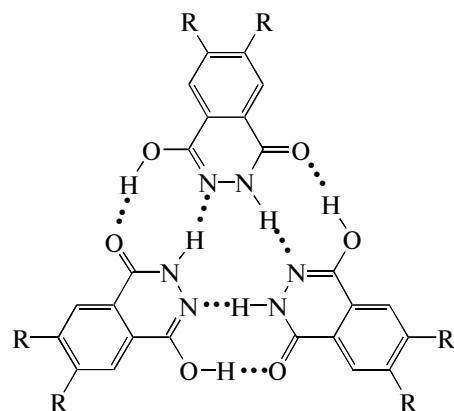
кристаллов. Наиболее популярными молекулами-акцепторами являются производные стильбазола, 4-замещенные пиридины и 4,4'-бипиридин, а в качестве доноров обычно используются различные алифатические и ароматические кислоты. Но здесь хотелось бы упомянуть и несколько примеров, в которых ЖК-структура формируется без участия пиридил-карбоксильной группы. Так, Schubert [54] показал, что диацилгидразины различного строения способны образовывать смектические фазы, характеризующиеся высокими температурами перехода в изотропное состояние. Тот же эффект наблюдали в работе [55] и для такого класса соединений, как эфиры карбонил-бис-аминокислот.

Следует упомянуть и о других наиболее ярких примерах контролируемого молекулярного дизайна, описанию которого посвящен детальный обзор Kato [12], опубликованный в 2006 г. Так, например, комплекс, образующийся в результате ассоциации комплементарных гетероциклических компонентов через три Н-связи





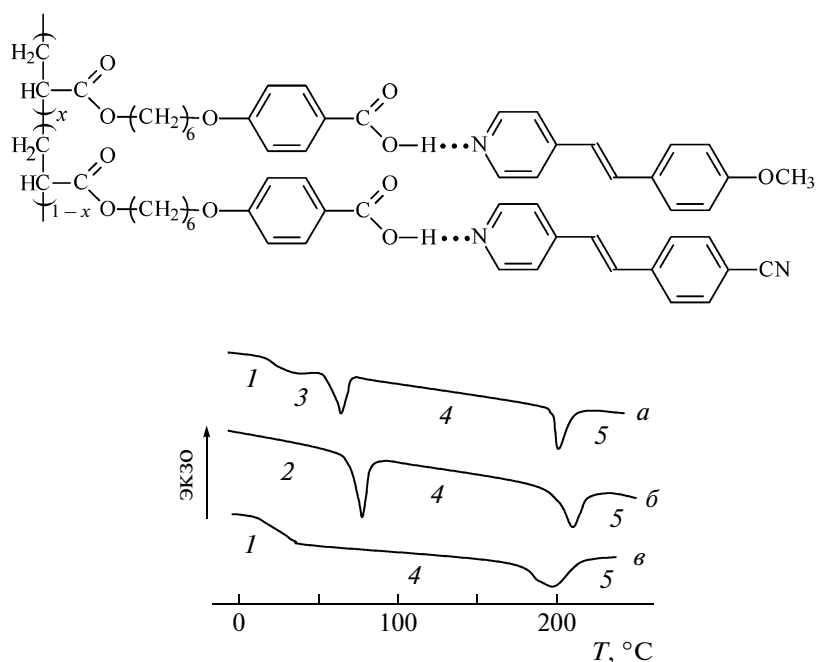
проявляет склонность к дискотическому мезоморфизму [56] подобно тому, как это достигается за счет “включения” шести Н-связей в комплексе [57]



**СТАБИЛИЗАЦИЯ Н-СВЯЗАННЫХ ЖК-СТРУКТУР В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

Описанный выше подход к созданию новых ЖК-систем, в основе которого лежат процессы молекулярного узнавания и самоорганизации, оказался вполне эффективным и для построения полимерных ЖК-соединений. Прежде всего следует упомянуть работы Kato и Frechet [58–63], Griffin [64–67], Stewart и Imrie [68–70] и, наконец, Vazuin [71–78], использовавших Н-связывание как способ создания и стабилизации ЖК-структур в полимерах. Так называемые супрамолеку-

**Рис. 3.** Н-связанные ЖК-системы на основе полимерных молекул. Пояснения в тексте.



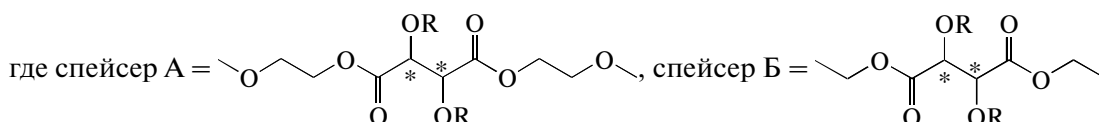
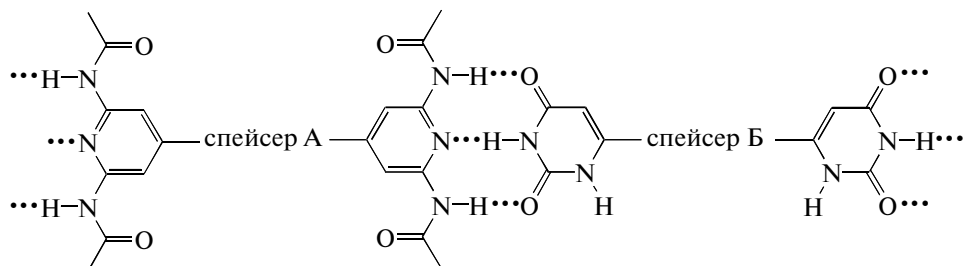
**Рис. 4.** ДСК-термограммы Н-связанных сополимерных комплексов:  $x = 1.0$  (а),  $0.5$  (б),  $0$  (в). 1 – стекло, 2 – кристаллическая фаза, 3 – смектическая X-фаза, 4 – смектическая А-фаза, 5 – изотропный расплав [61].

лярные полимерные системы имеют преимущество перед обычными полимерами, полученными через ковалентное связывание. Во-первых, они обладают теми же ценными свойствами, присущими ковалентно-связанным высокомолекулярным соединениям, но при этом являются динамичными молекулярными структурами, хотя и менее стабильными. Во-вторых, самоагрегация относительно простых “строительных блоков” приводит к образованию таких функциональных систем, которые “ковалентным” синтезом получить весьма затруднительно. Подобно обычным ковалентно-связанным ЖК-полимерам, Н-связанные системы можно также подразделить на четыре основные группы [79, 80] (рис. 3) в соответствии с их химическим строением: *линейные* (содержащие Н-связанную мезогенную группу в основной цепи макромолекулы) (система А); *гребнеобразные* (несущие Н-связанные мезогенные группы в боковых цепях макромолекул) (си-

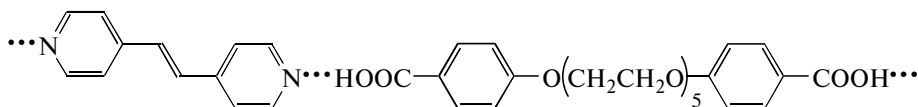
стема Б); *смешанного типа* (содержащие комплементарные компоненты, участвующие в формировании мезогенного фрагмента, как в основной, так и в боковых цепях) (система В); *сетки* (система Г).

#### Формирование мезогенных фрагментов в основной цепи

В линейных Н-связанных полимерах ЖК-структуры возникают в результате ассоциации бифункциональных компонентов за счет образования Н-связей в основной макромолекулярной цепи (рис. 3, система А). Одними из первых, кто синтезировал супрамолекулярные линейные полимеры, были Lehn и его коллеги [81–83]. В качестве комплементарных компонентов авторы использовали бифункциональные диаминопиридины и производные урациловой кислоты, которые связывались между собой через три Н-связи:



Используя тот же принцип, группа ученых под руководством Griffin получила полимеры на основе производных ароматической дикарбоновой кислоты и бипиридина [64–66], такие как



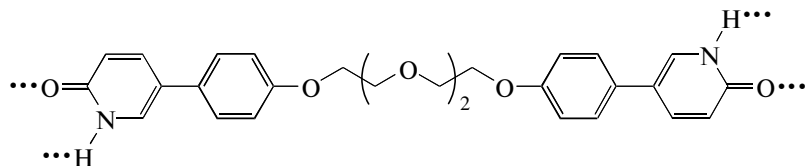
Во всех случаях исходные компоненты не являются жидкими кристаллами, в то время как полимерные комплексы образуют энантиотропную нематическую и (или) смектическую фазы в широком температурном диапазоне. Авторами отмечено необычное поведение данных комплексов при их исследовании методом ДСК в процессе циклического нагрева и охлаждения. После каждого повторного нагрева температура перехода *Cr-N* уменьшалась, перехода *N-I* увеличивалась, а после охлаждения температура обоих переходов уменьшалась. Полученные результаты, по мне-

нию авторов, явно указывают на то, что химия процесса самоассоциации между кислотой и пиридином может изменяться при циклическом нагреве, при этом может происходить образование новой ковалентно сшитой структуры.

В работе [84] для создания Н-связанных линейных ЖК-полимеров на основе бипиридина в качестве донора протонов впервые были использованы алифатические дикарбоновые кислоты. Ни акцептор протонов (4,4'-бипиридин), ни их донор (адипиновая и себациновая кислоты) не образуют ЖК-фаз, но полученные на основе этих

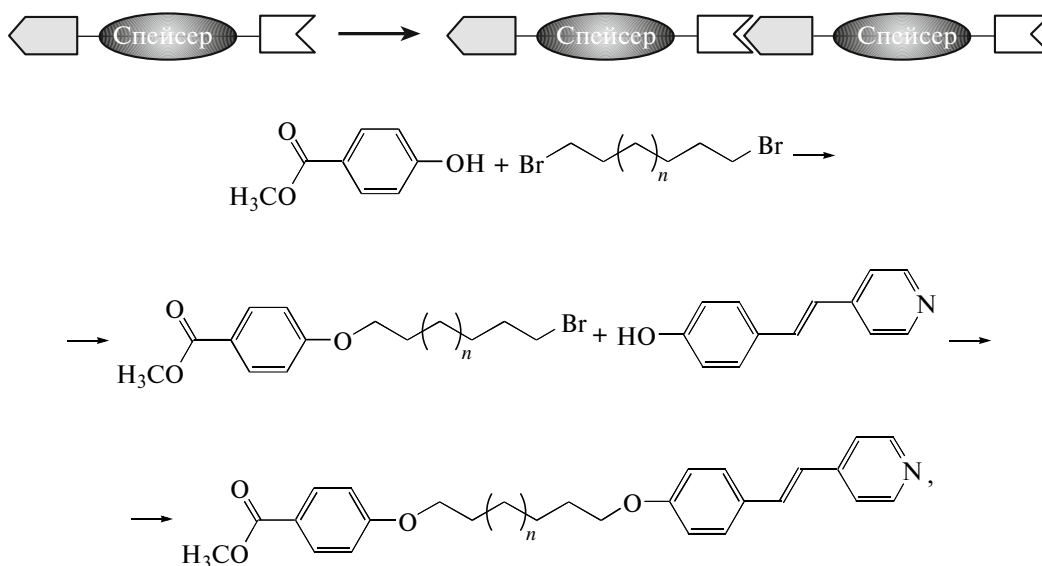
соединений полимеры и сополимеры проявляли стабильную *Sm*-фазу, существующую в температурном диапазоне протяженностью несколько десятков градусов.

В работе [85] авторы показали, что супрамолекулярные линейные ЖК-полимеры могут быть образованы путем “самоагрегации” одного единственного компонента за счет двух Н-связей:



В более поздних работах [86–92] круг возможных химических структур, вовлеченных в “строительство” линейных ЖК-полимеров, был существенно расширен. Так, например, Toh с сотру-

никами [87–89] продемонстрировали возможность самосборки при условии сосуществования донора и акцептора протона внутри одной молекулы:



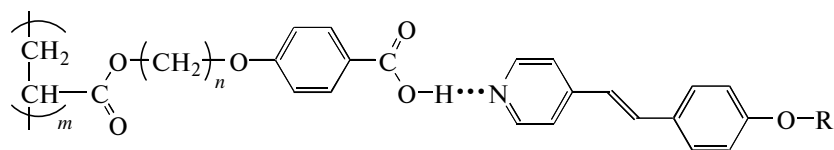
где  $n = 1, 3, 5, 7$ .

*Формирование мезогенных фрагментов в боковой цепи*

В так называемых гребнеобразных системах межмолекулярные Н-связи участвуют либо в формировании мезогенного фрагмента в боковых цепях макромолекул (тип Б-1), либо в участке крепления мезогенной группы к основной цепи (тип Б-2) (рис. 3). Образующиеся в данном случае мезофазы различных структурных типов подобны тем, которые встречаются и в обычных гребнеобразных полимерах [3, 4, 93–98]. ЖК-полимеры с боковыми цепями, несущими мезогенный фрагмент, удачно сочетают в едином материале уникальные свойства высокомолекулярных соединений и присущую низкомолекулярным жидким

кристаллам анизотропию физических свойств. При этом подразумевается, что основная цепь – носитель полимерных качеств, а боковые цепи – носители мезоморфных свойств.

Разработке материалов типа Б-1 посвящено большое количество работ. Так, например, Kato и Frechet [37, 42, 99] сообщали о создании Н-связанных ЖК-полиакрилатов на основе комплексов акриловых полимеров с разной длиной алифатической развязки и монофункциональных 4-замещенных производных стильбазола, характеризующихся достаточно высокой термостабильностью мезофазы, существенно превышающей термостабильность ЖК-фазы исходных компонентов:

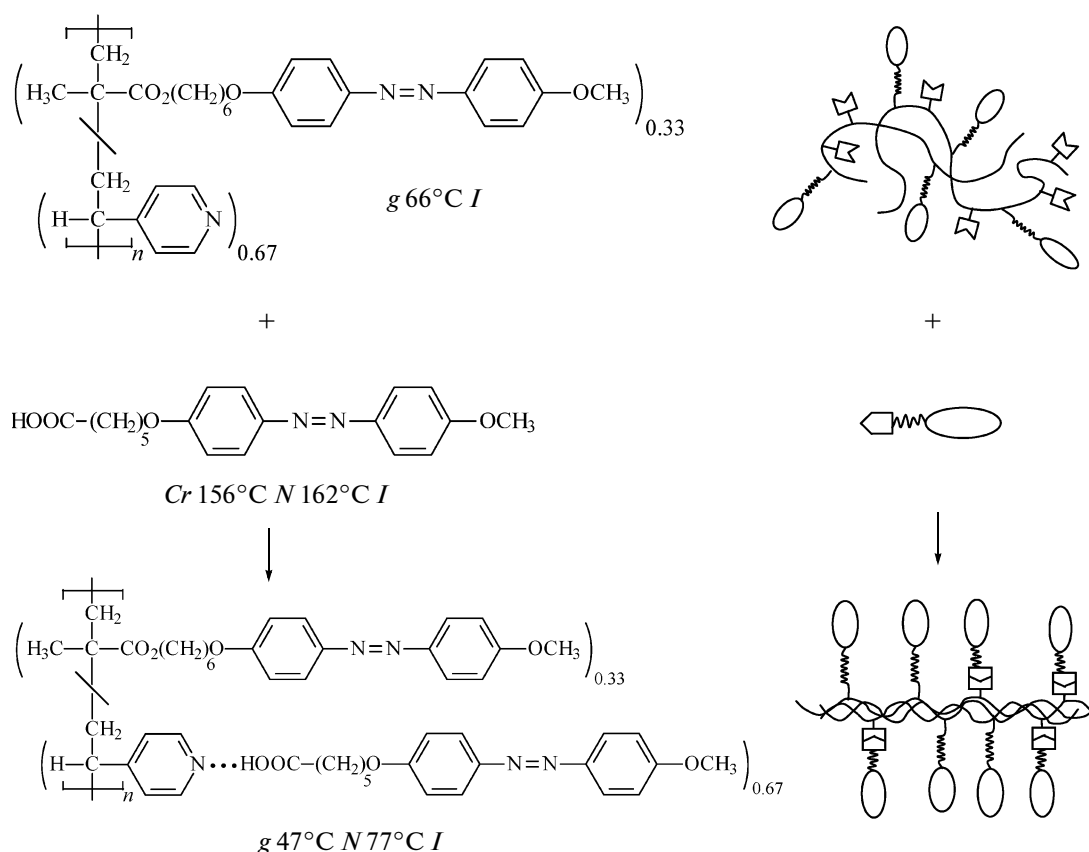


Большинство из исследованных систем проявляло тенденцию к смектическому мезоморфизму. К тому же выводу, но уже существенно позднее, пришли авторы работы [100], продемонстрировавшие преимущественное образование смектических фаз акриловыми сополимерами, содержащими протон-акцепторные (стильбазол) и протон-донорные группы бензойной кислоты при определенном соотношении отдельных компонентов цепи.

Интересно, что гребнеобразные акриловые и метакриловые гомополимеры, не имеющие в своей структуре алифатической развязки, например, поли-(*n*-акрилоилокси)бензойная и поли-(*n*-метакрилоилокси)бензойная кислоты, не проявляют ЖК-свойств в результате потери гибкости бо-

ковых цепей макромолекулы. Однако эти полимеры относятся к группе соединений, которые иногда называют потенциально мезогенными. Независимо от условий полимеризации в них спонтанно образуется мезоморфная слоистая структура, но быстрое осаждение полимера из разбавленного раствора приводит к возникновению аморфной структуры [101, 102].

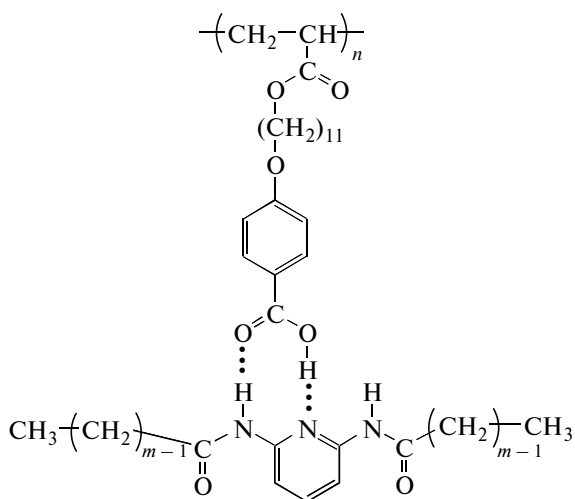
Kato с сотрудниками также показали, что полисилоксаны, как и описанные в работах [37, 42, 99] полиакрилаты, имеют склонность к образованию *Sm*-фазы, причем независимо от того, какими по своей природе являются используемые авторами акцепторы протонов (производные стильбазола) – жидкокристаллическими или нежидкокристаллическими [59, 61, 99].



**Рис. 5.** Формула и схема строения Н-связанных гребнеобразных ЖК-полимеров, образованных в результате формирования комплекса аморфный сополимер–низкомолекулярный жидкий кристалл. *Cr* – кристаллическая фаза, *g* – стекло, *N* – нематическая фаза, *I* – изотропный расплав [70].



Созданные ранее и тщательно исследованные немезоморфные комплексы производных 2-аминопиридина и различных алифатических дикарбоксильных кислот, связанных между собой через две Н-связи [103, 104], натолкнули Kato на мысль о создании ЖК-полимеров нового типа, содержащих гомологи описанных выше полиакрилатов и немезогенных 2,6-бис-(ациламиноп)иридинов [105, 106]:



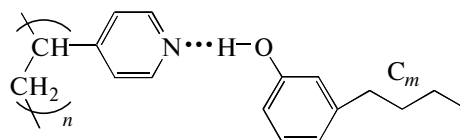
В данном случае мезогенный фрагмент формируется за счет образования двух Н-связей. Полученные авторами полиакрилатные комплексы проявляли колончатую мезофазу. Отметим, что для индивидуального полиакрилатового компонента комплекса не характерна ЖК-фаза указанного типа. Такая мезогенная молекулярная структура является уникальной, так как имеет Т-образную форму.

Совершенно очевидно, что рассматриваемый подход позволяет существенно модифицировать структуру полимера, если использовать для комплексообразования несколько низкомолекулярных соединений – протонакцепторов различного строения. На рис. 4 видно, как изменяется структура системы и ее термическое поведение в результате создания Н-связанного сополимера [61].

Другой тип гребнеобразных Н-связанных ЖК-полимеров (тип Б-2) получают путем образования комплексов между полимерными цепями и мезогенными молекулами, имеющими концевые функциональные группы [62, 68, 72, 73, 107]. Примером тому служат смесевые композиции сополимеров на основе мезогенного 6-(4-(4-метоксифенилазо)фенил)окси)гексилметакрилата и 4- или 2-винилпиридина, а также стирола [70]. При смешении эквивалентных количеств сополимера с 6-(4-(метоксифенил)азо)фенилоксигексановой кислотой или неполярным низкомолекулярным жидким кристаллом, таким как 4-(гексилокси)-4'-метоксиазобензол, оказалось, что в случае со-

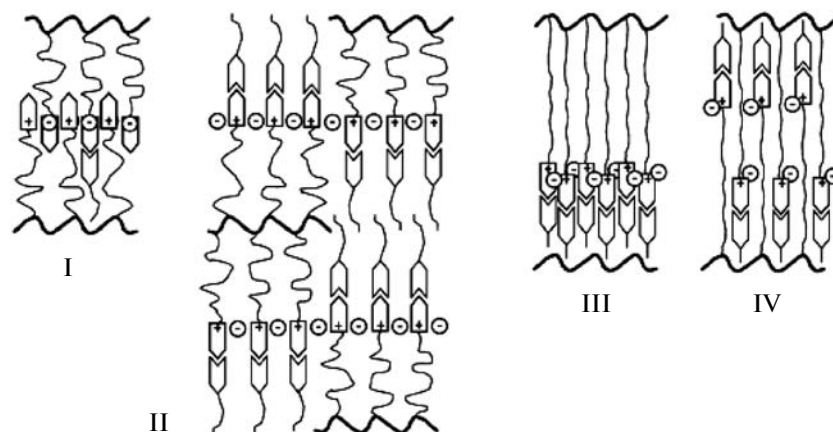
полимера со стиролом молекула жидкого кристалла, обладающая ярко выраженной дипольной структурой, не смешивается с ним ни в каких количествах, тогда как неполярное соединение смешивается, и система не расслаивается при условии, что общее содержание мезогенных структур в смеси исходного сополимера и добавки превышает 0.27. Это смешение было отнесено только за счет взаимодействия мезоген-мезоген, что нашло отражение в линейном снижении температуры фазового перехода *N-I* в зависимости от состава смеси. При замене в сополимере звеньев стирола на 4- или 2-винилпиридиновые картина существенно изменяется. В данном случае жидкий кристалл, молекулы которого имеют ярко выраженную дипольную структуру, хорошо смешивается с сополимером, и здесь речь идет уже о нелинейном характере зависимости температуры перехода *N-I* от состава и термостабилизации, что авторы справедливо связывают с образованием Н-связанных комплексов между карбоксильной и пиридиновой компонентами (рис. 5).

Поли-4-винилпиридин (ПВП) часто используют в качестве основной цепи в Н-связанных полимерных комплексах, которые могут быть получены и без участия жестких стержнеобразных мезогенных фрагментов, проявляя мезоморфизм благодаря микрофазовой сегрегации амфифильных структур [108–113]. Взаимодействие между немезогенными молекулами ПВП и ароматическими спиртами (3-пента- или 3-нонадецилфенолом)

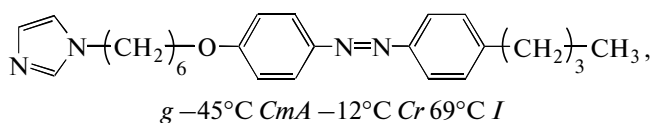
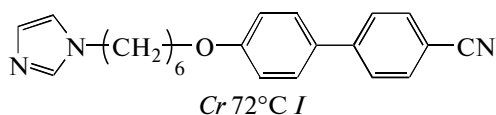


приводит к образованию комплексов с мезоморфными смектоподобными структурами. Однако, как было показано в работе [114], Н-связанные комплексы на основе ПВП и гидроксифенила в отличие от упоминавшихся выше образуют только *N*-фазу. Область существования *N*-фазы, как и температура ее перехода в изотропный расплав, увеличиваются по мере роста длины гибкой развязки и концентрации мезогеноподобной молекулы. Более того, эти системы представляют особый интерес, поскольку на фазовой диаграмме такой двухкомпонентной смеси наблюдается полное смешение во всем интервале концентраций.

Тот же подход, но уже с использованием полиакриловой кислоты в качестве донора протонов, был предложен в работе [107] для приготовления супрамолекулярных гребнеобразных полимеров. Акцепторами протонов служили различные мезогенные и немезогенные имидазолы, такие как



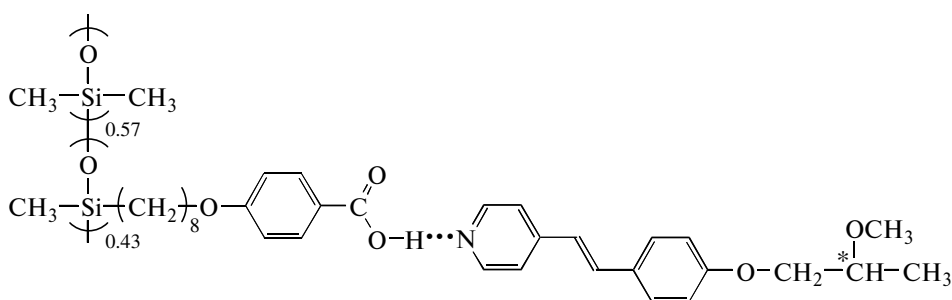
**Рис. 6.** Схематическое представление слоев структур, образующихся в Н-связанных комплексах на основе полиамфифила и фенола: I – для полимерной соли, II – для комплексов 7 и 8, III и IV – для комплексов 4, 5 и 6 [78].



выбор которых объяснялся тем, что они являются более сильными основаниями, чем пиридин. Все полученные в результате комплексообразования

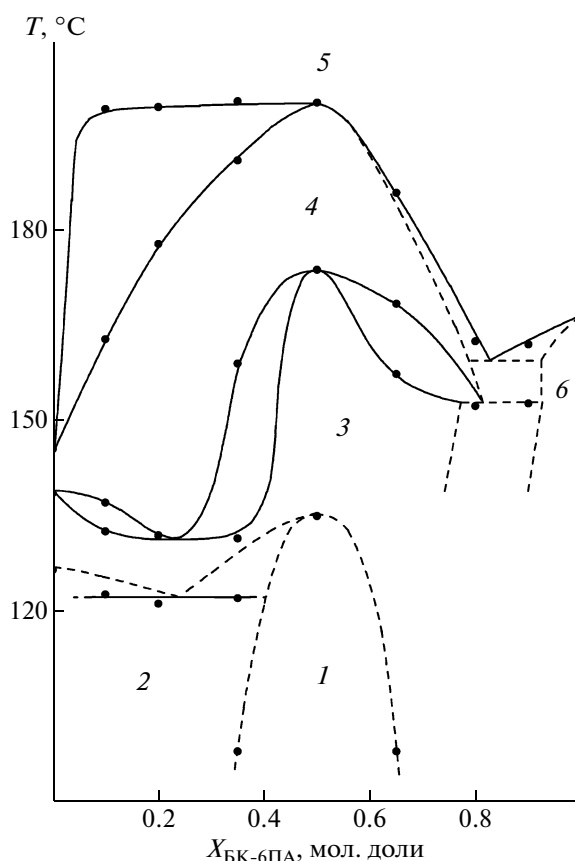
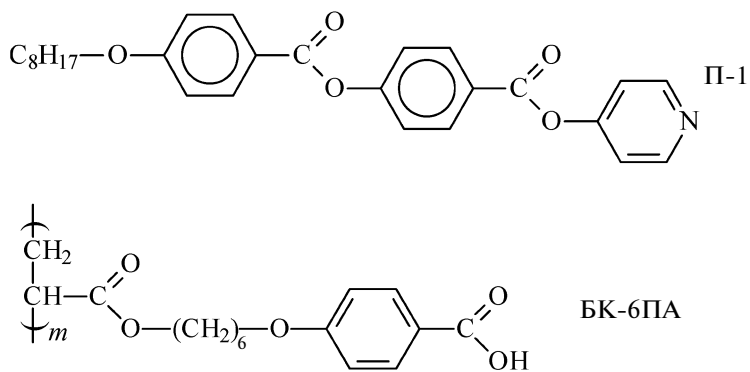
полимеры проявляли *SmA*-фазу в достаточно широком интервале температур и составов.

Конечно же, роль Н-связывания не ограничивается модификацией структуры и изменением термостабильности ЖК-полимеров, поскольку этот достаточно простой способ управления структурой позволяет создавать функциональные материалы, которые могут найти уже вполне конкретное практическое применение. В качестве примера можно привести работу Кумар и его коллег [60], получивших на основе полисилоксана новый полимер-сегнетоэлектрик, в который был введен оптически активный (S)-(-)-*транс*-4-(2-метоксипропилокси)-4'-стильбазол:



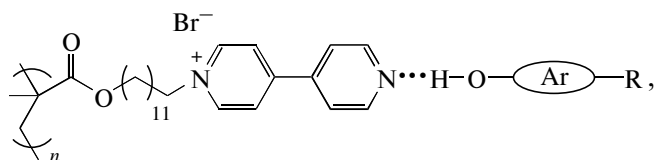
Такой комплекс состава 1 : 1 образует *SmC\**-(хиральную) и *SmA*-фазы при нагревании. Продемонстрированная авторами кривая гистерезиса и значение коэффициента спонтанной поляризации, равное 6.4 нК/см<sup>2</sup>, послужили доказательством существования сегнетоэлектрических свойств данного материала.

Весьма перспективными с точки зрения создания структурного порядка являются Н-связанные комплексы на основе полиамфифила (поли- $\omega$ -пиридилпиридиний-додецилметакрилат бромид) и



**Рис. 7.** Структура пиридина П-1, полимера БК-6ПА и фазовая диаграмма смеси БК-6ПА/П-1: 1 – смесь фаз, 2 – кристаллическая фаза, 3 – смектическая А-фаза, 4 – нематическая фаза, 5 – изотропная фаза, 6 – смектическая С-фаза [135].

замещенных фенолов [78]:



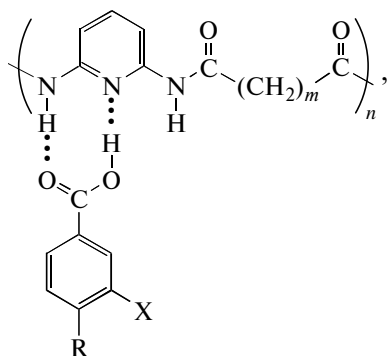
где Ag = c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2), R = OCH<sub>3</sub> (комплекс 4); Ag = c1ccc(cc1)-N=N-c2ccc(cc2), R = CN (комплекс 5),

NO<sub>2</sub> (комплекс 6), CC(C)OC(=O)C (комплекс 7), CC(C)OC(=O)C (комплекс 8).

Присутствие двух центров взаимодействия в таких комплексах способствует образованию различных слоев структур (рис. 6) и, как следствие, приобретению ряда специфических полезных свойств, связанных с формированием упорядоченных проводящих каналов.

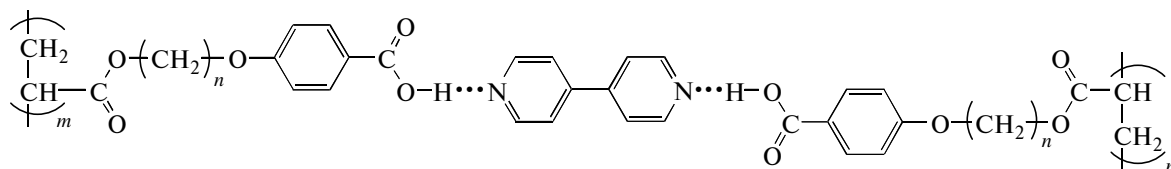
#### Полимерные системы смешанного типа

Полимерные системы смешанного типа образуются в результате Н-связывания между функциональными группами компонента, включенного в основную полимерную цепь через ковалентные связи, и комплементарного ему низкомолекулярного соединения (рис. 3, система В). Полимерный комплекс, состоящий из полиамида и бифенилкарбоновой кислоты (9), проявляет *SmA*-фазу [80, 115]. Образование трехкольчатого мезогена и его включение в полиамидную цепь способствует стабилизации мезофазы вплоть до 350°C. Комплексообразование 3-замещенных бензойных кислот с полиамидом также приводит к возникновению супрамолекулярных ЖК-полиамидов (10):



где  $R = \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—O—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH}_3$ ,  $X = \text{—H}$  (9) и  $R = \text{—O—(CH}_2\text{)}_{p-1}\text{—CH}_3$ ,  $X = \text{—Cl, —NO}_2, \text{—OCH}_3, \text{—CH}_3$  (10).

Еще один пример — супрамолекулярные полиуретаны, содержащие в боковом ответвлении пи-



Следует отметить, что комплексы с полностью сшитой Н-связанной структурой все еще проявляют стабильную *SmA*-фазу, причем температурный интервал ее существования составляет 120°C.

Kurihara с сотрудниками полимеризацией Н-связанных ЖК-мономеров, а именно 4-(акри-

ридиновые группы, Н-связанные с 4-додецилоксибензойной кислотой. Комплексы обладают высокоупорядоченной *Sm*- и *N*-фазами [116].

#### Полимерные сетки

Получение Finkelmann в 80-х годах XX века ЖК-эластомеров на основе гребнеобразных полисилоксанов [117] стимулировало появление ряда экспериментальных и теоретических работ, посвященных получению и исследованию полимерных ЖК-сеток, основанных как на ковалентном [118–126], так и на нековалентном связывании [34, 61, 107, 127–130] (рис. 3, система Г).

Супрамолекулярные ЖК-сетки представляют собой особый класс материалов. Благодаря своей динамической природе Н-связи способны к обратимому процессу ассоциации и диссоциации, который является причиной термически обратимых фазовых переходов. Это означает, что при переходе полимерного комплекса в изотропное состояние в результате повышения температуры часть Н-связей разрушается, а оставшихся димеров недостаточно для того, чтобы ЖК-фаза сохранилась. При понижении температуры разрушенные Н-связи восстанавливаются, и соотношение димер—недимеризованная форма достигает того значения, при котором становится возможным формирование ЖК-фазы. Динамика Н-связей позволяет молекулярным парам в комплексе быстро меняться, внося тем самым существенный вклад в мезоморфизм сетки. Таким образом, Н-связанные сетки являются уникальными функциональными самоорганизующимися системами, которые могут разрушаться и восстанавливаться.

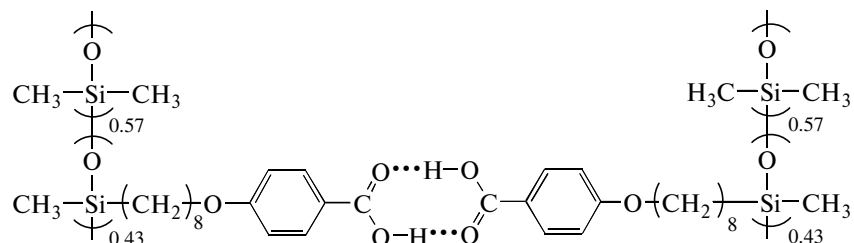
Kato с сотрудниками было создано несколько типов мезогенных Н-связанных сеток. Один из них — сетки, в которых бифункциональное низкомолекулярное соединение является сшивающим агентом между двумя полимерными цепями. Здесь в качестве примера можно привести системы, где мезогенный фрагмент образуется путем Н-связывания немезогенного 4,4'-бипиридина с остатками бензойной кислоты в боковых цепях полиакрилатов [61, 99, 127, 131]:

лоилокси)бензойной и 4-(метакрилоилокси)бензойной кислот в смеси с 4,4'-бипиридином, низкомолекулярным хиральным допантом и сшивающим агентом, создали сетки с наведенной холестерической фазой [129]. Сшивающий агент применяли для фиксации спиральной структуры

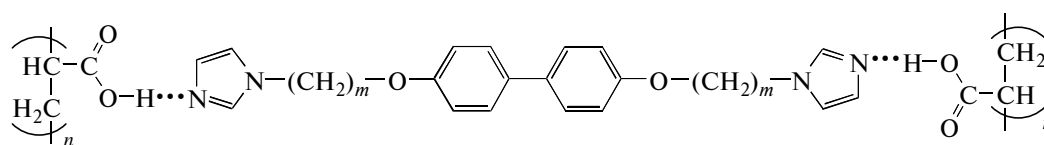
после удаления пиридина и оптически активной добавки из полимерной системы. Было показано, что спиральная структура после отмывки низкомолекулярных компонентов сохраняется только для сетки на основе 4-(метакрилоилокси)бензойной кислоты, а для комплекса с акрилоилокси-

бензойной кислотой трансформируется в обычную *N*-фазу.

*N*-связанные ЖК-сетки могут быть получены и на основе таких полимеров, как полисилоксан [61]:

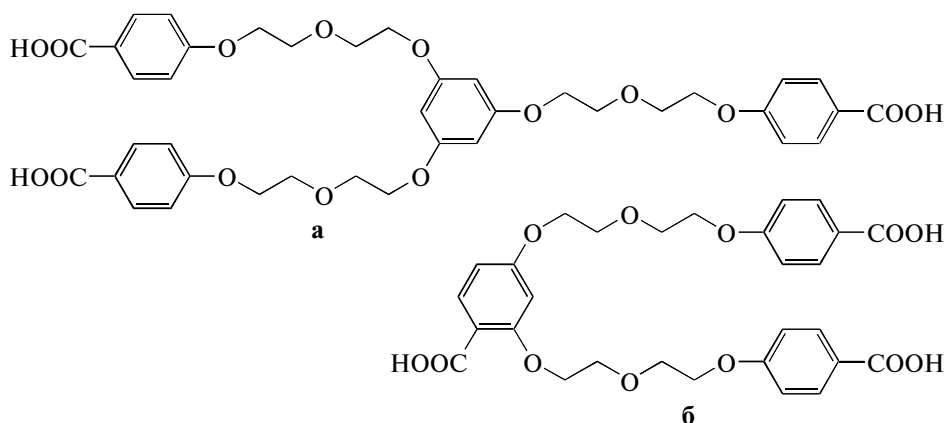


Еще один интересный пример – сетки, в которых различные *бис*-имидазолы нековалентно сшиты с полиакриловыми кислотами [107]:

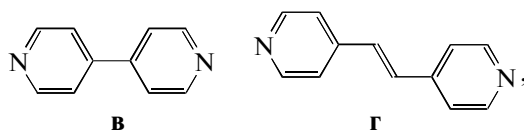


Эти комплексы обладают *SmA*-фазой в довольно широком интервале температур (20–62°C), в то время как индивидуальные компоненты – немезоморфные.

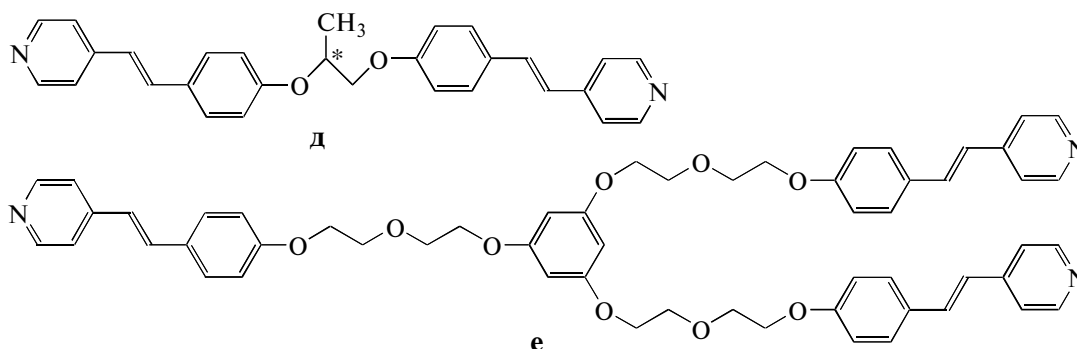
Другой тип сеток получают путем комплексообразования разнообразных многофункциональных низкомолекулярных соединений [128, 132–134]. Например, трифункциональные доноры протонов (а) и (б)



бифункциональные протонакцепторы 4,4'-бипиридин (в) и его производное (г)



хиральный бифункциональный (д) и трифункциональный (е) акцепторы протонов



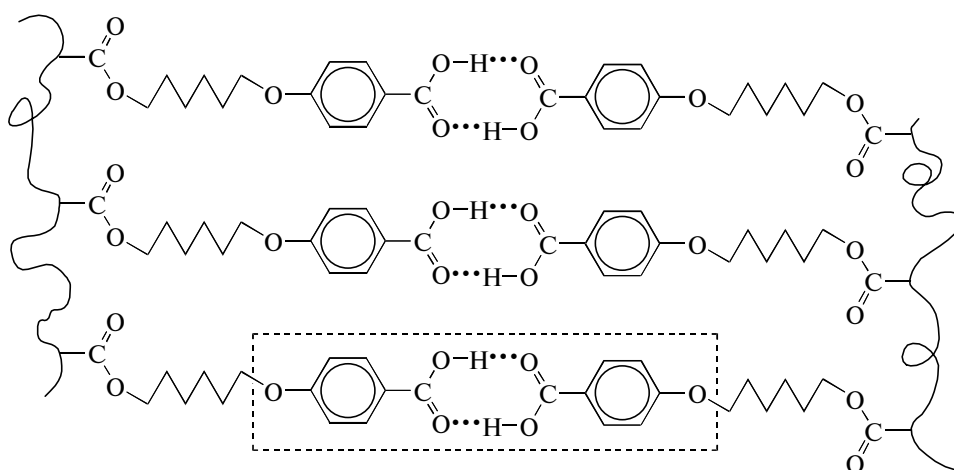
могут агрегироваться в супрамолекулярные ЖК-сетки, хотя все эти соединения сами по себе не проявляют мезофазы.

Для комплексов а/г и а/е авторы наблюдали смектическую, для б/в и б/г – нематическую, а для б/д – холестерическую фазы. Для всех этих материалов, по сути являющихся новым классом полимерных ЖК сеток, характерны обратимые фазовые переходы [79, 128, 132].

Н-связанные ЖК-сетки являются необычными системами и представляют бесспорный фундаментальный и практический интерес в связи с возможностью “управления” жидким кристаллом (мезогенными фрагментами) через воздей-

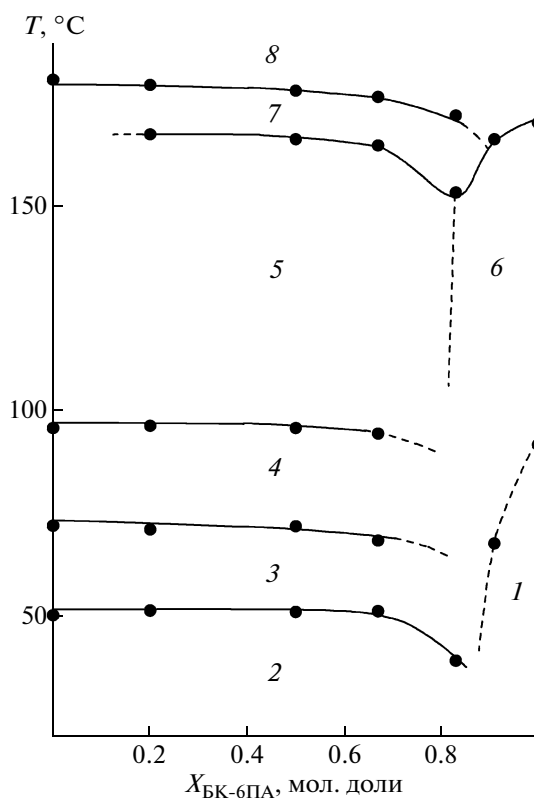
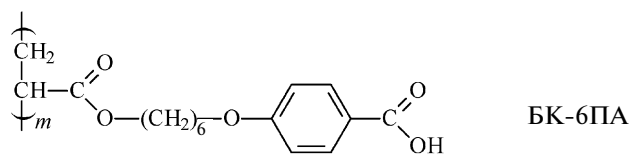
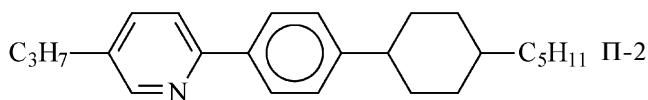
ствие на полимерную цепь с помощью внешнего механического поля. Эти материалы, как и сшитые ЖК-эластомеры, обладают способностью к большим обратимым деформациям в сочетании со структурным упорядочением жидкого кристалла. Свойства таких систем достаточно легко контролировать и управлять, вводя в сетку различные функциональные низкомолекулярные допанты.

Это с успехом было продемонстрировано Тальрозе с сотрудниками [49, 135] на примере сеток гребнеобразного строения, полученных на основе поли-4-( $\omega$ -акрилоилоксиалкилокси)бензойных кислот (**БК-*n*ПА**, где *n* – количество метиленовых звеньев в боковой цепи):



Исследование структуры смесей этих полимеров и различных производных пиридинов показало, что *para*-замещенные пиридины встраиваются в полимерную сетку, разрушая Н-связи, стабилизирующие мезофазу в указанных выше полимерах, и образуют смешанные Н-связанные ком-

плексы, в которых структурный тип мезофазы в значительной степени определяется набором ЖК-структур, присущих исходному пиридину (рис. 7). Если пиридин в индивидуальном состоянии не формирует ЖК-фазу, то структура мезофазы комплекса зависит от структуры мезофазы по-



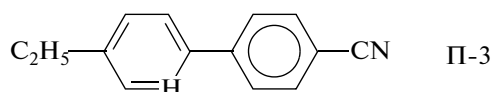
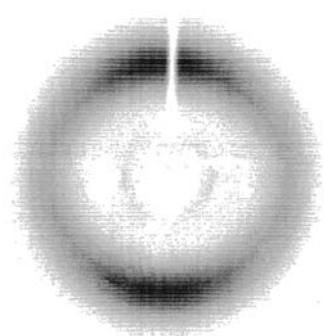
**Рис. 8.** Структура пиридина П-2, полимера БК-6ПА и фазовая диаграмма смеси БК-6ПА/П-2: 1 – стекло, 2 – кристаллическая фаза + смектическая С-фаза, 3 – кристаллическая G-фаза + смектическая С-фаза, 4 – смектическая В-фаза + смектическая С-фаза, 5 – нематическая фаза + смектическая С-фаза, 6 – смектическая С-фаза, 7 – нематическая фаза + изотропная фаза, 8 – изотропная фаза [135].

лимера (рис. 2). Наличие заместителей в пиридиновом кольце в 2- и 5-положении создает стерические препятствия для разрушения Н-связанной полимерной сетки и построения новых мезогенных фрагментов. Примером тому служит фазовая диаграмма смеси полимера БК-6ПА и пиридина П-2 (рис. 8). Хорошо видно, что по крайней мере при содержании П-2 выше 10 мол. % в смеси происходит полное фазовое разделение ее компонентов.

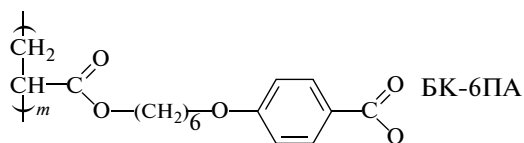
Уменьшение размеров молекулы пиридина при сохранении наличия заместителей в 2- и 5-положении в пиридиновом кольце и введение группы CN, обеспечивающей дополнительное диполь-дипольное взаимодействие, стимулируют

образование Н-связанных комплексов, ЖК-фаза которых отличается от ЖК-фазы исходных компонентов. Так, например, как показывает приведенная на рис. 9 текстуррентгенограмма, структура смесевой композиции полимера БК-6ПА и пиридина П-3 отличается от структуры исходных компонентов. Локализация малоугловых рефлексов на экваторе текстуррентгенограммы и появление диффузного гало на меридиане свидетельствуют о формировании в Н-связанном комплексе смектической А-фазы, не присущей ни одному из индивидуальных компонентов.

Изучение физико-механических свойств Н-связанных сеток показало существование сильной взаимосвязи между деформацией сетки и процес-



$Cr\ 71.3^\circ C\ I; (I\ 41^\circ C\ N)^*$



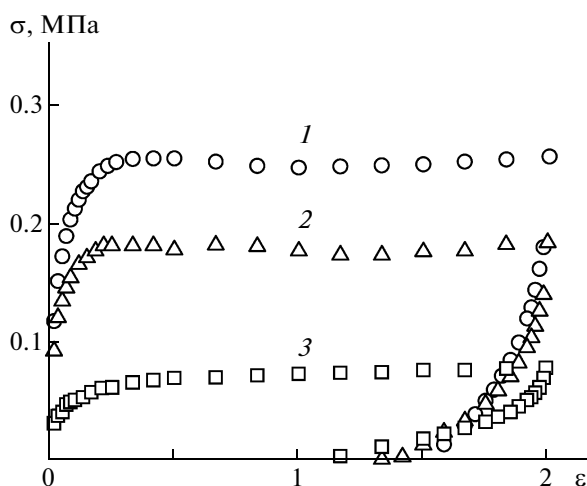
$g\ 92^\circ C\ SmC\ 170^\circ C\ I$

**Рис. 9.** Структура пиридина П-3, полимера БК-6ПА и текстуррентгенограмма комплекса БК-6ПА/П-3 состава 2 : 1 [135]. Звездочкой отмечена монотропная фаза.

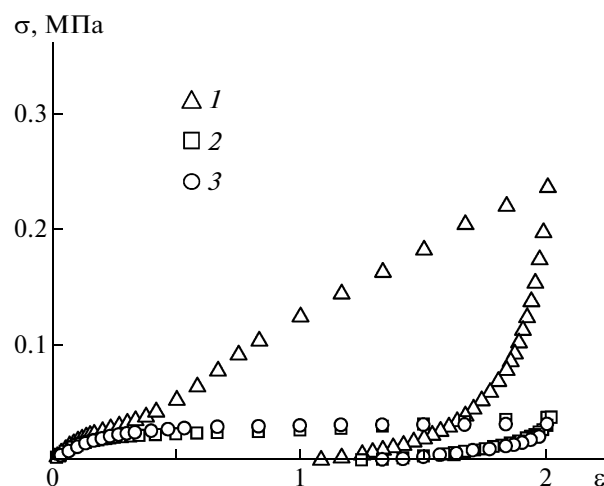
сом ориентации мезогенных фрагментов [136, 137]. В таких системах, как и в сшитых ЖК-эластомерах, способность материала к большим обратимым деформациям сочетается с ЖК-упорядочением. Подтверждением этому служат деформационные кривые, приведенные на рис. 10. Модуль эластичности Н-связанных сеток очень мал (при скорости деформации 5 мм/мин модуль эластичности равен 7.1 МПа, при 2 мм/мин – 5.5 МПа, при 0.5 мм/мин – 1.9 МПа), хотя вполне сопоставим с модулем эластичности химически сшитых ЖК-эластомеров. Следует подчеркнуть, что отжиг образца приводит к практически полно-

му восстановлению его размеров, что подтверждает возможность полной релаксации деформации.

Деформация полидоменной Н-связанной сети способствует текстурированию материала. Различие в виде текстуррентгенограмм позволило авторам охарактеризовать структуру материала в терминах слоевого порядка, когда полимерные сплюснутые клубки локализованы в слоях, соединенных между собой Н-связанными мезогенными мостиками. При этом в случае сеток на основе полимеров БК-*n*ПА мезогенные фрагменты уложены под углом к плоскости слоя с достаточно регулярным изменением знака угла наклона  $\pm\alpha$ ,



**Рис. 10.** Деформационные кривые полимера БК-6ПА, содержащего 10% фтороксибензойной кислоты, полученные при скорости деформации 5 (1), 2 (2) и 0.5 мм/мин (3).  $T = 90^\circ C$  [137].



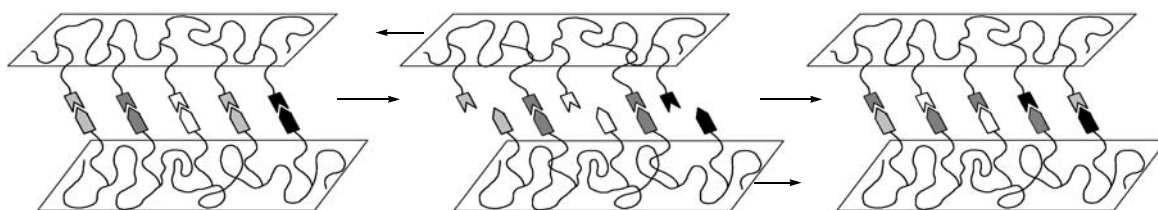
**Рис. 11.** Деформационные кривые предварительно ориентированной пленки полимера БК-6ПА, содержащего 10% 4-[S(-)-2-метилгептилокси]бензойной кислоты, полученные при растяжении вдоль (1) и поперек (2) оси ориентации, и данные в сравнении с деформационной кривой полидоменного образца (3). Скорость деформации 2 мм/мин,  $T = 90^\circ C$  [137].



что позволило идентифицировать структуру в терминах  $SmC_a$ -мезоморфизма.

На рис. 11 приведены кривые деформации, полученные при растяжении полимерных ЖК-пленок вдоль и поперек исходной оси ориентации в направлении, параллельном смектическим плоскостям. Анализ кривых выявляет наличие различных механизмов деформации анизотропного ЖК-материала (рис. 12) в условиях, когда деформация осуществляется вдоль длинной оси эллипсоида вращения, соответствующего макромолекулярному клубку в исходно макроскопически ориентированном материале. В этом случае имеет место лишь незначительное совершенствование ориентации (рис. 12, ось  $X$ ). Там же, где деформация происходит перпендикулярно исходному направлению, реализуется, по-видимому, механизм “мягкой” деформации [137, 138] в плоскости смектического  $S$ -слоя, и макромолекулярный

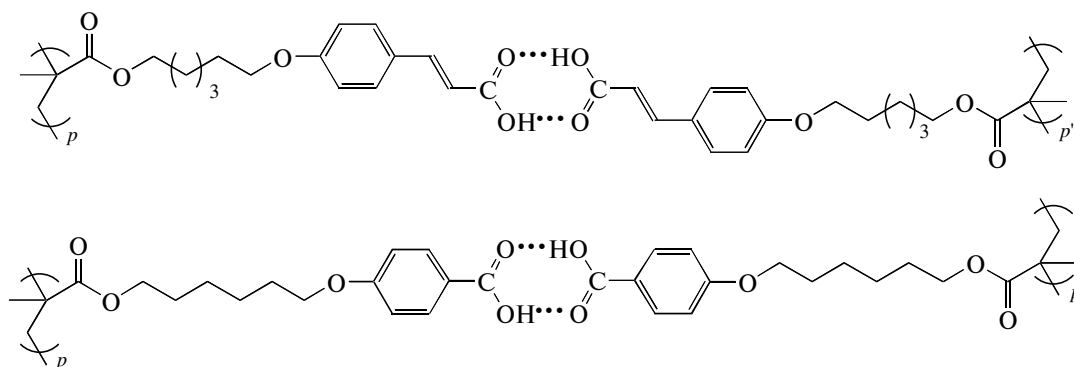
клубок переориентируется в новом направлении (рис. 12, ось  $Y$ ). Здесь следует отметить, что процесс деформации весьма чувствителен к скорости ее развития. Если создать условия релаксации напряжения в различных точках деформационной кривой, то ее вид начинает напоминать кривую с пределом текучести, когда напряжение, достигнув определенного предела, перестает изменяться по мере развития деформации. Это подтверждается и экспериментами по релаксации напряжения, а затем характером его роста к насыщению по мере дальнейшего деформирования (рис. 13) [136]. Учитывая особенности химического строения данных систем, в которых плоскости локализации клубков соединены между собой Н-связями, можно предполагать, что деформирование осуществляется в условиях разрушения и восстановления Н-связей:

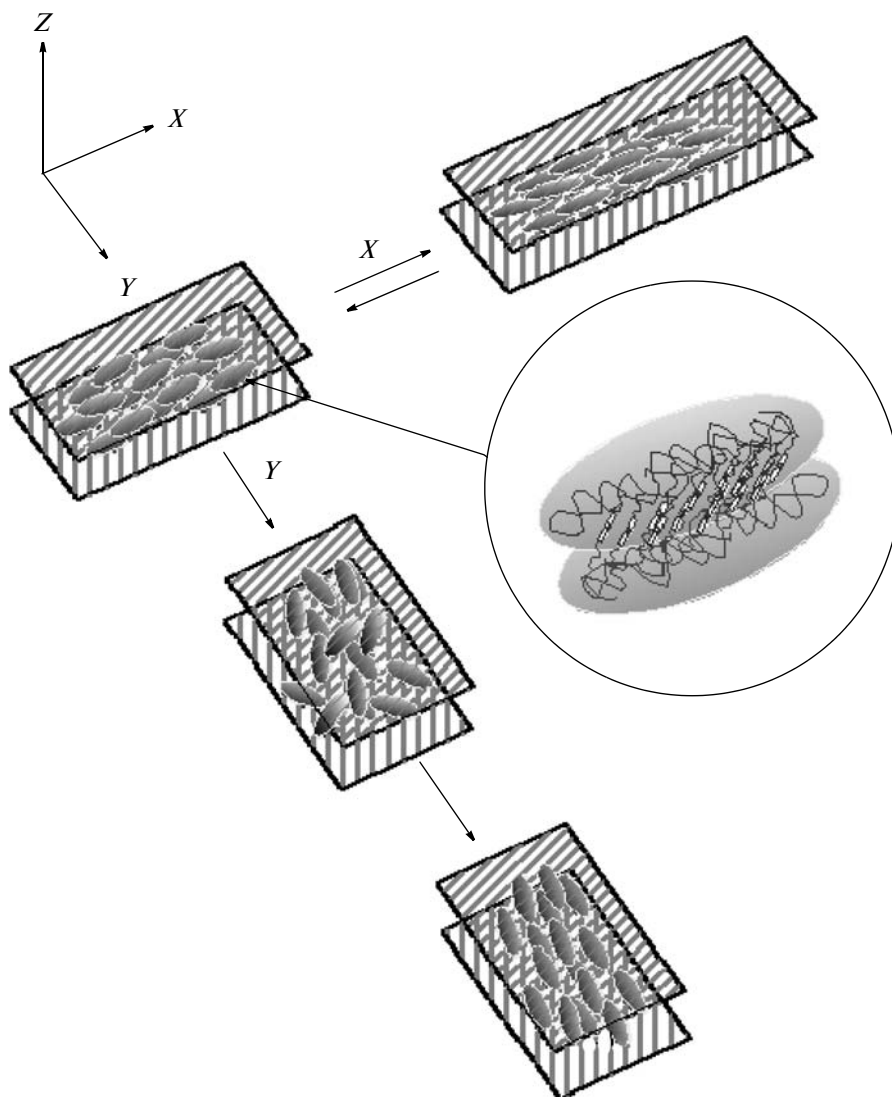


Сочетание нематогенных мезогенных групп в составе ЖК-сополимера и групп, отвечающих за Н-связывание и способствующих образованию сетки, может заметно влиять на параметр порядка жидкого кристалла. Как показано Барматовым с сотрудниками [139], увеличение содержания групп  $COOH$  в составе сополимера способствует

росту параметра порядка в том случае, когда узлы сетки образованы мезогеноподобными Н-связанными структурами.

Uchida и Kawatsuki [140] на примере сополимеров на основе эфиров полиметакриловой кислоты, несущих в боковых цепях фрагменты оксикричной кислоты

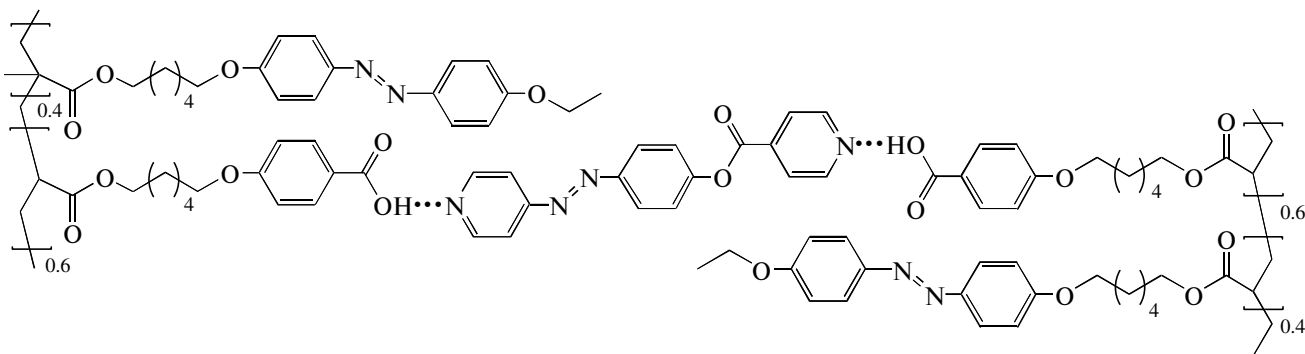




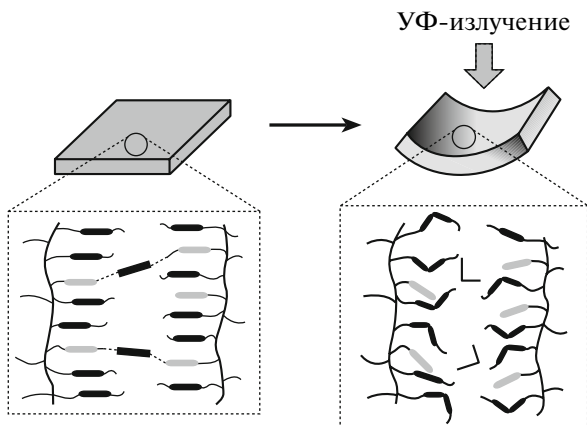
**Рис. 12.** Схематическое представление молекулярной ориентации и переориентации монодоменного образца H-связанного полимера, образующего  $SmC_a$ -фазу, при растяжении [137].

показали возможность фотоиндуцируемой ориентации и переориентации ЖК-директора в H-связанной сетке, что подтверждает идею о необычных оптических свойствах H-связанных сеток. Последнее

было наглядно продемонстрировано Матиуа и другими [141] на примере незакрепленных пленок, полученных на основе H-связанной сетки, в состав которой входят азобензольные фрагменты:



Обработка таких пленок УФ-излучением вызывает *цис-транс* фотоизомеризацию азобензольного фрагмента, сопровождающуюся изменением локального ориентационного порядка Н-связанной ЖК-системы и, как следствие, макроскопическую деформацию пленок:



По существу речь идет о превращении световой энергии в механическую работу.

Еще один пример уникальных оптических свойств Н-связанных полимерных сеток приведен Шибаяевым с сотрудниками в работе [142]. Авторы создали ЖК-системы холестерического типа, представляющие собой композиции, в состав

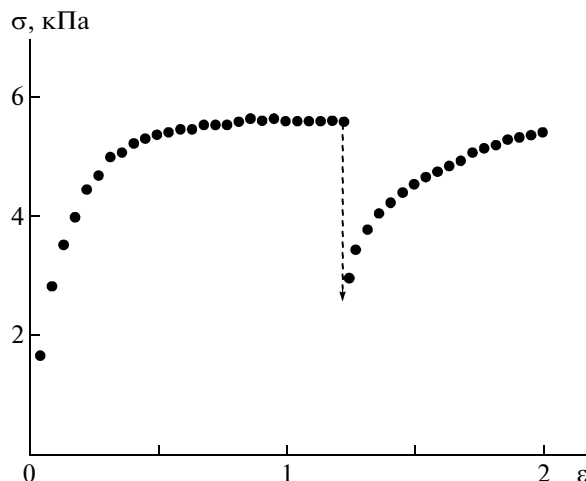
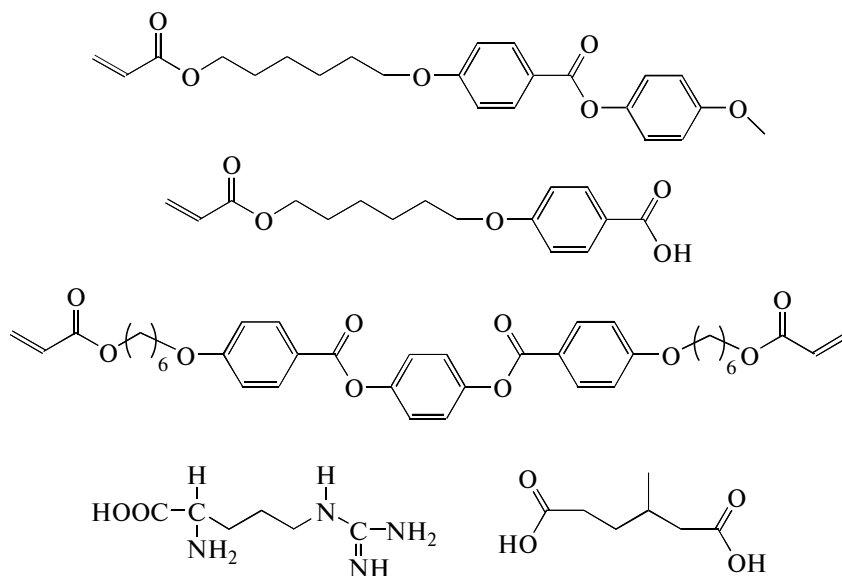


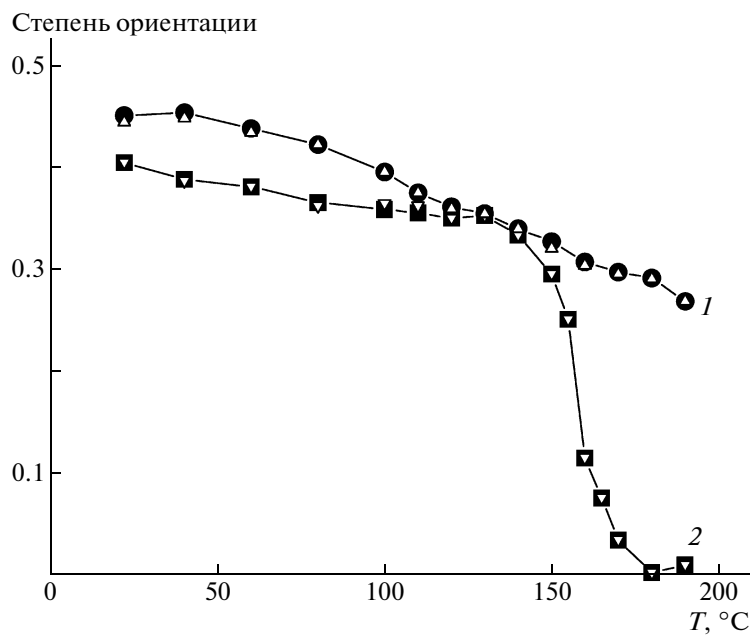
Рис. 13. Деформационная кривая смеси полимера БК-6ПА с 10% (R)-(+)-3-метиладипиновой кислоты, полученная в квазиравновесных условиях при  $T = 90^{\circ}\text{C}$  [137].

которых входит мономер (и соответствующая ему полимерная матрица, полученная в процессе его полимеризации и химического сшивания) и молекулы оптически активного допанта, способные к Н-связыванию:

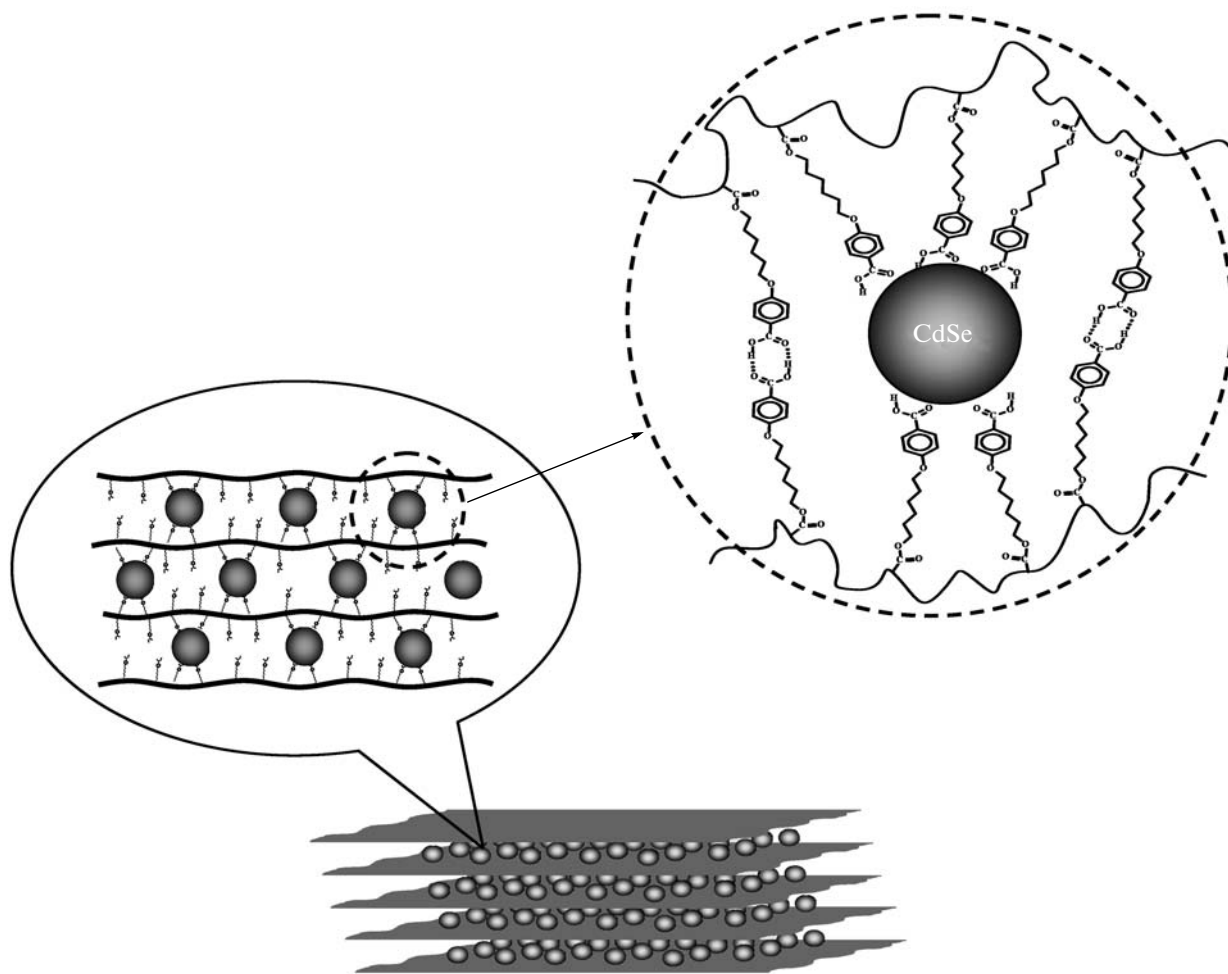


При определенных условиях пленка на основе холестерической сетки при контакте с водным раствором аминокислоты меняет цвет в связи со сдвигом максимума длины волны селективного отражения света. Увеличение содержания донорно-акцепторных групп, в частности, обеспечиваемых допантом (метиладипиновой кислотой), локализованным в полимерной матрице, способ-

ствует ускорению смены цвета пленки в результате изменения спиральной структуры полимерной матрицы и ее набухания в растворе. Одновременно с этим, если в состав системы ввести соответствующий лазерный краситель и осуществить накачку, то такие пленки проявляют генерацию на длине волны, отвечающей границе селективного отражения света.



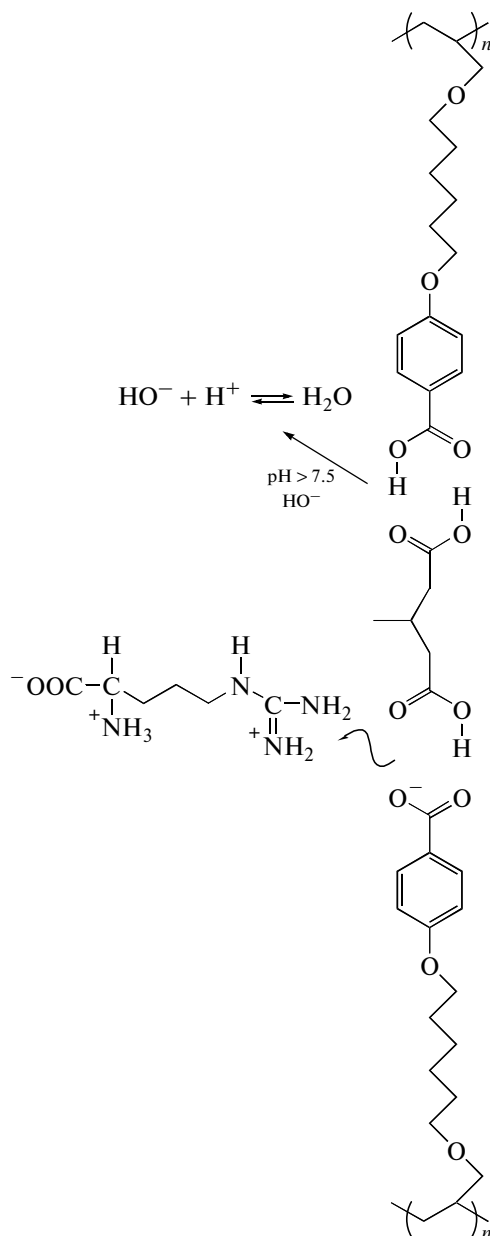
**Рис. 14.** Температурная зависимость степени ориентации подложки ФЭП (1) и привитого БК-6ПА (2) [144]. Темные точки – нагревание, светлые – охлаждение.



**Рис. 15.** Схематическое изображение смектической упаковки нанокompозита [148].

Таким образом, холестерические Н-связанные структуры могут применяться в качестве “рабочего материала” сенсорных устройств, в которых, по мнению авторов, чувствительность к биологическим молекулам, показанная на растворах аминокислоты, выражается в изменении оптических свойств ЖК-фазы.

В качестве гипотезы о механизме реакции сшитого ЖК-полимера, содержащего Н-связанные фрагменты, на присутствие аминокислоты в водном растворе авторы рассматривают эффект разрушения Н-связей между полимерной матрицей и низкомолекулярным допантом в соответствии со схемой, приведенной ниже.

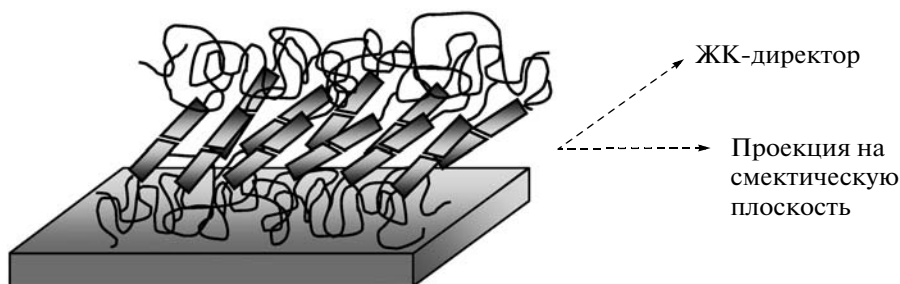


Возможное использование Н-связанных сетей в качестве тонкопленочных материалов для сенсорных устройств требует также определенной механической стабильности материала, которая может быть обеспечена за счет создания тонких привитых

слоев Н-связанного полимера на поверхности полимерной подложки. Прививочная полимеризация мономера БК-6А на подложку из сополимера тетрафторэтилена (85%) с гексафторпропиленом (15%) (ФЭП), предварительно обработанную вакуумным

УФ-излучением, позволяет получить тонкие микронные слои Н-связанного полимера, проявляющие все индивидуальные свойства, присущие данному полимеру в блоке [143, 144]. Деформация привитой пленки БК-6ПА при температурах выше  $T_c$

приводит к ориентации основных цепей фторполимера вдоль оси вытяжки, а смектические слои ориентируются параллельно плоскости пленки, сохраняя при этом наклонную ориентацию мезогенных групп в соответствии со структурой  $SmC_a$ -фазы:



В области существования привитого слоя в ЖК-состоянии степень ориентации полимера изменяется незначительно, но переход в изотропное состояние сопровождается резким падением его функции ориентации (рис. 14). Охлаждение образца до  $20^\circ\text{C}$  приводит к обратимому восстановлению значений степени ориентации привитого БК-6ПА. При этом пленка ФЭП/БК-6ПА в целом не меняет ни агрегатного состояния, ни своей формы в интервале  $20\text{--}200^\circ\text{C}$ . Полученный методом прививочной полимеризации и макроскопически ориентированный Н-связанный ЖК-полимер представляет собой стабильную в данном температурном интервале систему с обратимо изменяемыми параметрами. Прививка такого полимера на подложку из ФЭП создает условия для реализации эффекта “памяти”, выражающегося в обратимом восстановлении монодоменной структуры привитого слоя указанного полимера.

Дальнейшие научные исследования Н-связанных полимерных систем должны быть направлены на создание функциональных материалов. В этом отношении особый интерес представляют недавно появившиеся работы российских ученых, нацеленные на использование Н-связанных полимеров в качестве матриц для локализации, стабилизации и организации наночастиц, в частности, квантовых точек [145–148]. Группа Р.В. Тальрозе сообщила о получении нанокомпозитов квантовых частиц полупроводника селенида кадмия в матрицах поли-4-( $\omega$ -акрилоилоксиалкилокси)бензойных кислот. По совокупности данных малоуглового рентгеновского рассеяния, ДСК и спектров люминесценции можно сделать вывод о том, что комбинация свойств и структуры ЖК-полимеров, построенных на Н-связанных мезогенных группах, позволяет осуществлять контролируемое внедрение квантовых точек в объемный материал в количестве до 40 мас. %, ко-

гда система сохраняет индивидуальность квантовых точек (с точки зрения квантовых характеристик и отсутствия агрегации) при их плотном заполнении структуры слоя. Полученный материал представляет собой окрашенные полимерные пленки, в которых на наноуровне реализовано послойное чередование квантовых частиц и полимерной матрицы, а механическая прочность возрастает при одновременном сочетании ЖК-фазы и квантовых точек в объеме материала (рис. 15).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В течение последнего десятилетия исследования в области ЖК-материалов позволили установить, что формирование сетки Н-связей может лежать в основе образования ЖК-фаз в системах, которые на первый взгляд не имеют мезогенной структуры, но создают ее за счет Н-связывания. К числу установленных закономерностей следует прежде всего отнести тот факт, что наличие мезогеноподобных Н-связанных димеров является необходимым, но не достаточным условием образования ЖК-фазы. Присутствие наряду с димерами недимеризованных групп  $\text{COOH}$  как в ЖК-, так и в изотропной фазах, служит указанием на существенную роль количественного фактора. Оценка последнего как снижения относительного содержания димеров на 30% при переходе Н-связанной системы в изотропный расплав дает четкое указание на то, что для ЖК-организации системы на основе алкоксипроизводных бензойной кислоты требуется определенное соотношение между количеством недимеризованных и димерных форм, обеспечиваемых Н-связями.

Обнаруженное весьма незначительное влияние длины развязки в полимере и метиленового участка в молекуле мономера на температуру пе-

перехода в изотропное состояние со всей очевидностью должно быть уникальной особенностью любых Н-связанных ЖК-систем по сравнению с обычными мезогенными ЖК-мономерами и гребнеобразными полимерами. Термодинамика изотропного перехода и термическая стабильность мезофазы обусловлены преобладающей ролью Н-связей.

Очевидно, что температурная область существования ЖК-фаз в указанных системах в существенной степени определяется равновесием димер-недимеризованная форма.

Образование таких комплексных структур представляет большой интерес с точки зрения направленной самоорганизации и создания функциональных материалов. В рамках развития данного направления особое внимание, по нашему мнению, следует уделить сочетанию Н-донорных и Н-акцепторных молекул, играющих роль либо матрицы, либо функционально активного компонента, в химическое строение которого было бы заложено наличие определенных функциональных фрагментов, а именно, хиральных групп, хромофорных соединений, групп, обеспечивающих высокий дипольный момент, а также лекарственных соединений и наночастиц. Это позволит в дальнейшем не только модифицировать структуру мезофаз, но и направленно создавать функциональные материалы с комплексом необходимых свойств. Следует также обратить внимание и на композиционные полимерные системы, в которых полимеры образуют тонкие привитые слои и нанокмозиты, которые могли бы выступать в качестве молекулярных сенсоров и запирающих "клапанов" в мембранных устройствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрейдзон Я.С., Шибяев В.П., Платэ Н.А. // Тр. Всесоюзной конференции по жидким кристаллам. Иваново, 1974. С. 214.
2. Шибяев В.П., Фрейдзон Я.С., Платэ Н.А. // Тр. II Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1975. Т. 2. С. 164.
3. Платэ Н.А., Шибяев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
4. Plate N., Shibaev V. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum Press, 1987.
5. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Химия, 1981.
6. Finkelmann H., Ringsdorf H., Wendorff J. // Makromol. Chem. 1979. B. 179. S. 273.
7. Roviello A., Sirigu A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1975. V. 13. P. 455.
8. Polymeric Liquid Crystals / Ed. by A. Blumstein. New York: Plenum Press, 1985.
9. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by V.P. Shibaev. Berlin; Hedleberg; New York: Springer, 1996.
10. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim: VCH, 1995.
11. Lehn J.-M. // Supramolecular Polymers / Ed. by A. Ciferri. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 3.
12. Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006. V. 45. № 1. P. 38.
13. Kato T. // Supramolecular Polymers / Ed. by A. Ciferri. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 131.
14. Corbin P.S., Zimmerman S.C. // Supramolecular Polymers / Ed. by A. Ciferri. Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 153.
15. Bouteiller L. // Adv. Polym. Sci. 2007. V. 207. P. 79.
16. Tschierske C. // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. № 12. P. 1930.
17. Bennet G.M., Jones B. // J. Chem. Soc. 1939. P. 420.
18. Weygand C., Gabler R. // Z. Phys. Chem. 1940. B. 46. S. 270.
19. Gray G.W., Jones B. // J. Chem. Soc. 1953. № 12. P. 4179.
20. Gray G.W. Molecular Structure and Liquid Crystals. London; New York: Acad. Press, 1967.
21. Gray G.W., Jones B. // J. Chem. Soc. 1954. № 5. P. 1467.
22. Schubert H., Dehne R., Uhlig V. // Z. Chem. 1972. B. 12. S. 219.
23. Kirov N., Fontana M.P., Cavatorta F., Ratajczak H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 75. P. 303.
24. Antonova K., Petrov M., Kirov N., Tenev T., Ratajczak H., Baran J. // J. Mol. Struct. 1994. V. 325. P. 189.
25. Petrov M., Antonova K., Kirov N., Tenev T., Ratajczak H. // J. Mol. Struct. 1994. V. 327. P. 265.
26. Ходжаева В.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 11. С. 2409.
27. Ivanov N.B., Petrov M.P. // Liq. Cryst. 1992. V. 11. № 6. P. 953.
28. Ivanov N.B., Petrov M.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 265. P. 457.
29. Kang S.K., Samulski E.T. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 3. P. 371.
30. Белами Л. Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул. М.: Мир, 1971.
31. Kresse H., Konig S., Demus D. // Wiss. Z. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 1978. B. 27. № 3. S. 47.
32. Kolbe Al., Plass M., Kresse H., Kolbe Ad., Drabowicz J., Zurawinski R. // J. Mol. Struct. 1997. V. 436-437. P. 161.
33. Молочко В.А., Иващенко А.В., Лидин Р.А., Торгова С.И. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 7. С. 1605.

34. Шандрюк Г.А., Коваль М.В., Купцов С.А., Сасновский Г.М., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 434.
35. Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бондаренко Г.Н., Купцов С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 245.
36. Шаталова А.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2004.
37. Kato T., Frechet J.M.J. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 9. P. 3818.
38. Kato T., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 8533.
39. Kato T., Fujishima A., Frechet J.M.J. // *Chem. Lett.* 1990. P. 919.
40. Kato T., Wilson P.G., Fujishima A., Frechet J.M.J. // *Chem. Lett.* 1990. P. 2003.
41. Kato T., Adachi H., Fujishima A., Frechet J.M.J. // *Chem. Lett.* 1992. P. 265.
42. Kato T., Kihara H., Uryu T., Fujishima A., Frechet J.M.J. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 25. P. 6836.
43. Odinkov S.E., Mashkovsky A.A., Glazunov V.P., Iogansen A.V., Rassadin B.V. // *Spectrochim. Acta. A.* 1976. V. 32. № 6. P. 1355.
44. Lee J.Y., Painter P.C., Coleman M.M. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 4. P. 954.
45. Kresse H., Szulzewsky I., Mandt P., Frach R. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994. V. 257. P. 19.
46. Gündogan B., Binnemans K. // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 6. P. 851.
47. Yu L.J., Wu J.M., Wu S.L. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991. V. 198. P. 407.
48. Jin J.-I., Park J.-H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1984. V. 110. P. 293.
49. Shatalova A.M., Kresse H., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Kuptsov S.A., Talroze R.V. // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 708. № 1–3. P. 7.
50. Treybig A., Dorscheid C., Weissflog W., Kresse H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. V. 260. P. 369.
51. Mallia V.A., Antharjanam P.K.S., Das S. // *Liq. Cryst.* 2003. V. 30. № 2. P. 135.
52. Song X., Li J., Zhang S. // *Liq. Cryst.* 2003. V. 30. № 3. P. 331.
53. Yandrasits M.A., Zhang A., Bruno K., Yoon Y., Sridhar K., Chuang Y., Harris F.W., Cheng S.Z.D. // *Polymer International*. 1994. V. 33. № 1. P. 71.
54. Schubert H., Hoffmann S., Hauschild J., Marx I. // *Z. Chem.* 1977. B. 17. № 11. S. 414.
55. Lochmüller C.H., Souter R.W. // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. № 25. P. 3016.
56. Brienne M.-J., Gabard J., Lehn J.-M., Stibor I. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. № 24. P. 1868.
57. Suarez M., Lehn J.-M., Zimmerman S.C., Skoulios A., Heinrich B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 37. P. 9526.
58. Kato T., Kubota Y., Nakano M., Uryu T. // *Chem. Lett.* 1995. P. 1127.
59. Kumar U., Kato T., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 17. P. 6630.
60. Kumar U., Frechet J.M.J., Kato T., Ujiie S., Timura K. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992. V. 31. № 11. P. 1531.
61. Kato T., Frechet J.M.J. // *Macromol. Symp.* 1995. V. 98. P. 311.
62. Kato T., Hirota N., Fujishima A., Frechet J.M.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. № 1. P. 57.
63. Sato A., Kato T., Uryu T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. № 3. P. 503.
64. Alexander C., Jariwala C.P., Lee C.M., Griffin A.C. // *Macromol. Symp.* 1994. V. 77. P. 283.
65. He C., Donald A.M., Griffin A.C., Waigh T., Windle A.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. № 10. P. 1617.
66. Lee C.-M., Jariwala C.P., Griffin A.C. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 21. P. 4550.
67. Bladon P., Griffin A.C. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 24. P. 6604.
68. Stewart D., Imrie C.T. // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. № 2. P. 223.
69. Stewart D., Imrie C.T. // *Liq. Cryst.* 1996. V. 20. № 5. P. 619.
70. Stewart D., Imrie C.T. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 4. P. 877.
71. Bazuin C.G., Brandys F.A. // *Chem. Mater.* 1992. V. 4. № 5. P. 970.
72. Bazuin C.G., Brandys F.A., Eve T.M., Plante M. // *Macromol. Symp.* 1994. V. 84. P. 183.
73. Brandys F.A., Bazuin C.G. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 1. P. 83.
74. Bazuin C.G. // *Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals* / Ed. by W. Brostow. London: Chapman and Hall, 1998. Ch. 3.
75. Tork A., Bazuin C.G. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 22. P. 7699.
76. Bazuin C.G., Boivin J., Tork A., Tremblay H., Bravo-Grimaldo E. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 18. P. 6893.
77. Bazuin C.G., Brodin C. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 25. P. 9366.
78. Sallenave X., Bazuin C.G. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 15. P. 5326.
79. Kato T., Mizoshita N., Kanie K. // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. № 11. P. 797.
80. Kato T., Ihata O., Ujiie S., Tokita M., Watanabe J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 11. P. 3551.
81. Fouquey C., Lehn J.-M., Levelut A.-M. // *Adv. Mater.* 1990. V. 2. № 5. P. 254.
82. Lehn J.-M. // *Macromol. Symp.* 1993. V. 69. P. 1.
83. Lehn J.-M. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 1990. V. 29. № 11. P. 1304.
84. Bhowmik P.K., Wang X., Han H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 9. P. 1282.



85. *McMullan P.J., Griffin A.C.* // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 1. P. 574.
86. *Armstrong G., Buggy M.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 3. P. 547.
87. *Toh Ch.L., Xu J., Lu X., He Ch.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 20. P. 4731.
88. *Xu J., Toh Ch.L., Xueming L., Wang Sh., He Ch., Lu X.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 5. P. 1684.
89. *Toh Ch.L., Xu J., Lu X., He Ch.* // Liq. Cryst. 2008. V. 35. № 3. P. 241.
90. *Sudha J.D., Pillai C.K.S.* // Polymer. 2005. V. 46. № 18. P. 6986.
91. *Bhowmik P.K., Wang X., Han H.* // Liq. Cryst. 2007. V. 34. № 7. P. 841.
92. *Rogness D.C., Riedel P.J., Sommer J.R., Reed D.F., Wiegel K.N.* // Liq. Cryst. 2006. V. 33. № 5. P. 567.
93. *Ringsdorf H., Schmidt H.-W., Schneller A.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 745.
94. *Ringsdorf H., Schmidt H.-W., Baur G., Kiefer R.* // Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 306.
95. *Ringsdorf H., Schmidt H.-W., Strobl G., Zentel R.* // Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 308.
96. *Schmidt H.-W.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater. 1989. V. 28. № 7. P. 940.
97. *Kossmehl G., Schulz M., Vieth H.-M.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. S. 1753.
98. *Cabrera I., Krongauz V., Ringsdorf H.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. V. 155. P. 221.
99. *Kato T., Kihara H., Kumar U., Fujishima A., Uryu T., Frechet J.M.J.* // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 2. P. 722.
100. *Lin H-Ch., Hendrianto J.* // Polymer. 2005. V. 46. № 26. P. 12146.
101. *Blumstein A., Clough S.B., Patel L., Blumstein R.B., Hsu E.C.* // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 243.
102. *Blumstein A., Blumstein R.B., Clough S.B., Hsu E.C.* // Macromolecules. 1975. V. 8. № 1. P. 73.
103. *Garcia-Tellado F., Geib S.J., Goswami Sh., Hamilton A.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 24. P. 9265.
104. *Geib S.J., Vicent C., Fan E., Hamilton A.D.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater. 1993. V. 32. № 1. P. 119.
105. *Kato T., Nakano M., Moteki T., Uryu T., Ujiie S.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8875.
106. *Kato T., Ogasawara M., Ujiie S.* // Kobunshi Ronbunshu. 1999. V. 56. № 6. P. 410.
107. *Kawakami T., Kato T.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 14. P. 4475.
108. *ten Brinke G., Ruokolainen J., Ikkala O.* // Europhys. Lett. 1996. V. 35. № 2. P. 91.
109. *Ruokolainen J., ten Brinke G., Ikkala O., Torkkeli M., Serimaa R.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3409.
110. *Ruokolainen J., Tanner J., Ikkala O., ten Brinke G., Tomas E.L.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 11. P. 3532.
111. *Luyten M.C., G.O.R. Alberda van Ekenstein, Wildeman J., ten Brinke G., Ruokolainen J., Ikkala O., Torkkeli M., Serimaa R.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 26. P. 9160.
112. *Luyten M.C., G.O.R. Alberda van Ekenstein, G. ten Brinke, Ruokolainen J., Ikkala O., Torkkeli M., Serimaa R.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4404.
113. *Ruokolainen J., Torkkeli M., Serimaa R., Vahvaselkä S., Saariaho M., ten Brinke G., Ikkala O.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6621.
114. *Han X., Zhang S., Shanks R.A., Pavel D.* // React. Funct. Polym. 2008. V. 68. № 6. P. 1097.
115. *Kato T., Kondo G., Kihara H.* // Chem. Lett. 1997. P. 1143.
116. *Ambrozic G., Zigon M.* // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 1. P. 53.
117. *Finkelmann H., Kock H.-J., Rehage G.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. № 4. P. 317.
118. *Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шубаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1465.
119. *Baxter B.C., Gin D.L.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 14. P. 4419.
120. *Зубарев Е.П.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХХС РАН, 1996.
121. *Zhao Y., Yuan G.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 1067.
122. *Зубарев Е.П., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1031.
123. *Greve A., Finkelmann H.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 2926.
124. *Nourry J., Sixou P., Mitov M., Glogarova M., Bubnov A.M.* // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 1. P. 35.
125. *Mitchell G.R., Coulter M., Davis F.J., Guo W.* // J. phys. II France. 1992. V. 2. № 5. P. 1121.
126. *Wendorff J.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. № 4. P. 405.
127. *Kato T., Kihara H., Ujiie S., Uryu T., Frechet J.M.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8734.
128. *Kihara H., Kato T., Uryu T., Frechet J.M.J.* // Liq. Cryst. 1998. V. 24. № 3. P. 413.
129. *Kurihara S., Mori T., Nonaka T.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5940.
130. *Zhao Y., Yuaun G., Roche Ph.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 3025.
131. *Kato T., Kihara H., Kumar U., Uryu T., Frechet J.M.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. № 15–16. P. 1644.
132. *Kihara H., Kato T., Uryu T., Frechet J.M.J.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 4. P. 961.
133. *Pourcain C.B.St., Griffin A.C.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 12. P. 4116.

134. *Wilson L.M.* // *Liq. Cryst.* 1995. V. 18. № 3. P. 381.
135. *Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бодягин М.Б., Купцов С.А., Kresse H., Торгова С.И., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 11. С. 1891.
136. *Merekalov A.S., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Bezborodov V.S., Terentjev E.M.* // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 4. P. 495.
137. *Shandryuk G.A., Kuptsov S.A., Shatalova A.M., Plate' N.A., Talroze R.V.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 9. P. 3417.
138. *Warner M., Terentjev E.* *Liquid Crystal Elastomer.* Oxford: Oxford Sci. Publ., 2003.
139. *Барматов Е.Б., Барматова М.В.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2007. Т. 49. № 9. С. 1732.
140. *Uchida E., Kawatsuki N.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 26. P. 9357.
141. *Mamiya J., Yoshitake A., Kondo M., Yu Y., Ikeda T.* // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. № 1. P. 63.
142. *Shibaev P.V., Chiappetta D., Sanford R.L., Palffy-Muhoray P., Moreira M., Cao W., Green M.M.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 12. P. 3986.
143. *Василец В.Н., Шандрюк Г.А., Савенков Г.Н., Бондаренко Г.Н., Шаталова А.М., Тальрозе Р.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 9. С. 1486.
144. *Vasilets V.N., Shandryuk G.A., Savenkov G.N., Shatalova A.M., Bondarenko G.N., Talroze R.V., Plate N.A.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 10. P. 3685.
145. *Шандрюк Г.А., Ребров А.В., Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Мерекалов А.С., Гасков А.М., Тальрозе Р.В.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2005. Т. 47. № 10. С. 1879.
146. *Talroze R., Shandryuk G., Matukhina E., Merekalov A., Vasiliev R., Gaskov A.* // *Polym. Prepr.* 2007. V. 48. № 2. P. 775.
147. *Shandryuk G., Merekalov A., Bykov V., Bondarenko G., Vasiliev R., Gaskov A., Talroze R.* // *Polym. Prepr.* 2007. V. 48. № 2. P. 795.
148. *Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Bondarenko G.N., Rebrov A.V., Vasiliev R.B., Merekalov A.S., Gas'kov A.M., Talroze R.V.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 6. P. 2178.

УДК 541(64+515):547.39

## КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И 1,1,1,3,3,3-ГЕКСАФТОРИЗОПРОПИЛ- $\alpha$ -ФТОРАКРИЛАТА<sup>1</sup>

© 2009 г. С. Д. Зайцев\*, Ю. Д. Семчиков\*, Е. В. Черникова\*\*

\* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

\*\* Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

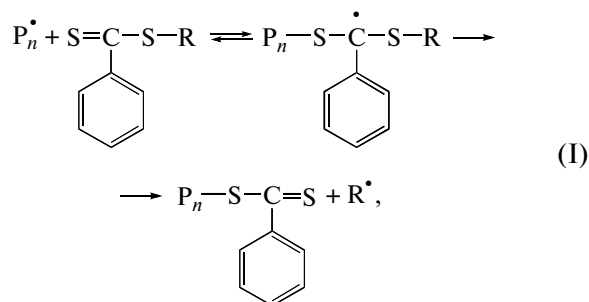
Поступила в редакцию 05.10.2007 г.

Принята в печать 14.04.2008 г.

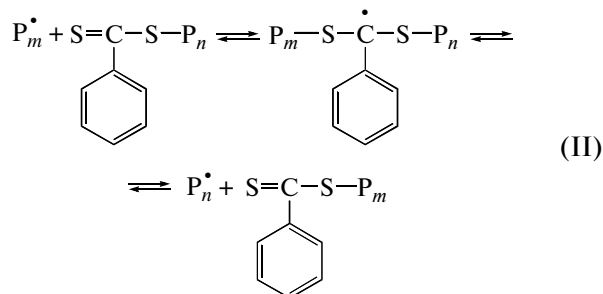
Впервые получены узкодисперсные сополимеры N-винилпирролидона с 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил- $\alpha$ -фторакрилатом в присутствии бензилдителиобензоата псевдоживой радикальной полимеризацией по механизму обратимой передачи цепи. Определены относительные активности мономеров, свидетельствующие о протекании чередующейся сополимеризации. При сополимеризации эквимольных мономерных смесей N-винилпирролидона с 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил- $\alpha$ -фторакрилатом наблюдаются типичные признаки псевдоживой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи: замедление полимеризации по сравнению с классическим радикальным процессом, вырождение гель-эффекта, последовательное повышение среднечисленной ММ с увеличением конверсии и образование узкодисперсных сополимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Первые работы в области псевдоживой радикальной полимеризации появились на рубеже 80-90-х годов XX века, и к настоящему времени это направление является одним из перспективных в синтетической химии высокомолекулярных соединений [1]. Наиболее эффективным, простым и универсальным приемом псевдоживой радикальной полимеризации, позволяющим синтезировать полимеры с заданной ММ и узким ММР, является полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) [2]. Этот процесс помимо элементарных реакций классической радикальной полимеризации включает в себя присоединение растущего радикала к низкомолекулярному ОПЦ-агенту с последующей фрагментацией промежуточного интермедиата и образованием полимерного агента передачи цепи



который далее принимает участие в процессе обратимой передачи цепи:



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00500), Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы" (проект 2007-3-1.3-26-01-314) и Национального проекта "Образование" инновационной образовательной программы ННГУ.

E-mail: semchikov@ichem.unn.ru (Семчиков Юрий Денисович).

Фрагментация интермедиата, образующегося на стадии (II), приводит к "оживлению" макро-радикалов, которые участвуют в реакции роста цепи до следующего акта присоединения к полимерному ОПЦ-агенту. В результате многократного по-

Значения относительной активности мономеров при сополимеризации ВП ( $M_1$ ) с ФПФА ( $M_2$ ) ( $T = 60^\circ\text{C}$ , конверсия 7%)

[БТБ], моль/л	[ДАК], моль/л	Растворитель	$r_1$	$r_2$	$\delta^*$
–	$6.7 \times 10^{-4}$	ТГФ	0.017	0.047	0.026
–	$1.7 \times 10^{-3}$	МЭК	0.043	0.058	0.019
$6.7 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-4}$	ТГФ	0.155	0	0.015
$1.7 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-3}$	МЭК	0.148	0	0.020

\* Среднеквадратичное отклонение.

вторения актов передачи цепи ММ полимера по ходу реакции линейно повышается с конверсией, а ММР образующегося полимера сужается. Выделенный из реакционной смеси полимер способен продолжать процесс псевдоживой полимеризации после введения в новую порцию мономера и инициатора.

Применение этого метода открывает широкие возможности для осуществления макромолекулярного дизайна и позволяет получать специфические материалы с богатыми функциональными возможностями – блок-сополимеры [3], звездообразные [4, 5] и гребнеобразные полимеры [6].

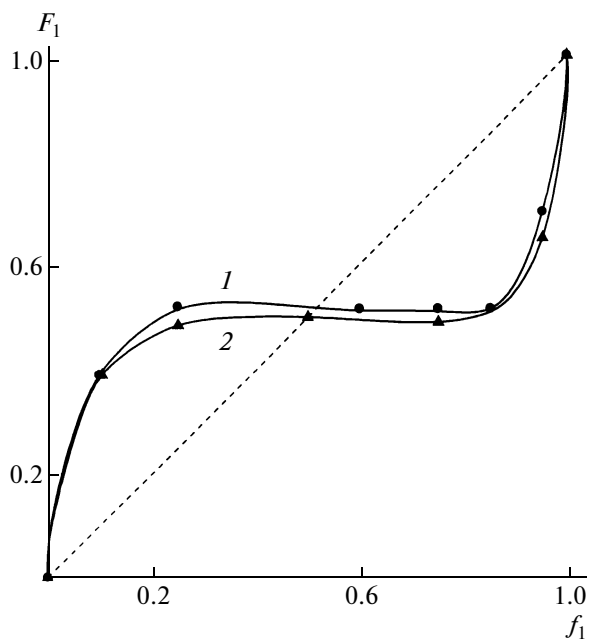
Наименее изученной областью в настоящее время является ОПЦ-сополимеризация. Весьма немногочисленные исследования в области ОПЦ-сополимеризации по большей части связаны с синтезом статистических сополимеров (стирол–метилметакрилат, стирол–метилакрилат, метилакрилат–бутилакрилат [7]), чередующихся сополимеров стирола с малеиновым ангидридом [8, 9], а также сополимеров метилакрилата с алкенами [10] и стирола с метилметакрилатом [11], где эффект чередования достигается введением кислот Льюиса. При этом в литературе имеются лишь единичные работы о влиянии ОПЦ-агента на состав сополимера, а также на кинетику и механизм процесса. Так, в работе [12] показано, что в присутствии заметных количеств кумилдителибензоата состав сополимеров ММА–стирол, метилакрилат–стирол и ММА–*n*-бутилакрилат, образующихся на начальных конверсиях, несколько отличается от состава сополимеров, полученных в отсутствие ОПЦ-агента. В присутствии другого ОПЦ-агента (*трет*-бутилдителибензоата) состав сополимера стирола и *n*-бутилакрилата не изменялся при увеличении концентрации ОПЦ-агента [13].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности контролируемого синтеза узкодисперсных сополимеров *N*-винилпирролидона (ВП) и 1,1,1,3,3,3-гексафторпропил- $\alpha$ -фторакрилата (ФПФА) в присутствии бензидителибензоата (БТБ) в качестве ОПЦ-агента.

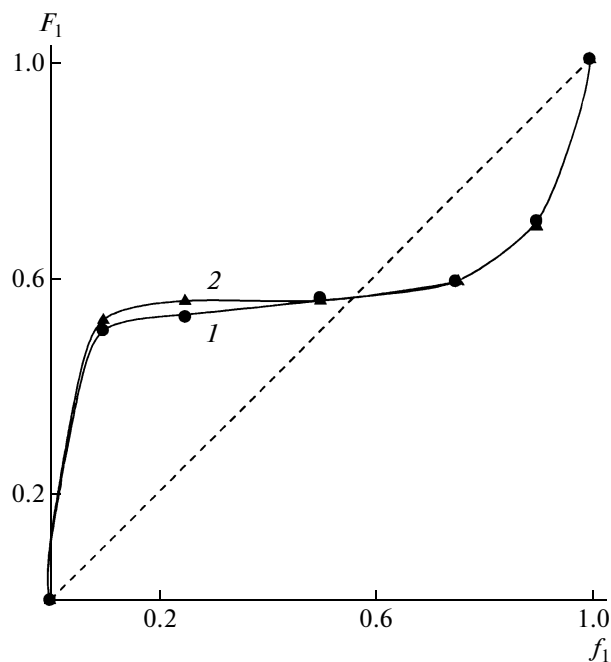
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП промышленного производства сушили над гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. ФПФА синтезировали по методике, описанной в работе [14]. Используемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии с общепринятыми методиками [15]. БТБ получали по методике [16]. Сополимеризацию ВП с ФПФА проводили при  $60^\circ\text{C}$  в растворе ТГФ и МЭК (соотношение мономеров : растворитель равно 1 : 2 по объему) в запаянных ампулах, предварительно дегазированных путем трехкратного замораживания в вакууме. При достижении нужной конверсии ампулы извлекали из термостата и охлаждали жидким азотом. Полученные сополимеры очищали трехкратным переосаждением петролейным эфиром из растворов в ТГФ и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Кинетику полимеризации изучали гравиметрически. Состав сополимеров определяли по содержанию азота методом Кьельдаля [17]. Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров проводили с помощью методом ГПХ в ТГФ при  $40^\circ\text{C}$  на жидкостном хроматографе “Shimadzu” с колонками, наполненными полистирольным гелем с размером пор  $1 \times 10^6$  и  $1 \times 10^5$  Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения “LCsolution”. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

Для вычисления относительной активности мономеров использовали разработанный нами нелинейный вариант на основе метода прямого поиска Хука–Дживса [18]. Значения относительной активности мономеров, рассчитанные данным методом, приведены в таблице. Достоверность значений относительной активности мономеров, получаемых с использованием указанного метода, апробирована на экспериментальных данных по составу сополимера, приведенных в работе [19].



**Рис. 1.** Кривые состава сополимера ВП–ФПФА при сополимеризации в ТГФ (1) и МЭК (2).  $[ДАК]_0 = 6.7 \times 10^{-4}$  (1) и  $1.7 \times 10^{-3}$  моль/л (2),  $T = 60^\circ\text{C}$ . Здесь и далее  $f_1$ ,  $F_1$  – содержание ВП в мономерной смеси и в сополимере соответственно.



**Рис. 2.** Кривые состава сополимера ВП–ФПФА при сополимеризации в ТГФ (1) и МЭК (2) в присутствии БТБ.  $[ДАК]_0 = 6.7 \times 10^{-4}$  (1) и  $1.7 \times 10^{-3}$  моль/л (2),  $[БТБ]_0 = 6.7 \times 10^{-3}$  (1) и  $1.7 \times 10^{-2}$  моль/л (2),  $T = 60^\circ\text{C}$ .

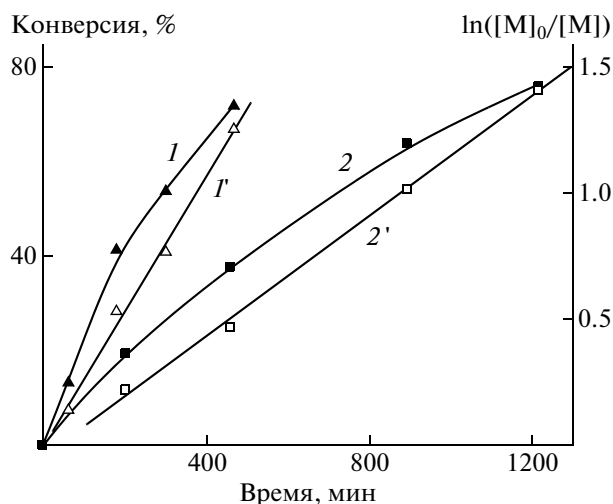
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы была изучена классическая радикальная сополимеризация ВП и ФПФА, инициированная ДАК. Поскольку сополимеризация указанных мономеров в массе протекает с чрезвычайно высокой скоростью (предельная конверсия достигается за 5 мин) и, кроме того, процесс является гетерофазным, синтез проводили в растворе ТГФ или МЭК. Известно [20], что  $\alpha$ -фторакрилаты являются типичными электроноакцепторными мономерами, характеризующимися высокими положительными значениями параметра  $e$  в рамках схемы  $Q-e$  Алфрея–Прайса ( $e \approx +1.5$ ). ВП с развитой системой  $\pi-p-\pi$ -сопряжения относится к электронодонорным мономерам ( $e = -1.14$ ). Наличие значительных по величине и противоположных по знаку параметров  $e$  позволяет предположить, что при сополимеризации соответствующих мономеров будет иметь место чередующаяся сополимеризация. Действительно, как видно из рис. 1, в широком интервале составов сомономерной смеси состав сополимеров практически не изменяется и составляет  $\sim 0.5$ ; значения относительной активности мономеров (констант сополимеризации) близко к нулю (таблица). Все это указывает на образование чередующегося сополимера.

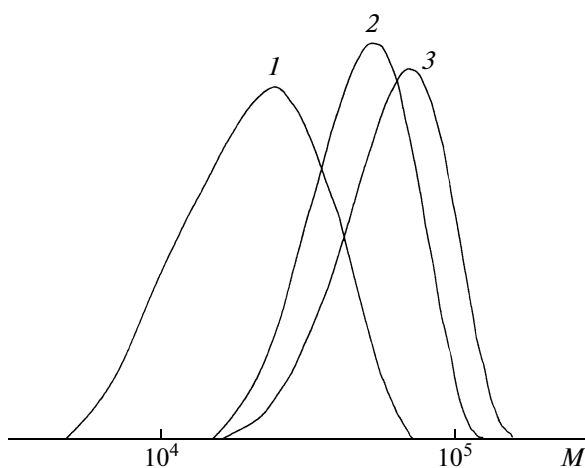
При введении в реакционную смесь ОПЦ-агента (в концентрации  $1.7 \times 10^{-2}$  моль/л и ниже) состав сополимера практически не изменяется и также составляет  $\sim 0.5$  (рис. 2, таблица). Аналогичные результаты (отсутствие влияния БТБ на состав сополимера) были получены ранее и для другой системы (стирол–малеиновый ангидрид), образующей строго чередующиеся сополимеры [8].

Введение БТБ ( $10^{-2}$  моль/л) в гомополимеризацию как ВП, так и ФПФА, инициированную ДАК ( $10^{-3}$  моль/л), вызывает сильное замедление процесса по сравнению с классической радикальной полимеризацией. Так, при полимеризации в массе в указанных условиях при  $60^\circ\text{C}$  за  $\sim 20$  ч выход ПВП составляет около 10%, а ПФПФА – 30%, в то время как в отсутствие ОПЦ-агента в обоих случаях максимальный выход достигается за 5–8 ч.

В отсутствие ОПЦ-агента скорость сополимеризации эквимольной мономерной смеси ВП–ФПФА в массе примерно на два порядка выше, чем скорость гомополимеризации каждого из мономеров, что должно быть связано с резким увеличением значения эффективной средней константы скорости роста (по сравнению с гомополимеризацией) в случае, когда константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  близки нулю. При ОПЦ-сополимеризации этой сомономерной пары также следует ожидать резкого повышения скорости процесса по срав-

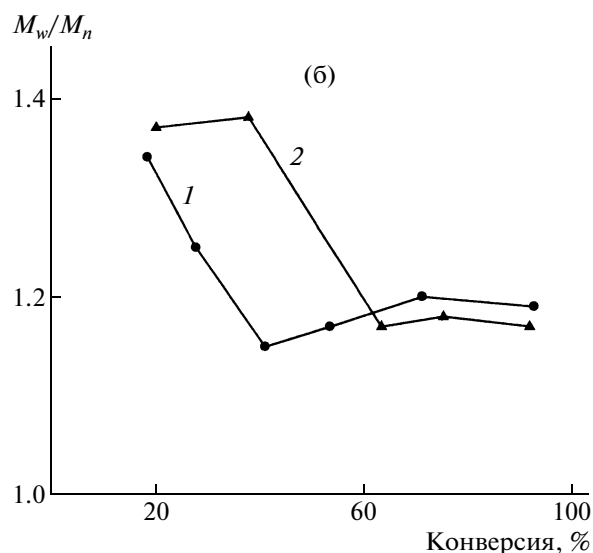
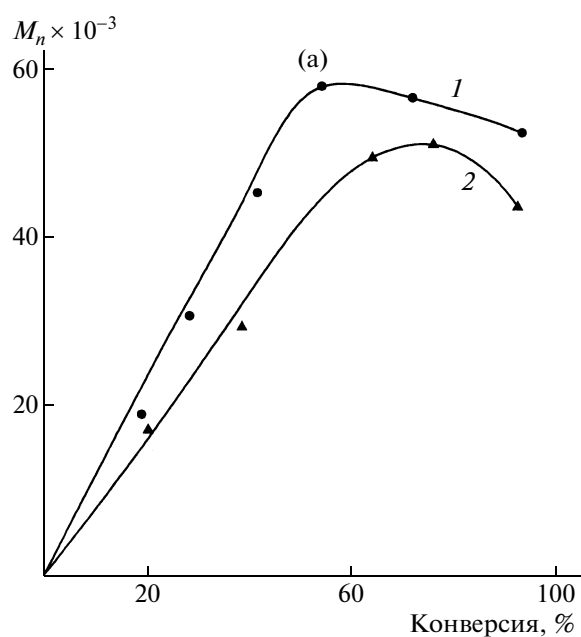


**Рис. 3.** Зависимость конверсии (1, 2) и  $\ln([M]_0/[M])$  (1', 2') от времени при сополимеризации эквимольной мономерной смеси ВП и ФПФА в ТГФ (1, 1') и МЭК (2, 2').  $[ДАК]_0 = 6.7 \times 10^{-4}$  (1, 1') и  $1.7 \times 10^{-3}$  моль/л (2, 2'),  $[БТБ]_0 = 6.7 \times 10^{-3}$  (1, 1') и  $1.7 \times 10^{-2}$  моль/л (2, 2'),  $T = 60^\circ\text{C}$ .



**Рис. 4.** ГПХ-кривые сополимеров ВП и ФПФА, синтезированных в ТГФ из эквимольной мономерной смеси и выделенных при конверсии 18.8 (1), 41.2 (2) и 53.8% (3).  $[ДАК]_0 = 6.7 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[БТБ]_0 = 6.7 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

нению с гомополимеризацией каждого из мономеров. Действительно, как видно из рис. 3, сополимеризация эквимольных мономерных смесей ВП–ФПФА в ТГФ и МЭК при  $60^\circ\text{C}$  при соотношении мольных концентраций ДАК и БТБ, равном 0.1, протекает с высокой скоростью. При этом оказалось, что одновременное увеличение концентраций инициатора и ОПЦ-агента в  $\sim 2.5$  раза приводит к двукратному понижению



**Рис. 5.** Зависимость  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) от конверсии при сополимеризации эквимольной смеси ВП и ФПФА в ТГФ (1) и МЭК (2).  $[ДАК]_0 = 6.7 \times 10^{-4}$  (1) и  $1.7 \times 10^{-3}$  моль/л (2),  $[БТБ]_0 = 6.7 \times 10^{-3}$  (1) и  $1.7 \times 10^{-2}$  моль/л (2),  $T = 60^\circ\text{C}$ .

скорости полимеризации. Явление уменьшения скорости при увеличении концентрации ОПЦ-агента хорошо известно в ОПЦ-полимеризации; обычно его связывают с образованием и накоплением в системе малоактивных радикальных интермедиатов и(или) их участием в побочных реакциях обрыва цепей [16]. Во всем изученном интервале конверсий сополимеризация протекает без гель-эффекта. Это особенно наглядно

видно на зависимости  $\ln[M]_0/[M]$  ( $[M]_0$  и  $[M]$  – суммарная начальная и текущая концентрации мономеров) от времени (рис. 3), которая остается линейной вплоть до предельных конверсий. Полученные результаты свидетельствуют о псевдоживом характере процесса.

Наиболее полную информацию о реализации псевдоживого механизма дает изучение закономерностей изменения молекулярно-массовых характеристик полимера в ходе полимеризации. Существенно, что в условиях эксперимента, когда гель-эффект полностью подавлен, ГПХ-кривые полученных сополимеров с ростом конверсии последовательно смещаются в область высоких ММ (рис. 4). Характерным признаком протекания полимеризации по псевдоживому механизму является линейная зависимость  $M_n$  от глубины превращения. В широком интервале конверсий (вплоть до ~60%)  $M_n$  действительно линейно растет с конверсией, однако затем наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости (рис. 5а). Подобные закономерности отмечены в работе [21] при полимеризации акриловой кислоты в присутствии дибензилтретиокарбоната в качестве ОПЦ-агента в диоксане, этаноле и 2-пропаноле. Причина этого явления пока не ясна. Объяснить полученные результаты увеличением на глубоких конверсиях вклада реакции передачи цепи на растворитель [21] не представляется возможным, поскольку, как видно из рис. 5б, коэффициенты полидисперсности сополимеров, образующихся на глубоких конверсиях, остаются достаточно низкими. Отметим, что по ходу процесса коэффициенты полидисперсности понижались и после конверсии ~40% сохранялись постоянными ( $M_w/M_n = 1.15-1.2$ ).

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что сополимеризация ВП и ФПФА в присутствии бензидитиобензоата в качестве ОПЦ-агента протекает по псевдоживому радикальному механизму. Полученные узкодисперсные амфифильные сополимеры могут найти применение в новых медицинских технологиях – направленного транспорта лекарственных средств в липосомах, выполняющих роль наноконтейнеров, и стентирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis. Wiley-Interscience, 2002.
- Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
- Chong Y.K., Le T.P., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 6. P. 2071.
- Kwak Y., Goto A., Komatsu K., Sugiura Y., Fukuda T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 12. P. 4434.
- Bernard J., Hao X., Davis T.P., Barner-Kowollik C., Stenzel M.H. // *Bioacromolecules*. 2006. V. 7. № 1. P. 232.
- Chen Y., Ying L., Yu W., Kang E.T., Neoh K.G. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 25. P. 9451.
- Feldermann A., Toy A.A., Phan H., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 12. P. 3997.
- Chernikova E., Terpugova P., Bui C., Charleux B. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 15. P. 4101.
- Davies M.C., Dawkins J.V., Hourston D.J. // *Polymer*. 2005. V. 46. № 6. P. 1739.
- Liu S., Gu B., Rowlands H.A., Sen A. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 21. P. 7924.
- Lutz J.-F., Kirci B., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 3136.
- Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Morsley D.R., Davis T.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 9. P. 1353.
- Черникова Е.В., Морозов А.В., Казиев М.Б., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 9. С. 1606.
- Heumuller P., Siegemund G., Groh W. Pat. 3518893 Germany. 1987.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. *Органические растворители*. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
- Бобранский Б. *Количественный анализ органических соединений*. М.: Госхимиздат, 1961.
- Беганцова Ю.Е., Малышев А.С., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 4. С. 560.
- Hill D.J.T., Lang A.P., Munro P.D., O'Donnel J.H. // *Eur. Polym. J.* 1992. V. 28. № 4. P. 391.
- Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications / Ed. by J. Scheirs. New York: Wiley-Interscience, 1997.
- Loiseau J., Doerr N., Suau J.M., Egraz J.B., Liauro M.F., Ladaviere C., Claverie J. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 3066.

УДК 541.64:547(538.141+39)

## ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$ ДЛЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА<sup>1</sup>

© 2009 г. Д. Ф. Гришин, И. С. Ильичев, Н. Б. Валетова

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 26.10.2007 г.

Принята в печать 23.10.2008 г.

Изучены особенности гомо- и сополимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии каталитических систем на основе комплекса  $\text{Ni}(\text{II})$  в сочетании с цинком и арилгалогенидом. Установлено влияние температуры и компонентов каталитической системы на степень конверсии. Молекулярные массы полимеров линейно нарастают с конверсией мономера, что свидетельствует в пользу контролируемого характера полимеризации. Рассчитана относительная активность метилметакрилата и стирола ( $r_{\text{ММА}} = 0.45$ ,  $r_{\text{стирол}} = 1.70$ ) при их сополимеризации в присутствии  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$ . Показано, что скорость сополимеризации уменьшается с увеличением концентрации метилметакрилата. На основании анализа экспериментальных и литературных данных предложена схема процесса.

В последние годы комплексы переходных металлов находят широкое применение для проведения контролируемой радикальной полимеризации [1]. Как правило, с этой целью используют соединения меди, рутения, родия, железа и других металлов, склонных к одноэлектронному окислительно-восстановительному переходу [2]. Указанные металлокомплексы активны как катализаторы в полимеризации с переносом атома — Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Среди работ данного направления есть лишь единичные примеры использования комплексов никеля для инициирования полимеризационных процессов. Так, при полимеризации ММА по механизму ATRP Teyssie с сотрудниками впервые применили комплекс  $\text{Ni}(\text{II}) \text{NiBr}[o,o'-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]$  [3]. Соединения никеля, содержащие фосфиновые лиганды ( $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  [4, 5], а также  $\text{NiBr}_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$  [6]), оказались эффективны при радикальной полимеризации ММА по механизму ATRP. Для осуществления процесса с участием первого из них необходимо присутствие в качестве активатора кислоты Льюиса, в частности изопрропилата алюминия. Позднее авторы [6] применили для полимеризации термически более стойкий комплекс никеля с трибутилфосфино-

выми лигандами  $\text{NiBr}_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$ . Вследствие повышенной растворимости последнего полимеризация протекает в контролируемом режиме и в отсутствие кислот Льюиса.

Полимеризация стирола с участием комплексов никеля изучена еще меньше, чем синтез ПММА. Так, в присутствии гексазамещенного этана впервые была осуществлена радикальная полимеризация стирола с участием  $\text{NiCl}_2$  в комплексе с  $\text{PPh}_3$ . При этом процесс характеризовался линейной зависимостью ММ от конверсии [7], однако протекал лишь при высокой температуре ( $120^\circ\text{C}$ ). Авторы этой работы полагают в качестве движущей силы каталитического цикла окислительно-восстановительный переход между интермедиатами  $\text{Ni}(\text{I})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$ . Они же осуществили контролируемую радикальную полимеризацию стирола, иницированную тетраэтилтиурамдисульфидом и хлоридом никеля при  $105^\circ\text{C}$  [8].

Исследования низковалентных комплексов никеля ограничены лишь комплексом  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$  для контроля полимеризации ММА [9]. Применение фосфиновых комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$  в полимеризации связано с использованием  $\text{NiBr}_2(\text{PR}_3)_2$  и  $\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2$ . Участие  $\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2$  совместно с кислотой Льюиса приводило к неконтролируемому процессу [4, 6]. Замена инициатора  $\text{CCl}_3\text{Br}$  на  $\text{CCl}_4$  также способствовала неконтролируемому повышению ММ и полидисперсности с конверсией [4].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12017) и фонда Президента РФ (грант МК-4197.2007.3).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович), ilis@uic.nnov.ru (Ильичев Илья Сергеевич).



Вместе с тем применение комплексов никеля для управления ростом полимерной цепи может представлять несомненный интерес в плане разработки инициаторов-регуляторов нового типа, способных не просто инициировать синтез макромолекул, но и оказывать непосредственное влияние на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров, а также на состав и структуру сополимеров. Особый интерес именно к комплексам никеля, с одной стороны, связан с их высокой активностью в процессах катализа (например, в реакциях гидрирования), обусловленной координационной способностью атома металла, а с другой стороны, перспективой практического использования из-за относительно низкой себестоимости указанных соединений.

В настоящей работе изучена каталитическая активность систем на основе дибромидов бис-(трифенилфосфин) никеля, цинка и арилгалогенидов в процессах гомо- и сополимеризации стирола и ММА в широком диапазоне температур ( $-5...+70^{\circ}\text{C}$ ), а также оценено влияние компонентов иницирующей системы на молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителя и осадителя использовали соответственно этилацетат, хлороформ и гексан, которые сушили над хлористым кальцием и перегоняли при атмосферном давлении [10].

Органические мономеры – стирол и ММА очищали вакуумной перегонкой. Их физико-химические константы соответствовали литературным данным.

Инициатором служил ДАК, который очищали перекристаллизацией из метанола при  $50^{\circ}\text{C}$ . Бромбензол, йодбензол и хлороформ сушили над хлористым кальцием и перегоняли при атмосферном давлении [10].

Дибромид никеля – коммерческий продукт.

Никель бромид тригидрат  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – коммерческий продукт, использовали без предварительной очистки. Трифенилфосфин перекристаллизовывали из этанола, а  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  получали по методике [11].

Активирование цинковой пыли проводили по Клемменсену [12], обрабатывая 2%-ным раствором соляной кислоты, а затем последовательно промывая на фильтре водой, этанолом и ацетоном. Полученную цинковую пыль сушили в вакууме.

Полимеризацию осуществляли следующим образом.

Навески 0.0282 г (8 мол. %) цинковой пыли и 0.2 г (5 мол. %)  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  помещали в ампулу, добавляли расчетное количество мономера: 0.62 мл стирола или 0.57 мл ММА и 0.06 мл (10 мол. %) инициатора йодбензола. Затем ампулу трижды дегазировали при пониженном давлении, охлаждая жидким азотом. После этого перепаивали и помещали в термостат ( $70^{\circ}\text{C}$ ) на определенное время. Ампулы вскрывали, содержимое фильтровали от остатков катализатора. Выделенные полимеры очищали от оставшихся мономеров переосаждением гексаном из раствора в этилацетате.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Каталитическая активность систем на основе Ni(0)*

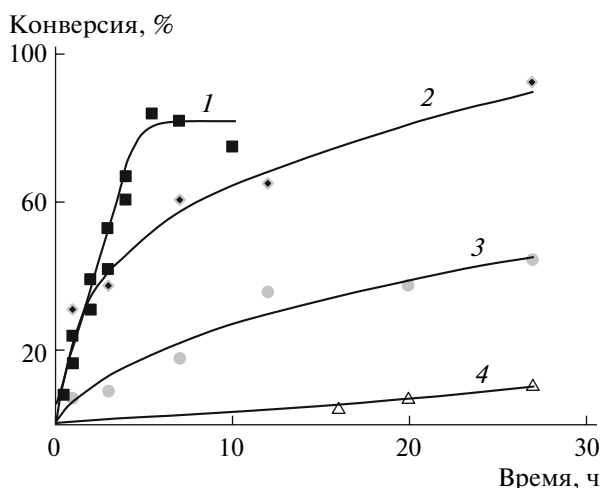
Установлено, что полимеризация стирола и ММА в присутствии каталитической системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  протекает до глубоких степеней превращения. Так, за 27 ч конверсия достигает 93 и 78% соответственно (рис. 1, 2).

Исследование предложенной нами иницирующей системы показало, что каждый из ее компонентов ( $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ , PhI и цинковая пыль) является обязательным участником иницирования: в отсутствие хотя бы одного из них полимеризация не идет.

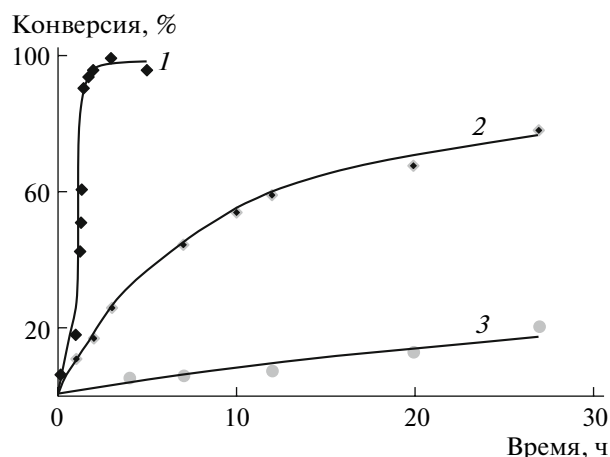
Существенное влияние на выход полимера оказывает природа инициатора (табл. 1) и катализатора. При замене йодбензола на бромбензол в исследуемой системе выход ПС значительно падает и составляет лишь 4% (опыт 2). Скорость полимеризации стирола в присутствии хлороформа также снижается, соответственно увеличивается ММ (опыт 3).

Наличие трифенилфосфинового лиганда у атома никеля, по-видимому, обязательно для эффективного проведения полимеризации. Это может быть связано с тем, что  $\text{NiBr}_2$  практически не растворяется в реакционной среде, и необходимого для протекания реакции контакта с цинком не происходит (выход ПС при  $70^{\circ}\text{C}$  за 1 ч не более 2%). Наоборот, комплекс  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  легко растворяется в полярных растворителях (например, в ацетонитриле) или в исследуемых мономерах, выход ПС при  $70^{\circ}\text{C}$  за 1 ч достигает 31%.

Из литературных данных известно, что при малом мольном соотношении катализатор : инициатор (менее 0.05) скорость полимеризации уменьшается [13]. При снижении концентрации  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  в 50 раз ( $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2] = 0.1$  мол. %, мольное соотношение катализатор : инициатор = 0.01) и цинковой пыли в 80 раз ( $[\text{Zn}] = 0.1$  мол. %) скорость полимеризации падает, и ПС был выде-



**Рис. 1.** Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии 0.8 мол. % ДАК (1) и  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  (2–4).  $T = 70$  (1, 2), 25 (3) и  $-5^\circ\text{C}$  (4).



**Рис. 2.** Кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии 0.1 мол. % ДАК (1) и  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  (2, 3).  $T = 70$  (1, 2) и  $25^\circ\text{C}$  (3).

лен лишь с выходом 8% за 11.5 ч при  $70^\circ\text{C}$  (ср. с образцом 1 из табл. 1).

При добавлении в полимеризат йодида цинка (5 мол. %) как кислоты Льюиса скорость полимеризации растет. Так, при полимеризации MMA за 1 ч при  $70^\circ\text{C}$  выход продукта увеличивается с 11 до 29%. Это согласуется с известными фактами ускорения радикальной полимеризации с участием кислот Льюиса [14]. В нашем случае в ходе генерирования каталитических частиц выделяется кислота Льюиса  $\text{ZnBr}_2$ , которая может быть ответственна за кинетический контроль роста цепи.

Для проведения дальнейших исследований нами было выбрано мольное соотношение мономера и компонентов инициатора [мономер] :  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2] : [\text{PhI}] : [\text{Zn}] = 100 : 5 : 10 : 8$ .

*Кинетические исследования полимеризации стирола в присутствии системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$*

**Полимеризация стирола и MMA.** Как отмечалось выше, полимеризация стирола в присут-

ствии  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$  протекает до глубоких степеней превращения. Так, за 27 ч конверсия достигла 93% (рис. 1).

При полимеризации стирола в присутствии ДАК зависимость конверсии от времени имеет характерный для радикальной полимеризации с гель-эффектом S-образный вид (рис. 1, кривая 1) и сопровождается спонтанным увеличением скорости процесса. Как следствие, наблюдается неконтролируемый рост ММ с конверсией. В присутствии никелевого катализатора зависимость конверсии от времени имеет пологий характер (рис. 1, кривая 2), что характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации [15, 16].

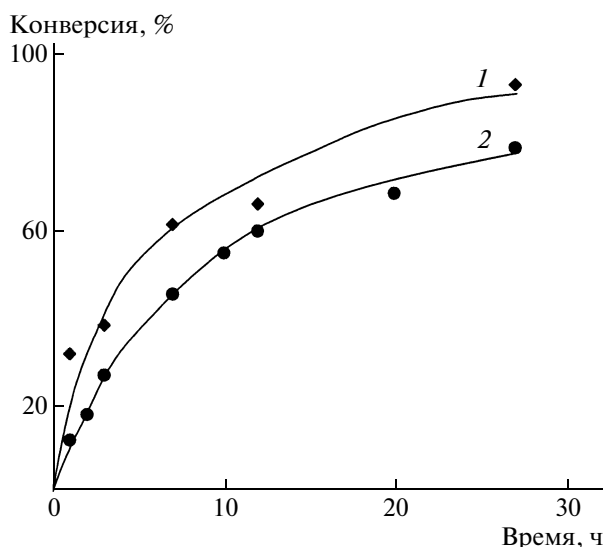
Нами также были исследованы зависимости конверсии от времени при полимеризации стирола при разной температуре (рис. 1, кривые 3 и 4). Интересно отметить, что полимеризация протекает даже при  $-5^\circ\text{C}$  с выходом ПС 11% за 27 ч.

Зависимости конверсии от времени при полимеризации MMA при 70 и  $25^\circ\text{C}$  в присутствии никелевой системы имеют аналогичный вид (рис. 2).

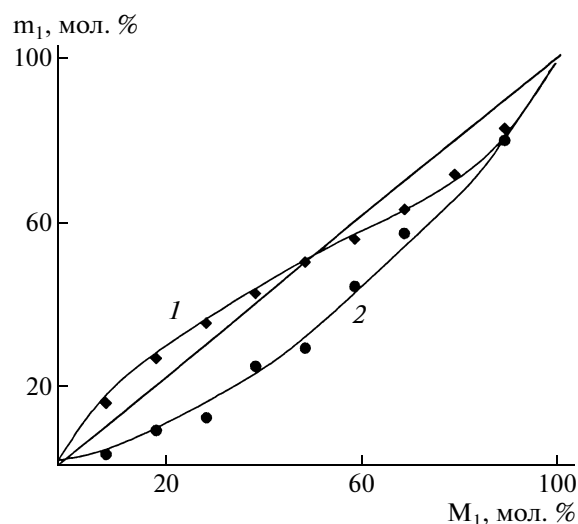
**Таблица 1.** Полимеризация стирола в присутствии каталитической системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$  и различных инициаторов

Опыт, №	Инициатор	Время полимеризации, ч	Конверсия мономера, %	$M_n \times 10^{-2}$	$M_w \times 10^{-2}$	$M_w/M_n$
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	1	31	5	6	1.2
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	1	4	—	—	—
3	$\text{CHCl}_3$	3	13	12	16	1.3

Примечание. Здесь и в табл. 2–4:  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2] = 5$  мол. %,  $[\text{Zn}] = 8$  мол. %, [инициатор] = 10 мол. %,  $T = 70^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.** Кинетические кривые полимеризации стирола (1) и ММА (2) при 70°C в присутствии  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ .



**Рис. 4.** Кривые состава сополимеров стирола с ММА, полученных при 70°C в присутствии 0.2 мол. % ДАК (1) и  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  (2).  $M_1$  и  $m_1$  – мольное содержание ММА в мономерной смеси и в сополимере.

Как и следовало ожидать, скорость процесса падает с уменьшением температуры (рис. 1, 2).

Полимеризация стирола в присутствии ДАК до глубоких степеней превращения протекает медленнее по сравнению с полимеризацией ММА в тех же условиях. В присутствии никелевого катализатора скорость полимеризации стирола несколько выше, чем скорость полимеризации ММА в сравнимых условиях (рис. 3).

**Сополимеризация стирола с ММА.** Результаты исследования сополимеризации стирола с ММА в присутствии исследуемой никельсодержащей композиции также свидетельствуют о снижении скорости процесса при введении в систему метакрилового мономера, что весьма необычно для классической радикальной полимеризации. Как видно из табл. 2, при повышении содержания ММА в мономерной смеси наблюдается постепенное снижение выхода сополимера с 67 до 49%.

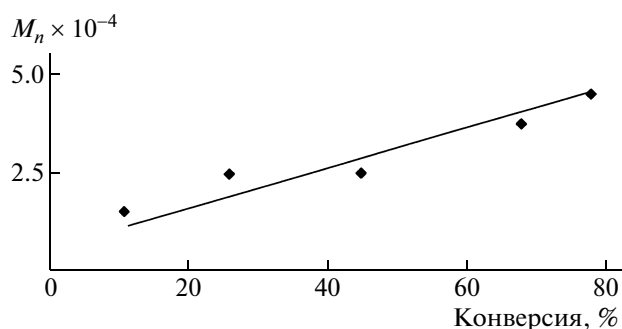
Изучение ММ продуктов сополимеризации стирола с ММА показало, что при увеличении до-

ли последнего в смеси ММ и полидисперсность образцов растут (табл. 2).

Исследование зависимости состава сополимера стирол–ММА от состава мономерной смеси свидетельствует о том, что иницирующая система  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$  существенно влияет на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси (рис. 4). Так, при использовании классических инициаторов (ДАК, дициклогексилпероксидикарбонат) кривая состава имеет S-образный вид (кривая 1), а относительная активность обоих мономеров (ММА и стирола) меньше единицы ( $r_{\text{ММА}} = 0.46$  и  $r_{\text{стирол}} = 0.52$ ). В то же время известно, что проведение сополимеризации ММА и стирола в присутствии элементоорганических соединений, в частности триизобутилбора, приводит к значительному повышению относительной активности ММА, что, по мнению авторов [17], связано с координацией метилметакрилатного радикала с атомом бора. При этом

**Таблица 2.** Сополимеризация стирола с ММА в присутствии системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$  за 22 ч

Опыт, №	Стирол–ММА, мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	1 : 99	49	65.0	27.6	83.8	3.0
2	20 : 80	55	25.5	10.0	22.6	2.3
3	30 : 70	57	21.5	9.6	19.6	2.0
4	40 : 60	62	18.0	7.4	13.5	1.8
5	50 : 50	67	15.5	6.3	10.6	1.7



**Рис. 5.** Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПММА от конверсии при 70°C в присутствии каталитической системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ .

относительная активность мономеров составила  $r_{\text{ММА}} = 2.45$  и  $r_{\text{стирол}} = 0.65$ . При сополимеризации стирола и ММА в присутствии систем на основе никеля на всех участках кривой состава сополимер обогащен стиролом (кривая 2). Добавки  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$  приводят к значительному повышению относительной активности стирола ( $r_{\text{ММА}} = 0.45$ ,  $r_{\text{стирол}} = 1.70$ ), что указывает на их активное влияние на реакционную способность мономеров в процессах сополимеризации.

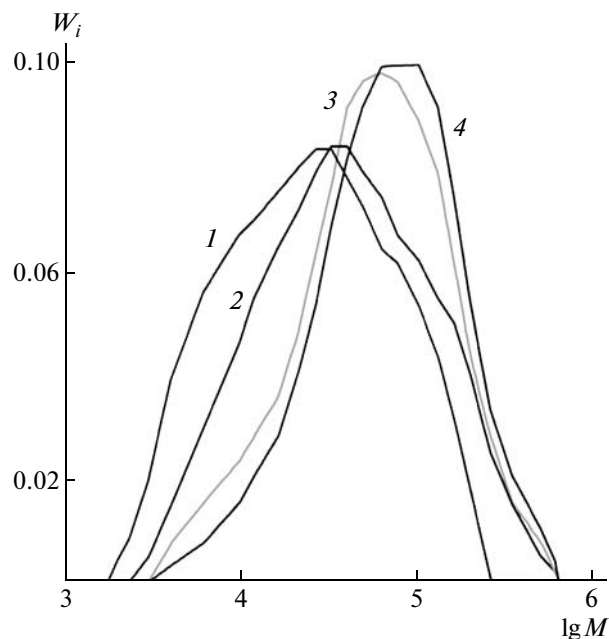
#### Молекулярно-массовые характеристики

Значения  $M_n$  ПММА, синтезированного в присутствии данной системы, равномерно увеличиваются с конверсией ММА (рис. 5).

Четко выраженное нарастание  $M_n$  в момент гель-эффекта для ПММА, синтезированного на ДАК без добавок никелевого комплекса, не проявляется при проведении полимеризации в присутствии системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$ . Более того, наблюдается линейная зависимость  $M_n$  с увеличением конверсии. Как известно [16, 18], линейный рост  $M_n$  с конверсией мономера является одним из характерных признаков полимеризации по механизму “живых” цепей.

**Таблица 3.** Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$

Опыт, №	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	11	15.3	46.4	3.0
2	26	24.9	73.2	2.9
3	68	37.8	87.0	2.3
4	78	45.5	98.0	2.2



**Рис. 6.** Кривые ММР образцов ПММА, полученных в присутствии  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  при 70°C и конверсии 11 (1), 26 (2), 68 (3) и 78% (4).  $W_i$  – массовая доля молекул заданной ММ.

Установлено, что кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии никельсодержащего инициатора, являются унимодальными независимо от выхода полимера, и с увеличением конверсии мономера мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область (рис. 6, табл. 3).

Сдвиг указанных кривых с повышением конверсии мономера свидетельствует о пофрагментарном росте полимерной цепи, тем самым подтверждая предположение о способности никелевых систем регулировать элементарные стадии полимеризации. Интересно, что с увеличением конверсии коэффициент полидисперсности синтезированных образцов уменьшается.

Величина  $M_n$  полистирола при использовании системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  равномерно нарастает с повышением конверсии стирола (рис. 7), а также с уменьшением температуры (табл. 4).

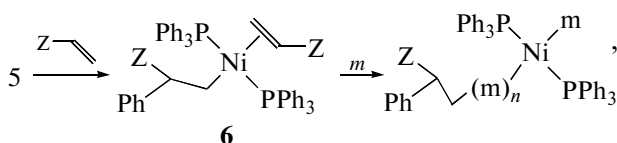
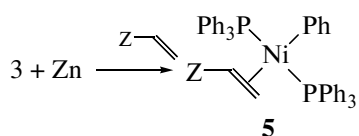
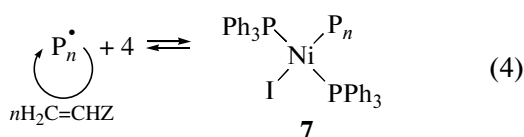
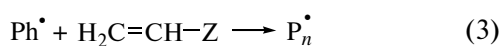
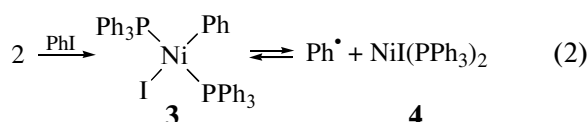
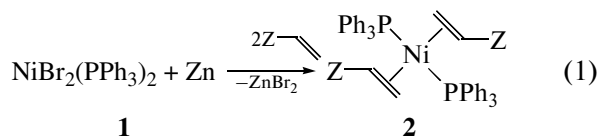
Кривые ММР образцов ПС, полученных в присутствии системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$ , смещаются в область больших ММ с ростом конверсии мономера (рис. 8, табл. 4). Из представленных данных видно, что, если в присутствии ДАК как инициатора кривая ММР полистирола имеет унимодальный характер, то при добавлении к мономеру иницирующей композиции  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$  данная зависимость стано-

вится бимодальной (за исключением образцов ПС на низкой конверсии). Интересным является также то, что с повышением конверсии высокомолекулярная мода увеличивается, а низкомолекулярная – уменьшается. Полученные результаты позволяют предположить, что в присутствии этой системы рост полимерной цепи проходит параллельно по двум механизмам. Данные на примере стирола согласуются с опубликованными ранее результатами полимеризации MMA в присутствии системы  $\text{CCl}_4/\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) и  $\text{CCl}_3\text{Br}/\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , в которых отмечалось наличие дополнительной высокомолекулярной моды, увеличивающейся с конверсией [4].

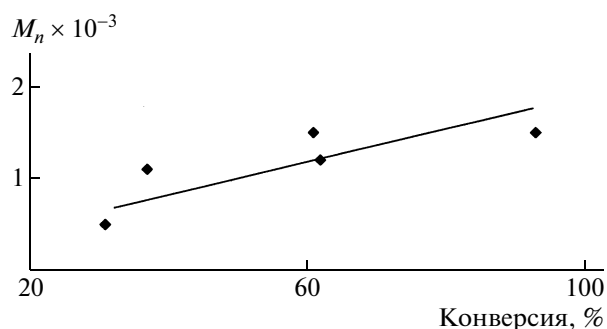
*Возможная схема полимеризации*

К настоящему времени существует несколько точек зрения на механизм полимеризации в присутствии комплексов переходных металлов: либо радикальный, либо координационный, либо сочетающий их [19, 20].

Анализ приведенных выше экспериментальных данных в совокупности с литературными сведениями позволили предположить следующую схему катализа и иницирования полимеризации:



где Z – COOMe, Ph; m – молекула мономера.



**Рис. 7.** Зависимость  $M_n$  полистирола от конверсии при 70°C в присутствии каталитической системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ .

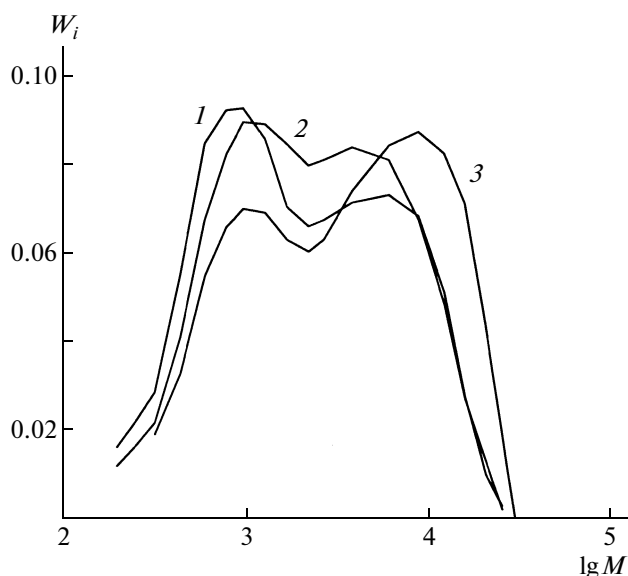
При восстановлении комплекса  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$  цинковой пылью генерируются частицы  $\text{Ni}(0)$ , что косвенно подтверждается изменениями окраски раствора с зеленой на красную. Образующийся *in situ* нульвалентный никелевый катализатор удерживается в растворе, вероятно, посредством координации с молекулами мономера и трифенилфосфина, входящего в его структуру [21], с образованием комплекса 2.

Комплекс 2 окислительно присоединяет йодбензол по реакции одноэлектронного переноса с образованием соединения 3, которое принимает непосредственное участие в иницировании радикальной полимеризации. Подобное соединение 3 ранее было описано в литературе [22]. Оно может либо обратимо диссоциировать, высвобождая фенильные радикалы и переходя в комплекс 4, в котором никель имеет степень окисления +1, либо восстановиться цинком, переходя в комплекс 5. Последний может перегруппировываться в интермедиат 6, ответственный за рост полимерной цепи. Дальнейшее нарастание цепи осуществляется за счет последовательного внедрения молекулы мономера, координированного на никеле в интермедиате 6. Альтернативно, комплекс 4  $\text{Ni}(I)$  может быть непосредственно получен по реакции

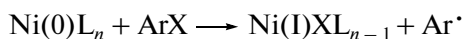
**Таблица 4.** Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии системы  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{PhI}$

Опыт, №	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-2}$	$M_w \times 10^{-2}$	$M_w/M_n$
1	31	5	6	1.2
2	62	12	38	3.2
3	93	15	59	3.9
4*	45	14	26	1.9

\* При 25°C.

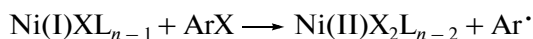


**Рис. 8.** Кривые ММР образцов ПС, полученных в присутствии  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  при  $70^\circ\text{C}$  и конверсии 37 (1), 62 (2) и 93% (3).



Эта реакция сопровождается выходом арильных радикалов, которые могут быть ответственны за инициирование полимеризации.

Интермедиаты никеля(I) в результате также превращаются в комплекс дигалогенникеля(II) в присутствии  $\text{ArI}$ , генерируя дополнительное количество арильных радикалов:



Принимая во внимание первый путь превращения, можно предположить, что свободное место в координационной сфере никеля занимает мономер, а фенильные радикалы иницируют полимеризацию. При этом образующиеся в системе растущие макрорадикалы  $\text{P}_n^\cdot$  способны обратимо присоединяться к атому никеля, приводя к комплексу 7. Обратимое взаимодействие радикала роста с соединением одновалентного никеля препятствует бимолекулярному обрыву и спонтанному увеличению ММ с конверсией, обуславливая контроль роста полимерной цепи в условиях радикального иницирования. Отрыв полимерной цепи от катализатора, а также рециклизация никелевых активных молекул катализатора происходит за счет  $\beta$ -гидридного элиминирования [23].

Известно, что соли и комплексы низковалентных переходных металлов, например  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Cu(I)}$ , промотируют образование свободных радикалов из алкилгалогенидов [24]. Кроме того,

ряд авторов также склоняются к радикальной природе процесса в присутствии комплексов  $\text{Ni(II)}$  [3, 4, 6, 8, 13]. Последние взаимодействуют с молекулами мономера  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Z}$ , давая аддукты радикального типа  $\text{RCH}_2\text{C} \cdot \text{HZ}$  [25].

Предложенный нами механизм является реакцией одноэлектронного переноса  $\text{Ni(I)}/\text{Ni(II)}$ . В литературе такой переход предполагается при полимеризации стирола в присутствии системы  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  [7]. Предположение об одноэлектронном окислении/восстановлении  $\text{Ni(II)}/\text{Ni(III)}$  при описании полимеризации ММА и стирола по механизму АТРР также известно из литературы [3, 4, 8, 13]. Этот механизм представляется в нашем случае менее вероятным, поскольку присутствующий в реакционной смеси цинк будет сразу восстанавливать никель, находящийся в высших степенях окисления (II) или (III), в низковалентные формы. Реализация такого процесса возможна при взаимодействии комплекса 7 или исходного комплекса 3 с цинковой пылью с образованием комплексов 5 и 6. Атом никеля в комплексе 6 имеет два координационных места, которые способны вести обратимый рост цепи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитическая система  $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  обеспечивает проведение полимеризации стирола и метилметакрилата без гель-эффекта в широком диапазоне температур. Причем в отличие от процессов классической радикальной полимеризации, инициированных пероксидами и азосоединениями, полимеризация стирола протекает с большей скоростью, чем полимеризация ММА.

Результаты исследования сополимеризации стирола с ММА в присутствии указанного инициатора свидетельствуют об активном влиянии металлокомплекса на состав сополимеров: на всех участках состава сополимер обогащен стиролом.

Среднечисленная ММ полимеров линейно нарастает с конверсией. При этом кривые ММР равномерно смещаются в область высоких ММ, что является одним из основных признаков контролируемой полимеризации.

В отличие от известных катализаторов на основе никеля существенным преимуществом предложенной системы является тот факт, что для эффективного протекания полимеризации не требуется использования растворителя, а также кислот Льюиса в качестве сокатализатора. Кроме того, представляется оригинальным, что активный центр, ответственный за стадию роста цепи, образуется *in situ* — непосредственно в процессе синтеза макромолекул.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matyjaszewski K., Xia J.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
2. *Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
3. *Granel C., Dubois Ph., Jérôme R., Teyssié Ph.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8576.
4. *Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 8. P. 2249.
5. *Hawker C.J., Hedrick J.L., Malmaström E.E., Trollsås M., Mecerreyes D., Moineau G., Dubois Ph., Jérôme R.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 213.
6. *Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 20. P. 6756.
7. *Qin D.Q., Qin S.H., Qiu K.Y.* // Acta Polymerica Sinica. 2002. V. 1. P. 108.
8. *Li P., Qiu K.Y.* // Polymer. 2002. V. 43. № 22. P. 5873.
9. *Uegaki H., Kamigaito M., Sawamoto M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 3003.
10. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
11. *Venanzi L.M.* // J. Chem. Soc. 1958. V. 2. P. 719.
12. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1971. Т. 5. С. 567.
13. *Moineau G., Minet M., Dubois Ph., Teyssie Ph., Senninger T., Jerome R.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 27.
14. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
15. *Matyjaszewski K., Davis T.* // Handbook of Radical Polymerization. New York: Wiley, 2002. P. 565.
16. *Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
17. *Гришин Д.Ф., Чиняева О.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 156.
18. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
19. *Tian G., Boone H.W., Novak V.M.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 22. P. 7656.
20. *Yang P., Chan B.C.K., Baird M.C.* // Organometallics. 2004. V. 23. № 11. P. 2752.
21. *Херберхольд М.* π-комплексы металлов. М.: Мир, 1975. С. 250.
22. *Fahey D.R., Mahan J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 8. P. 2501.
23. *Le Grognet E., Claverie J., Poli R.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 39. P. 9513.
24. *Iqbal J., Bhatia B., Nauyar M.K.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 2. P. 519.
25. *Лебедев С.А., Лопатина В.С., Петров Э.С.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 3. С. 501.

УДК 541(64+515):547.538.141:546.811

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С УЧАСТИЕМ КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV)<sup>1</sup>

© 2009 г. Л. Б. Ваганова\*, Е. В. Колякина\*, А. В. Ладо\*\*, А. В. Пискунов\*\*, Д. Ф. Гришин\*

\* Научно-исследовательский институт химии  
Нижегородского государственного университета  
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\* Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49

Поступила в редакцию 12.12.2007 г.

Принята в печать 09.10.2008 г.

Изучены особенности синтеза ПС в присутствии диэтил(3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатo)олово(IV) тетрагидрофураната и дифенил(3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатo)олово(IV) тетрагидрофураната. Установлено, что указанные кateхoлаты олова способны выступать в качестве регуляторов роста цепи при полимеризации стирола, обеспечивая линейный рост ММ с конверсией. С использованием макроинициаторов, полученных в присутствии дифенил(3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатo)олово(IV) тетрагидрофураната, осуществлена постполимеризация стирола.

Наблюдаемое в последние годы активное развитие концепции контролируемой радикальной полимеризации позволило значительно расширить область применения металлоорганических соединений в полимерной химии. При этом практически все металлоорганические соединения, используемые в настоящее время в качестве регуляторов роста цепи, представляют собой комплексы переходных металлов [1, 2]. Варьирование индивидуальными особенностями электронного строения атомов металла и лигандного окружения металлокомплексов открывает широкие возможности для управления элементарными стадиями синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования.

Интерес к кateхoлатным комплексам непере-ходных металлов в качестве объектов исследования обусловлен их уникальной способностью акцептировать различные радикалы, в том числе и углеродцентрированные, с образованием *o*-семихиноновых производных [3–5], а затем при определенных условиях элиминировать их [6–8]



где М – атом непере-ходного металла (Ge, Sn), L – сольватирующий лиганд, Z – алкильный ради-

кал, R – короткоживущий или стабильный радикал, Cat – кateхoлатный лиганд, SQ – семихиноновый фрагмент.

Показано, что чередование реакций акцептирования и элиминирования углеродцентрированных радикалов в мономерной среде позволяет провести полимеризацию стирола и ММА с участием бискateхoлатного комплекса олова(IV) в контролируемом режиме [9, 10].

Цель настоящей работы – изучение регулирующей способности комплексов непере-ходных металлов в процессах полимеризации стирола на примере диэтил(3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатo)олово(IV) тетрагидрофураната ( $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$ ) и дифенил(3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатo)олово(IV) тетрагидрофураната ( $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$ ). Исследование обратимого взаимодействия диалкилкateхoлатных комплексов олова, имеющих различное лигандное окружение, с углеродцентрированными радикалами в мономерных средах, позволит расширить круг металлоорганических соединений, используемых в качестве регуляторов роста полимерной цепи.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, инициатор (ДАК) и растворители очищали общепринятыми способами [11–13]. Кateхoлатные комплексы получали по методике [3]. Физикохимические константы всех использованных соединений соответствовали литературным данным.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-12017 и 08-03-00100).

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).



**Таблица 1.** Влияние концентрации катехолатных комплексов и температуры на общую скорость полимеризации стирола и молекулярно-массовые характеристики ПС ( $[\text{ДАК}] = 0.1$  мол. %)

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация комплекса, мол. %	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
$\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$					
50	—	40	45	119	2.5
	0.1	40	27	30	2.2
	0.2	40	24	22	2.2
70	—	20	92	164	3.5
	0.1	40	52	62	1.8
	0.2	40	44	31	2.2
	0.4	40	41	20	2.3
90	—	30	91	107	3.9
	0.1	55	64	54	2.1
	0.2	55	71	40	2.0
	0.4	55	66	32	2.0
$\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$					
70	0.1	60	60	71	2.9
	0.2	90	65	72	3.6
	0.4	90	1	21	3.7
90	0.1	40	87	72	3.6
	0.2	40	75	72	3.4
	0.4	40	59	55	2.3

Образцы готовили следующим образом: мономер, инициатор и металлокомплекс в определенном соотношении помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидком азоте. Полимеризацию проводили при остаточном давлении  $\sim 1.3$  Па.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. С целью очистки полимеров от остатков мономера и инициатора образцы пересаждали из раствора в хлороформе. Образцы полимеров сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

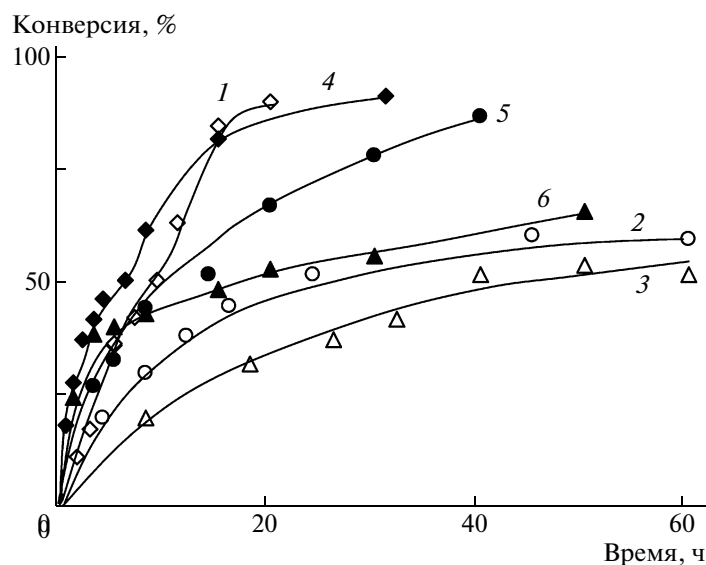
Постполимеризацию стирола проводили на основе первоначально синтезированных макроинициаторов ПС. Макроинициаторы получали полимеризацией стирола при 70 и 90 $^\circ\text{C}$  в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$  в течение времени, соответствующего десяти периодам полураспада инициатора (в этих условиях ДАК распадается практически полностью). ПС-макроинициаторы очищали от мономера лиофильной осушкой из раствора в хлороформе. Затем добавляли вторую порцию стирола и продолжали полимеризацию при тех же условиях.

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров определяли вискозиметрическим методом [14] и методом ГПХ [15]. Хроматографический анализ полимеров выполняли на установке “Knauer” с линейной колонкой (“Phenomenex”, США). Детектор — дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301”. Элюентом служил хлороформ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре “Bruker ER-200D-SRC” (рабочая частота 9.5 ГГц) с термостатирующим блоком ER-4111VT. В качестве стандарта при определении  $g$ -фактора использовали дифенилпикрилгидразил ( $g = 2.0037$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что катехолатные комплексы  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$  и  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$  способны достаточно эффективно изменять скорость полимеризации стирола, а также молекулярно-массовые характеристики синтезируемого в их присутствии



**Рис. 1.** Зависимость конверсии стирола от продолжительности полимеризации. Инициатор 0.1 мол. % ДАК.  $T = 70$  (1–3) и  $90^\circ\text{C}$  (4–6). 1, 4 – без добавок; 2, 5 –  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$ ; 3, 6 –  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$ . Концентрация комплексов 0.1 мол. %.

ПС. При этом, как и следовало ожидать, сильное влияние на ход процесса оказывают концентрация используемого комплекса и температура.

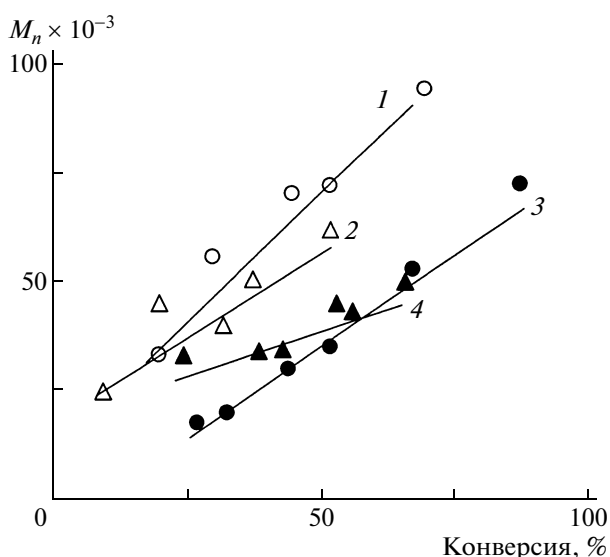
В табл. 1 приведены результаты исследования полимеризации стирола при разной температуре и концентрации комплексов  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$  и  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$ . Из представленных данных следует, что введение комплексов в полимеризационную систему приводит к снижению общей ско-

рости процесса и уменьшению ММ получаемого полимера. Варьирование соотношения концентраций добавки и инициатора позволяет менять полидисперсность синтезируемого ПС, а также предельную конверсию. Для дальнейшего изучения особенностей влияния катехолатных комплексов олова на закономерности радикальной полимеризации стирола было использовано соотношение  $[\text{металлокомплекс}] : [\text{инициатор}] = 1 : 1$ . Данный выбор обусловлен наибольшим выходом ПС при сохранении оптимальной скорости процесса в присутствии указанных комплексов.

Установлено, что выход ПС, синтезируемого в присутствии комплексов олова, значительно зависит от температуры проведения полимеризации. Так, при  $70^\circ\text{C}$  процесс прекращается при достижении степени превращения стирола  $\sim 50\%$  (рис. 1, кривые 1–3). Повышение температуры до  $90^\circ\text{C}$  позволяет существенно увеличить и выход ПС (рис. 1, кривые 4–6).

ММ полимера равномерно нарастает с конверсией (рис. 2), что косвенно свидетельствует о пофрагментарном росте макромолекул. Коэффициенты полидисперсности ПС при этом практически не меняются (рис. 3). Относительно высокие значения  $M_w/M_n$  по сравнению с идеальным контролируемым процессом, вероятно, обусловлены как постепенным распадом ДАК в системе, т.е. неодновременным зарождением растущих цепей и определенным вкладом неконтролируемого процесса, так и свойствами образующихся *o*-семихиноновых комплексов.

В частности, из литературных данных известно [5–8], что превращение образующихся в си-



**Рис. 2.** Зависимость  $M_n$  полистирола от конверсии. Инициатор 0.1 мол. % ДАК. Концентрация комплексов  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$  (1, 3) и  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$  (2, 4) 0.1 мол. %.  $T = 70$  (1, 2) и  $90^\circ\text{C}$  (3, 4).

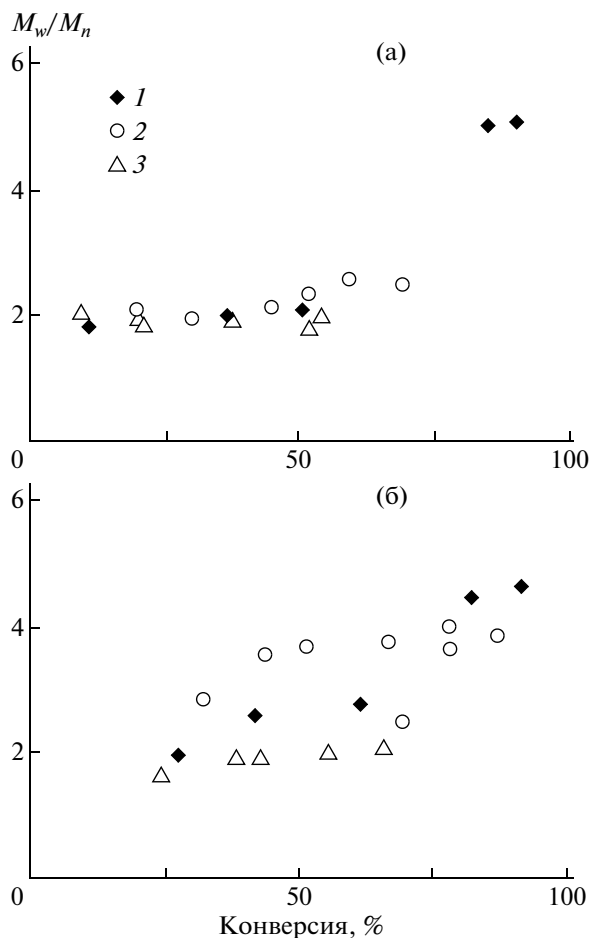
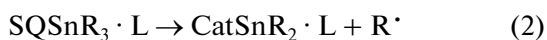


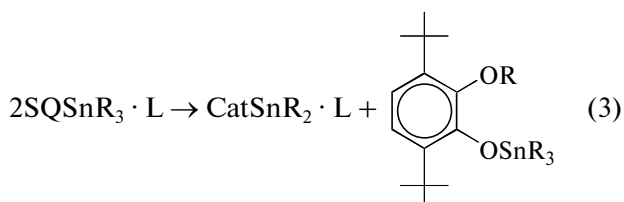
Рис. 3. Коэффициенты полидисперсности ПС при различных конверсиях. Инициатор 0.1 мол. % ДАК. 1 – без добавок, 2 –  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$ , 3 –  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$ . Концентрация комплексов 0.1 мол. %.  $T = 70$  (а) и  $90^\circ\text{C}$  (б).

стеме *o*-семихиноновых комплексов может происходить по двум направлениям:

деалкилирование



диспропорционирование



Соотношение реакций деалкилирования и диспропорционирования зависит от температуры проведения процесса и длины радикалов в *o*-семихиноновом комплексе [5–8]. С увеличением



Рис. 4. Спектры ЭПР, наблюдаемые при полимеризации стирола в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$ . Инициатор 0.1 мол. % ДАК.  $T = 70$  (1) и  $90^\circ\text{C}$  (2).

температуры и размера радикала повышается вероятность реакции элиминирования. Таким образом, низкий выход ПС при проведении полимеризации с участием катехолатных комплексов при  $70^\circ\text{C}$  можно объяснить преобладанием реакции диспропорционирования образующихся *o*-семихиноновых производных, в результате чего в системе уменьшается количество растущих радикалов, что приводит к затуханию полимеризации. С ростом температуры вероятность реакции деалкилирования и, как следствие, выход получаемого полимера увеличиваются (рис. 1).

Для подтверждения образования в системе активных интермедиатов, а также определения их природы и роли при полимеризации стирола был проведен ряд экспериментов с использованием метода ЭПР. В результате исследования элементарных стадий синтеза макромолекул в присутствии  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$  и  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$  установлено, что в мономерной среде катехолатные комплексы эффективно акцептируют углеродцентрированные радикалы с образованием *o*-семихинолатных производных олова (уравнение (1)). Спектры ЭПР реакционной смеси стирол– $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{ТГФ}$ –ДАК представляют собой суперпозицию двух сигналов, каждый из которых характеризуется наличием сверхтонкого взаимо-

Таблица 2. Результаты постполимеризации стирола

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	Время полимеризации, ч	Прививка ПС, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПС–инициатор*	70	60	60**	71	2.9
Постполимер	70	50	41	77	3.5
ПС–инициатор*	90	8	44**	40	3.5
Постполимер	90	15	7	45	3.7
	90	30	46	69	4.2
	90	50	57	90	4.7

\* Синтезирован в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$  и 0.1 мол. % ДАК.

\*\* Конверсия ПС-макроинициатора.

действия неспаренного электрона с двумя протонами *o*-семихинонового кольца и магнитными изотопами олова  $^{117}\text{Sn}$  и  $^{119}\text{Sn}$ . Для одного сигнала в спектре ЭПР наблюдается триплет, вызванный расщеплением на двух эквивалентных протонах *o*-семихинонового лиганда (рис. 4, линии отмечены звездочкой), параметры спектра:  $a_i(2\text{H}) = 0.37$  мТл,  $a_i(^{117, 119}\text{Sn}) = 1.16$  мТл,  $g_i = 2.0035$ . Второй сигнал спектра характеризуется дублетом дублетов – расщепление на двух неэквивалентных протонах (рис. 4, линии отмечены кружком), параметры спектра:  $a_i(\text{H}) = 0.32$  мТл,  $a_i(\text{H}) = 0.43$  мТл,  $a_i(^{117, 119}\text{Sn}) = 0.8$  мТл,  $g_i = 2.0032$ . Согласно ранее проведенным исследованиям [3], эти спектры соответствуют образованию в реакционной смеси пятикоординационного комплекса олова (симметричный *o*-семихиноновый лиганд), в котором произошло отщепление молекулы координированного ТГФ, и шестикоординационного *o*-семихинонового производного (несимметричный *o*-семихиноновый лиганд), содержащего молекулу координированного эфира. При  $90^\circ\text{C}$  наблюдаемые спектры ЭПР также характеризуются наличием двух *o*-семихиноновых комплексов олова, однако соотношение пяти- и шестикоординационного производного металла смещается в сторону симметричного.

Спектр ЭПР, наблюдаемый в ходе полимеризации стирола при  $70^\circ\text{C}$  (система стирол– $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$ –ДАК), также свидетельствует об образовании *o*-семихиноновых производных олова с несимметричным расположением радикального лиганда в координационной сфере металла. К сожалению, невысокая интенсивность сигнала не позволяет надежно зафиксировать спутанное расщепление на магнитных изотопах металла. При данной температуре интенсивность указанного сигнала быстро уменьшается более чем в 10 раз в течение 5 мин. При  $90^\circ\text{C}$  проявляются лишь следовые количества *o*-семихиноновых производных олова.

Таким образом комплексы  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$  и  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$  способны акцептировать растущие макрорадикалы с их последующим элиминированием, что предопределяет возможность их участия в стадии роста цепи при радикальной полимеризации стирола. Отличия в скоростях процесса, значениях  $M_n$  и  $M_w/M_n$  образцов ПС, полученных в присутствии  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$  и  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$ , обусловлены разным соотношением реакций деалкилирования и диспропорционирования образующихся в системе *o*-семихиноновых производных.

Одной из важнейших особенностей протекания полимеризации по механизму обратимого ингибирования является способность продуктов полимеризации выступать в качестве макроинициаторов [1, 2]. При этом введение новой порции мономера приводит к продолжению процесса, а добавление другого мономера позволяет получать блок-сополимеры. Для подтверждения участия катехолатных комплексов в реакциях акцептирования и элиминирования полимерных радикалов представилось необходимым осуществить процесс постполимеризации стирола на основе ПС-макроинициаторов.

Результаты постполимеризации стирола на макроинициаторах, полученных в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TГФ}$ , приведены в табл. 2. С увеличением продолжительности процесса растет ММ постполимеров, что свидетельствует об изменении молекулярной массы ПС-макроинициатора в ходе дальнейшей полимеризации.

Кривые ММР образцов макроинициаторов и постполимеров являются бимодальными (рис. 5). Это связано с одновременным протеканием при получении ПС-макроинициаторов как контролируемого синтеза с участием дифенилкатехолата олова, так и обычной радикальной полимеризации, что приводит к определенному вкладу реакций бимолекулярного обрыва цепи и образованию “мертвого” полимера. Вид кривых ММР в

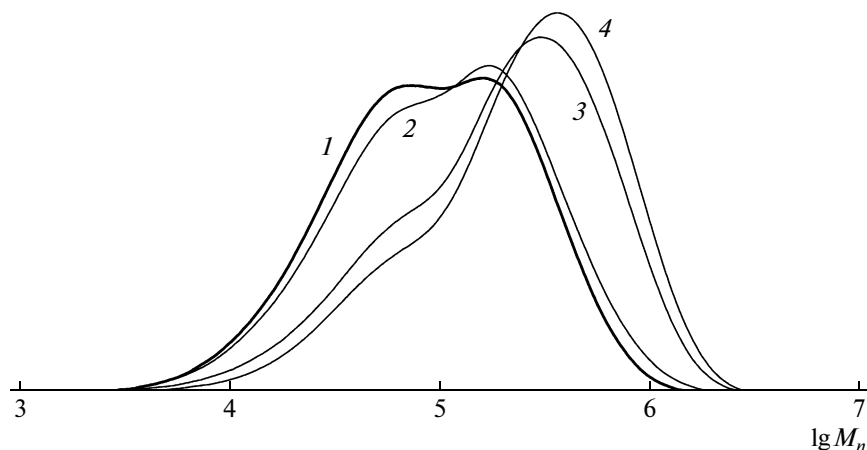
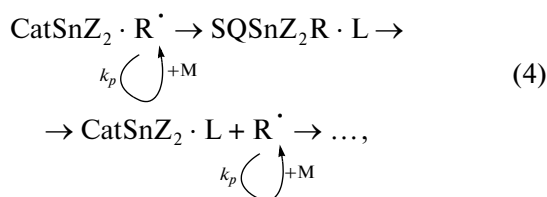


Рис. 5. Кривые ММР макроинициатора ПС, полученного в присутствии 0.1 мол. %  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TGF}$  (1), и постполимеров (2–4).  $T = 90^\circ\text{C}$ . Прививка ПС 7 (2), 46 (3) и 57 мас. % (4).

ходе постполимеризации изменяется. Так, с увеличением продолжительности полимеризации кривые ММР смещаются в область больших ММ. При этом значительное уширение ММР образцов постполимеров и соответственно рост отношения  $M_w/M_n$  (табл. 2) связаны с образованием на стадии получения макроинициатора “мертвого” полимера; в результате этого только часть ПС-макроинициатора остается активной и способной к продолжению полимеризации при добавлении новой порции мономера.

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что регулирование роста цепи при полимеризации стирола в присутствии  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{TGF}$  и  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TGF}$  имеет место и осуществляется в результате последовательных реакций акцептирования и элиминирования растущих радикалов металлокомплексом



где R — инициирующий или растущий макрорадикал, Z — Ph или Et, L — лиганд (молекула ТГФ или мономера), M — молекула мономера, Cat — катехолатный лиганд, SQ — семихиноновый фрагмент.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что катехолатные комплексы олова  $\text{Et}_2\text{SnCat} \cdot \text{TGF}$  и  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TGF}$  активно влияют на кинетические параметры радикальной полимеризации стирола в температурном интервале  $50\text{--}90^\circ\text{C}$ , а также на молекулярно-

массовые характеристики ПС, синтезируемого в их присутствии. Добавки катехолатного комплекса олова снижают ММ, а  $M_n$  полимеров, полученных в присутствии указанных комплексов, линейно изменяются с ростом конверсии. Значения коэффициентов полидисперсности образцов полимеров при этом не меняются. Методом электронного парамагнитного резонанса выявлена возможность акцептирования металлокомплексами углеродцентрированных радикалов в мономерной среде с образованием *o*-семихиноновых производных, которые в дальнейшем способны к реакциям деалкилирования. На основе макроинициаторов, полученных в присутствии  $\text{Ph}_2\text{SnCat} \cdot \text{TGF}$ , осуществлена постполимеризация стирола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moad G., Solomon D. The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Elsevier, 1995.
2. Matyjaszewski K., Braunecker W.A. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 1. P. 93.
3. Ладю А.В., Пискунов А.В., Фукин Г.К., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Координац. химия. 2006. Т. 32. № 3. С. 181.
4. Selvaraju R., Laavanya P., Panchanatheswaran K., Pellerito L., La Manna G. // J. Chem. Res. (S). 1998. V. 11. P. 677.
5. Абакумов Г.А., Неводчиков В.И., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 609.
6. Абакумов Г.А., Царянкин В.А., Горбунова Л.В., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 178.
7. Разуваев Г.А., Абакумов Г.А., Баюшкин П.Я., Царянкин В.А., Черкасов В.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 9. С. 2098.

8. *Razuvayev G.A., Tsarjapkin V.A., Gorbunova L.V., Cherkasov V.K., Abakimov G.A., Klimov E.S.* // *J. Organomet. Chem.* 1979. V. 174. № 1. P. 47.
9. *Колякина Е.В., Ваганова Л.Б., Ладю А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Гришин Д.Ф.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2007. № 7. С. 1312.
10. *Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Ладю А.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Гришин Д.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2008. Т. 50. № 2. С. 260.
11. *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская Энциклопедия, 1972. Т. 1.
12. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* *Органические растворители.* М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
13. *Синтезы органических препаратов.* М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
14. *Шатенштейн А.И., Выровский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л.* *Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаового распределения полимеров.* Л.: Химия, 1964.
15. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* *Хроматография полимеров.* М.: Химия, 1978.

УДК 541.64:542.954:532.13

## НОВЫЕ БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2009 г. А. Ю. Лейкин\*, О. В. Окатова\*\*, Н. Н. Ульянова\*\*, Ю. Н. Сазанов\*\*, А. Л. Русанов\*\*\*, Д. Ю. Лихачев\*\*\*\*

\* Инжиниринговый центр водородных технологий и альтернативной энергетики Национальной инновационной компании “Новые энергетические проекты”  
119034 Москва, ул. Пречистенка, 18

\*\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*\* Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*\*\* Общество с ограниченной ответственностью “С Джи М”  
125130 Москва, Старопетровский проезд, 11, корп. 2

Поступила в редакцию 16.01.2008 г.

Принята в печать 29.09.2008 г.

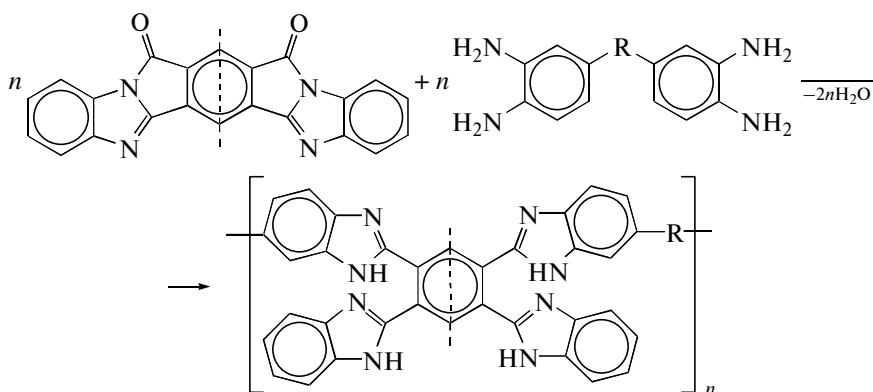
Описан синтез новых полибензимидазолов, содержащих бензимидазол-2-ильные заместители, а также синтез исходных соединений. Полученные полимеры охарактеризованы методами ИК-Фурье спектроскопии, ТГА и ТМА. Гидродинамические свойства макромолекул исследованы методами поступательной диффузии и вискозиметрии в 96%-ной  $H_2SO_4$ , определены молекулярные характеристики полимеров. Получена положительная температурная зависимость характеристической вязкости. Обнаружена высокая термостойкость полимеров в блочном состоянии. Результаты ТГА сопоставлены с химическим строением полимеров. Синтезированные полибензимидазолы могут быть использованы в качестве материалов для среднетемпературных протонпроводящих мембран.

Развитие современных технологий требует получения новых материалов, обладающих высокими прочностными, термическими и диэлектрическими характеристиками. Одними из таких материалов являются полибензимидазолы (ПБИ) — термостойкие полимеры, разработанные в 60-е годы XX века [1, 2].

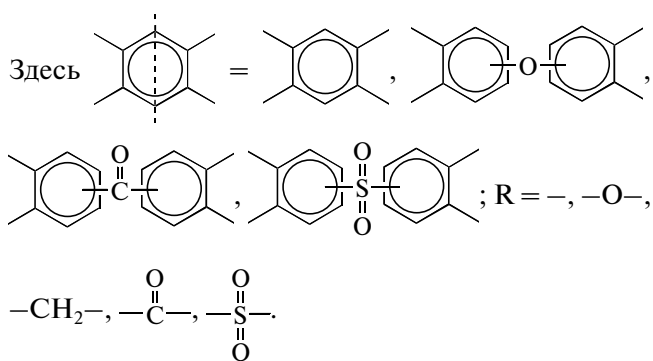
В последние годы ПБИ привлекли значительное внимание в качестве материалов для допированных протонпроводящих мембран, используемых в топ-

ливных элементах [3]. Определенный интерес в качестве таких материалов могут представлять бензимидазол-2-ил замещенные ПБИ (БПБИ), поскольку бензимидазолильные заместители являются дополнительными центрами сорбции кислоты и одновременно фактором повышения прочности удерживания кислоты в полимерной матрице.

БПБИ были получены Коршаком и сотрудниками [4–6] взаимодействием различных бис-(1,2-бензоилбензимидазолов) с бис-(*o*-фенилендиаминами):



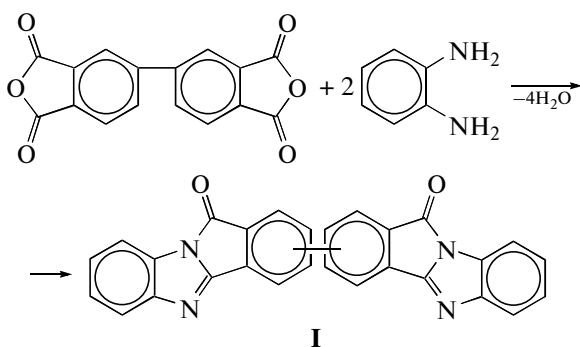
<sup>1</sup> E-mail: LeykinAY@yandex.ru (Лейкин Алексей Юрьевич).



В настоящей работе нами осуществлен синтез новых БПБИ, которые в перспективе могут быть использованы в качестве материалов для средне-температурных протонпроводящих мембран.

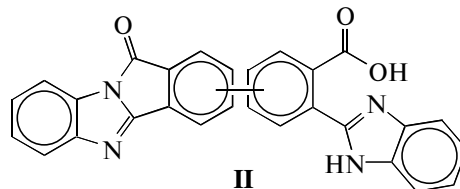
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Бис*-(1,2-бензоиленбензимидазол) I синтезировали взаимодействием диангирида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты с двукратным мольным избытком *o*-фенилендиамина в нитробензоле по аналогии с работой [7]:



Навеску *o*-фенилендиамин (10 г) растворяли в 150 мл нитробензола при нагревании (50–60°C). К полученному раствору в течение 30 мин добавляли 13.6 г диангирида дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты и полученную суспензию продолжали перемешивать в течение 1 ч. Реакцию проводили в токе аргона при кипении в течение 6 ч с водоотделителем. Перед завершением процесса реакцию массу упаривали на 1/3, отгоняя нитробензол. Остывшую реакцию массу выдерживали ночь для выпадения осадка. Осадок фильтровали, промывали на фильтре нитробензолом и сушили при 210°C на воздухе в течение 4–5 ч. Выход сырого продукта – 14.2 г (70%). Вещество очищали перекристаллизацией из сухого ДМСО. Выход после перекристаллизации 30%. Продукт сушили в вакууме (10<sup>-1</sup> мм рт. ст.) при 200°C в течение 2.5 ч. В результате получили 4.3 г (21%) желтого вещества с температурой плавления 359–368°C. Широкий диапазон плавления вещества обусловлен образованием соединения I в виде смеси трех изомеров.

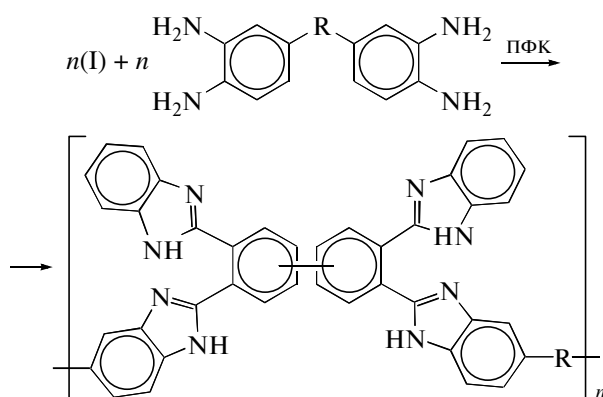
Контроль чистоты соединения I осуществляли методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Согласно полученным данным, вещество содержит 2.5% примеси с мольной массой 456, которая отвечает структуре



Однако следует учесть, что такая примесь может образовываться непосредственно в процессе хроматографирования вследствие гидролиза соединения I водой, присутствующей в подвижной фазе.

В ИК-спектре соединения I (рис. 1) наблюдаются характерные полосы поглощения валентных колебаний C=C и C=N ароматических циклов (1565–1619 см<sup>-1</sup>) [8]. Полоса 1520 см<sup>-1</sup> также может быть отнесена к валентным колебаниям C–N имидазольного цикла. Интенсивное поглощение при 1438 см<sup>-1</sup> и полосы средней интенсивности в области 1220–1320 см<sup>-1</sup> относится к имидазольной системе и, в частности, к внутривибрационной деформации и дыхательной моде имидазольного кольца [9]. В спектре присутствует интенсивная полоса поглощения валентных колебаний C=O при 1751 см<sup>-1</sup>. Поглощение при 3059 см<sup>-1</sup> обусловлено валентными колебаниями ароматических групп СН. Широкая полоса с максимумом при 3423 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям групп OH и NH, связанных водородной связью, обусловлена наличием в составе основного вещества примеси соединения II.

Синтез БПБИ осуществляли взаимодействием соединения I с *бис*-(*o*-фенилендиаминами) – 3,3'-диаминобензидином и 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксидом в полифосфорной кислоте (ПФК) аналогично [4–6]:



Здесь –R– = –(БПБИ-1), –O–(БПБИ-2).



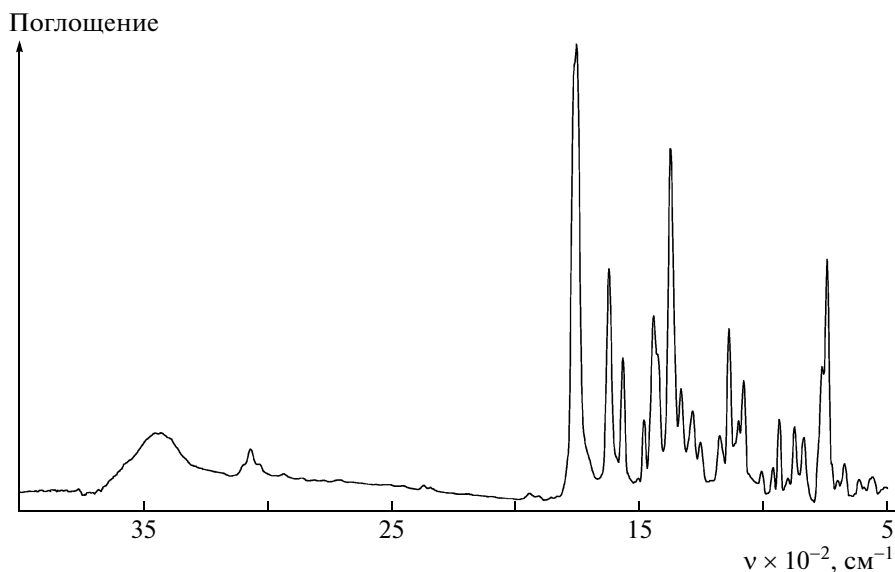


Рис. 1. ИК-спектр соединения I (таблетка с KBr).

Мономеры и ПФК (20-кратное количество от массы мономеров) загружали в двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой и капилляром для подвода газа. Колбу продували аргоном в течение 30 мин и помещали в баню со сплавом Вуда, предварительно разогретую до 180°C. Реакцию проводили в течение 5 ч при перемешивании, повышая температуру до 210°C в течение первого часа. Горячую массу тонкой струей выливали в дистиллированную воду. Осажденный полимер промывали дистиллированной водой, водным раствором аммиака и снова водой до нейтральной реакции. Полученный полимер сушили при 120–140°C до постоянной массы.

Эксперименты по синтезу БПБИ-1 с различным избытком соединения I показали (рис. 2), что максимальное значение приведенной вязкости полимера 2.47 дл/г достигается при введении в реакцию 1–2%-ного избытка соединения I. Это объясняется наличием в исходном соединении I трудноудаляемой примеси II.

Строение синтезированных полимеров было подтверждено данными ИК-Фурье спектроскопии (рис. 3). В спектрах полимеров наблюдаются полосы поглощения, характерные для бензимидазольной системы (см. выше).

Широкая интенсивная полоса в диапазоне 2200–3600 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями свободных и водородно-связанных групп NH и ароматических групп CH. В области 700–800 см<sup>-1</sup> проявляются полосы поглощения дизамещенного бензольного кольца [8].

Кроме характерного набора полос в спектре БПБИ-2 (рис. 3, спектр б) присутствуют полосы

поглощения 1258, 1166 и 963 см<sup>-1</sup>, соответствующие симметричными и асимметричными валентными колебаниями C–O–C [8].

Синтезированные БПБИ хорошо растворались в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворы в ДМАА и N-метилпирролидоне удавалось получить при нагревании и добавлении LiCl, однако после остывания растворы быстро превращались в гель, который снова переходил в раствор при повторном нагревании. Растворы БПБИ в муравьиной кислоте были стабильны лишь при повышенной температуре и невысокой (2–3%) концентрации полимера.

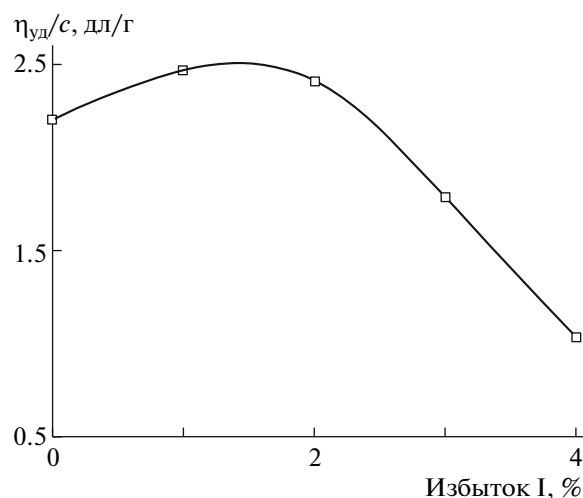


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости БПБИ-1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C) от избытка соединения I.

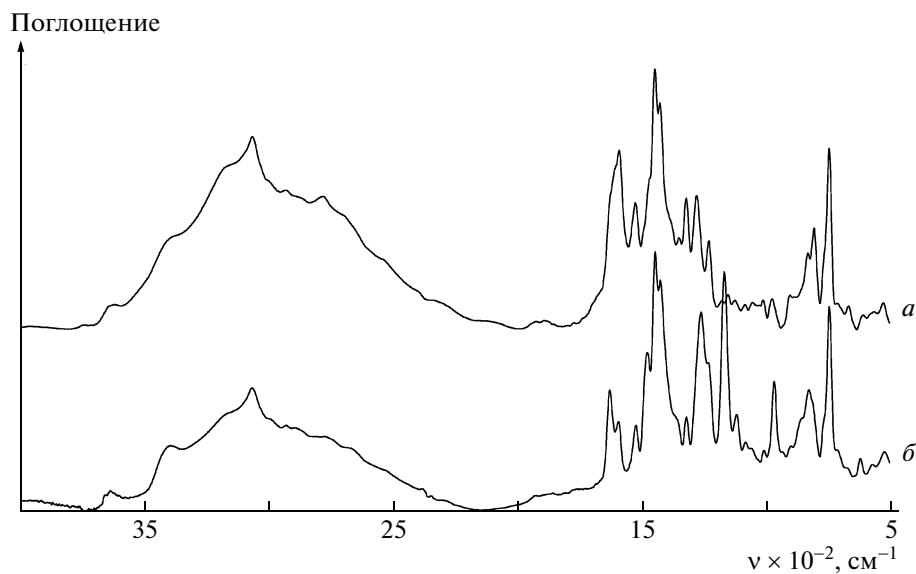


Рис. 3. ИК-спектры пленок БПБИ-1 (а) и БПБИ-2 (б) на просвет.

Из растворов БПБИ в ДМАА в присутствии LiCl (4% от массы полимера) были политы прочные пленки. Принимая во внимание желирование растворов БПБИ при охлаждении, полив пленок проводили из горячих (50–60°C) растворов на подогреваемую подложку.

Гидродинамические свойства макромолекул БПБИ изучали в растворах в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На рис. 4 показаны концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов БПБИ, которые аппроксимировали линейными функциями. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  получали

экстраполяцией приведенной вязкости раствора к нулевой концентрации полимера  $c$  в соответствии с уравнением Хаггинса:  $\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_{\text{X}} c$ , где  $k_{\text{X}}$  – константа Хаггинса. Величины  $[\eta]$  и  $k_{\text{X}}$  даны в таблице.

Как следует из рис. 4 и таблицы, вязкостные свойства каждого из образцов при 25 и 95°C близки между собой, что свидетельствует об одинаковой молекулярной дисперсности растворов при этих температурах и о малой величине температурного коэффициента характеристической вязкости  $\Delta \ln[\eta]/\Delta T$ ; его величина составляет +0.0003 град<sup>-1</sup> для БПБИ-1 и +0.00014 град<sup>-1</sup> для БПБИ-2.

Положительный знак температурного коэффициента вязкости косвенно свидетельствует о гибкости макромолекул изучаемых ПБИ, что согласуется с их химической структурой, содержащей группы, искривляющие молекулярные цепи и обеспечивающие их высокую степень свернутости в разбавленном растворе, и указывает на отсутствие заметной протеканности макромолекул БПБИ, характерной для многих полигетероариленов.

Диффузионные интерференционные кривые обрабатывали в гауссовом приближении, рассчитывая дисперсию кривых методом “площадей и максимальных ординат” [10]:

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8)/[\arg \operatorname{erf}(aH/Q)]^2,$$

где  $H$  и  $Q$  – максимальная ордината и площадь интерференционной кривой,  $\arg \operatorname{erf}$  – аргумент интеграла вероятности,  $a$  – двоение шпатов (0.11 см).

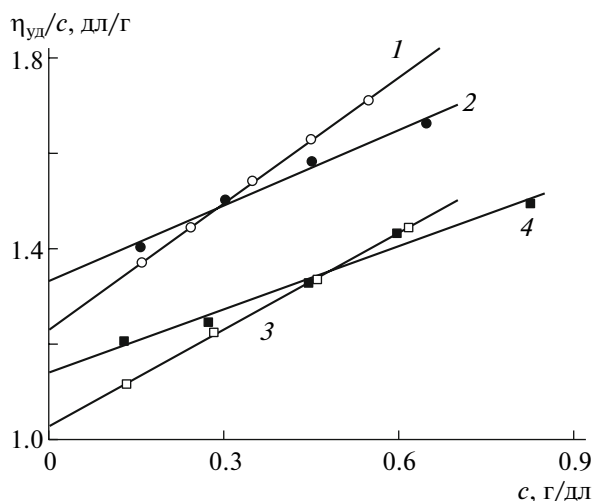


Рис. 4. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов БПБИ-1 (1, 2) и БПБИ-2 (3, 4) в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. T = 25 (1, 3) и 95°C (2, 4).

Гидродинамические характеристики БПБИ в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Образец	[η], дл/г	k <sub>X</sub>	D × 10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /с	M <sub>Dη</sub> × 10 <sup>-3</sup>
БПБИ-1	1.30/1.33	0.43/0.24	0.110	78
БПБИ-2	1.03/1.14	0.64/0.34	0.132	57

Примечание. В числителе – при 25°C, в знаменателе – при 95°C.

Результаты обработки диффузионных кривых представлены на рис. 5 в виде зависимостей дисперсии диффузионной границы  $\overline{\sigma^2}$  от времени  $t$ , из наклона которых определяли коэффициенты диффузии

$$D = (1/2) \partial \overline{\sigma^2} / \partial t$$

Концентрационные эффекты при концентрации полимера 0.075 г/дл были пренебрежимо малы.

Величину  $Q$  использовали для оценки значения инкремента показателя преломления  $dn/dc$  по формуле

$$dn/dc = (\lambda/abh)Q/c$$

Здесь  $\lambda$  – длина световой волны (608 нм),  $b$  – расстояние между интерференционными полосами компенсатора (0.15 см).

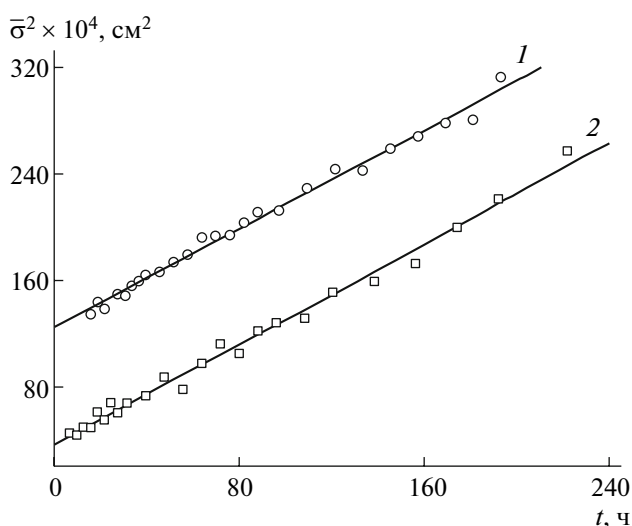


Рис. 5. Дисперсия  $\overline{\sigma^2}$  концентрационной границы раствор–растворитель в зависимости от времени диффузии макромолекул образцов БПБИ-1 (1), БПБИ-2 (2) в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Значения  $D$  приведены в таблице. Величина среднего инкремента показателя преломления для исследованных ПБИ составила  $0.22 \pm 0.02$  см<sup>3</sup>/г.

ММ образцов рассчитывали, как и ранее [11, 12], по значениям характеристической вязкости и коэффициентов диффузии по уравнению

$$M_{D\eta} = (A_0 T / D \eta_0)^3 / [\eta]$$

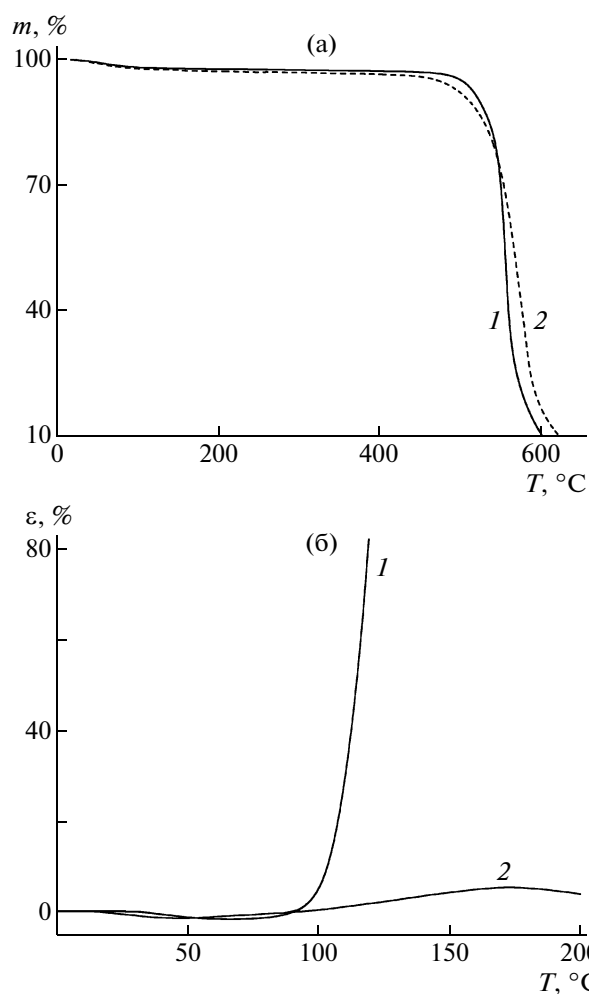


Рис. 6. Кривые ТГА (а) и ТМА (б) БПБИ-1 (1) и БПБИ-2 (2). а – воздух, 10 град/мин; б – 50 кг/см<sup>2</sup>, 4 град/мин.

и величине гидродинамического инварианта  $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$  эрг/град моль<sup>1/3</sup> [10, 13]. Величины  $M$  приведены в таблице.

Термоокислительную стабильность БПБИ оценивали по данным динамического ТГА (рис. 6а). Введение в состав звена простой эфирной группы понижает температуру начала деградации ПБИ, что находится в согласии с работой [14]. Так, термическое разложение БПБИ-1 и БПБИ-2 начиналось при 484 и 453°C, а температура 10% и 50%-ной потери массы составила соответственно 525 и 558°C для БПБИ-1, а также 513 и 571°C для БПБИ-2.

Температура размягчения БПБИ-1 и БПБИ-2, определенная по ТМА-кривым (рис. 6б), равна 345 и 320°C. Понижение теплостойкости при переходе от БПБИ-1 к БПБИ-2 обусловлено наличием в составе звена последнего шарнирной эфирной группы, что соответствует данным работы [15].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Critchly J.P.* // *Progr. Polym. Sci.* 1970. № 2. P. 51.
2. *Коршак В.В., Казакова Г.В., Русанов А.Л.* // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 1. С. 5.
3. *Лейкин А.Ю., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2006. Т. 48. № 6. С. 1031.
4. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Русанов А.Л., Кацарава Р.Д.* // *Докл. АН СССР.* 1971. Т. 196. № 1. С. 106.
5. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Русанов А.Л., Травникова А.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16. № 1. С. 35.
6. *Korshak V.V., Krongauz E.S., Travnikova A.P., Rusanov A.L.* // *Macromolecules.* 1974. V. 7. № 5. P. 589.
7. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Русанов А.Л.* // *Химия гетероцикл. соед.* 1972. № 2. С. 247.
8. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* *Фурье КР- и Фурье ИК-спектры полимеров.* М.: Физматлит, 2001.
9. *Glipa X., Bonnet B.* // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. № 12. P. 3045.
10. *Цветков В.Н.* *Жесткоцепные полимерные молекулы.* Л.: Наука, 1986.
11. *Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Сазанов Ю.Н., Русанов А.Л., Лавренко П.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 3. С. 525.
12. *Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Булычева Е.Г., Елишина Л.Б., Русанов А.Л., Лавренко П.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 6. С. 1065.
13. *Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В.* // *Успехи химии.* 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
14. *Choe E.-W., Choe D.D.* // *Polybenzimidazoles (Overview) in Polymeric Material Encyclopedia / Ed. by J.C. Salamone.* Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 7. P. 5619.
15. *Коршак В.В.* *Химическое строение и температурные характеристики полимеров.* М.: Наука, 1970.

## К 50-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ

В августе 2008 г. исполнилось 50 лет со дня учреждения Института химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины – первого в Украине научно-исследовательского института полимерного профиля.

Институт (до 1961 г. – Институт химии полимеров и мономеров АН УССР) был основан в 1958 г. на базе лаборатории высокомолекулярных соединений Института органической химии АН УССР.

Институт является передовым центром химии, физикохимии и физики полимеров, где плодотворно работает научная школа, получившая международное признание. Особое место занимают работы по созданию научных основ синтеза полимеров и сополимеров с уретановыми, амидными, имидными, карбонатными, акрилатными, ионогенными и другими функциональными группами и получению на их основе новых полимерных материалов.

В сокровищницу мировой науки вошли исследования, которые имеют большое теоретическое и практическое значение, – изучение фазового поведения многокомпонентных полимерных систем, их структуры и свойств; разработка методов усиления полимерных смесей и сплавов полимеров дисперсными и волокнистыми наполнителями.

Хорошо известны работы Института по структурно-химической модификации полимеров (эластомеров) реакционноспособными олигомерами и природными соединениями для создания функциональных полимерных материалов с сорбционными, сенсорными, биodeградируемыми и другими свойствами.

В Институте развиваются такие новейшие направления, как синтез кремнийорганических гиперразветвленных олигомеров – прекурсоров, антикоррозионных покрытий и адгезивов, а также их функционализированных производных для получения нанокомпозитных материалов с функциями полиэлектролитов, комплексообразователей, ионопроводных мембран, адсорбентов и т.д. Осуществляются исследования по разработке научных основ синтеза и формированию органо-неорганических полимерных композитов, которые могут быть использованы как клеи, покрытия, связующие полимерных композитов для техники нового поколения и полимеров медицинского назначения и т.д.

За 50 лет деятельности Института научные исследования освещены в более чем 6500 научных публикациях и обобщены в 75 монографиях. Практически направленные разработки защищены свыше 1500 авторскими свидетельствами и патентами, значительная часть их внедрена в производство. Многие разработки Института нашли свое применение в разных областях экономики, химической, машиностроительной, космической, судостроительной и строительной промышленности, сельском хозяйстве, медицине и др. Среди них, в частности, клеевые материалы типа “Стык”, “Спрут”, которые использовались при строительстве космического комплекса “Буран–Энергия”, для ремонта действующих нефте- и газопроводов, при изготовлении солнечных батарей космических аппаратов; гидроизоляционные полимерные материалы применялись для закрепления грунта и гидроизоляции при строительстве Северо-Муйского туннеля БАМа, на шахтах Донбасса, объектах “Укрэнерго”, для ремонта станций и туннелей Киевского и Харьковского метрополитенов и пр.; новые эффективные полимерные охлаждающие жидкости для механической и деформационной обработки металлов используются на многих промышленных предприятиях Украины и стран СНГ; внедрены технологии получения электропроводящих, коррозионно-защитных, светочувствительных, полимердревесных, сенсорных, термо-, огне-, радиационно стойких материалов, полимеров медицинского назначения и т.д.

Сотрудники Института активно участвовали в ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Разработанные и изготовленные в Институте эффективные герметизирующие материалы были использованы для кровли объекта “Укрытие” 4-го энергоблока ЧАЭС в 1986 году.

Работы Института получили международное признание, о чем свидетельствует тесное и плодотворное сотрудничество со многими ведущими научными центрами в рамках научных программ и проектов разных стран – США, Великобритании, Греции, Франции, Польши, Нидерландов, Румынии, Словакии и др.

За 50 лет деятельности Институт подготовлено большое количество высококвалифициро-

ванных научных кадров – свыше 60 докторов и около 500 кандидатов наук.

Институт издает единственный в Украине научный журнал по химии и физике полимеров, полимерных материалов и композитов – “Полимерный журнал”, – распространяющийся по подписке.

С момента создания Института в разное время здесь работали такие известные ученые, как академик НАН Украины Ю.С. Липатов, чл.-корр. АН УССР К.А. Корнев, доктора наук – О.О. Качан, Ю.Л. Спирин, Г.О. Гороховский, С.И. Омельченко, В.В. Шилов, В.П. Привалко и др. Ряд научных разработок сотрудников Института удостоен

ны государственных премий Украины и бывшего СССР, премий НАН Украины имени выдающихся ученых (А.И. Киприанова, Л.В. Писаржевского) и других престижных премий. Среди научных работников Института есть заслуженные деятели науки и техники Украины, заслуженный изобретатель Украины и лучшие изобретатели НАН Украины, а также сотрудники, которые награждены правительственными наградами – орденами, медалями, грамотами.

Редколлегия и редакция журнала поздравляют коллектив Института с юбилеем и желают дальнейших творческих успехов.

---

Сдано в набор 05.11.2008 г.

Подписано к печати 12.01.2009 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 10.4 тыс.

Уч.-изд. л. 24.3

Бум. л. 12.0

Тираж 565 экз.

Зак. 1003

---

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

---

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90  
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”  
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 4, с. 547–571

ЮБИЛЕЙ  
ЖУРНАЛА

УДК 541.64:537.3

### ПОЛИМЕРЫ С ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ И УСТРОЙСТВА НА ИХ ОСНОВЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. В. Ванников

Учреждение Российской академии наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

119991 Москва, Ленинский пр., 31

Рассмотрены классы полимеров с электронной проводимостью, современные представления о механизмах проводимости, эффекты сочетания электропроводности с оптическими, фотофизическими свойствами тонкопленочных полимерных систем и различные устройства на основе этих свойств и эффектов.

#### КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ЭЛЕКТРОННО-ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Цель обзора заключается в кратком изложении возникновения, развития и современного состояния области электронно-проводящих полимеров. Преимущественное место в обзоре отведено перспективным практическим разработкам на базе проводящих полимеров. Они определяют растущий интерес к этой области и соответственно к механизмам проводимости, а также других электрофизических и фотофизических процессов, протекающих в этих полимерах.

Исследования в области органических полупроводников, в первую очередь полимерных полупроводников, характеризующихся электронной проводимостью, начались у нас в стране в конце 50-х годов XX века. Тогда в Институте нефтехимического синтеза термической обработкой полиакрилонитрила был получен полупроводниковый полимер, электрофизические свойства которого изучали в Институте полупроводников. В институте электрохимии был разработан метод радиационно-термического модифицирования карбоцепных полимеров, приводящий к образованию пленочных и порошкообразных полимерных продуктов с полупроводниковыми свойствами.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00125-а) и Международного научно-технического центра (код проекта 3718).

E-mail: van@elchem.ac.ru (Ванников Анатолий Вениаминович).

Химический синтез полимерных полупроводниковых полимеров с развитой системой сопряженных связей, в частности полифенилвиниленов, осуществлен в Институте химической физики. С самого начала эти работы велись в тесном сотрудничестве физиков и химиков, работавших в институтах Академии наук. Ранние работы по органическим полупроводникам были собраны в коллективной монографии “Органические полупроводники”, изданной в 1963 г. [1]. Следует заметить, что в 60-е годы в нашей стране основное внимание уделяли полимерным полупроводникам, тогда как за рубежом изучали преимущественно низкомолекулярные органические полупроводники. Само понятие “полупроводники” связывали с электронной технологией и активными полупроводниковыми элементами радиосхем: диодами, транзисторами, варисторами и т.д. Поэтому ожидалось, что органические полупроводники найдут аналогичное применение. И в этом направлении были достигнуты существенные успехи: получены полимерные материалы с электропроводностью, охватывающей весь диапазон проводимости неорганических полупроводников. Впервые были изготовлены полимеры с *p*- и *n*-типом проводимости и реализован *p-n*-переход с диодной вольт-амперной характеристикой, разработаны тонкопленочные нелинейные сопротивления (варисторы), термисторы, фотопроводники. В эти годы при изучении электрофизических свойств полимерных полупроводников получены результаты, во многом определившие пути дальнейшего развития исследований в этом

направлении. Впервые проведены измерения подвижности носителей заряда в полимерных полупроводниках, ее температурные и концентрационные зависимости прямым времяпролетным методом. Разработан метод допирования полисопряженных систем электронным акцептором — йодом, что привело к фундаментальному увеличению электропроводности полимерных полупроводников. Установлена связь между электрическими и парамагнитными свойствами системы полисопряженных связей по мере увеличения ее размеров. В частности, было показано, что в хорошо проводящих полимерных полупроводниках парамагнетизм определяется свободными носителями заряда. Полученные в 60-е годы результаты опубликованы преимущественно в отечественных журналах и обобщены в монографии Н.А. Бах с соавторами [2]. В последующие годы интенсивно изучали полимерные комплексы с переносом заряда. Особое внимание привлекали фотофизические и фотохимические процессы, а также природа возбужденных состояний в этих комплексах [3]. Изучено влияние магнитного поля на электронные переходы с изменением спинового состояния при фотовозбуждении полисопряженных систем, в частности поливинилкарбазола (ПВК) и полифенилвиниленов. Результатом такого влияния является изменение соотношений констант скоростей синглет-синглетных и синглет-триплетных переходов в фотовозбужденных проводящих полимерах, что проявляется в параметрах фотопроводимости, спектрах поглощения и фотолюминесценции [4]. Эти исследования привели к пониманию деталей механизмов фотогенерации носителей заряда в проводящих полимерах и деградации возбужденных состояний. Таким образом, синтез пленочных полимерных проводящих материалов, прямые измерения подвижности носителей заряда, допирование полимерных полупроводников электронными акцепторами и получение высокопроводящих материалов, разработка электронных и фоточувствительных устройств на основе проводящих полимеров были впервые начаты и развиты в отечественных работах. Несмотря на практическую важность полученных в те годы результатов, они оказались невостребованными промышленными предприятиями, вероятно, по причине выдающихся успехов микроэлектроники, построенной на использовании германия и кремния. Между тем существует одна отрасль, где полимерные полупроводники заняли лидирующее положение, которое сохраняется до сих пор. Речь идет об информационных технологиях, конкретнее, о современных устройствах печати. В абсолютном большинстве современных аналоговых (ксероксы, копиры) и цифровых (цветные и монохромные лазерные принтеры, цифровые печатные машины, например, типа Indigo, DocuColor 8000 и др.) печатающих устройств основным ра-

бочим элементом, формирующим изображение и переносящим его на бумажный или пленочный носитель, является фоторецептор [5]. Последний состоит из фотогенерационного и транспортного слоев, нанесенных последовательно на металлический барабан. Фотогенерационный слой представляет полимерное связующее, например поливинилбутираль, в котором распределены микрокристаллы металлофталоцианинов или полисопряженных производных скварилиевой кислоты, а слой, предназначенный для транспорта дырок, состоит из полимерной матрицы (полистирол, поликарбонат и т.д.), допированной ароматическими аминами или диаминами.

Отметим, что в начальный период исследования проводящих полимеров было выполнено большое число работ по термической, химической, радиационной и прочей модификации диэлектрических полимеров с целью получения электропроводящих образцов. В последующие годы и до настоящего времени электропроводящие полимеры в основном получают химическим синтезом. Благодаря этому сейчас имеется громадное разнообразие полимерных структур, обладающих как высокой проводимостью, так и сопутствующими свойствами, дающими возможность использовать эти полимеры во многих перспективных практических приложениях.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

В настоящее время развиваются перспективные области практического применения полимеров с электронной проводимостью, в том числе связанные с их высокой фотоэлектрической чувствительностью. основополагающие работы по развитию области проводящих полимеров были отмечены Нобелевской премией 2000 года (A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa). Основным мотивом для исследователей, работающих в области проводящих полимеров, являлась до недавнего времени возможность создания уникальных материалов, сочетающих свойства металлов и полупроводников со свойствами типичных полимеров [6]. В связи с развитием нанотехнологий и созданием соответствующих устройств открываются новые возможности использования полимерных материалов с особыми электрофизическими свойствами. Прежде всего речь идет о тонкослойных полимерных слоях (от нескольких нанометров до 100 нм) в электролюминесцентных диодах, полевых транзисторах и переключателях для ячеек памяти, работающих в следующих режимах: однократная запись — многократное считывание и многократная запись — многократное считывание. Кроме миниатюризации устройств, использование полимерных нанослоев имеет принципиальные преимущества по сравнению с неорганическими



системами или низкомолекулярными органическими слоями.

Прежде всего, это технологическая простота получения таких слоев методом центрифуги (spin-coating) и соответственно низкая стоимость процесса изготовления при массовом производстве; возможность получения гибких, рулонного типа, дисплеев и электронных схем, а также прозрачных, бесцветных слоев с высокой электронной и дырочной проводимостью. И все это, конечно, при сохранении необходимых электрических, оптических и фотоэлектрических свойств. Следует заметить, что предельно малая толщина слоев позволяет существенно уменьшить энергопотребление устройств и повысить их КПД. Например, в стандартном варианте полимерный светодиод состоит из трех, не считая электродов, слоев: электронно-транспортного, дырочно-транспортного и электролюминесцентного. При прохождении электрического тока часть электрической энергии идет на выделение джоулева тепла. Для фиксированных значений тока и, следовательно, яркости светодиода эффективность преобразования электрической энергии в световую энергию увеличивается обратно пропорционально толщине слоев, соответственно уменьшается джоулево тепло и при этом решается проблема перегрева светодиодов во время работы. Большая часть электронных и оптоэлектронных устройств являются многослойными структурами, в которых число полимерных слоев доходит до пяти. Требуется разрабатывать прецизионную технологию, чтобы при последовательном нанесении каждый полимерный слой имел идеально гладкую поверхность, не содержал неоднородностей любого происхождения в объеме, поскольку при приложении разности потенциалов в несколько вольт напряженность поля составляет более  $10^6$  В/см, и несоблюдение указанных условий ведет к электрическому разрушению слоя. В случае нанесения полимерных пикселей, например, при изготовлении органических дисплеев, предложено использовать метод струйной печати. Тогда в струйном принтере в качестве "чернил" используют раствор электронпроводящего или электролюминесцирующего полимера. При испарении растворителя образуется пиксель субмикронных линейных размеров [7]. Метод является уникальным для изготовления полимерных электронных схем и матриц. При этом электрофизические характеристики полимерных пикселей практически совпадают с характеристиками слоев, полученных методом центрифуги.

Другой аспект нанотехнологий применительно к полимерам с электронной проводимостью заключается в формировании систем, состоящих из полимерных матриц с включенными супрамолекулярными частицами, ряд полезных свойств которых (например, оптических, нелинейно-оп-

тических и других) существенно отличается от свойств индивидуальных молекул. В несколько более отдаленной перспективе можно увидеть использование отдельных полимерных полисопряженных молекул с донорно-акцепторными заместителями в качестве проводников электрического тока и активных элементов в нанoeлектронике и нанофотонике. Другое направление в области нанотехнологий представляет совмещение различных полимерных элементов в одном устройстве. Например, в дисплеях с изображением высокого качества используют активную матрицу, где каждый светодиод связан с полевым транзистором, управляющим работой данного светодиода. Изготовление гибких дисплеев требует использования в одной связке как полимерных светодиодов, так и полимерных полевых транзисторов. По отдельности оба эти элемента уже в настоящее время находятся в стадии завершения промышленных разработок. Другим примером может служить комбинация в одном устройстве полимерного преобразователя света в электричество, полимерного аккумулятора электроэнергии и дисплея [8]. В настоящее время можно назвать следующие наиболее перспективные области будущего применения полимеров с электронной проводимостью в качестве активных элементов в электронике и оптоэлектронике: светодиоды и дисплеи на их основе [9], преобразователи солнечного света в электрическую энергию, электронные переключатели и ячейки памяти, полевые транзисторы [10], фоторефрактивные устройства для усиления информационных лазерных лучей и подавления оптических помех при передаче оптической информации [11].

### МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

В настоящем обзоре рассмотрены проводящие полимерные системы двух видов, в которых протекают процессы, основанные на генерации и транспорте свободных электронов: полимеры с высокой проводимостью, реализуемой по зонному механизму за счет собственных "темновых" носителей заряда, и проводящие полимеры с прыжковым механизмом электронного транспорта. Во втором случае свободные носители заряда инжектируются из электродов или генерируются при поглощении квантов света и движутся перескоками по транспортным центрам. Транспортные центры представляют низкомолекулярные соединения (допанты), введенные в полимерную матрицу (молекулярно допированные полимеры) или фрагменты полимерных цепей. Принципиальная разница между этими двумя видами заключается в том, что в проводящих полимерах первого вида высокая проводимость, как правило, связана с самими полимерными цепя-

ми, а в полимерах второго вида — с заместителями (фрагментами) в полимерных цепях или с низкомолекулярными допантами, содержащими сопряженные двойные связи. Отметим, что во втором случае имеется больше возможностей тонко «настраивать» характеристики полимерного слоя на заданное значение определенного параметра. Электронный транспорт возможен также в полимерах, не содержащих полисопряженные структуры, например, в ПЭ при генерации носителей заряда ионизирующим излучением [12]. Однако механизм электронного транспорта в этих полимерах до сих пор не вполне понятен и далее не рассматривается. Одно замечание касается обозначения активных центров в полимерах, независимо от того, являются ли они транспортными, или фотогенерационными, или светопоглощающими и т.д. — их часто называют хромофорами с соответствующими определениями, например, нелинейно-оптические хромофоры, транспортные хромофоры, люминесцирующие хромофоры и другие.

Важнейшей характеристикой проводящих полимеров является подвижность носителей заряда  $\mu$ , которую определяют как коэффициент, связывающий напряженность электрического поля  $E$  и дрейфовую скорость  $v_{др}$  носителей заряда:

$$v_{др} = \mu E \quad (1)$$

Отсюда плотность тока

$$j = e\mu En, \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $n$  — концентрация свободных носителей заряда. В отличие от неорганических проводящих материалов, в проводящих полимерах подвижность существенно зависит от электрического поля, вид которой определяется механизмом транспорта носителей заряда.

Среди многообразных проводящих полимеров условно можно выделить следующие группы, исходя из особенностей транспорта носителей заряда.

1. Проводимость определяется транспортом носителей заряда по полимерным полисопряженным цепям. Типичные представители — ориентированный полиацетилен, политиофен, полипиррол.

2. Носители заряда движутся по полимерным полисопряженным цепям, но суммарный транспорт определяется прыжками носителей заряда между полимерными цепями. В эту большую группу входят такие популярные полимеры, как поли-*p*-фениленвинилен (ПФВ), поли-2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-*p*-фениленвинилен (МЭГ–ПФВ) и другие многочисленные производные ПФВ, поли(9,9'-диоктилфлуорен) (ПФО), ПФО с трифениламинным сомономером, ПФО с бензотиадиазоловым сомономером, ряд других производных ПФО, поли(парафенилен), полиметилфенилсилилен и другие.

3. Локализованные транспортные центры расположены в основной цепи полимера, не имеющей полисопряжения, например полиимид, содержащий в основной цепи трифениламинные или антраценовые транспортные группы.

4. Локализованные транспортные центры являются боковыми заместителями основной цепи полимера. Сюда относятся ПВК, полиэпоксипропилкарбазол, поливинилантрацен и т.д.

5. Последняя, пожалуй, самая обширная группа включает полимеры, допированные активными низкомолекулярными соединениями. Как правило, полимерная матрица не только определяет физико-механические и спектральные свойства системы, но сама включает оптически-, фото- и электронно-активные единицы.

Электропроводность первой группы определяется электропроводностью полимерных цепей, и эти полимеры относятся к полимерам с высокой темновой проводимостью. Механизм проводимости остальных групп является прыжковым по природе и связан с переходом носителей заряда с одного транспортного центра на соседний центр. Если для групп 3–5 это очевидно, то для группы 2 такой механизм подтверждается прямыми экспериментальными результатами. Действительно, было показано, что одномерная подвижность дырок и электронов внутри изолированной полимерной цепи МЭГ–ПФВ равна 0.2 и 0.5 см<sup>2</sup>/В с соответственно [13]. Однако в полимерной пленке межмолекулярный перенос заряда сильно затрудняет транспорт, поэтому подвижность носителей заряда в пленках МЭГ–ПФВ на пять порядков величины ниже, чем внутримолекулярная подвижность [14, 15]. Дырочный транспорт реализуется по транспортным центрам, имеющим минимальный потенциал ионизации. Обычно это ароматические аминные группы или соединения. Транспорт дырки связан с прыжком электрона с высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) нейтрального транспортного центра на однократно заполненную молекулярную орбиталь (МО) соседнего положительно заряженного транспортного центра. Электронный транспорт заключается в переносе электрона с однократно заполненной МО отрицательно заряженного центра на низшую свободную МО (НСМО) соседнего нейтрального транспортного центра. В данном случае транспортными центрами являются группы с максимальным электронным сродством, как правило, кислородсодержащие. Преимущественное направление транспорта дырок и электронов задается электрическим полем. Максимальные дырочные подвижности, превышающие 1 × 10<sup>-3</sup> см<sup>2</sup>/В с, в полимерах с прыжковым механизмом проводимости получены в поли(фениленвиниленэфире) [16], поли(фениламин-*p*-фениленвинилена) [17] и поли-2-(4-бифенил)-5-(4-tertбутилфенил)-1,3,4-оксадиазол-

*p*-фениленвинилена (ПДФВ) [18]. Электронная подвижность  $1 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}$  с измерена в поли(бензотиадиазол-9,9'-диоктилфлуорене) [19]. В целом качественно тенденция такая: заместители в проводящей полимерной цепи увеличивают подвижность, а боковые заместители, если сами не являются транспортными центрами, уменьшают ее. По-видимому, в случае, когда заместители присутствуют в цепи, возрастает количество транспортных центров, с которых происходят прыжки на соседние молекулы, а боковые заместители увеличивают межцепные расстояния, понижая скорость электронного переноса. В однородно ориентированной пленке ПФО наблюдали рекордное значение подвижности  $8.5 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}$  с в поле  $10^4 \text{ В/см}$  при комнатной температуре вдоль направления, перпендикулярного к оси ориентации полимерных цепей. Ориентацию создавали при формировании пленки ПФО на поверхностно ориентированной натиранием полиимидной подложке [20]. Подвижность резко возростала за счет минимизации длины прыжка между близко расположенными одинаково ориентированными цепями.

В 80–90-е годы XX века основное развитие работ в этой области было связано с синтезом и исследованием свойств полиацетилена, полианилина (ПАНИ), политиофена, полифениленвинилена и их производных. Выдающиеся результаты были получены при использовании известного метода допирования полисопряженной системы йодом: электропроводность допированного полиацетилена сравнялась с электропроводностью металлов [21]. В дальнейшем были использованы и другие донорные и акцепторные допанты. Механизм проводимости в полиацетилена связан с образованием заполненной  $\pi$  и незаполненной  $\pi^*$  зон и  $\pi$ - $\pi^*$ -энергетической щели в результате альтернирования сопряженных двойных связей в полимерной цепи. Таким образом, эти полимеры являются полупроводниками, а при допировании происходит перенос заряда с молекулы допанта в  $\pi^*$ - (перенос электрона) или в  $\pi$ -зону (перенос дырки) с образованием свободных подвижных носителей заряда. В результате формируются солевые соединения *n*- или *p*-типа проводимости (в зависимости от электронных донорно-акцепторных свойств допанта) с высокой (металлической) проводимостью [22]. Полиацетилен является одномерным полимерным проводником электричества. При синтезе образуется *цис*-форма, которая при комнатной и более высокой температуре изомеризуется в *транс*-форму. Последняя может существовать в двух зеркально-симметричных видах с эквивалентной энергией, и это определяет дважды вырожденное основное состояние *транс*-формы полиацетилена. При существовании в *транс*-форме полимерных цепей с нечетным числом атомов углерода, в недопированном поли-

ацетилена возникают подвижные образования, так называемые солитоны. Поскольку  $p_z$ -электрон присутствует в каждом углеродном атоме, после спаривания электронов в цепи остается один неспаренный электрон, находящийся между двух упомянутых видов *транс*-формы, и этот свободный радикал является основой солитона. Солитон не локализован в одной точке, но распространяется в виде дефекта полимерной цепи на  $\sim 14$  атомов углерода. При взаимодействии солитона с поляроном, который представляет лишний электрон или отсутствие электрона в *транс*-форме полимерной цепи, образуется заряженный солитон. Заряженный солитон и полярон являются частицами, переносящими электрический ток, но солитон может двигаться только в пределах одной цепи, тогда как полярон легко перемещается с одной цепи на другую. Несмотря на законченность представлений об электронных состояниях полиацетилена, экспериментально изученные собственные электрические свойства недопированных полиацетиленов, по заключению М. Роре и С. Swenberg [23], весьма неопределенны. Это следствие зависящих от методов синтеза значительных различий в концентрации дефектов (включая солитоны), концентрации и длине сопряжения субъединиц полимерных цепей и упаковок цепей в системы более высокого порядка, такие как кристаллиты или фибриллы. Имеющиеся экспериментальные факты указывают на то, что темновые носители в недопированных исходных образцах полиацетилена появляются благодаря солитонам, заряженным положительно в результате реакции нейтральных солитонов с электрон-акцептирующими остатками катализатора. Транспорт, вероятно, определяется активированным переносом электрона на положительно заряженный солитон от соседнего подвижного нейтрального солитона, который затем диффундирует, пока не локализуется или не передаст свой заряд другому нейтральному солитону.

Внутрицепное фотовозбуждение через запрещенную зону образует в целом связанные состояния ввиду их генерации на одной и той же непрерывной длине сопряжения, которые можно было бы рассматривать как экситоны, хотя и имеющие характер состояний с переносом заряда. Такие возбуждения деградируют с эффективностью, близкой к единице. Межцепное возбуждение соответствует состоянию с переносом заряда в молекулярных кристаллах. Эффективность генерации зарядов через оптический зазор очень низкая, что свидетельствует о значительной энергии связи. Эффективность значительно увеличивается при возрастании энергии возбуждения. Свободными носителями заряда являются положительно и отрицательно заряженные поляроны, которые в конечном итоге связываются с нейтральными солитонами, образуя противополож-

но заряженные солитоны, которые в свою очередь рекомбинируют с возвращением в основное состояние. Нет убедительных экспериментальных доказательств существования биполярных в полиацетилене, хотя в других полисопряженных полимерах, например полипирроле, их существование не вызывает сомнения. За исключением образования новых квазичастиц и осложнений, связанных с энергетическим беспорядком, полиацетилены ведут себя скорее как молекулярные твердые тела, а не как неорганические полупроводники. Вытягиванием полиацетиленовых пленок, которое создает выравненные в одну линию кристаллиты, с последующим допированием окислителем  $AsF_6$ , удалось получить пленки полиацетилена с проводимостью  $\sim 1.5 \times 10^5$  См/см, сравнимой с проводимостью меди. Однако металлическая проводимость, реализованная в полиацетилене, отличается крайней нестабильностью [24]. В экспериментах с ПАНИ [25] впервые было показано, что методом межфазного допирования можно регулировать проводимость стабильных наноразмерных ( $\sim 100$  нм) по толщине полианилиновых слоев вдоль границы раздела фаз в пределах нескольких порядков. При этом максимальная величина электропроводности ПАНИ превышает электропроводность наиболее хорошо проводящих металлов. К настоящему времени установлены основные феноменологические характеристики явлений, происходящих на границе раздела фаз между полианилиновым слоем и вырожденными полупроводниками  $n$ -типа ( $SnO_2:F$ ) или металлами с разной работой выхода (Al, Au, Pt). Так, впервые показано, что при увеличении работы выхода фаз, находящихся в контакте с полианилиновым слоем, проводимость последнего закономерно растет вследствие инжекции дырок в слой ПАНИ, являющийся проводником  $p$ -типа, при этом степень окисления полианилинового слоя вблизи границы раздела повышается и становится пространственно более однородной. Максимальная удельная проводимость полианилинового слоя вдоль границы раздела фаз при контакте с платиной с работой выхода 5.3 эВ оценена как  $7.6 \times 10^6$  См/см. Это значение на полтора порядка превосходит максимальную проводимость полиацетилена, и в отличие от полиацетилена проводящие слои ПАНИ стабильны. При расчете учитывали толщину всего полианилинового слоя, хотя а priori очевидно, что необходимо учитывать толщину гораздо более тонкого слоя вблизи границы раздела фаз, в котором в основном концентрируются носители в контактирующих фазах вследствие их кулоновского притяжения друг к другу. Таким образом, электропроводящий полианилиновый слой в составе изделия с высокой проводимостью получают путем межфазного допирования слоя полуокисленного полианилина слоем металла или

полупроводника. При этом пленка ПАНИ переходит в высокопроводящее состояние за счет исчезновения неокисленных участков в области контакта с металлом. Отметим, что ПАНИ, как и некоторые другие проводящие полимеры, например политиофен или полипиррол, обладает электрохромизмом, т.е. изменяет окраску при приложении определенной разности потенциалов. Электрохромизм связан с наличием в полимере нескольких степеней окисления (восстановления). При прохождении через электрохромный ПАНИ электрического тока, например дырочного, и возрастающей разности потенциалов в присутствии протонов полимер переходит в следующее окисленное состояние с соответствующим изменением цвета от синего к зеленому. Дальнейшее окисление ведет к исчезновению окраски.

В структурах с прыжковым механизмом проводимости в молекулярно-допированных полимерах, в частности, согласно общепринятой модели гауссова беспорядка (МГБ), электронная волновая функция локализована на транспортном центре, и перескоки электронов происходят в соответствии с условием Миллера–Абрахамса (фактор Больцмана при перескоке вверх по энергии и безактивационный переход вниз по энергии) на соседние транспортные центры. В молекулярно-допированных полимерных структурах транспортные центры из-за присутствия полярных групп, как правило, обладают ненулевым дипольным моментом. При этом плотность состояний, т.е. функция распределения энергии уровней дипольных транспортных центров, аппроксимируется гауссовой функцией [26] и записывается следующим образом:

$$\rho(\varepsilon) = (2\pi\sigma^2)^{-0.5} \exp(-\varepsilon^2/2\sigma^2) \quad (3)$$

Здесь  $\rho(\varepsilon)$  – плотность состояний транспортных центров,  $\varepsilon$  – энергия относительно центра распределения,  $\sigma$  – стандартное отклонение распределения энергии, т.е. характеристика энергетического беспорядка. Гауссово распределение по энергии было принято на том основании, что экспериментально наблюдаемые полосы оптического поглощения и люминесценции полисопряженных структур, каковыми являются и транспортные центры, имеют гауссову форму. Модель гауссова беспорядка согласуется с экспериментальными данными, но не объясняет поведения вольт-амперных характеристик в слабых электрических полях и так называемую пул-френкелевскую зависимость подвижности  $\mu$  от электрического поля  $E$  вида

$$\ln \mu \approx \text{const}(T) + \gamma(T)E^{0.5}, \quad (4)$$

которая обнаружена в широком интервале изменения электрического поля в большинстве экспериментальных работ по измерению подвижности носителей заряда в структурах с прыжковым

транспортом. Этот недостаток устранен в общепризнанной в настоящее время модели коррелированного беспорядка (МКБ) [27], которая учитывает значительные дальнедействующие корреляции в заряд-дипольных взаимодействиях. Как впервые было показано, эти корреляции обусловлены образованием в неупорядоченных полимерных материалах, имеющих полярную природу, своеобразных энергетических кластеров [28]. Ясно, что плотность состояний не полностью характеризует неупорядоченную среду. В частности, при расчете транспортных характеристик таких сред очень существенна корреляция между значениями указанного параметра в различных точках пространства. Оказывается, что в молекулярно-допированных полимерах корреляция в расположении уровней настолько сильна, что она действительно оказывает решающее влияние на транспортные свойства такой среды. Наибольший интерес представляет вид корреляционной функции для больших расстояний  $r \gg a$ , где  $a$  — среднее расстояние между молекулами допанта (транспортными центрами) в проводящем полимере. Соответствующая корреляционная функция имеет вид  $C(\mathbf{r}) = \langle U(\mathbf{r})U(0) \rangle \propto \sigma^2 a/r$  (угловые скобки обозначают статистическое усреднение по положению и ориентации диполей). Как видно, близко расположенные в пространстве транспортные центры имеют и близкие значения энергий транспортных уровней, т.е. дипольные среды имеют кластерную структуру. Физической причиной сильной пространственной корреляции является замедленность спадания потенциала отдельного диполя. По этой причине существенный вклад в энергию узла вносят далеко расположенные диполи. Иными словами, они дают приблизительно такой же вклад в некоторой окрестности данного узла, что и определяет сильную коррелированность распределения энергии. Корреляция возникает в абсолютно ориентационно неупорядоченных матрицах и не является следствием какой-либо специфической микроструктуры органического полимерного материала.

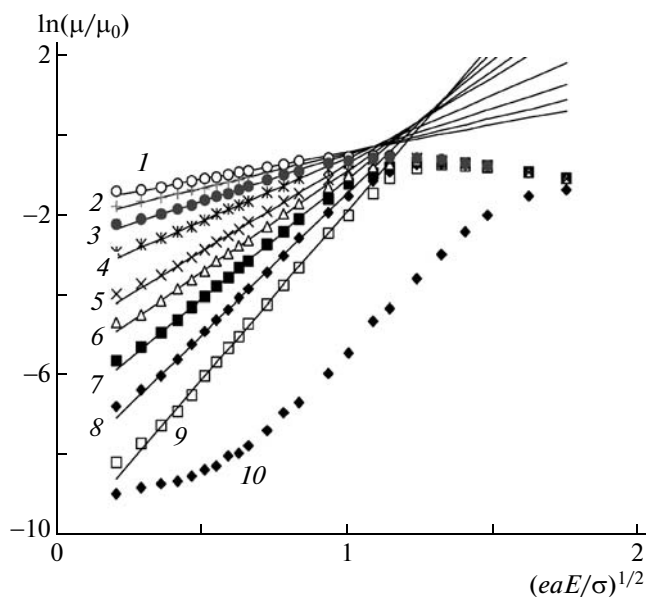
В модели коррелированного беспорядка значения энергии соседних молекул-допантов с большой вероятностью имеют близкие значения, в результате влияние электрического поля на транспорт зарядов усиливается в области слабых полей в полном согласии с экспериментальными данными. Результаты расчета методом Монте-Карло энергии в узлах дипольной полимерной матрицы представлены на рис. 1. Наглядное физическое объяснение механизма влияния пространственных корреляций на транспорт носителей заряда дано в работе [29]. Молекулярно-допированные полимеры можно представить в виде совокупности случайных потенциальных ям и барьеров. Ямы служат ловушками для носителей заряда, удерживают носители в течение наи-



**Рис. 1.** Распределение энергии на узлах решетки размером  $50 \times 50 \times 50$  в дипольной полимерной матрице. Черные и белые сферы представляют узлы с положительными и отрицательными значениями энергии, радиус сферы пропорционален абсолютному значению энергии. Узлы с малыми абсолютными значениями энергии (меньшим  $3ep/ea^2$ ,  $p$  — дипольный момент узла) не показаны для большей ясности изображения. Использованы типичные для дипольной полимерной матрицы значения  $p = 3$  Д,  $a = 8$  Å,  $\epsilon = 3$ .

большого времени и определяют их макроскопическую подвижность. Принципиальным отличием коррелированной среды от среды без пространственных корреляций является связь типичной глубины ямы и ее пространственного размера: чем глубже яма, тем она шире, и за счет этого внешнее электрическое поле в большей степени понижает стенки именно в глубоких ямах. Таким образом, для каждого значения напряженности электрического поля существует свой оптимальный размер ям, которые удерживают носители заряда максимальное время. Оценки в одномерном случае оптимального размера ям и соответственно максимального времени удерживания носителей заряда, определяющего их макроскопическую дрейфовую подвижность, приводят к пул-френкелевской зависимости подвижности от электрического поля:  $\mu(E) \propto \exp(eaE)^{0.5}$ . Аналитический анализ трехмерного транспорта для рассматриваемого случая практически невозможен, поэтому было проведено компьютерное моделирование прыжкового транспорта в коррелированном энергетическом пространстве молекулярно-допированных полимеров [27, 30, 31] и на основе результатов моделирования предложена следующая формула для температурно-полевой зависимости подвижности:

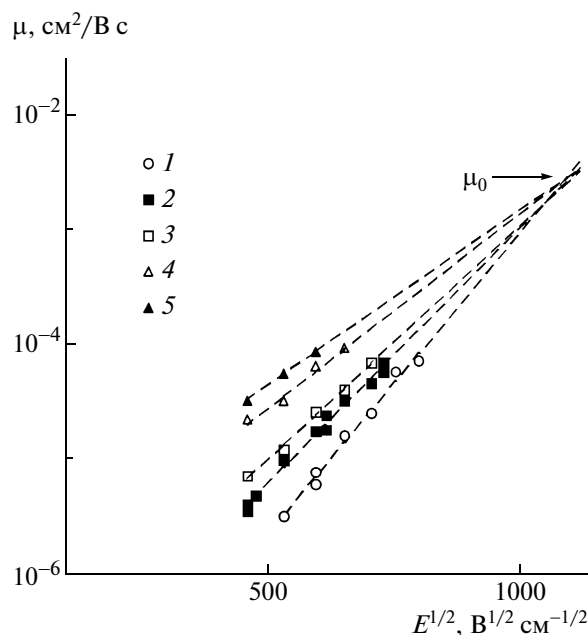
$$\mu(E) = \mu_0 \exp \left\{ -(3\sigma/5kT)^2 + C_0 [(\sigma/kT)^{1.5} - \Gamma](eaE/\sigma)^{0.5} \right\} \quad (5)$$



**Рис. 2.** Полевая зависимость подвижности в дипольной матрице для различных значений  $\sigma/kT = 2.30$  (1), 2.55 (2), 2.87 (3), 3.28 (4), 3.82 (5), 4.17 (6), 4.60 (7), 5.10 (8), 5.73 (9), согласно МКБ; кривая 10 рассчитана по МГБ и  $\sigma/kT = 5.10$ .

( $C_0 \approx 0.78$  и  $\Gamma \approx 2$  – константы). Графическое представление полученного результата показано на рис. 2. Эта зависимость проверена на большом числе экспериментальных результатов измерения подвижности в разнообразных условиях проведения эксперимента и находится с ними в отличном согласии. Следует отметить две характерные особенности: выполнение пул-френкелевской зависимости в области малых полей и пересечение прямолинейных зависимостей подвижности от электрического поля, измеренных при разных температурах, приблизительно в одной точке, соответствующей  $\mu = \mu_0$ . В качестве примера, подтверждающего МКБ, на рис. 3 приведены экспериментальные результаты по измерению дырочной подвижности при различной температуре в ароматическом полиимиде. Особо следует отметить, что до МКБ не существовало надежного и общепринятого объяснения пул-френкелевской зависимости  $\mu$  от  $E$ , использование МКБ позволило объяснить эту зависимость в максимально широком диапазоне изменения электрического поля.

В процессе развития модели коррелированного энергетического беспорядка удалось оценить влияние приэлектродных слоев полимера и шероховатости электродов на инжекцию носителей заряда из электродов в проводящие полимерные структуры. Это вопросы имеют первостепенную важность при конструировании электронных и оптоэлектронных устройств на основе проводящих полимеров. Оказалось, что присутствие



**Рис. 3.** Зависимость подвижности дырок в ароматическом полиимиде от величины электрического поля.  $T = 261$  (1), 291 (2), 308 (3), 343 (4) и 373 К (5).

электрода приводит к убыванию амплитуды беспорядка у интерфейса электрод/проводящий полимер даже в случае абсолютной идентичности химической и пространственной структуры органического полимерного материала в объеме и у электрода. Как показано в работе [32], существенная часть общего энергетического беспорядка в органических материалах имеет электростатическую природу, т.е. является отражением беспорядка в распределении электростатического потенциала  $\phi(\mathbf{r})$ , генерируемого случайно расположенными и ориентированными диполями. На поверхности электрода задано граничное условие  $\phi = \text{const}$  ( $\phi$  – потенциал), следовательно, там беспорядок отсутствует. Иными словами, электростатическая компонента беспорядка  $\sigma_i(z)$ , генерируемая полимерным материалом вблизи интерфейса, уменьшается при приближении к электроду. Для дипольного материала эта зависимость дается выражением

$$\sigma_i^2(z) \approx \sigma^2 \{1 - a_0 [1 - \exp(-2z/a_0)] / 2z\} \quad (6)$$

при  $a_0 = 0.76a$

Здесь  $z$  – расстояние до электрода. Изменение энергетического беспорядка у электрода приводит к усилению температурной зависимости инжекционного тока по сравнению со случаем, когда расчет влияния температуры на инжекцию проводят с использованием объемных характеристик энергетического беспорядка.

На основе МКБ рассмотрено также влияние шероховатости поверхности электрода на характеристики инжекции [33], учет которой необходим при работе реальных устройств. Шероховатость определяет неравномерность электрического поля у поверхности электродов. Это вызывает неравномерность тока инжекции, учитывая малую толщину полимерных транспортных слоев (как правило, менее 50–100 нм), а также вариации скорости тепловыделения по поверхности электрода и в объеме устройства. Такие эффекты напрямую связаны с эффективностью и стабильностью работы электронного устройства. Показано, что учет шероховатости может приводить к изменению функциональной зависимости тока инжекции от напряженности электрического поля, что зачастую трактуют как вклад нескольких инжекционных механизмов. В то же время индуцированное шероховатостью увеличение энергетического беспорядка у интерфейса является недостаточным, чтобы объяснить экспериментально наблюдаемые особенности поведения инжекционных вольт-амперных характеристик органических проводящих систем, которые, например, связывают с шероховатостью используемых электродов [34]. Реально энергетический беспорядок, связанный с шероховатостью, не влияет на инжекцию носителей заряда. Поэтому при анализе причин, изменяющих инжекционные характеристики, беспорядок, связанный с шероховатостью поверхности, можно не учитывать. Для такого случая модель плоского электрода является хорошим приближением при объяснении инжекционных вольт-амперных характеристик полимерных электронных устройств.

#### СВЕТОДИОДЫ НА ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Полифениленвинилен — наиболее важный полисопряженный полимер с теоретической и практической точек зрения, а также хорошая модельная система. ПФВ и его производные могут быть приготовлены в виде тонких пленок, которые, как было обнаружено, могут служить функциональными слоями в электролюминесцентных полимерных светоизлучающих диодах (ПСИД). При соответствующей модификации исходного ПФВ можно изготовить пленки, люминесцирующие во всех областях оптического спектра — от красного до синего [35]. ПФВ в отличие от полиацетилена стабилен на воздухе, однако разрушается под действием света в присутствии влаги и кислорода [36], а также при прохождении электрического тока. Следовательно, при использовании он должен быть надежно защищен от этих реагентов. Коммерческий потенциал таких пленок при использовании в ПСИД очень высок. Эффективность ПСИД непосредственно связана с

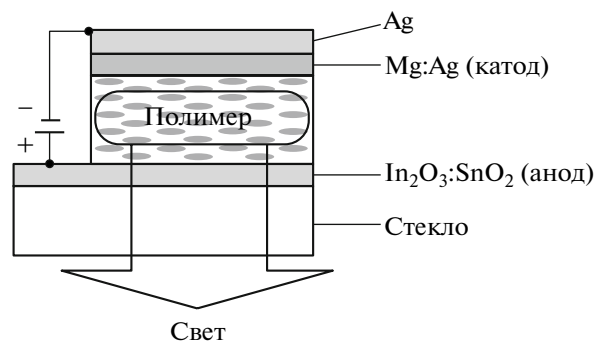


Рис. 4. Строение однослойного ПСИД.

механизмом электронных и фотопроцессов, протекающих в пленке при электролюминесценции. Следующие условия являются критическими для реализации высокоэффективных ПСИД: высокая концентрация электронов и дырок за счет токов, ограниченных пространственным зарядом; баланс электронного и дырочного токов; быстрая рекомбинация зарядов с эффективным образованием люминесцирующих экситонов; химическая стабильность в условиях непрерывной работы.

Полимерные светоизлучающие диоды являются наиболее перспективным применением проводящих полимеров. Гибкие полимерные ПСИД на пластиковой подложке имеют несомненное преимущество перед низкомолекулярными: они более прочные, компактные, легкие и, что немало важно, более технологически простые и дешевые. Их история началась с 1990 г. [35], когда был создан первый полимерный светоизлучающий диод на основе полил-фениленвинилена. ПФВ обладает отличными физико-механическими свойствами, хорошей гибкостью и стабильностью до 400°C. Он не растворим в обычных растворителях, и его тонкие пленки получают из растворимого прекурсора, который полимеризуется при нагревании. Электролюминесценция возникает при инжекции в фотолюминесцирующий электропроводящий полимерный слой электронов и дырок с последующей их рекомбинацией. Однослойный ПСИД представляет твердую или гибкую прозрачную подложку, на которую последовательно нанесены проводящий прозрачный слой  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$  (ITO, анод, инжектирующий дырки), электролюминесцентный полимерный слой и катод (Ca, Mg, Al), инжектирующий электроны (рис. 4). Рекомбинация некоррелированных по спинам электронов и дырок приводит к образованию синглетных и триплетных возбужденных состояний в соотношении 1 : 3. Поэтому обычно квантовая эффективность электролюминесценции (фотон/электрон)  $\phi$  ограничена 25%, если электрофосфоресценция отсутствует, и максимальное значение световой отдачи  $r_{\text{max}}(\lambda)$ , напри-

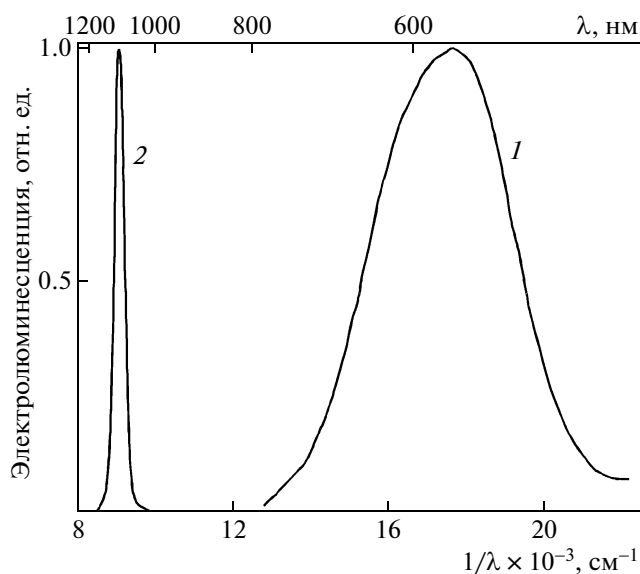


Рис. 5. Спектры электролюминесценции полимерных светодиодных структур, содержащих в качестве электролюминесцентного рабочего слоя чистый кардовый ПИ (1) и полимерный наноккомпозит кардовый ПИ/*J*-агрегаты ТТКЦ (2).

мер, для красной области спектра (600–700 нм), составляет  $r_{\max}(\lambda) = 6.8fw(\lambda)hv \approx 56.5$  кд/А ( $hv$  – энергия фотона в эВ, в данном случае равная 1.9 эВ,  $w$  – относительная спектральная световая эффективность). Для красного света ее средняя величина равна 0.175. Аналогичные соотношения действительны для максимальной энергетической эффективности излучения ПСИД, которая составляет для красной области спектра  $\sim 56.5$  лм/Вт. Применение в последнее время электрофосфоресцирующих при комнатной температуре полимеров, в которых реализуется излучательный переход из триплетного в основное синглетное состояние, дает возможность значительно увеличить квантовую эффективность ПСИД [37–39].

Использование пластиковых подложек для ПСИД позволяет реализовать принципиально новые виды изделий: гибкие и рулонные дисплеи и полностью полимерную оптоэлектронику. Вместе с тем полимерные светоизлучающие материалы имеют существенные недостатки. Так, сопряженные полимеры, в частности полифениленвинилены, будучи реакционноспособными системами, теряют свои полезные свойства при контакте с парами воды и кислородом, особенно в условиях прохождения электрического тока. Кроме того, они фотохимически нестабильны. Эффективность электролюминесценции часто ограничена из-за отсутствия достаточно сбалансированного биполярного электрон-дырочного транспорта. Это особенно относится к однослойным ПСИД, в которых электрон-дырочная рекомбинация происходит вблизи одного из электродов (в боль-

шинстве случаев у металлического катода), что приводит к тушению возбужденных состояний на металлической поверхности без излучения света. В рамках этой проблемы актуальной задачей является поиск стабильных к внешним воздействиям полимеров, не содержащих цепи сопряженных связей, но с электролюминесценцией не хуже, чем у сопряженных полимеров, и со сбалансированным электрон-дырочным транспортом. С этой точки зрения особый практический интерес представляют некоторые ароматические ПИ с биполярным транспортом и эффективной электролюминесценцией. Из данного класса полимеров интерес представляют ПИ с включенными в полимерную цепь антраценовыми и трифенилметановыми группами [40, 41] в качестве транспортных и излучающих свет материалов для однослойных ПСИД. Эффективный биполярный транспорт и удачное относительное положение электронных уровней в них обеспечивают яркую электролюминесценцию в ПСИД на их основе. Кроме того, эти ПИ термостабильны, устойчивы к окислению и формируют отличные пленки из растворов.

Однослойные ПСИД с биполярной проводимостью и широкой областью излучения света, включая ближний ИК-диапазон, были впервые получены также на основе полиимидов, допированных *J*-агрегатами цианиновых красителей [42, 43]. Преимущество ПСИД на основе *J*-агрегатов заключается в том, что в зависимости от строения молекул красителя излучаются узкие ( $\sim 15$ – $20$  нм на полувысоте) линии света практически во всем видимом диапазоне оптического спектра. Это позволяет получить максимально насыщенные цвета, резко увеличить цветовой охват и таким образом количество цветов, которое может воспроизводить дисплей на основе этих диодов. На ПСИД другой природы ширина излучаемых линий значительно больше. За счет высоких значений подвижности электронов и дырок в ПСИД на основе *J*-агрегатов время достижения максимальной яркости после подачи прямоугольного импульса напряжения составляет менее 50 мкс. Для формирования электролюминесцентного слоя использовали кардовый ПИ и тиатрикарбоцианиновый краситель (ТТКЦ), имеющий полосы поглощения и флуоресценции в ближней ИК-области. Величины окислительно-восстановительных потенциалов у ТТКЦ равны  $E_{1/2}^{red} = -0.8$  В и  $E_{1/2}^{ox} = +0.7$  В относительно насыщенного каломельного электрода (4.7 эВ по отношению к вакууму). Нанокристаллическая фаза *J*-агрегатов формировалась в объеме тонких полимерных слоев. В изученных ПСИД этот термостойкий полимер служил одновременно в качестве токопроводящей и светоизлучающей среды. При подаче



разности потенциалов на электроды однослойного ПСИД, содержащего чистый кардовый ПИ, регистрируется широкая одиночная полоса электролюминесценции в зеленой области с максимумом при 565 нм (рис. 5, кривая 1).

В присутствии  $J$ -агрегатов ТТКЦ в слоях кардовых ПИ электролюминесценция самого полимера не наблюдалась, а регистрировался очень узкий по форме спектр излучения в ИК-области с максимумом  $\lambda_{\max} = 1100$  нм (рис. 5, кривая 2), принадлежащий нанокристаллической фазе  $J$ -агрегатов. Такое поведение системы показывает, что рекомбинация инжектированных зарядов происходит в  $J$ -агрегатах ТТКЦ с образованием синглетных экситонов, деградирующих с испусканием кванта света. Этот вывод подтверждает энергетическая диаграмма слоев кардовый ПИ/ $J$ -агрегаты (рис. 6). Энергия ВЗМО 5.6 эВ и НСМО 2.6 эВ для кардового ПИ определена из *red-ox*-измерений наиболее электроактивных групп кардового ПИ. Значение окислительного потенциала ТТКЦ (+0.7 В) соответствует уровню ВЗМО (5.3 эВ), а восстановительного потенциала (−0.8 эВ) уровню НСМО (3.8 эВ) красителя. В  $J$ -агрегатах протяженность системы сопряженных связей значительно увеличивается по сравнению с молекулами ТТКЦ, соответственно возрастает энергия поляризации. Это приводит к тому, что энергия уровня проводимости понижается относительно уровня вакуума, а энергия валентного уровня повышается. В результате ВЗМО и НСМО  $J$ -агрегатов находятся в промежутке между ВЗМО и НСМО молекул красителя. Разность энергии между ВЗМО и НСМО  $J$ -агрегатов, определенная по низкоэнергетическому краю их спектра поглощения в нанокompозите, оказалась равной 1.1 эВ. Величина разности соответствующих уровней для свободных молекул ТТКЦ не превышает 1.6 эВ.

Отличительной особенностью таких систем является близкое расположение уровней окислительных потенциалов ( $E_{1/2}^{ox}$ ) обоих компонентов.

Поэтому взаимное расположение уровней  $E_{1/2}^{ox}$  у ТТКЦ и их  $J$ -агрегатов в кардовом ПИ также должно быть близким. Это отражено на энергетической диаграмме, согласно которой после инжекции в электролюминесцентный слой электроны и дырки в отсутствие барьеров для транспорта быстро аккумулируются в  $J$ -агрегатах и рекомбинируют с испусканием света. Однослойные ПСИД имеют два существенных недостатка. Во-первых, низкая квантовая эффективность электролюминесценции ~1%, что связано со следующим: в тонком (менее 100 нм) излучающем слое, как было отмечено, наблюдается большая вероятность тушения возбужденных состояний на металлическом электроде. Во-вторых, мала энергетическая эффективность ПСИД, так как

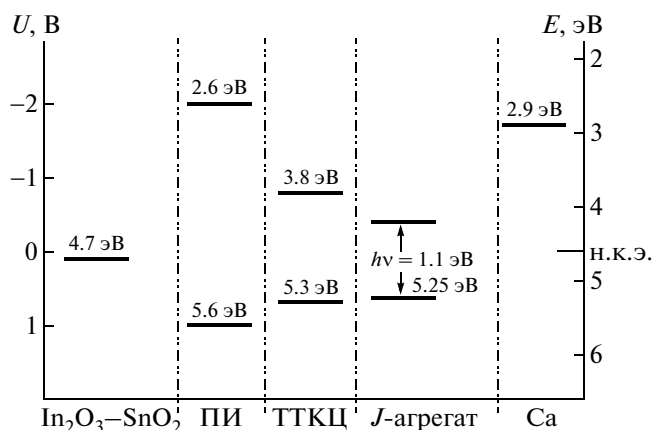


Рис. 6. Энергетическая диаграмма полимерного светодиода на основе нанокompозита кардовый ПИ/ $J$ -агрегаты ТТКЦ (н.к.э. — насыщенный каломельный электрод).

из-за большого энергетического барьера на границе электропроводящий электрод/электролюминесцентный слой необходимо прикладывать значительные разности потенциалов (~10 В), чтобы получить необходимый по величине тока и яркости ПСИД. Эту проблему решают созданием многослойных ПСИД, в которые наряду с электролюминесцентным слоем вводят полимерные транспортные дырочный и(или) электронный слои. Простейший вариант такого ПСИД представляет структура Ca/CN-ПФВ/ПФВ/ITO (CN-ПФВ — цианзамещенный ПФВ) [44]. Имея минимальную работу выхода ~2.9 эВ, Ca легко инжектирует электроны в транспортный слой CN-ПФВ. Дырки инжектируются из электрода ITO в ПФВ. При разности потенциалов, приложенной в прямом направлении, электроны и дырки дрейфуют по полю и аккумулируются у границы CN-ПФВ/ПФВ, которая представляет барьер для перехода дырок в электронный транспортный слой CN-ПФВ, а электронов в дырочный слой ПФВ.

Повышенная плотность пространственного заряда на границе слоев способствует туннелированию электронов через границу и эффективной электрон-дырочной излучательной рекомбинации. Суммарная толщина полимерных слоев 75 нм. Квантовая эффективность составляет 10%, и яркость 100 кд/м<sup>2</sup> достигается при 4.5 В. Так как барьер для дырок меньше, чем для электронов, часть дырок все же попадает в электронный транспортный слой и рекомбинирует с электронами вблизи электрода, что приводит к понижению эффективности электролюминесценции. Хорошие показатели электролюминесцентных характеристик в зеленой области спектра (~570 нм) получены на гибком ПСИД следующего строения: гибкая прозрачная полимерная подложка/ITO/поли(аминофлуорен) (ПАФ)/поли(бен-

зотиадиазол-флуорен) (ПБТФ)/Al [45]. В данном ПСИД поли(аминофлуорен) является транспортным дырочным слоем толщиной 17 нм, а электролюминесцентный слой ПБТФ имеет толщину 200 нм. Квантовая эффективность достигает 15%, а световая отдача равняется  $\sim 56.2$  кд/А при максимальном значении  $r_{max} \approx 132$  кд/А ( $w = 0.92$ ) для зеленой области спектра, энергетическая эффективность излучения 9.0 лм/Вт, максимальная яркость устройства 2000 кд/м<sup>2</sup>. Высокие показатели явились результатом выполнения следующих технологических условий: минимальная шероховатость слоя ITO (среднеквадратичное значение  $\sim 2.85$  нм, измеренное на площади ПСИД  $30 \times 30$  мкм), тонкая гибкая подложка ( $\sim 0.2$  мм), согласование показателей преломления полимера ( $\sim 1.72$ ) и подложки нанесением между ITO и подложкой добавочных тонких металлического и металлооксидных слоев для исключения полного внутреннего отражения с потерей излучаемого света в электролюминесцентном слое, контроль морфологии полимерных слоев посредством оптимизации скорости вращения подложки при нанесении слоев методом центрифуги и концентрации полимеров в растворе, обеспечение электронного транспорта в электролюминесцентном слое ПБТФ введением в сополимер электронных транспортных центров — бензотиадиазольных групп. Таким образом, ПБТФ использован одновременно как светоизлучающий и электронно-транспортный слой. Достигнутые высокие параметры устройства дают возможность использовать его в плоских дисплеях при условии стабильности рабочих характеристик, о которой в статье [45] никаких данных не приведено.

В настоящее время разработаны ПСИД, излучающие три основных цвета (красный, зеленый, синий), необходимые для разработки цветных дисплеев. В то же время представляют безусловный интерес ПСИД, излучающие белый свет. Область их применения весьма широкая: это разнообразные источники света для бытового применения и источники фонового белого освещения для полноцветных ЖК-дисплеев, в которых белый свет при взаимодействии с цветными светофильтрами позволяет получать красные, зеленые и синие пиксели. Важно подчеркнуть, что в последнем случае необходимы равномерно светящиеся поверхности большой площади, совпадающей с площадью экрана, которые весьма трудно получить, используя вакуумное термическое напыление низкомолекулярных электролюминесцентных веществ или неорганические электролюминесцентные материалы. Для гибких дисплеев ПСИД вообще не имеют конкурентов. Три основные структуры пригодны для получения белого света: ПСИД с одним активным полимерным электролюминесцентным слоем, содержащим флуоресцирующие и(или) фосфоресцирую-

щие допанты — так называемые монослойные структуры [37, 38]; многослойные структуры, в которых каждый полимерный слой излучает один из цветов цветовой триады, давая в сумме белое излучение [46–48]; электролюминесцентные структуры, состоящие из пикселей, излучающих триаду основных излучений [49]. Среди них наиболее привлекательны монослойные структуры, если прочие необходимые требования к конечным изделиям удовлетворяются; эти структуры просты в изготовлении и отличаются низкой стоимостью. В монослойной структуре должно быть по крайней мере два излучателя различных цветов, поскольку индивидуальные органические вещества белый свет не излучают. Такой электролюминесцентный слой был реализован на основе излучающего в синей области поли[9,9-бис-(2-этилгексил)флуорен-2,7-диила] с концевыми группами бис-(4-метилфенил)фениламина (ПФФА), допированного комплексом иридия с [три-флуоренил]пиридином [Ir(ФП)<sub>3</sub>], излучающим дополнительный желто-оранжевый свет. ПСИД представляет стеклянную подложку со слоем ITO, на который методом центрифуги наносят дырочный транспортный слой комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфоновой кислотой (ПЭДОТ:ПСК), толщиной 30 нм, далее электролюминесцентный слой (толщина 80 нм) и затем термическим испарением в вакууме катод — Са (50 нм) и Al (100 нм). Алюминий служит защитой Са от окисления. Транспортный слой ПЭДОТ:ПСК не только улучшает инжекцию дырок в электролюминесцентный слой, но и служит для выравнивания поверхности ITO, обеспечивая стабильность работы ПСИД. Кроме того, слой ПЭДОТ:ПСК является барьером для транспорта электронов к аноду. Накапливаясь на границе (ПЭДОТ:ПСК)/электролюминесцентный слой, они эффективно рекомбинируют с дырками, увеличивая световую кпд ПСИД. Излучение ПФФА состоит из трех вибронных пиков 420, 447, 484 нм и представляет электрофлуоресценцию синглетных экситонов, имеющих время жизни  $\sim 370$  пс. Желто-оранжевое излучение Ir(ФП)<sub>3</sub> с максимумом при 568 нм и плечом при 612 нм представляет электрофосфоресценцию триплетных возбуждений, характеризующихся, естественно, значительно большим времени жизни  $\sim 7.4$  мс. Что касается механизма генерации возбужденных состояний, то, поскольку ПФФА является электронным транспортником и количественно значительно превышает Ir(ФП)<sub>3</sub>, именно в нем образуются синглетные экситоны при электрон-дырочной рекомбинации. Экситоны быстро диффундируют по полимерным цепям до захвата молекулами допанта с последующим интеркомбинационным переходом последних в триплетное локализованное состояние. Оптимальная концентрация допанта в полимерной пленке, при которой координ-

наты цветности  $x = 0.348$  и  $y = 0.367$  в международной системе CIE, ближе всего к координатам “идеального” белого цвета ( $x = 0.333$  и  $y = 0.333$ ), составляет 3%. При этом квантовая эффективность равна 2.8% (4.57 кд/А), яркость 16000 кд/м<sup>2</sup> при разности потенциалов 5 В. Совместимость компонентов электролюминесцентного слоя обеспечивает их отличное смешивание и отсутствие фазового разделения [50]. В ПСИД яркость излучения непосредственно связана с проходящим током. Поэтому зависимости яркости и тока от приложенной разности потенциалов  $V$ , как правило, совпадают. Величина тока пропорциональна количеству инжектированных из электрода зарядов и определяет быстродействие устройства и его эффективность. Зависимость плотности тока инжекции от приложенного электрического поля дается выражением

$$j = e\mu EN_c \exp[-\Phi(kT)^{-1}] + CE^2 \exp[-8\pi\Phi^{1.5}(2m)^{0.5}(3Eeh)^{-1}] \quad (7)$$

Здесь  $C$  – константа,  $m$  – эффективная масса носителей заряда,  $N_c$  – концентрация транспортных центров,  $\Phi$  – высота энергетического барьера. В этом уравнении первое слагаемое превалирует в слабых полях ( $eV < \Phi$ ) и связано с термоэлектронной эмиссией, усиленной электрическим полем. Второе слагаемое представляет уравнение Фаулера–Нордгейма и определяет электронный ток в сильных электрических полях, более 10<sup>5</sup> В/см ( $eV > \Phi$ ). Это автоэлектронная эмиссия электронов, которые туннельно проходят через барьер у поверхности металла (ширина этого барьера уменьшается с увеличением электрического поля). Рассматриваемые устройства являются тонкопленочными, электрические поля в них обычно больше 5 × 10<sup>5</sup> В/см, поэтому в них реализуется эмиссия по механизму Фаулера–Нордгейма.

### ПОЛИМЕРНЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ

Изготовление гибких полимерных дисплеев основано на использовании гибких активных полимерных матриц, состоящих из большого числа пикселей – полимерных светоизлучающих диодов. Причем для получения цветных изображений высокого качества работа каждого ПСИД управляется тонкопленочным полевым транзистором (ПТ), который, естественно, должен тоже иметь гибкую полимерную природу. Полевые транзисторы являются основными элементами большинства полимерных электронных устройств. Схема построения одного из вариантов полимерного ПТ состоит из следующих операций (рис. 7). На проводящую полимерную пленку (диэлектрик) наносятся инжектирующий (исток) и приемный (сток) электроды, а сверху диэлектрик, в

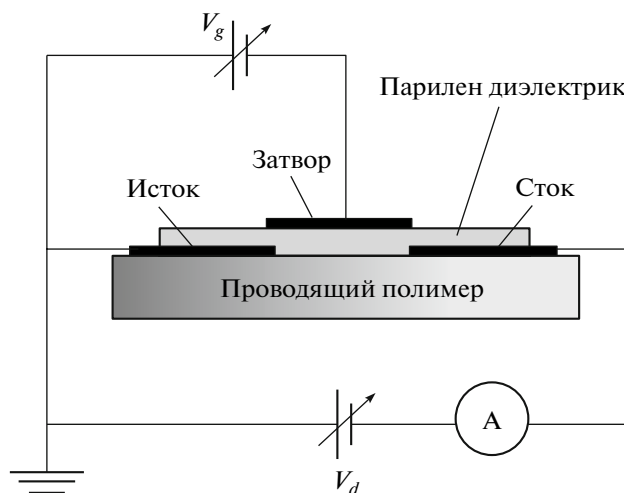


Рис. 7. Строение полимерного полевого транзистора и схема его включения в электрическую цепь.

данном случае париллен (полипараксилилен). Управляющий электрод (затвор) на диэлектрике завершает эту структуру. В проводящем полимере между стоком и истоком формируется канал проводимости. Если основными носителями являются дырки, при положительном или нулевом потенциале на затворе (состояние OFF) канал имеет большое сопротивление, и ток близок к нулю. При отрицательном потенциале на затворе  $V_g$  (состояние ON) положительные заряды индуцируются в канале вблизи поверхности раздела канал–диэлектрик:

$$Q = C_g(V_g - V_t), \quad (8)$$

где  $Q$  – заряд в канале на единицу площади канала,  $C_g$  – емкость на единицу площади затвора структуры затвор–диэлектрик–канал,  $V_t$  – пороговый потенциал. В присутствии разности потенциалов между стоком и истоком  $V_d$  (минус на стоке) через канал течет ток  $I_{sd}$ . Ток через канал в состоянии ON должен быть достаточно большим, чтобы активировать основную часть полимерного устройства – светодиода, ячейки памяти, оптического затвора и т.д., и минимальным в состоянии OFF. Эти ключевые характеристики, определяющие эффективность работы ПТ, зависят от подвижности носителей заряда в полимерном канале, контактных сопротивлений на границе канала со стоком и истоком, строения структуры затвор–диэлектрик–канал и отношения ширины к длине канала  $W/L$ . Ток через канал определяется выражениями

$$I_{sd} = \mu Q V_d W/L = \mu C_g V_d (V_g - V_t) W/L \quad (9)$$

для  $V_d < V_g$

$$I_{sd} = \mu Q(V_g - V_t)W/2L = \mu C_g(V_g - V_t)^2 W/2L \quad (10)$$

для  $V_d > V_g$

Толщина канала значения не имеет, так как ток течет в канале в приповерхностном с затвором слое. Как видно, при заданном  $V_g$  рост тока в канале сначала определяется увеличением разности потенциалов в канале  $V_d$  и соответствующим возрастанием подвижности носителей заряда, а при  $V_d \approx V_g$  ток переходит в режим, при котором его рост связан только с полевой зависимостью подвижности. Ширина канала обычно ограничивается предельными размерами ПТ, которые задаются для определенного вида устройств, а длину желательно уменьшать без ограничений. Максимальная величина отношения  $W/L$ , равная 5000, получена в полимерном ПТ на основе поли(3-гексилтиофена) (ПГТ) в результате использования оригинального метода нанесения электродов, позволившего получить длину канала 400 нм [51]. Подвижность носителей заряда в проводящем полимере, формирующем канал, может быть получена для напряженности поля в канале, заданной разностью потенциалов  $V_d$ , из линейной

зависимости  $I_{sd}^{0.5} \propto V_g$  для области  $V_d > V_g$  или  $I_{sd} \propto V_g$  для  $V_d < V_g$ . В ПГТ она оказалась равной  $\sim 5 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/В с. Следует отметить, что подвижность в проводящих полимерах, получаемая из рабочих характеристик ПТ на два–три порядка превышает подвижность, измеренную другими методами, например прямым времяпролетным методом. По-видимому, этот интересный факт определяется тем, что в первом случае значение подвижности извлекается из величины тока  $I_{sd}$ , протекающего в поверхностном слое полимера, а во втором измеряется непосредственно как характеристика объема полимерной пленки. Вероятнее всего, это различие связано с рассмотренным ранее в модели коррелированного беспорядка эффектом, согласно которому вблизи эквипотенциальной поверхности амплитуда энергетического беспорядка в полимерном слое меньше, чем в объеме, и соответственно подвижность выше. Впервые полностью полимерный полевой транзистор был изготовлен и охарактеризован в работе [52]. На пленку ПЭТФ (1.5 мкм) наносили с одной стороны затвор, с другой – исток и сток. Все электроды изготавливали из проводящей полимерграфитовой смеси. Между электродами термическим напылением наносили рабочий слой олигомера ди(гексил)секситиофена толщиной 40 нм и длиной в несколько микрон, в котором формируется проводящий канал, аккумулирующий носители заряда. Рабочий слой состоит из молекул, ориентированных длинными осями перпендикулярно поверхности диэлектрика, так что транспорт носителей заряда происходит прыжками

между молекулами с довольно высокой подвижностью дырок  $7 \times 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В с. В зависимости от потенциала полимерный ПТ имеет отличный коэффициент усиления, так как при приложении к затвору отрицательного относительно истока потенциала – 40 В ток затвора равен нескольким пА/см<sup>2</sup> (удельное сопротивление диэлектрика  $> 10^{14}$  Ом см), а ток в цепи исток–канал–сток достигает 4 мкА. Таким образом, относительно управляющей энергии данный ПТ является чрезвычайно экономичным. Следует отметить, что электроды в ПТ наносили методом струйной печати при использовании жидких чернил, содержащих взвесь частиц полимер–графит.

Метод струйной печати, а также полиграфические методы микроконтактной печати и печати термопереносом являются новыми в микро- и наноэлектронике и в настоящее время рассматриваются как чрезвычайно перспективные для производства активных электронных матриц, содержащих множество пикселей, и изготовления элементов микроэлектронных схем на основе проводящих полимеров [7, 53–55]. Полимерный ПТ, в котором все элементы (подложка, изолирующий слой, активный слой (канал) и электроды) являются полимерными материалами, был изготовлен при использовании микрофотографии – метода полупроводниковой микроэлектроники, который, кстати, тоже перенесен в микроэлектронику из полиграфии. Материалом для канала служил поли(этилен-диокситиофен) [56]. В качестве полимерных проводников для изготовления затвора, истока и стока гибких полимерных ПТ использован ПАНИ, допированный диноилнафталинсульфоокислотой и смешанный с несколькими массовыми процентами одностенных углеродных нанотрубок [54]. Электрические показатели этого ПТ не уступают характеристикам ПТ из неорганических полупроводников: отношение предельного тока к току в запертом состоянии составляет  $10^4$ , ток насыщения  $\sim 30$  мкА. Простой метод изготовления при комнатной температуре и хорошие рабочие параметры обеспечивают полимерным ПТ преимущество по сравнению с полевыми транзисторами на основе низкомолекулярных органических соединений или неорганических полупроводников, например аморфного кремния.

На основе полимерных ПТ создаются активные матрицы тонкопленочных транзисторов для управления различными электронными устройствами, в том числе полимерными цветными дисплеями. Типичная активная матрица содержит один транзистор на пиксель в структуре, имеющей четыре–шесть слоев из полупроводников, диэлектриков и проводников. Стремление уменьшить стоимость изготовления плоских дисплеев определило интерес к печатным технологиям для из-

готовления матриц, а именно к струйной печати на основе растворов полупроводниковых соединений, в качестве которых можно использовать только проводящие полимеры. Такая технология, а именно метод струйной печати, была использована при изготовлении активной матрицы тонкопленочных транзисторов, содержащей  $128 \times 128$  пикселей, каждый размером 340 мкм. В качестве проводящего канала транзистора был использован поли[5,5'-бис-(3-додецил-1-2-тиенил)-2,2'-бифтиофен] [49]. Подвижность носителей заряда в полимерном канале была  $0.06 \text{ см}^2/\text{В с}$ . Отношение проводимостей канала в открытом и закрытом состояниях превысило  $10^6$ . Вполне достижимое уменьшение в несколько раз диаметра капли при струйной печати должно позволить оптимизировать дизайн матрицы и увеличить разрешение.

### ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ СВЕТА

Практический интерес представляют солнечные преобразователи, у которых эффективность преобразования  $\eta$  солнечной энергии в электрическую превышает 5%. В работе [57] получен коэффициент преобразования 6.1% при освещенности  $200 \text{ мВт}/\text{см}^2$ , близкой к интенсивности солнечного света в середине дня, что позволяет начать процесс коммерциализации полимерных преобразователей. Эффективность преобразования выражается формулой

$$\eta = 100 J_{sc} V_{oc} FF / P, \quad (11)$$

где  $J_{sc}$  — ток короткого замыкания,  $V_{oc}$  — разность потенциалов открытой цепи,  $FF$  — фактор заполнения, определяемый из вольт-амперных характеристик как отношение максимальной снимаемой при освещении преобразователя электрической мощности к  $J_{sc} V_{oc}$ ,  $P$  — мощность солнечного излучения. Использована оригинальная конструкция, состоящая из двух ячеек, последовательно соединенных общим электродом (прозрачный оксид титана). Такая конструкция преобразователя удваивает величину  $V_{oc}$ , которая достигает 1.24 В, что и обеспечивает высокое значение эффективности преобразования энергии. Фронтальная ячейка состоит из следующих слоев: нанесенный на стеклянную пластину электропроводящий прозрачный слой  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  (ITO), электропроводящий дырочный слой ПЭДОТ:ПСК, далее следует слой объемного гетероперехода из композита поли[(бис-этилгексил)циклопента-дифтиофен-(бензотиадиазола)] (ПЦТБТ, дырочный проводник), допированного метиловым эфиром фенил-С<sub>61</sub> бутановой кислоты (ФС<sub>61</sub>БМ, электронный проводник).

При поглощении длинноволновой части солнечного света молекулами ПЦТБТ ( $\pi$ - $\pi^*$ -пере-

ход, ближний ИК-диапазон 650–850 нм) они ионизируются с образованием дырки, а электроны захватываются молекулами ФС<sub>61</sub>БМ (образование свободных электронов). Электронные уровни ПЦТБТ, ПЭДОТ:ПСК и ITO, по которым движутся дырки, практически совпадают (ВЗМО 4.9, 5.0 и 4.8 эВ относительно вакуума), поэтому дырки диффундируют из области генерации к ITO-электроду. В свою очередь свободные электроны из слоя ПЦТБТ диффундируют в противоположном направлении к следующему, разделяющему две ячейки, слою из прозрачного  $\text{TiO}_x$ , благодаря благоприятному расположению электронных уровней ФС<sub>61</sub>БМ и  $\text{TiO}_x$  (НСМО 4.3. и 4.4 эВ соответственно). На границе  $\text{TiO}_x$  и первого слоя второй ячейки, состоящего из ПЭДОТ:ПСК, происходит рекомбинация электронов из фронтальной ячейки с дырками из второй ячейки. Эта ячейка также состоит из трех слоев: ПЭДОТ:ПСК, ПГТ (дырочный проводник, ВЗМО 5.1 эВ), образующий объемный гетеропереход с введенным электронным акцептором — метиловым эфиром фенил-С<sub>70</sub> бутановой кислоты (ФС<sub>70</sub>БМ, НСМО 4.3 эВ),  $\text{TiO}_x$  и непрозрачный Al-электрод. ПГТ поглощает солнечный свет в видимой области оптического спектра (400–650 нм), ионизируется с захватом электронов акцепторными молекулами ФС<sub>70</sub>БМ. Дальнейшие процессы протекают по сценарию фронтальной ячейки. Дырки диффундируют через слой ПЭДОТ:ПСК к границе  $\text{TiO}_x$ , а электроны через второй  $\text{TiO}_x$ -слой — на Al-электрод, электронный уровень которого практически совпадает с НСМО молекул ФС<sub>70</sub>БМ (4.3 и 4.4 эВ соответственно). Электрическая схема последовательно соединенных ячеек приводит к тому, что  $J_{sc}$  такого преобразователя приблизительно равен току короткого замыкания той ячейки, у которой он меньше, а  $V_{oc}$  равен сумме разностей потенциалов открытой цепи ячеек, работающих по отдельности. И так как  $J_{sc}$  и  $V_{oc}$  двух ячеек приблизительно одинаковы, это приводит, согласно формуле (11), к удвоению эффективности преобразования в тандемной ячейке. Толщина преобразователя, не считая стеклянной подложки, составляет ~100 нм. Следует отметить простоту технологии изготовления солнечного преобразователя. Все слои наносят методом центрифуги в инертной атмосфере, за исключением слоев  $\text{TiO}_x$ , которые осаждаются золь-гель-методом, и, естественно, электродов. После 100 ч непрерывной работы эффективность преобразования падает до 70% от начального значения. Необходима дальнейшая работа по устранению процессов деградации работающего многослойного преобразователя. Другая проблема состоит в том, что высокие значения рабочих характеристик полимерных преобразователей, как правило, наблюдаются на небольших рабочих площадях в несколько квадратных милли-

метров. С увеличением рабочей площади эти значения существенно уменьшаются. В настоящее время причины такого поведения не вполне понятны.

Как видно, изготовление эффективных полимерных преобразователей требует кропотливого поиска полимерных материалов и условий нанесения полимерных слоев, чтобы обеспечить возможно более полное поглощение солнечного излучения, согласование электронных уровней чередующихся слоев для транспорта электронов и дырок в противоположных направлениях, резкие переходы между слоями и высокое качество межслоевых границ при последовательном нанесении слоев.

### ПОЛИМЕРНЫЕ ЗАПОМИНАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Многослойные тонкопленочные полимерные системы перспективны как быстродействующие элементы энергонезависимой памяти ультравысокой плотности для гибких цифровых электронных устройств. Эти бистабильные элементы могут находиться в двух состояниях с различной проводимостью: OFF — с низкой и ON — с высокой. Разница в значениях проводимости, достигающая нескольких порядков, связана с аккумуляцией зарядов (в результате их разделения, транспорта и захвата в электрическом поле) в активных компонентах полимерного слоя [58]. Критическим условием для эффекта памяти является существование энергетического барьера, препятствующего рекомбинации разделенных зарядов после выключения электрического поля. Эти элементы можно использовать и как переключатели в органических дисплеях [59]. Требования к надежности включают сохранность не менее 10 лет, низкое энергопотребление и  $10^6$  рабочих циклов. Простейшим видом полимерного запоминающего устройства (ПЗУ) является полимерный слой между двух металлических электродов [60]. При этом в полимерный слой включены низкомолекулярные соединения с сопряженными связями, в частности, 8-гидрохинолин (ГХ) и металлические наночастицы Au, химически связанные с покрывающими их молекулами додекантиола (Au-ДТ). Схема получения такого устройства весьма проста: алюминий термически напыляется в высоком вакууме на стеклянную подложку, затем методом центрифуги на него наносится раствор ПС (1.2 мас. %), Au-ДТ (0.4 мас. %), ГХ (0.4 мас. %) в дихлорбензоле. После испарения растворителя толщина слоя составляет 50 нм. Сверху напыляется Al-электрод так, что размеры ПЗУ составляют  $0.02 \times 0.02$  мм. В состоянии OFF при приложении разности потенциалов 1 В через ПЗУ течет небольшой ток  $\sim 10^{-11}$  А. Переход из состояния OFF в состояние ON с увеличением тока

до  $\sim 10^{-6}$  А происходит при разности потенциалов 2.8 В. При обратной полярности разности потенциалов 1.7 В ПЗУ возвращается в состояние OFF. Важно отметить, что кислород и влага не влияют на работу ПЗУ. Устройство работает от импульсов напряжения продолжительностью 25 нс. При замене ПС на ПММА, а ГХ на диметилантрацен получают такие же результаты. Наносекундный диапазон, в котором наблюдается переключение, свидетельствует об электронной природе этого эффекта. В данном случае, как и светодиодах, носители заряда инжектируются в объем полимера из электродов, согласно выражению (7).

Механизм перехода в проводящее состояние и обратно объясняют следующим образом. Система Au-ДТ-ГХ трехкомпонентна: металл-диэлектрик (барьер)-полупроводник. В сильном электрическом поле электрон туннелирует с молекулы ГХ через ДТ на металлическую наночастицу и образуется заряженная частица  $Au^-$  и  $GX^+$ . Полимерный слой переходит в проводящее состояние, поскольку молекулы ГХ являются дырочными транспортными центрами. Изложенная выше точка зрения авторов на механизм образования ON вызывает определенные сомнения, так как не объясняет механизм обратного перехода в состояние OFF. Перенос заряда в электрическом поле наблюдается также в системе наночастицы Au-ПАНИ. Формирование наночастиц Au размером  $\sim 1$  нм при восстановлении  $HAuCl_4$  происходит в водном растворе нановолокон лейкоэмальдина диаметром  $\sim 20-40$  нм [61]. Активные пленки (толщиной  $\sim 20$  нм) получают методом центрифуги из водного раствора 1.5% ПВС и 0.1% нанотрубки ПАНИ-наночастицы Au. Схема изготовления ПЗУ аналогична схеме, описанной выше. При приложении разности потенциалов 3 В в ПЗУ наблюдается перенос электрона от ПАНИ к Au, и устройство переходит в состояние ON. Для обратного перехода в OFF состояние требуется разность потенциалов 5 В обратной полярности. Время перехода менее 25 нс. Ток при 1 В в состоянии ON равен  $5 \times 10^{-5}$  А, в состоянии OFF —  $1 \times 10^{-9}$  А. При приложении к исходному образцу разности потенциалов происходит усиленный полем перенос электрона с ПАНИ на частицу Au, а в окисленном состоянии ПАНИ становится электропроводящим. Энергонезависимое ПЗУ, не содержащее допантов и металлических частиц, было разработано на основе полиарилефталата [62]. Полиарилефталаты обладают электронным механизмом переключения. Хорошие результаты наблюдаются в ПЗУ из пленки полиарилефталата толщиной 20 нм и площадью  $\sim 0.01$  мм<sup>2</sup> между двумя алюминиевыми электродами. Начальное сопротивление ПЗУ составляет  $10^9$  Ом. При приложении разности потенциалов 2.5 В происходит инжекция

зарядов из электродов в полимер, согласно уравнению (7), и сопротивление уменьшается в  $10^4$  раз. Число переключений без изменения характеристик превышает  $2 \times 10^3$ . ПЗУ на основе полиарилефталата демонстрируют характеристики на уровне лучших образцов, использующих эффект электронного переключения. При этом не было обнаружено влияния размеров электродов на поведение ПЗУ, что открывает путь к дальнейшему уменьшению размеров данных устройств.

Следует также отметить прекрасные технологические свойства ПЗУ на основе полиарилефталата, их устойчивость при работе в окружающей атмосфере. В нейтральном состоянии разность между ВЗМО и НСМО составляет 4 эВ, и полимер ведет себя как диэлектрик [63]. Однако при определенной разности потенциалов полимерная пленка, заключенная между двух электродов, ступенчато переходит в проводящее состояние. Этот переход определяется особым механизмом поведения зарядов, который реализуется не только в пленке полиарилефталата, но, по-видимому, и в других аналогичных устройствах ступенчато [64]. Предложенный механизм перехода в проводящее состояние с возрастанием на несколько порядков электропроводности основывается на выполнении двух условий: должны быть прыжковый транспорт носителей заряда в аморфной полимерной среде и известный эффект стабилизации электрон-дырочных пар в сильном электрическом поле. В слабом электрическом поле носители зарядов противоположных знаков, инжектированные из электродов, рекомбинируют в слое, содержащем большую концентрацию ловушек, который находится у одного из электродов или в объеме полимера в зависимости от способа изготовления ПЗУ. В сильном электрическом поле зарядовые пары становятся энергетически метастабильными, как следует из экспериментов по задержанной люминесценции в сильном поле, и рекомбинация сильно замедляется. Это приводит к существенному увеличению концентрации электрон-дырочных пар. Для типичных значений подвижности электронов и дырок в слое с большой концентрацией ловушек расстояние между зарядами в парах ( $\sim 2.5$  нм) и между парами (2.7 нм) намного меньше кулоновского радиуса  $r_c$  ( $\sim 17$  нм), который определяется из соотношения

$$r_c = e^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 k T) \quad (12)$$

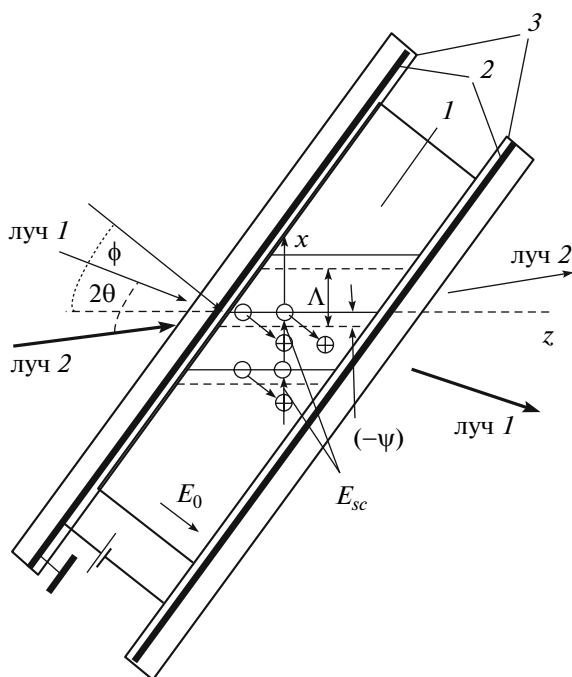
Здесь  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость полимерной среды,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана. В результате носитель заряда, например электрон, попавший извне в этот слой, рекомбинирует с дыркой в одной из электрон-дырочных пар, стимулируя безактивационный переход электрона в соседнюю пару и так далее, вызывая быстрый транспорт электрона

через слой. Выйдя из слоя с высокой концентрацией ловушек в анодную область, электрон взаимодействует с дыркой, образуя новую метастабильную пару. Продолжение процесса приводит к формированию проводящей нити с высокой концентрацией носителей заряда и многократно увеличенной подвижностью. Аналогичная последовательность стадий протекает с участием дырок в катодной области. Одновременное образование большого числа проводящих нитей переводит пленку в высокопроводящее состояние. Таким образом, растущие нити зарядовых пар могут расширяться до электродов, если время распространения пар через катодную и анодную области до электродов меньше, чем время жизни пары. Соответствующие численные оценки приведены в работе [64]. Совокупность электрических, химических и механических свойств рассмотренных систем открывает реальные перспективы создания наноразмерных элементов памяти и дешевых полимерных запоминающих устройств, в том числе на гибких подложках.

Относительно теории электропроводности следует сказать, что по мере синтеза новых полимерных систем с электронной проводимостью и накопления экспериментальных данных требуется развитие представлений о механизме проводимости. Это позволит решить задачу получения полимерных слоев с максимально возможными величинами подвижности носителей заряда.

### ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ В ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВАХ

Реальные перспективы широкого практического использования имеет фоторефрактивный эффект в полимерных материалах, который представляет изменение показателя преломления в результате фотогенерации носителей заряда, их транспорта в электрическом поле, захвата ловушками и образования объемного заряда, изменяющего нелинейные оптические характеристики полимерной среды. Такие характеристики полимерных фоторефрактивных материалов, как быстрый электронный транспорт, высокие значения фотоэлектрической чувствительности, коэффициента двулучевого усиления, модуляции показателя преломления, дифракционной эффективности, короткие (миллисекундный диапазон) времена записи фазовых голограмм, а также возможность многократной перезаписи голограмм делают эти материалы перспективными для применения в оптоэлектронике. Например, при записи, обработке и хранении оптической информации, оптической медицинской диагностики внутренних органов человека, коррекции и усилении оптических информационных сигналов в телекоммуникации [11, 65, 66]. Фоторефрактивный эффект возникает при взаимодействии двух



**Рис. 8.** Ячейка для измерения фоторефрактивного эффекта. Полимерный слой (1) помещен между прозрачными электродами (2) из  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$  (ИТО), нанесенными на стекло (3).  $E_0$  – постоянное поле, приложенное к слою. Угол между лучами  $2\theta = 15^\circ$ , наклон биссектрисы этого угла к поверхности ячейки  $\phi = -45^\circ$ . Сплошные линии внутри слоя – положение ярких интерференционных полос. Знаками плюс и минус отмечены захваченные дырки и электроны соответственно. Штриховыми линиями показано положение максимумов  $E_{sc}$  и модуляция показателя преломления  $\Delta n$  (фазовая дифракционная решетка).

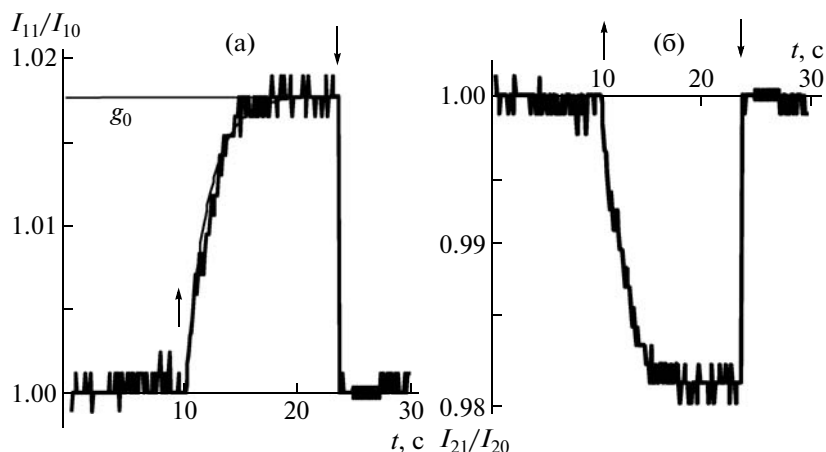
лазерных лучей (объектного (1) и опорного (2)), пересекающихся в полимерном слое и создающих интерференционную картину (рис. 8). В объеме фоточувствительных полимерных композитов в области светлых интерференционных полос происходит фотогенерация электрон-дырочных пар, затем следует их разделение и транспорт электронов и дырок в противоположных направлениях под воздействием приложенного постоянного электрического поля  $E_0$  до их захвата ловушками. Между захваченными зарядами разных знаков возникает периодическое поле пространственного заряда  $E_{sc}$ , которое поляризует нелинейно-оптические хромофоры и тем самым вызывает периодическую модуляцию показателя преломления  $\Delta n$ , т.е. обеспечивает создание в полимерном слое фазовой дифракционной голограммы, совпадающей по фазе с полем  $E_{sc}$  и отстоящей от интерференционной картины на фазу  $\psi$ . Действительно, в присутствии электрического поля  $E = E_0 + E_{sc}$  известное соотношение  $n_0^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$  между линейным показателем преломле-

ния  $n_0$  и линейной электрической восприимчивостью  $\chi^{(1)}$  преобразуется к виду  $n^2(E) = 1 + 4\pi[\chi_{(E)}^{(1)} + E(\chi^{(2)} + \chi^{(3)}E)]$  за счет изменения  $\chi^{(1)}$  из-за ориентационной поляризации (поворота дипольного хромофора как целого в направлении поля  $E$ ), а также вкладов нелинейных членов  $\chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E^2$ . Отсюда

$$\Delta n = [n^2(E) - n_0^2]/2n_0 = (2\pi n_0^{-1})[(\chi_{(E)}^{(1)} - \chi^{(1)}) + (E_0 + E_{sc})(\chi^{(2)} + \chi^{(3)}(E_0 + E_{sc}))] \quad (13)$$

Здесь  $\chi_{(E)}^{(1)}$  – линейная восприимчивость в присутствии электрического поля;  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(3)}$  – восприимчивость второго и третьего порядка соответственно. Принципиальное отличие фоторефрактивной голограммы от обычной заключается в том, что она образуется не в результате фотохимического процесса, например, в полимерном слое, а при взаимодействии фотогенерированных зарядов с оптическими хромофорами полимерной среды. Фоторефрактивный эффект возникает в том случае, когда заряды разных знаков смещаются в электрическом поле на разное расстояние перед попаданием в ловушки и фазовая голограмма смещена относительно световой интерференционной картины. Другими словами, периодическое поле  $E_{sc}$  и, следовательно, дифракционная решетка пространственно сдвинуты на расстояние  $-x$ , или на фазу  $-\psi$  ( $= 2\pi x/\Lambda$ , где  $\Lambda$  – период решетки) относительно интерференционной картины. Расстояние  $x$  представляет собой разность между свободным пробегом дырок и электронов до захвата ловушками. Прямым доказательством реализации фоторефрактивного эффекта является усиление объектного луча 1 и ослабление опорного (накачивающего) луча 2. Луч 1, направленный от светлых интерференционных полос к голограмме, совпадает по фазе с отраженной от голограммы (решетки) частью луча 2, и их конструктивная интерференция обеспечивает усиление луча 1. Луч 2 оказывается противоположным по фазе отраженной части объектного луча, и их деструктивная интерференция приводит к погашению опорного луча. На рис. 9 показано изменение интенсивности объектного и опорного лучей в результате фоторефрактивного эффекта при прохождении слоя из дырочного полимера ПВК, содержащего одностенные углеродные нанотрубки. Нанотрубки сенсбилизируют фоторефрактивный слой к ближней ИК-области. Следует отметить, что при одинаковом пробеге электронов и дырок до захвата ловушками фазовая голограмма пространственно совпадает с интерференционной картиной, и фоторефрактивный эффект отсутствует. Другой важный момент состоит в том, что фоторефрактивный слой должен быть достаточно толстым ( $\sim 10$  мкм и более),





**Рис. 9.** Фоторефрактивный эффект на длине волны 1064 нм в пленках ПВК, допированных одностенными углеродными нанотрубками: а – объектный луч 1, б – опорный луч 2.  $I_{10}$  и  $I_{20}$  – интенсивность лучей 1 и 2 до фоторефрактивного слоя,  $I_{11}$  и  $I_{21}$  – интенсивность лучей 1 и 2 после прохождения фоторефрактивного слоя. Стрелки вверх и вниз – включение и выключение электрического поля соответственно.

чтобы осуществлялось брэгговское отражение лучей от объемной голограммы. Таким образом, происходит усиление объектного луча за счет опорного луча. Стирание голограммы достигается освещением всей поверхности слоя излучением в полосе чувствительности слоя.

Подавляющее большинство известных фоторефрактивных полимерных композитов основаны на использовании пластифицированных полимеров с температурой стеклования ниже комнатной [65]. В пластифицированном полимере основной вклад в формирование дифракционной решетки вносит ориентационная поляризация дипольных хромофоров в электрическом поле  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{sc}$ . Поэтому используют низкоразмерные дипольные хромофоры, которые легко меняют ориентацию при изменении направления поля  $\mathbf{E}$ . Недостатком пластифицированных сред является короткое время их функционирования, так как из-за высокой подвижности полярных допантов происходит димеризация нелинейно-оптических хромофоров и понижение их поляризуемости, а также возможно фазовое разделение компонентов.

С целью преодолеть этот недостаток в работе [66] впервые было предложено использовать проводящие полимеры с высокой температурой стеклования, в которых после полива из раствора в высушенном твердом слое “заморожена” хаотическая ориентация функциональных допантов, в том числе и нелинейно-оптических хромофоров. В этих условиях невозможна переориентация хромофора в электрическом поле, т.е. разность  $(\chi_{(E)}^{(1)} - \chi^{(1)})$  равна нулю, также равна нулю и восприимчивость второго порядка:

$$\chi^{(2)} = Nf^3\beta\langle \cos^3\xi \rangle = 0, \quad (14)$$

поскольку при хаотической ориентации углов  $\xi$  между главной осью хромофора и направлением приложенного поля  $\mathbf{E}_0$  среднее значение  $\langle \cos^3\xi \rangle = 0$ . Здесь  $N$  – концентрация хромофоров,  $f = (n_0^2 + 2)/3$  – корреляционный фактор Лоренца, связывающий внешнее приложенное поле с локальным полем в среде,  $\beta$  – молекулярная поляризуемость второго порядка. В слоях с высокой температурой стеклования должны быть использованы хромофоры, обладающие нелинейностью третьего порядка, так как при хаотическом распределении хромофоров только восприимчивость третьего порядка, равная

$$\chi^{(3)} = N\gamma f^4\langle \cos^4\xi \rangle \quad (15)$$

( $\gamma$  – молекулярная поляризуемость третьего порядка), имеет ненулевое значение, поскольку среднее значение  $\langle \cos^4\xi \rangle = 1/5$ . В этом случае модуляция показателя преломления  $\Delta n$  дается соотношением

$$\Delta n = (2\pi/n_0)\chi^{(3)}(2E_0E_{sc}\cos\phi + E_{sc}^2) \quad (16)$$

Восприимчивость  $\chi^{(3)}$  мала в средах, содержащих короткие хромофоры, но растет по хорошо известному соотношению  $\chi^{(3)} \sim l^{2.4 \pm 0.1}$  с увеличением протяженности  $l$  области экситонной делокализации и достигает высоких значений для наноразмерных формаций. Таким образом, создание твердотельных фоторефрактивных композитов на основе полимеров с высокой  $T_g$  требует применения в качестве нелинейно-оптических хромофоров агрегатов молекул с системой сопряженных связей, участвующих в сильном обменном взаимодействии, или протяженных молекул с системой сопряженных связей. Подобные полимерные системы были созданы на основе наноразмер-

## Фоторефрактивные характеристики различных образцов

Образец	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{нм}$	$E_0, \text{В/мкм}$	$\tau, \text{с}$	$\Gamma, \text{см}^{-1}$	$\Gamma - \alpha, \text{см}^{-1}$	$\Delta n$	Литература
А	230	633	50	<0.02	218	143	0.0054	[68]
Б	20	647	50	0.097	80	71	0.0006	[69]
В	230	1064	15	0.09	569	266	—	[70, 71]
Г	21	780	60	0.72	167	154	0.0016	[72]

ных  $J$ -агрегатов цианиновых красителей, углеродных нанотрубок и супрамолекулярных ансамблей краун-фталоцианината рутения [67]. Использование полимерных пленок, допированных нелинейно-оптическими наночастицами, позволяет получить полностью твердотельные фоторефрактивные устройства с характеристиками, которые превышают характеристики полимерных фоторефрактивных пленок с низкой температурой стеклования. В качестве примера в таблице сопоставлены обе системы по своим типичным характеристикам, тестированные по лазерному излучению в красной и ближней ИК-областях спектра.

Твердотельный фоторефрактивный образец А был изготовлен из ароматического ПИ с трифениламинными транспортными дырочными центрами в основной цепи, содержащего  $J$ -агрегаты карботиацианинового красителя с большой величиной восприимчивости третьего порядка, поглощающих свет в красной области спектра. Как следует из таблицы, его коэффициент усиления  $\Gamma$  и эффективный коэффициент усиления  $\Gamma - \alpha$  ( $\alpha$  – коэффициент поглощения) более чем в 2 раза превышают аналогичные параметры для типичного вязкотекучего фоторефрактивного образца Б, состоящего из ПВК (дырочный проводник), фуллерена  $C_{60}$  (оптический сенсibilизатор), аминодиоктилдицианостирола (нелинейно-оптический хромофор) и бутилбензилфталата (пластификатор), а время формирования фазовой голограммы (время отклика  $\tau$ ) является наименьшим среди известных фоторефрактивных полимеров.

Последнее обстоятельство связано, во-первых, с тем, что  $J$ -агрегаты образует в полимерной матрице каналы, проводимость которых существенно превышает проводимость полимерной матрицы [73], во-вторых, в твердотельных фоторефрактивных полимерных слоях в отличие от фоторефрактивных полимеров с низкой  $T_g$  значения  $\tau$  не ограничиваются ориентационной поляризацией, что приводит к увеличению скорости формирования  $E_{sc}$  и фазовой голограммы. Аналогичное соотношение наблюдается для образцов В и Г, чувствительных в ближней ИК-зоне. Образец В состоит из ПИ с трифениламинными группами в цепи и  $J$ -агрегатов карботиацианинового красителя, имеющего максимум поглощения

при  $\sim 1030$  нм, а образец Г ( $T_g \approx 21^\circ\text{C}$ ) представляет композит из ПВК, формирующего фоточувствительный донорно-акцепторный комплекс с акцептором (2,4,7-тринитро-9-флуоренилиден)малонитрилом (ТНФМ), являющегося также спектральным сенсibilизатором, нелинейно-оптического хромофора N,N-метилгексиламино-7-дицианометилиденил-3,4,5,6,10-пентагидронафталина и пластификатора этилкарбазола.

Твердотельный фоторефрактивный образец В имеет наибольшую из известных фоторефрактивных полимерных материалов величину коэффициента усиления  $\Gamma$ . В настоящее время чувствительность твердотельных фоторефрактивных полимерных композитов, включающих наноразмерные нелинейно-оптические компоненты (углеродные нанотрубки), расширена до 1550 нм [74]. На этой длине волны коэффициент усиления  $\Gamma = 32 \text{ см}^{-1}$  в поле 140 В/мкм. Для фоторефрактивных полимерных композитов с  $T_g$  вблизи комнатной температуры, состоящих из поли(акрилтетрафенилдиаминобифенила) с нелинейно-оптическим хромофором пиперидино-бензилидин-малонитрилом и этилкарбазолом, максимальное значение  $\Gamma$  составляет  $20 \text{ см}^{-1}$  при 90 В/мкм [75]. Таким образом, использование наноразмерных молекулярных агрегатов в качестве нелинейно-оптических хромофоров, а также спектральных сенсibilизаторов позволило создать полимерные композиты с фотоэлектрической и фоторефрактивной чувствительностью в ближней ИК-области при 1064 и 1550 нм [67].

Известны работы по получению полностью функционализированных фоторефрактивных полимеров, не содержащих низкомолекулярных допантов. Первый полностью функционализированный полимер представлял полиуретан, содержащий в качестве боковых заместителей фотогенерирующие, электрон-транспортные и нелинейно-оптические хромофоры [76]. Характеристики этого полимера были невысокими: максимальное значение  $\Gamma$  составляло всего  $2.3 \text{ см}^{-1}$ . В недавно синтезированном полимере [77] характеристики уже на уровне лучших допированных фоторефрактивных полимерных материалов таковы:  $\Gamma \approx 180 \text{ см}^{-1}$  при 50 В/см на длине волны 780 нм, дифракционная эффективность достигает 68%. Фоторефрактивным полимером является

полисопряженный поли-*n*-фенилентиофен с трицианодигидрофурановыми заместителями в основной цепи. Полимерная цепь выполняла функции фотогенератора носителей заряда и проводника электрического тока, а заместители являлись нелинейно-оптическими хромофорами. Несмотря на низкую температуру стеклования  $\sim 20^\circ\text{C}$ , в функционализированном полимере, как и в твердотельных фоторефрактивных полимерах, отсутствуют фазовое разделение и кристаллизация. Это обеспечивает длительное время работы полимерных фоторефрактивных устройств и термостабильность.

В некоторых случаях применение этих материалов уже было продемонстрировано, включая запись динамических голограмм с дифракционной эффективностью, близкой к 100% (стирание голограмм осуществляется засветкой всего слоя в полосе поглощения фотогенератора), и уникальный эффект усиления сигнальных лазерных лучей. Следует также назвать хранение 3D цифровой информации, запоминаяемой при использовании одно- и двухфотонного возбуждения фоторефрактивного полимерного материала [78], генерацию фазово-сопряженных лучей [79] и целый ряд других случаев использования полимерных фоторефрактивных материалов. Интересно кратко остановиться на перспективных применениях этих материалов в повседневной жизни, выходящих за рамки собственно фотоники.

Перспективы практического использования полимерных фоторефрактивных материалов чрезвычайно разнообразны. Фоторефрактивные материалы ИК-диапазона представляют особый интерес, так как могут быть использованы для детектирования ультразвуковых колебаний различных сред с использованием лазерного излучения [80], в медицинской диагностике живых организмов [81, 82], а также для коррекции и усиления телекоммуникационных лучей (1300–1550 нм) [83]. Известно, что биологические ткани сильно рассеивают излучение во всем оптическом диапазоне и в то же время слабо поглощают излучение в ближней ИК-области от 700 до 1100 нм. Следовательно, для диагностики тканей необходимо отделить рассеянное диффузное излучение от баллистического (не рассеянного) излучения, несущего полезную информацию о поглощающих центрах в диагностируемом органе или участке ткани, что и реализуется с помощью фоторефрактивных материалов. Полимерные фоторефрактивные материалы гораздо перспективнее для медицинской диагностики, чем чувствительные при 1064 нм дорогостоящие структуры на основе квантовых ям, содержащие более 100 слоев InGaAs/GaAs. Для этой цели синтезированы полимерные композиты, имеющие фоторефрактивную чувствительность при 830 нм. Композиты состоят из проводящего дырки ПВК,

в который включены 2-*N,N*-дигексиламино-7-дицианометилиденил-3,4,5,6,10-пентагидронафталин (нелинейно-оптический хромофор), спектральный сенсibilизатор ТНФМ и пластификатор этилкарбазол [81, 82]. Здесь используется задержка диффузного излучения (за счет удлинения оптического пути в рассеивающей среде) по отношению к баллистическому излучению объектного сигнала луча. В качестве источника ИК-излучения взят импульсный фемтосекундный лазер Ti:сапфир ( $\lambda = 800$  нм) или полупроводниковый лазерный диод, генерирующий стационарный низкокогерентный луч. Голограмма зондируемого органа формируется в фоторефрактивном слое только при взаимодействии баллистической части сигнального луча и опорного луча. В случае импульсного лазера задержанное рассеянное излучение достигает фоторефрактивного слоя после того, как фемтосекундный импульс опорного луча закончился. В случае непрерывного излучения лазера взаимодействуют когерентные участки сигнального и опорного лучей, а задержанное рассеянное излучение попадает на фоторефрактивный слой одновременно с некогерентной частью сигнального луча. В обоих случаях голограмма образуется только при взаимодействии опорного луча с когерентными баллистическими участками сигнального луча. Восстановление голограммы производится зондирующим лазерным лучом, направленным навстречу накачивающему лучу по стандартной оптической схеме.

Лазерное излучение 1550 нм широко используют в процессах оптической передачи информации. Фоторефрактивные полимерные слои могут заменить сложное оптоэлектронное устройство в устранении вызываемой турбулентностью атмосферы абберации изображений, передаваемых воздушным путем [83]. В качестве фоторефрактивного слоя применяют акриловый полимер с трифениламинными заместителями, нелинейно-оптический хромофор 4-гомопиперидино-бензилденмалонитрил, этилкарбазол, а также сенсibilизатор — краситель, имеющий максимум поглощения при 800 нм. Фоточувствительность в области 1500 нм реализуется за счет генерации носителей заряда в результате двухфотонного поглощения. Запись в фоторефрактивном слое голограммы искаженного изображения и использование эффекта фазового сопряжения позволяют полностью восстановить первоначальное изображение.

Одной из актуальных проблем является защита товаров и документов от фальсификации. Широко используемая в настоящее время голографическая защита потеряла свои защитные функции ввиду легкости копирования голограмм. Предлагается фоторефрактивный способ установления подлинности объектов различной природы, основанный на способности фоторефрактивных

полимерных материалов записывать динамические голограммы [84]. На защищаемый объект наносят прозрачную метку, состоящую из матрицы большого числа элементов (пикселей) линейных размеров несколько десятков микрон, отличающихся значением показателя преломления от основы метки. Метка с секретным кодом сравнивается на простом оптическом лазерном устройстве-корреляторе с контрольным образцом, закодированным точно таким же образом, как и проверяемая метка. В качестве основного элемента этого устройства используется фоторефрактивный полимерный слой состава ПВК, 2,5-диметил-4-(2-нитрофенилазо)анизол, тринитрофлуоренон и этилкарбазол. Сначала на фоторефрактивном полимере записывают при взаимодействии объектного и опорного лучей фазовую голограмму защитной метки, затем через слой с противоположной стороны направляется лазерный луч, прошедший через контрольную метку. При совпадении в фоторефрактивном полимерном слое изображений матриц защитной и контрольной меток интенсивность луча резко возрастает. Положительные свойства устройства: низкая стоимость, практически невозможность копирования информации, записанной на защитной метке, получение результата в реальном масштабе времени (~1 с), однозначность правильного ответа при проверке, даже если 90% записанной на защитной метке информации стерто. Эффект обмена энергией между интерферирующими лучами в фоторефрактивных полимерных слоях используют для усиления изображения видеопленок [85]. Применение стандартной оптической схемы с опорным и объектным лучами (соотношение интенсивностей  $\beta = 2000$ , интенсивность объектного луча  $0.5 \text{ мВт/см}^2$ ), интерферирующими в фоторефрактивном полимерном слое позволяет усиливать изображение на отдельных кадрах в 40 раз при внешнем поле  $77 \text{ В/мкм}$  в фоторефрактивном полимерном слое.

Фоторефрактивные полимерные пленки являются уникальными материалами для голографических трехмерных (3D) дисплеев, создающих реальные объемные изображения. Существующие статические голографические дисплеи способны воспроизвести терабитное полноцветное 3D изображение. Были предложены динамические голографические 3D дисплеи, основанные на жидкокристаллических, акусто-оптических, микроэлектромеханических системах. Однако эти дисплеи не обладают памятью и, следовательно, не воспроизводят устойчивых изображений. Отсутствие памяти требует непрерывное возобновление 3D изображения с частотой, превышающей 30 Гц, чтобы избежать мерцания изображения. 3D изображения являются сверх информативными, поэтому требуемая высокая скорость регенерации изображения приводит к резкому уменьшению

размеров дисплеев. 3D дисплеи на основе фоторефрактивных полимерных пленок обладают комбинацией свойств, необходимых для 3D дисплеев, которая была недоступна прежде: близкая к 100% дифракционная эффективность записанных голограмм, быстрое время записи голограмм (одна голограмма записывается за 0.5–2.0 с), сохранность записанных голограмм в течение нескольких часов, быстрое стирание голограмм (несколько минут) и последнее по порядку, но не по важности, — большая площадь для записи ( $10.2 \times 10.2 \text{ см}$ ). В работе [86] сообщено об изготовлении 3D дисплея на основе фоторефрактивной пленки толщиной ~100 мкм, состоящей из полиакрилата с боковыми заместителями: тетрафенилдиаминобифенил (дырочные транспортные центры) и карбальдегид-анилиновые группы, присоединенные через алкокси-звенья (центры, фотогенерирующие заряды на пишущей длине волны 532 нм) в соотношении 10 : 1 [83]. В качестве нелинейно-оптического хромофора пленка содержит фторированный дицианостирол (30 мас. %), а также пластификатор 9-этилкарбазол (20 мас. %). 3D дисплей работает следующим образом. В компьютере генерируются под различными ракурсами 2D изображения интересующего 3D объекта. Затем каждое 2D изображение загружается в пространственный модулятор света, который освещается объектным лазерным лучом 532 нм. Далее объектный луч фокусируется в плоскости фоторефрактивного полимерного слоя и при взаимодействии с опорным лучом (532 нм) в слое записывается фазовая Фурье голограмма размером  $0.8 \times 101 \text{ мм}$ . Следующая голограмма регистрируется на свободном пространстве фоторефрактивного слоя после его перемещения. После записи всех голограмм весь слой освещается считывающим расфокусированным лазерным лучом 633 нм с образованием в пространстве 3D изображения. Естественно, возможно получение объемного изображения реального объекта. Для этого компьютерные 2D изображения объекта получают с помощью движущейся вокруг объекта цифровой видеокамеры или методов магнитной томографии, конфокальной микроскопии и т.д.

Во всех рассмотренных примерах используют фоторефрактивные полимеры с низкой  $T_g$ . При рассмотренных выше положительных свойствах подобных полимерных систем они имеют один принципиальный недостаток, препятствующий их широкому промышленному использованию, а именно, недостаточно большое время сохранения стабильных фоторефрактивных параметров, которое составляет примерно 6 месяцев при комнатной температуре даже в условиях защиты от внешней атмосферы [84], что обусловлено кристаллизацией хромофора и фазовым разделением в слое. Выходом из такой ситуации является переход к полимерным системам с высокой  $T_g$ . При

этом, конечно, теряется эффект ориентации дипольных хромофоров в модулированном поле объемного заряда, который приводит к дополнительному увеличению  $\Delta n$ , следовательно, необходим поиск полимерных систем с высокими значениями нелинейной восприимчивости. Один из многообещающих путей в этом направлении – использование в фоторефрактивных полимерных слоях хромофоров с высокими значениями восприимчивости третьего порядка и проводимости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше данные позволяют заключить, что в настоящее время после интенсивного исследовательского периода область проводящих полимеров вступила в полосу создания различных электрических и оптоэлектронных устройств. В некоторых случаях реализуется процесс коммерциализации практических разработок. Как правило, в разрабатываемых устройствах используют одновременно как полимеры с активными группами в полимерной цепи или в виде заместителей, так и молекулярно допированные полимеры, в которых активные центры присутствуют в виде низкомолекулярных соединений. Большинство устройств на основе электропроводящих полимеров представляет многослойные структуры с толщиной слоев, лежащей в нанометровом диапазоне. По своим технологическим и рабочим характеристикам устройства на основе проводящих полимеров превосходят аналогичные устройства из других материалов или имеют собственное уникальное применение. Основным недостатком, который сдерживает быстрое и широкое применение полимерных устройств в электронике и оптоэлектронике, – недостаточное время постоянства рабочих характеристик, что связано в основном с постепенной деградацией активных полимерных хромофоров при их взаимодействии в процессе прохождения электрического тока с кислородом и водой, присутствующими в окружающей среде. Эту проблему решают двумя путями: созданием прозрачных пленочных герметиков, надежно защищающих активные зоны устройств от молекул кислорода и воды, и синтезом новых хромофоров, устойчивых к действию агрессивных агентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Органические полупроводники / Отв. редактор А.В. Топчиев. М.: Наука, 1963.
2. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
3. Ванников А.В., Гришина А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1811.
4. Frankevich E.L., Chaban A.N., Tribel M.M., Blumstengel S., Kobryanskii V.M. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 261. № 4–5. С. 545.
5. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Xerography. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1998.
6. Heeger A.J. // Synth. Met. 2001. V. 125. № 1. P. 23.
7. Printed Organic and Molecular Electronics / Ed. by D. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang. New York: Kluwer Acad. Publ., 2004.
8. Dennler G., Bereznev S., Fichou D. // Solar Energy. 2007. V. 81. P. 947.
9. Siringhaus H., Tessler N., Friend R.H. // Science. 1998. V. 280. P. 1741.
10. Lee M.S., Kang H.S., Joo J., Epstein A.J., Lee J.Y. // Thin Solid Films. 2005. V. 477. P. 169.
11. Ванников А.В., Гришина А.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 531.
12. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мунгалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 1989.
13. Hoofman R.J.O.M., de Haas M.P., Siebbeles L.D.A., Warman J.M. // Nature. 1998. V. 392. P. 54.
14. Lee S.H., Yasuda T., Tsutsui T. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 7. P. 3825.
15. Tan C.H., Inigo A.R., Fann W., Wei P.K., Perng G.Y., Chen S.A. // Organic Electronics. 2002. V. 3. № 2. P. 81.
16. Hertel D., Bäessler H., Scherf U., Hürhold H.H. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 18. P. 9214.
17. Kryukov A.Yu., Saidov A.Ch., Vannikov A.V. // Mendeleev Commun. 1992. № 1. P. 5.
18. Lee H.M., Oh D.K., Lee C.H., Lee C.E., Lee D.W., Jin J.-I. // Synth. Met. 2001. V. 119. № 1–3. P. 473.
19. Campbell A.J., Bradley D.D.C., Antoniadis H. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 14. P. 2133.
20. Redecker M., Bradley D.D.C., Inbasekaran M., Woo E.P. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. № 10. P. 1400.
21. Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J. // Chem. Commun. 1977. V. 16. P. 578.
22. Handbook on Conducting Polymers // Ed. by T. Skotheim, J. Reynolds. CRC Press, 2007.
23. Pope M., Swenberg C.S. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. New York; Oxford: Oxford Univ. Press, 1999.
24. Pron A., Rannou P. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 1. P. 135.
25. Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Ванников А.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 304.
26. Bäessler H. // Phys. Status Solidi B. 1993. V. 175. P. 15.
27. Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M., Parris P.E., Vannikov A.V. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 20. P. 4472.
28. Novikov S.V., Vannikov A.V. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 40. P. 14573.

29. *Dunlap D.H., Kenkre V.M., Parris P.E.* // J. Imaging Sci. Technol. 1999. V. 43. P. 437.
30. *Novikov S.V., Vannikov A.V.* // Synth. Met. 1997. V. 85. № 1–3. P. 1167.
31. *Novikov S.V., Vannikov A.V.* // Synth. Met. 2001. V. 121. № 1–3. P. 1387.
32. *Novikov S.V., Malliaras G.G.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 3. P. 033308.
33. *Novikov S.V., Malliaras G.G.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 3. P. 033302.
34. *Limketkai B.N., Baldo M.A.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 8. P. 085207.
35. *Burroughes J.H., Bradley D.D., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B.* // Nature. 1990. V. 347. P. 539.
36. *Greenham N.C., Samuel I.D.W., Hayes G.R., Phillips R.T., Kessener Y.A.R., Moratti S.C., Holmes A.B., Friend R.H.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 241. № 1. P. 89.
37. *Kido J., Shionoya H., Nagai K.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 16. P. 2281.
38. *Mazzeo M., Pisignano D., Favaretto L., Sotgiu G., Barbarella G., Cingolani R., Gigli G.* // Synth. Met. 2003. V. 139. № 3. P. 675.
39. *Мальцев Е.И., Брусенцева М.А., Румянцева В.Д., Лыпенко Д.А., Берендяев В.И., Миронов А.Ф., Новиков С.В., Ванников А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 254.
40. *Maltsev E.I., Berendyaev V.I., Brusentseva M.A., Tameev A.R., Kolesnikov V.A., Kozlov A.A., Kotov B.V., Vannikov A.V.* // Polym. Int. 1997. V. 42. P. 404.
41. *Maltsev E.I., Brusentseva M.A., Berendyaev V.I., Kolesnikov V.A., Lunina E.V., Kotov B.V., Vannikov A.V.* // Mendeleev Commun. 1998. № 1. P. 31.
42. *Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Шапиро Б.И., Milburn G.W.H., Wright J., Брусенцева М.А., Берендяев В.И., Котов Б.В., Ванников А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 299.
43. *Maltsev E.I., Lypenko D.A., Shapiro B.I., Bobinkin V.V., Tameev A.R., Kirillov S.V., Schoo H.F.M., Vannikov A.V.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 16. P. 3088.
44. *Baigent D.R., Greenham N.C., Griener J., Marks R.N., Friend R.H., Moratti S.C., Holmes A.B.* // Synth. Met. 1994. V. 67. № 1–3. P. 3.
45. *Hea Y., Kanicki J.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 6. P. 661.
46. *D'Andrade B.W., Thompson M.E., Forrest S.R.* // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 147.
47. *Lee S.S., Song T.J., Cho S.M.* // Mater. Sci. Eng. B. 2002. V. 95. P. 24.
48. *Huang Y.S., Jou J.H., Weng W.K., Liu J.M.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. № 15. P. 2782.
49. *Wong W.S., Paul K.E., Salleo A., Chabynс M.L., Apte R., Street R.A., Wu Y., Liu P., Ong B.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 17. P. 3304.
50. *Al Attar H.A., Monkman A.P., Tavasli M., Bettington S., R. Bryce M.P.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 12. P. 121101.
51. *Bürg L., Pfeiffer R., Winnewisser C.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 92. № 15. P. 153302.
52. *Garnier F., Hajlaoui R., Yassar A., Srivastava P.* // Science. 1994. V. 263. P. 1684.
53. *Steiger J., Heun S., Tallant N.* // J. Imaging Sci. Technol. 2003. V. 47. P. 473.
54. *Blanchet G., Rogers J.* // J. Imaging Sci. Technol. 2003. V. 47. P. 296.
55. *Bidoki S.M., Lewis D.M., Clark M., Vakorov A., Millner P.A., McGorman D.* // J. Micromech. Microeng. 2007. V. 17. P. 967.
56. *Lee M.S., Lee S.B., Lee J.Y., Kang H.S., Joo J., Epstein A.J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 405. P. 171.
57. *Kim J.Y., Lee K., Coates N.E., Moses D., Nguyen T.-Q., Dante M., Heeger A.J.* // Science. 2007. V. 317. P. 222.
58. *Okamoto K., Araki O., Ito Y., Fukuzumi S.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 1. P. 56.
59. *Ma L.P., Liu J., Pyo S., Yang Y.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. № 5. P. 362.
60. *Yang Y., Ouyang J., Ma L., Tseng R.J.-H., Chu Ch.-W.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 1001.
61. *Hang Y., Kaner R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 3. P. 851.
62. *Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., J. Genoe J., Тамеев А.Р., Ванников А.В.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. № 11. С. 46.
63. *Johansson N., Lachinov A.N., Stafstorm S., Salaneck W.R.* // Synth. Met. 1994. V. 67. № 1–3. P. 319.
64. *Nikitenko V.R., Tameev A.R., Vannikov A.V., Lachinov A.N., Bäessler H.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. № 15. P. 153307.
65. *Ostroverkhova O., Moerner W.E.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 7. P. 3267.
66. *Vannikov A.V., Grishina A.D., Shapiro B.I., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Berendyev V.I., Rychwalski R.W.* // Chem. Phys. 2003. V. 287. № 1–2. P. 261.
67. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 3. С. 198.
68. *Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Tameev A.R., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Vannikov A.V., Rychwalski R.W.* // Synth. Met. 2004. V. 144. № 2. P. 113.
69. *Diaz-Garcia M.A., Wright D., Casperson J.D., Smith B., Glaser E., Moerner W.E., Sukhomlinova L.I., Twieg R.J.* // Nonlinear Optics. 2000. V. 25. № 2. P. 189.
70. *Гришина А.Д., Шапиро Б.И., Перешивко Л.Я., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Берендяев В.И., Рychwalski R.W., Ванников А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 285.
71. *Vannikov A.V., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Rychwalski R.W.* // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 2005. V. 14. № 3. P. 439.

72. *Ledoux I., Samuel I.D., Zuss J., Yaliraki S.N., Schattenmann F.J., Schrock R.R., Sibey C.* // Chem. Phys. 1999. V. 245. № 1–3. P. 1.
73. *Novikov S.V.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. V. 426. № 1. P. 81.
74. *Гришина А.Д., Переширко Л.Я., Licea-Jimenez L., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Ruchwalski R.W., Ванников А.В.* // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 4. С. 311.
75. *Tay S., Thomas J., Eralp M., Li G., Nowood R., Schulzgen A., Yamamoto M., Barlow S., Walker G., Marder S., Peyghambarian N.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. № 17. P. 171105.
76. *Yu L.P., Chan W.K., Bao Z.N., Cao S.X.F.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. № 23. P. 1735.
77. *You W., Cao S., Hou Z., Yu L.P.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 7014.
78. *Day D., Gu M., Smallridge A.* // Infrared Holography Opt. Commun. 2002. V. 86. P. 1.
79. *Grunnet-Jepsen A., Thomson C.L., Moerner W.E.* // Science. 1997. V. 277. P. 549.
80. *Klein M.B., Bacher G.D., Grunnet-Jepsen A., Wright D., Moerner W.E.* // Opt. Commun. 1999. V. 162. P. 79.
81. *Kippelen B., Marder S.R., Hendricks E., Maldonado J.L., Guillimet G., Volodin B.L., Steele D.D., Enami Y., Sandalphon, Yao J., Wang J.F., Rockel H., Erskine L., Peyghambarian N.* // Science. 1998. V. 279. P. 54.
82. *Steele D.D., Volodin B.L., Savina O., Kippelen B., Peyghambarian N., Rockel H., Marder S.R.* // Opt. Lett. 1998. V. 23. P. 153.
83. *Tay S., Thomas J., Eralp M., Li G., Kippelen B., Marder S.R., Meredith G., Schulzgen A., Peyghambarian N.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 20. P. 4561.
84. *Volodin B.L., Kippelen B., Meereholz K., Javidi B., Peyghambarian N.* // Nature. 1996. V. 383. P. 58.
85. *Goonsekera A., Wright D., Moerner W.E.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 23. P. 3358.
86. *Tay S., Blanche P.-A., Voorokaraman R., Tanc A.V., Lin W., Rokutanda S., Gu T., Flores D., Wang P., Li G., Hilaire P., Thomas J., Norwood R.A., Yamamoto M., Peyghambarian N.* // Nature. 2008. V. 451. P. 694.

УДК 541.64:532.73:539.2

## ОСОБЕННОСТИ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ИОНОМЕРОВ СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННОГО РАССЕЯНИЯ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. Т. Лебедев\*, А. Б. Мельников\*\*, Л. В. Виноградова\*\*\*, Gy. Tölgök\*\*\*\*

\**Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук  
188300 Гатчина Ленинградской обл.*

\*\**Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

\*\*\**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

\*\*\*\**Research Institute for Solid State Physics and Optics  
POB-49, 1525 Budapest, Hungary*

Поступила в редакцию 25.10.2007 г.  
Принята в печать 28.08.2008 г.

Методом рассеяния холодных нейтронов в растворах в хлороформе изучены явления самоорганизации сульфированного ПС с низким содержанием ионогенных групп в кислотной форме ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Путем анализа пространственных корреляций макромолекул установлено, что в результате двух факторов (электростатическое взаимодействие и водородные связи между группами  $\text{SO}_3\text{H}$ ) происходит конформационное превращение цепей иономеров в полые структуры типа сферических мицелл с плотной упаковкой групп  $\text{SO}_3\text{H}$  в оболочке, стабилизированной водородными связями. При умеренном содержании групп  $\text{SO}_3\text{H}$  (2.6 мол. %) мицеллярные частицы иономеров образуют цепные кластеры, состоящие из трех–пяти частиц. В растворах иономеров с более высоким содержанием ионогенных групп в цепи (~4.5 мол. %) обнаружено формирование высокоупорядоченных трехмерных структур в виде фрагментов простой кубической решетки с постоянной, равной диаметру мицелл.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию иономеров и, в частности, иономеров на основе сульфированного полистирола (СПС), определяется физико-химическими свойствами иономеров, существенно отличающимися их от полимеров-предшественников. Так, ПС и изделия из них обладают хрупкостью, малой стойкостью к растворителям, низкой ударной вязкостью и способностью к разрушению вследствие быстрого прорастания микротрещин [1–4]. Иономеры, содержащие в цепи небольшое количество ионогенных групп, отчасти лишены этих недостатков. Благодаря взаимодействию ионогенных групп между макромолекулами создаются прочные физические связи, которые разрушаются при размягчении полимера. В иономерах могут удачно сочетаться свойства термопластов, благоприятные для формования изде-

лий, они обладают более высокой деформационной устойчивостью и жесткостью [5–8].

Недавно появились сообщения о получении материалов с очень высокой способностью впитывать слабополярные и неполярные растворители (ТГФ, дихлорметан, гексан, толуол) на основе иономеров с содержанием ~5% объемных липофильных ионогенных групп [9]. Предполагается [9], что подобные материалы в перспективе позволят быстро и исчерпывающе удалять нефтяные, умеренно полярные и липофильные загрязнения из окружающей среды.

Описанные в литературе исследования иономеров на основе СПС ориентированы главным образом на изучение поведения макромолекул СПС с ионогенными группами в солевой форме ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ) в блоке и в растворах [5, 7, 10–17]. Основные свойства таких систем определяются электростатическими дипольными взаимодействиями между ионогенными группами  $\text{SO}_3\text{Na}$ . В случае иономеров, содержащих ионогенные группы в кислотной форме ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), их физико-химические характеристики зависят не только от электростатических дипольных взаимодействий между ионогенными группами, но и от наличия водо-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00074а) и Научной программы Санкт-Петербургского Научного центра РАН 2008 г. (грант № 36).

E-mail: vlebedev@pnpi.spb.ru (Лебедев Василий Тимофеевич).



родных связей, роль которых в процессах самоорганизации иономеров в слабополярных средах (*m*-ксилол, хлороформ) исследована недостаточно. Результирующий эффект двух факторов – электростатического взаимодействия (образование мультиплетов ионогенных групп вследствие диполь-дипольного притяжения) и водородных связей между группами  $\text{SO}_3\text{H}$  – приводит к усилению самоорганизации макромолекул иономеров в растворах. Характер самоорганизации существенно зависит от соотношения полярных и неполярных групп в цепи, концентрации полимера и полярности растворителя.

Структурные образования, возникающие в подобных системах, обычно рассматривают с позиций теорий “закрытой” и “открытой” ассоциации молекул [18], которые описывают предельные случаи формирования кластеров. Существующие модели не позволяют отдельно учитывать роль различных факторов, влияющих на процессы агрегирования в растворах иономеров. Реальные представления о специфике и механизмах самоорганизации макромолекул, обусловленные взаимодействием ионогенных групп через дипольные силы и водородные связи, могут быть получены с помощью методов рассеяния холодных нейтронов и техники изотопного контрастирования, не возмущающих состояние объекта. Этот экспериментальный подход с привлечением тонких Фурье методов обработки данных [19, 20], позволяющих проводить избирательный анализ молекулярной и надмолекулярной структуры полимерных систем, был использован в настоящей работе для изучения особенностей внутримолекулярной и межмолекулярной самоорганизации СПС с различным содержанием ионогенных групп  $\text{SO}_3\text{H}$  в цепи иономера в хлороформе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СПС, содержащие 2.6 и 4.47 мол. % групп  $\text{SO}_3\text{H}$ , статистически распределенных в цепях (образцы СПС-Н-1 и СПС-Н-2 соответственно), получали из монодисперсного ПС с  $M_w = 1.15 \times 10^5$  ( $M_w/M_n = 1.05$ ), синтезированного методом анионной полимеризации (исследовательский центр фирмы EXXON, США). Растворы полимеров в хлороформе готовили при комнатной температуре в течение нескольких суток, используя хлороформ квалификации х.ч. (плотность  $\rho_0 = 1.50 \text{ г/см}^3$ ).

Малоугловое рассеяние нейтронов с длиной волны  $\lambda = 0.408 \text{ нм}$  (ширина спектра  $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$ ) измеряли при  $20^\circ\text{C}$  в диапазоне переданных импульсов  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.03\text{--}4 \text{ нм}^{-1}$ , где  $\theta$  – угол рассеяния (дифрактометр “Yellow submachine”, Нейтронный центр, Будапешт, Венгрия). Диапазон импульсов выбирали таким образом,

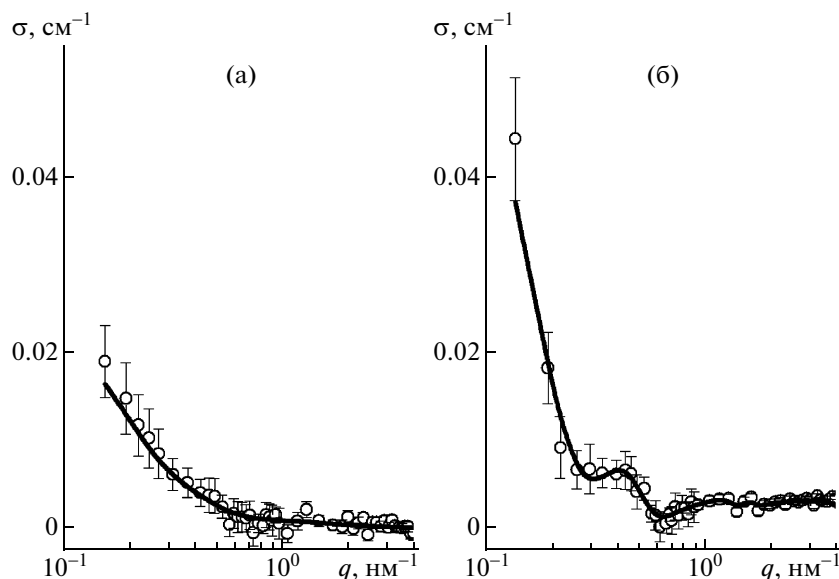
чтобы наблюдать структуру макромолекул и их ассоциацию в растворе в области масштабов  $1/q \sim 0.3\text{--}30 \text{ нм}$  от размера звена цепи полимера и выше. Для определения абсолютных сечений рассеяния полимеров в растворе  $\sigma(q) = d\sigma/d\Omega$  в единицу телесного угла  $\Omega$  детектора в расчете на  $1 \text{ см}^3$  объема образца интенсивность рассеяния в растворах, зависящую только от модуля импульса, нормировали на интенсивность, измеренную в тех же условиях для калибровочного образца при  $20^\circ\text{C}$  (слой  $\text{H}_2\text{O}$  толщиной  $1 \text{ мм}$ ), служившего стандартом известного сечения рассеяния.

Цепь ПС с  $M_w = 1.15 \times 10^5$  состоит из  $1.1 \times 10^3$  звеньев и имеет контурную длину  $L_C \approx 300 \text{ нм}$ . Невозмущенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи, характеризующее диаметр клубка,  $h_0 = (AL_C)^{1/2} \approx 24 \text{ нм}$ , где  $A$  – длина сегмента Куна, равная  $\approx 2 \text{ нм}$  [21]. Радиус инерции цепи  $R_G = h_0/\sqrt{6} \approx 10 \text{ нм}$ . Исползованная концентрация полимеров в растворе  $c = 0.5 \text{ г/дл}$  была ниже порогового значения концентрации  $c^*$ , при которой происходит перекрывание клубков  $c^* = M_w/N_A h_0^3 \approx 1.4 \text{ г/дл}$  ( $N_A$  – число Авогадро). При числе клубков  $\sim 3 \times 10^{16}$  в  $1 \text{ см}^3$  раствора, соответствующем концентрации  $c = 0.5 \text{ г/дл}$ , расстояние между ними  $\sim 30 \text{ нм}$  превышает их характерный размер  $h_0$ . Выбранные условия обеспечивали возможность наблюдения рассеяния нейтронов как от отдельных цепей, так и от агрегатов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предшествующей работе [22] представлены результаты изучения самоорганизации в растворах (хлороформ) иономеров на основе СПС с ионогенными группами в солевой форме ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ). На основании анализа данных нейтронного рассеяния было установлено, что при сравнительно небольшом содержании ионогенных групп (1.35 мол. % групп  $\text{SO}_3\text{Na}$ ), цепи СПС претерпевают конформационные превращения из клубка в глобулу. Увеличение содержания групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  в иономере до 2.6 мол. % вызывает превращение глобул в полые сферические структуры, в оболочке которых ионогенные группы плотно упакованы и окружены неполярными фрагментами цепей. Преобладающими агрегатами в растворах иономеров являются устойчивые пары макромолекул. Особенности самоорганизации таких иономеров определяются суммарными электростатическими взаимодействиями между группами  $\text{SO}_3\text{Na}$ , зависящими от количества ионогенных групп в цепи.

Настоящая работа направлена на исследование подобных процессов в более сложных ионогенных системах (СПС с группами в кислотной



**Рис. 1.** Зависимость сечения рассеяния нейтронов  $\sigma$  в растворах сульфированного полистирола СПС-Н-1 и СПС-Н-2 в хлороформе (20°C), содержащего 2.6 (а) и 4.47 мол. % (б) ионогенных групп  $\text{SO}_3\text{H}$ , от импульса  $q$ . Аппроксимирующие кривые соответствуют корреляционным функциям (6) и (9) соответственно.

форме  $\text{SO}_3\text{H}$ ), в которых кроме дипольных сил проявляется дополнительный фактор — водородные связи.

#### Анализ пространственных молекулярных корреляций в растворах иономеров

Процессы самоорганизации полимеров в растворе возможны, если расстояние между цепями сопоставимо с их диаметром, а вероятность контакта частиц достаточно высока. В настоящих экспериментах это обеспечивалось выбором концентрации иономера в растворе ниже порогового значения (см. Экспериментальную часть).

Для анализа явлений самоорганизации был применен аппарат пространственных корреляционных функций  $\gamma(R)$ , получаемых Фурье преобразованием дифференциальных сечений рассеяния  $\sigma(q)$  [19, 20]:

$$\sigma(q) = (\Delta K)^2 N_P V_P^2 F(q)^2 S(q) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= (\Delta K V_1)^2 \langle \Delta n(0) \Delta n(R) \rangle = \\ &= (1/2\pi)^3 \int \sigma(q) [\sin(qR)/(qR)] 4\pi R^2 dR \end{aligned} \quad (2)$$

В формуле (1) сечение рассеяния  $\sigma(q)$  дано в расчете на 1 см<sup>3</sup> раствора, который характеризуется структурным фактором  $S(q)$  и содержит  $N_P$  макромолекул с сухим объемом  $V_P$  каждая (подстрочный индекс  $P$  от “Polymer”), описываемых форм-фактором  $F(q)$ . Параметр  $\Delta K$ , фактор контраста полимера в растворе, равен  $K_{PS} - K_S = -0.99 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , где  $K_{PS} = 1.39 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  — плотность длины ядер-

ного когерентного рассеяния ПС,  $K_S = 2.38 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  — аналогичный параметр для хлороформа (подстрочные индексы  $PS$  и  $S$  от “Polystyrene” и “Solvent”).

В формуле (2) величины  $\Delta n(0)$  и  $\Delta n(R)$  являются отклонениями численной концентрации звеньев цепей (объем звена  $V_1$ ) в точках на расстоянии  $R$  относительно средней концентрации звеньев в растворе. Поскольку начало координат ( $R = 0$ ) варьируется по объему образца, функция  $\gamma(R)$  характеризует усредненную структуру системы на масштабе  $R$ . В равенствах (1) и (2) фактор контраста  $\Delta K$  относится к несulfированным фрагментам цепи. Для звеньев с группами  $\text{SO}_3\text{H}$  за счет более высокого значения  $K_{PS}^* = 2.13 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  контраст невелик,  $\Delta K^* = -0.25 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , а рассеивающая способность этих звеньев, измеряемая фактором  $(\Delta K^*)^2$ , в 16 раз меньше величины  $(\Delta K)^2$ . Это позволяет пренебречь вкладом сульфированных звеньев в сечение рассеяния. Основной эффект в рассеянии нейтронов принадлежит несulfированным звеньям иономера.

На рис. 1 приведены зависимости сечений рассеяния нейтронов от импульса  $\sigma(q)$  для растворов иономеров с различным содержанием ионогенных групп. Видно, что с увеличением содержания полярных групп в цепях СПС от 2.6 до 4.47 мол. % (образцы СПС-Н-1 и СПС-Н-2 соответственно) наблюдается качественное изменение характера зависимости  $\sigma(q)$ . Для образца СПС-Н-1 сечение рассеяния монотонно убывает с ростом импульса (рис. 1а), а в случае образца СПС-Н-2 зависи-

мость  $\sigma(q)$  имеет дифракционный максимум при значении импульса  $q \sim 0.4 \text{ нм}^{-1}$  и минимум при  $q \sim 0.6\text{--}0.7 \text{ нм}^{-1}$  (рис. 16). Эти особенности свидетельствуют о существенных изменениях внутримолекулярной и межмолекулярной организации иономера в растворе с увеличением числа ионогенных групп в цепи. Причиной таких структурных преобразований является как рост кулоновской энергии взаимодействия дипольных ионогенных групп при уменьшении среднего размера неполярного фрагмента цепи между ними с  $\sim 40$  до  $\sim 20$  звеньев, так и увеличение числа водородных связей между полярными группами  $\text{SO}_3\text{H}$ .

На основании анализа данных о поведении сечения рассеяния  $\sigma$  в пространстве импульсов  $q$  не представляется возможным корректное разделение вкладов рассеяния на отдельных цепях от интерференционной части сечения, отвечающей надмолекулярным образованиям. Это связано с отсутствием структурных моделей, которые учитывают весь спектр корреляций между частицами, приводящих к интерференционным эффектам. Определенное решение данной проблемы может быть получено на основе анализа функций молекулярных корреляций  $\gamma(R)$ , непосредственно отображающих спектр пространственных корреляций в диапазоне радиусов от масштаба звена до размера макромолекул и надмолекулярных структур.

Для получения общей картины молекулярных корреляций экспериментальные данные были представлены в виде функции  $\gamma(R)$ , умноженной на квадрат радиуса —  $R^2\gamma(R)$ . Положение максимумов на спектре  $R^2\gamma(R)$  (рис. 2) отвечает размерам структурных элементов и характерным расстояниям между ними. Это позволяет определять корреляции внутри макромолекул (между звеньями) и межмолекулярные корреляции в диапазоне значений радиуса  $R = 0\text{--}30 \text{ нм}$  (рис. 2). Соответствие спектров  $R^2\gamma(R)$  реальной картине молекулярных корреляций в образцах СПС-Н-1 и СПС-Н-2 подтверждается тем, что сечения рассеяния, построенные по корреляционным функциям, хорошо соответствуют экспериментальным зависимостям сечений рассеяния от импульса (рис. 1).

Сопоставление спектров молекулярных корреляций для растворов иономеров СПС-Н-1 и СПС-Н-2 позволяет обнаружить их существенное различие (рис. 2). В случае образца с концентрацией ионогенных групп 2.6 мол. % (СПС-Н-1) спектр носит сплошной характер с выраженным максимумом при радиусе  $R \sim 6 \text{ нм}$  и менее проявленными другими максимумами (рис. 2, кривая 1). Для раствора иономера СПС-Н-2 с содержанием 4.47 мол. % групп  $\text{SO}_3\text{H}$  в спектре (рис. 2, кривая 2) наблюдаются четко выраженные пики в области значений  $R$ , соответствующих сегментальному, молекулярному и надмолекулярному

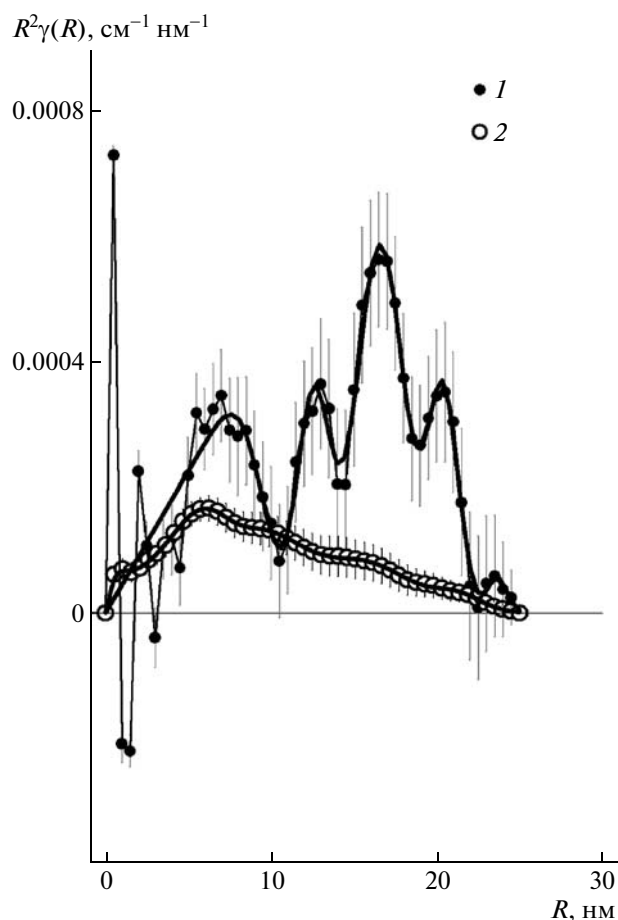


Рис. 2. Спектр корреляционных функций  $R^2\gamma$  для иономеров СПС-Н-1 (1) и СПС-Н-2 (2) в зависимости от радиуса  $R$ . Кривые соответствуют аппроксимирующим функциям (6) и (9).

масштабам. Эти данные свидетельствуют о формировании в растворе образца СПС-Н-2 сложной многоуровневой структуры как в результате диполь-дипольного взаимодействия ионогенных групп, так и за счет водородных связей между ними (рис. 2, кривая 2).

*Полие унимицеллярные структуры  
в растворах иономера СПС-Н-1  
с содержанием групп  $\text{SO}_3\text{H}$  2.6 мол. %*

По локальной структуре (конформации) неполярных отрезков цепей между ионогенными группами иономер СПС-Н-1 с более низким содержанием групп  $\text{SO}_3\text{H}$  ближе к несulfированному ПС, чем образец СПС-Н-2. Число звеньев в несulfированных участках СПС-Н-1 составляет  $n \sim 40$ , что в 5 раз превосходит число звеньев в сегменте несulfированного ПС ( $n \sim 8$ ) [21]. При значениях радиуса в пределах длины сегмента це-

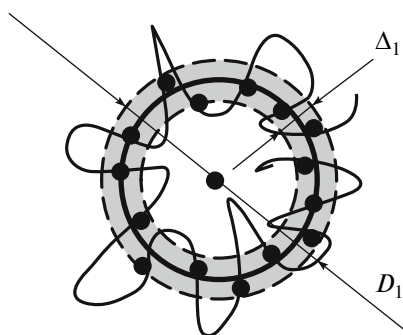
пи  $A \sim 2$  нм корреляции звеньев ПС подчиняются закону

$$R^2\gamma_G(R) \sim r_c R \exp(-R/r_c), \quad (3)$$

описывающему поведение гауссовых цепей с радиусом инерции  $r_G = r_c\sqrt{3}$ , где  $r_c$  – радиус корреляции цепи (рис. 2, кривая 1).

Детальный анализ экспериментальной зависимости  $R^2\gamma(R)$ , выполненный для иономера СПС-Н-1 в области радиусов, превышающих размер сегмента, и сопоставление с корреляционными функциями для известных моделей (гауссовы цепи, глобулярные частицы, однородные шарообразные частицы, полые сферические мицеллы), позволил сделать заключение о том, что полученные данные (рис. 2, кривая 1) соответствуют модели полой сферической мицеллы. Эта модель, учитывающая явления сегрегации полярных групп в цепях иономера в слабо полярном растворителе (хлороформ), диполь-дипольное притяжение групп и наличие водородных связей между ними, согласуется с теорией [23–25], которая предсказывает образование сферических мицеллярных структур как предельный случай внутримолекулярного структурирования макромолекул сильно ассоциирующих полимеров с полярными и неполярными фрагментами в цепях.

В таких мицеллярных структурах, образованных единичными цепями (унимицеллы), ионогенные группы концентрируются внутри тонкого сферического слоя, границы которого формируются неполярными фрагментами цепи:



Подобное внутримолекулярное структурирование наблюдалось ранее [22] для иономера на основе сульфированного ПС с группами  $\text{SO}_3\text{Na}$  (2.6 мол. %), однако в оболочках мицелл иономера СПС-Н-1 с той же концентрацией ионогенных групп ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) за счет водородных связей наблюдается в  $\sim 3$  раза более плотная упаковка фрагментов полимерной цепи.

Корреляционная функция тонкого сферического слоя с внутренним  $R_1$  и внешним радиусом

$R_2$  при  $(R_2 - R_1) \ll 2R_1$  имеет треугольный профиль:

$$R^2\gamma(R) = R(R_2 - R_1) / 2 \text{ при } (R_2 - R_1) / 2 \leq R \leq 2R_2 \\ R^2\gamma(R) = 0 \text{ при } R > 2R_2 \quad (4)$$

Возможные отклонения положения ионогенных групп внутри мицеллы от среднего радиуса  $R_A = (R_2 + R_1)/2$  определяют толщину слоя. Для нормального распределения отклонений диаметра от среднего значения  $D_A = 2R_A$  была рассчитана усредненная корреляционная функция  $R^2\gamma_L(R)$  частицы в виде сферического слоя, зависящая от дисперсии диаметра  $\varepsilon = [\langle (R_2 + R_1 - D_A)^2 \rangle]^{1/2}$ :

$$R^2\gamma_L(R) \approx R(\varepsilon / \sqrt{2}) \times \\ \times \{1 + \text{erf}[-(R - 2R_A) / \sqrt{2}\varepsilon]\} / 2 \quad (5)$$

На основе формулы (5) и функции (3), описывающей корреляции звеньев в пределах сегмента цепи, с учетом вероятности корреляции макромолекулы с соседними частицами в растворе, получена полная корреляционная функция для рассеяния нейтронов в растворе иономера СПС-Н-1:

$$R^2\gamma(R) = \alpha_G R r_c \exp(-R/r_c) + \\ + \alpha_L R(\varepsilon / \sqrt{2}) \{1 + \text{erf}[-(R - 2R_A) / \sqrt{2}\varepsilon]\} / 2 + \\ + \sum \alpha_i R^2 \exp[-(R - R_i)^2 / 2\delta_i^2] \quad (6)$$

Сумма гауссовых функций характеризует взаимное расположение частиц на расстояниях  $R_i$ , где  $i = 1, 2, 3$ . Параметры  $\alpha_i$  определяют вероятности обнаружения частиц вблизи некоторой частицы в растворе на определенном расстоянии  $R_i$ . Величины  $\delta_i$  характеризуют дисперсию расстояний, на которых могут находиться частицы. Значения  $\alpha_i$ ,  $R_i$ ,  $\delta_i$ , полученные аппроксимацией данных с помощью функции (6), представлены в таблице. Там же приведены параметры, относящиеся к отдельным мицеллам (коэффициент  $\alpha_L$ , пропорциональный количеству мицелл иономера СПС-Н-1 в растворе,  $R_A$  – средний радиус,  $\varepsilon$  – параметр, связанный с толщиной оболочки мицеллы  $\Delta_1 = \varepsilon\sqrt{2}$ ).

В формуле (6) первое слагаемое описывает структурные элементы мицелл – ионогенные группы с прилежащими неполярными участками цепей, которые характеризуются малым корреляционным радиусом  $r_c = 0.6 \pm 0.1$  нм и коэффициентом  $\alpha_G = (38.1 \pm 15.3) \times 10^{-5} \text{ см}^{-1} \text{ нм}^{-1}$ , определяющим вклад корреляций с таким радиусом в функцию (6). Фрагменты с радиусом инерции  $r_G = r_c\sqrt{3} \approx 1.0$  нм имеют диаметр  $2r_G \approx 2.0$  нм  $\sim A$ , близкий размеру сегмента и толщине оболочки мицеллы  $\Delta_1 = \sqrt{2}\varepsilon \approx 1.8$  нм.

Эти выводы дополнительно подтверждены независимым способом. В соответствии с содержанием

Параметры корреляционных функций (6) и (9) рассеяния нейтронов в растворах иономеров СПС-Н-1 и СПС-Н-2

Образец	$\alpha_L \times 10^{-5},$ $\text{см}^{-1} \text{нм}^{-1}$	$R_A, \text{нм}$	$\varepsilon, \text{нм}$	$\alpha_1 \times 10^{-5},$ $\text{см}^{-1} \text{нм}^{-1}$	$R_1, \text{нм}$	$\delta_1, \text{нм}$
СПС-Н-1	$3.12 \pm 0.27$	$3.3 \pm 0.1$	$1.3 \pm 0.3$	$0.173 \pm 0.015$	$7.6 \pm 0.4$	$2.8 \pm 0.3$
СПС-Н-2	$5.48 \pm 0.61$	$4.6 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.5$	$0.225 \pm 0.043$	$12.4 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.2$

Образец	$\alpha_2 \times 10^{-5},$ $\text{см}^{-1} \text{нм}^{-1}$	$R_2, \text{нм}$	$\delta_2, \text{нм}$	$\alpha_3 \times 10^{-5},$ $\text{см}^{-1} \text{нм}^{-1}$	$R_3, \text{нм}$	$\delta_3, \text{нм}$	$\alpha_4 \times 10^{-5},$ $\text{см}^{-1} \text{нм}^{-1}$	$R_4, \text{нм}$	$\delta_4, \text{нм}$
СПС-Н-1	$0.032 \pm 0.005$	$14.8 \pm 0.6$	$2.8 \pm 0.4$	$0.0055 \pm 0.0017$	$21.1 \pm 0.7$	$1.5 \pm 0.4$	—	—	—
СПС-Н-2	$0.217 \pm 0.022$	$16.3 \pm 0.2$	$1.5 \pm 0.2$	$0.085 \pm 0.018$	$20.3 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.2$	$0.010 \pm 0.009$	$23.6 \pm 0.9$	$0.6 \pm 0.5$

ионогенных групп в цепи СПС-Н-1 (2.6 мол. %) количество ионогенных групп составляет  $n_{g1} = 29$ , численная концентрация в объеме мицеллы равна  $N_1 = (1.14 \pm 0.30) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , а элементарный объем, приходящийся на одну группу, равен  $v_1 = N_1^{-1} = 9 \text{ нм}^3 \sim A^3 \sim 8 \text{ нм}^3$ , что примерно соответствует объему сегмента. Дистанция между группами  $r_1 = N_1^{-1/3} = 2.1 \text{ нм}$  также примерно равна размеру сегмента ( $A \sim 2 \text{ нм}$ ). Таким образом, совокупность приведенных данных позволяет заключить, что в хлороформе цепь иономера СПС-Н-1 имеет строение полой сферической мицеллы, оболочка которой образована элементами сегментального размера – ионогенными группами с прилегающими неполярными фрагментами цепи.

#### Межмолекулярная ассоциация и формирование линейных кластеров в растворе иономера СПС-Н-1

Унимицеллярная структура иономера СПС-Н-1 существенным образом сказывается на характере межмолекулярной ассоциации в растворе. Это следует из сопоставления диаметров макромолекул и характерных расстояний, на которых наблюдаются корреляции между ними. Из аппроксимации данных функцией (6) для иономера СПС-Н-1 был найден средний диаметр макромолекулы  $D_A^{(1)} = 2R_A^{(1)} = 6.6 \pm 0.3 \text{ нм}$  и установлены позиции максимумов 1, 2 и 3 на рис. 2, кривая I:

$$R_1^{(1)} = 7.6 \pm 4.1 \text{ нм}, \quad R_2^{(1)} = 14.8 \pm 8.3 \text{ нм},$$

$$R_3^{(1)} = 21.1 \pm 2.1 \text{ нм}$$

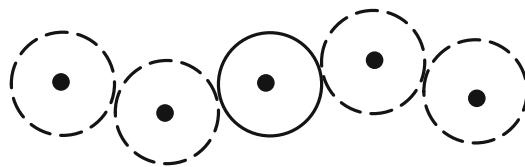
Радиус  $R_1^{(1)}$  примерно соответствует внешнему диаметру макромолекулы  $D_1 = D_A^{(1)} + \Delta_1 = 8.4 \text{ нм}$ , где  $\Delta_1$  – толщина сферического слоя ( $\Delta_1 = \sqrt{2}\varepsilon = 1.8 \text{ нм}$ ). Из этого следует, что максимум в позиции  $R_1^{(1)}$  (рис. 2, кривая I) характеризует вероятность контакта унимицелл в растворе на минимальном расстоянии между центрами, равном диаметру макромолекулы. Дистанции между

макромолекулами СПС-Н-1 имеют дисперсию:  $\delta_1^{(1)} / R_1^{(1)} = 0.37$ ,  $\delta_2^{(1)} / R_2^{(1)} = 0.19$ ,  $\delta_3^{(1)} / R_3^{(1)} = 0.07$ .

В результате деления каждого из радиусов на диаметр  $D_1$  возникает пропорция

$$R_1^{(1)} / D_1 : R_2^{(1)} / D_1 : R_3^{(1)} / D_1 = 0.9 : 1.8 : 2.6, \quad (7)$$

характерная для вытянутых цепных структур. В полностью вытянутой цепи расстояния между центром выбранной частицы и центрами соседних частиц образуют ряд 1 : 2 : 3. Соответствие пропорции (7) приведенному выше ряду чисел позволяет заключить, что кластеры, формирующиеся в результате межмолекулярного взаимодействия, представляют собой сильно вытянутые структуры из ассоциированных унимицелл СПС-Н-1



Для определения параметров формирующихся кластеров были оценены вероятности нахождения частиц в позициях  $R_1^{(1)}$ ,  $R_2^{(1)}$ ,  $R_3^{(1)}$ , а именно, вычислены площади  $S_i^{(1)}$  для профилей гауссовых функций в формуле (6) и отнесены к площади профиля корреляционной функции мицеллы  $S_0^{(1)}$ . Отношения  $S_i^{(1)} / S_0^{(1)}$  дают величины, отвечающие числу мицеллярных частиц в каждой из трех позиций:  $n_1^{(1)} = S_1^{(1)} / S_0^{(1)} = 1.3$ ;  $n_2^{(1)} = S_2^{(1)} / S_0^{(1)} = 0.8$ ;  $n_3^{(1)} = S_3^{(1)} / S_0^{(1)} = 0.1$ . Всего в окрестности любой выбранной в растворе частицы локализовано еще  $n_{11} = n_1^{(1)} + n_2^{(1)} + n_3^{(1)} = 2.2$  унимицеллы, а с учетом центральной частицы среднее число частиц в кластере равно  $n_{11} + 1 = 3.2$ .

Средний радиус инерции частиц в растворе, найденный из обработки данных (рис. 1, кривая I)  $R_G = 8.0 \pm 0.7 \text{ нм}$ . Радиус  $R_G$  и числа соседних ча-

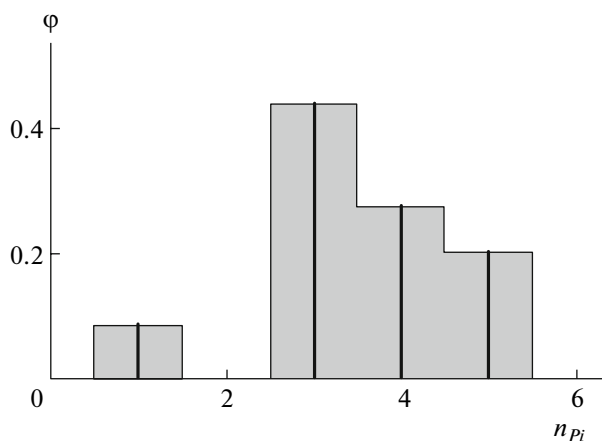


Рис. 3. Зависимость массовой доли  $\phi$  кластеров иономера СПС-Н-1 от числа частиц в кластере  $n_{pi}$ .

стиц  $n_1^{(1)}$ ,  $n_2^{(1)}$ ,  $n_3^{(1)}$  связаны с массовыми долями кластеров разных размеров. Для цепных кластеров с числом частиц  $n_{pi} = 1, 2, \dots, 5$  получим систему четырех уравнений:

$$\begin{aligned} n_k^{(1)} &= \sum_i \phi_i [2(n_{pi} - k) / n_{pi}] \\ R_G^2 &= \left[ \sum_i \phi_i n_{pi} R_{gi}^2 \right] / \sum_i \phi_i n_{pi}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $k = 1, 2, 3$ ,  $i = 1, 2, \dots, 5$ .

Суммирование проводили по кластерам из  $n_{pi}$  частиц для возможных расстояний  $L_k$  между ними, равных одному, двум и трем диаметрам. В качестве неизвестных в уравнения (8) входят массовые доли кластеров  $\phi_i$ . Радиусы инерции кластеров  $R_{gi}$  оценивали с учетом длины, гибкости цепочек и размера частиц, их составляющих (таблица).

Из уравнений (8) получили распределение массовой доли кластеров в зависимости от числа частиц в кластере (рис. 3). Согласно этим результатам, в растворе иономера СПС-Н-1 преобладают агрегаты, состоящие из трех–пяти мицеллярных частиц. Доля свободных частиц не превышает 10%, а частицы в виде пар не наблюдаются (рис. 3).

*Структурные особенности унимицелл в растворе иономера СПС-Н-2 с содержанием 4.47 мол. % групп  $SO_3H$*

В цепи иономера СПС-Н-2 (степень сульфирования 4.47 мол. %) количество групп  $n_{g2} = 49$  примерно вдвое выше, чем число групп в цепи

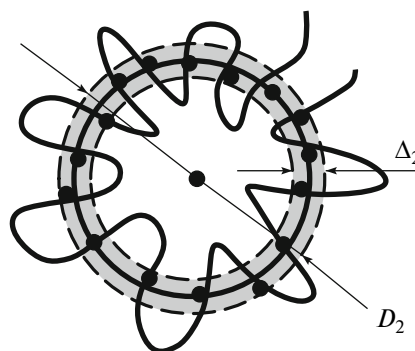
СПС-Н-1. В результате этого плотность упаковки групп в макромолекуле СПС-Н-2 возрастает. Это связано с появлением ближнего порядка в расположении элементов структуры, о чем свидетельствует поведение коррелятора  $R^2\gamma(R)$  на масштабах  $0 < R \leq 2A$ , в пределах удвоенного размера сегмента (рис. 2, кривая 2). Пики коррелятора при  $R \sim 2$  и  $\sim 4$  нм соответствуют единичному и двойному размеру сегмента, т.е. макромолекула СПС-Н-2 в растворе организована в периодическую структуру за счет плотной упаковки групп  $SO_3H$  с прилежащими неполярными фрагментами цепи сегментального размера.

Данные рассеяния нейтронов на иономерах в растворе (рис. 2, кривая 2) наилучшим образом аппроксимируются функцией, учитывающей унимицеллярное строение макромолекул и межмолекулярные корреляции:

$$\begin{aligned} R^2\gamma(R) &= \alpha_L R(\epsilon / \sqrt{2}) \times \\ &\times \{1 + \operatorname{erf}[-(R - 2R_A) / \sqrt{2}\epsilon]\} / 2 + \\ &+ \sum \alpha_i R^2 \exp[-(R - R_i)^2 / 2\delta_i^2] \end{aligned} \quad (9)$$

В формуле (9) взаимные корреляции макромолекул, расположенных на характерных расстояниях  $R_i$  с дисперсиями  $\delta_i$ , где  $i = 1, 2, 3, 4$ , описываются суммой гауссовых функций с множителями  $\alpha_i$ , характеризующими вероятность обнаружить эти частицы на соответствующих расстояниях от центральной частицы. Минимальное расстояние, на которое могут сблизиться центры мицеллярных частиц, равно их внешнему диаметру.

Анализ данных рассеяния нейтронов (рис. 2, кривая 2, таблица) позволяет заключить, что макромолекула СПС-Н-2 с содержанием ионных групп 4.47 мол. % организуется в полую сферическую структуру с внешним диаметром  $D_2 = D_A^{(2)} + \Delta_2 = 10.9$  нм, где  $D_A^{(2)} = 2R_A^{(2)} = 9.2 \pm 0.4$  нм – средний диаметр сферического слоя,  $\Delta_2 = \sqrt{2}\epsilon = 1.7$  нм – толщина слоя.



По аналогии с расчетами, проделанными для иономера СПС-Н-1 (см. выше), было вычислено

число групп  $\text{SO}_3\text{H}$  в единице объема ( $1 \text{ см}^3$ ) мицеллы иономера СПС-Н-2,  $N_2 = (1.10 \pm 0.48) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , а также объем, приходящийся в среднем на одну группу,  $v_2 = N_2^{-1} = 9 \text{ нм}^3$ , и характерное расстояние между группами  $r_2 = N_2^{-1/3} = 2.1 \text{ нм}$ . Как следует из сопоставления данных для иономеров СПС-Н-1 и СПС-Н-2 (таблица), внешний диаметр мицеллы иономера СПС-Н-2 на 30% больше диаметра мицеллы СПС-Н-1, а толщина оболочки на 6% меньше, чем в случае иономера СПС-Н-1.

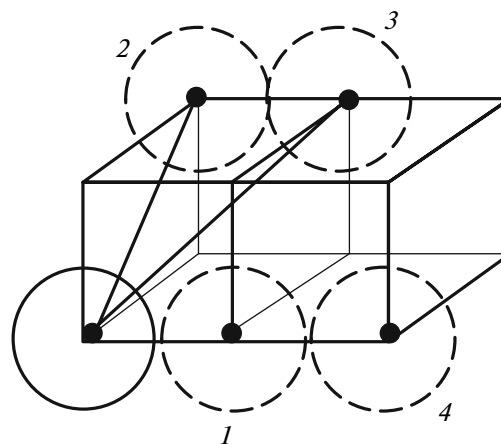
Различия в структуре мицелл иономеров СПС-Н-1 и СПС-Н-2 и содержания в них ионогенных групп не отражаются на числе групп  $\text{SO}_3\text{H}$  в единице объема ( $1 \text{ см}^3$ ) и других параметрах. Значения параметров  $N_2$ ,  $v_2$  и  $r_2$  мало отличаются от аналогичных характеристик ( $N_1$ ,  $v_1$  и  $r_1$ ) для иономера СПС-Н-1. При этом степень упорядочения ионогенных групп в унитарной мицелле СПС-Н-2 намного выше, чем в случае иономера СПС-Н-1. Об этом свидетельствует наличие максимумов корреляционной функции при значениях радиуса, соответствующих единичному и двойному размеру сегмента (рис. 2, кривая 2).

*Межмолекулярная ассоциация  
и формирование элементов кубической решетки  
в растворе иономера СПС-Н-2*

Ассоциация сферических унитарных мицелл иономера СПС-Н-2 может происходить в растворе при минимальном расстоянии между их центрами  $R_1^{(2)} = 12.5 \pm 0.3 \text{ нм}$ , близком к внешнему диаметру мицеллы  $D_2 = 10.9 \text{ нм}$ . С определенной вероятностью мицеллярные частицы могут занимать и другие позиции относительно выбранной центральной частицы, что приводит к формированию сложных структур из множества частиц. Чтобы установить, какова структура таких ассоциатов в растворе иономера СПС-Н-2, был проведен анализ поведения корреляционных функций (рис. 2, кривая 2). На основании полученных данных было показано, что отношения наиболее вероятных радиусов  $R$  к диаметру частицы  $D$  дают пропорцию

$$R_1^{(2)} / D_2 : R_2^{(2)} / D_2 : R_3^{(2)} / D_2 : R_4^{(2)} / D_2 = 1.1 : 1.5 : 1.9 : 2.2$$

Нормировка чисел на первое из них приводит к ряду  $1 : 1.4 : 1.7 : 2.0$ . В соответствии с моделью простой кубической решетки [26], составленной из атомов, позиции соседних атомов относительно некоторого атома отвечают пропорции  $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : 2$ , и это практически совпадает с приведенным выше рядом.



**Рис. 4.** Схема формирования фрагментов простой кубической решетки в растворе иономера СПС-Н-2. Показаны центральная частица и ближайшие соседние частицы (1, 2, 3, 4), расположенные на расстояниях, равных  $1$ ,  $\sqrt{2}$ ,  $\sqrt{3}$  и  $2$  диаметрам частицы соответственно.

Таким образом, полученные данные подтверждают, что межмолекулярные взаимодействия в растворах иономера СПС-Н-2 в отличие от актов самоорганизации в растворах иономера СПС-Н-1 приводят к формированию не линейных, а трехмерных структур с элементами простой кубической решетки (рис. 4).

Дополнительным подтверждением этого вывода служат числа заполнения позиций, рассчитанные из площадей пиков (рис. 2, кривая 2), отнесенных к площади профиля корреляционной функции мицеллярной частицы:

$$n_1^{(2)} = S_1^{(2)} / S_0^{(2)} = 0.43$$

$$n_2^{(2)} = S_2^{(2)} / S_0^{(2)} = 1.07$$

$$n_3^{(2)} = S_3^{(2)} / S_0^{(2)} = 0.41$$

$$n_4^{(2)} = S_4^{(2)} / S_0^{(2)} = 0.04$$

Сумма чисел  $n_i^{(2)} = n_1^{(2)} + n_2^{(2)} + n_3^{(2)} = 1.95$  свидетельствует о том, что в окрестности любой частицы находятся примерно две частицы в позициях  $i = 1, 2, 3, 4$ , согласно числам заполнения  $n_i^{(2)}$ . Нормировка всех чисел на первое число дает пропорцию  $1 : 2.5 : 1.0 : 0.1$ .

В простой кубической решетке [26] отношения чисел атомов образуют ряд  $1 : 2 : 4/3 : 1$ . Из сопоставления этого ряда с предшествующим следует, что для первых трех чисел заполнения узлов выполняется относительное согласие с моделью кубической решетки. Полное соответствие модели кубической решетки невозможно, поскольку в малых кластерах неизбежно имеются вакансии,

из-за которых присущая решетке пропорция нарушается.

Способность мицеллярных частиц к ассоциации определяется квадратом числа ионогенных групп, взаимодействующих на поверхности частиц при контакте. Поскольку количество групп пропорционально квадрату внешнего диаметра макромолекулы, а концентрация групп  $\text{SO}_3\text{H}$  в оболочке мицеллярных частиц СПС-Н-1 и СПС-Н-2 практически одинакова, отношение диаметров частиц  $D_2/D_1$ , возведенное в четвертую степень ( $[D_2/D_1]^4$ ), дает оценку отношения вероятностей взаимодействия групп при контакте частиц  $[D_2/D_1]^4 \approx 2.9$ .

При увеличении содержания ионогенных групп до 4.47 мол. % наблюдается рост вероятности в ~3 раза по сравнению с системой СПС-Н-1. Это объясняет тот факт, что в растворах СПС-Н-1 межмолекулярная ассоциация завершается образованием цепных кластеров, а в растворах СПС-Н-2 взаимодействие мицелл приводит к формированию структур, приближающихся к модели простой кубической решетки с числом ближайших соседних частиц, равным шести.

Известно, что важнейшим условием формирования упорядоченных структур является идентичность частиц по размерам и форме. Мерой этой идентичности может служить отношение внешнего диаметра мицелл  $D$  к половине толщины оболочки  $1/2\Delta$ . Для мицелл иономеров СПС-Н-1 и СПС-Н-2 данный фактор составляет  $D : 1/2\Delta = 9$  и  $13$  соответственно, что на порядок выше отношения среднего диаметра гауссова клубка к среднеквадратичной флуктуации его диаметра [27]. Характеристики мицелл иономера СПС-Н-2 в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, необходимым для организации их в кластеры с порядком, приближающимся к кристаллическому, за счет дипольного притяжения ионогенных групп и сил водородных связей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В растворах иономеров на основе СПС в слабо полярной среде (хлороформ) вследствие действия дипольных электростатических потенциалов и сил водородных связей между группами  $\text{SO}_3\text{H}$  макромолекулы организуются в упорядоченные структуры типа сферических полых мицелл, в оболочке которых сконцентрированы ионогенные группы, экранированные от растворителя неполярными фрагментами цепи полимера. При умеренном содержании сульфогрупп (2.6 мол. % групп  $\text{SO}_3\text{H}$ ) ~90% мицеллярных частиц ассоциируются в линейные кластеры из трех–пяти частиц.

С ростом доли ионогенных групп  $\text{SO}_3\text{H}$  в цепях СПС (4.47 мол. % групп  $\text{SO}_3\text{H}$ ) внутреннее упоря-

дование макромолекул за счет большего числа диполь-дипольных взаимодействий ионогенных групп частиц и сил водородных связей усиливается. Мицеллярные структуры приобретают более регулярное строение вследствие более высокой плотности упаковки и упорядочения ионогенных групп с прилежащими неполярными фрагментами ПС внутри оболочки мицелл. Такие мицеллы организуются в трехмерные кластеры в виде элементов простой кубической решетки с периодом, равным диаметру макромолекулы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
2. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. М.: Высшая школа, 1972.
3. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971.
4. Пластики конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия, 1974.
5. Eisenberg A., King M. Ion Containing Polymers: Physical Properties and Structure. New York: Academic, 1977.
6. Пибалк Д.А., Бартманов Е.Б., Шубаев В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 610.
7. Structure and Properties of Ionomers / Ed. by M. Pineri, A. Eisenberg. NATO Advanced Study Institute. Ser. 198. Dordrecht, Holland: Riedel Publ. Co., 1987.
8. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
9. Shalhav M., Fuss Z., Weiss E. // J. Endodontics. 2003. V. 23. № 10. P. 616.
10. Lantman C.W., MacKnight W.J., Higgins J.S., Peiffer D.G., Sinha S.K., Lunberg R.D. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1339.
11. Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
12. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Burchard W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 1434.
13. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 5. P. 2494.
14. Young A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 691.
15. Лезов А.В., Мельников А.Б., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Бакеев К.Н., MacKnight W.J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 625.
16. Добрун Л.А., Матвеева И.Н. // Тез. докл. Молодежной научн. конф. "Физика и прогресс". СПб, 2006. С. 69.
17. Lopez M.L., Compan V., Garriado J., Riando E., Acosta J.L. // Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 9. P. 372.



18. *Elias H.G.* Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by M.B. Huglin. London: Acad. Press, 1972. Ch. 9.
19. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
20. *Svergun D.I.* // J. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
21. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. С. 119.
22. *Лебедев В.Т., Мельников А.Б., Виноградова Л.В., Török Gy.* // Высокомолек. соед. 2007.
23. *Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3601.
24. *Semenov A.N., Nyrkova I.A., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7491.
25. *Semenov A.N., Joanny J.F., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.
26. *Кителъ Ч.* Введение в физику твердого тела. / Пер. с англ. под ред. А.А. Гусева. М.: Наука, 1978.
27. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

УДК 541(64+14):539.199

## ИОННЫЕ ПОЛИПСЕВДОРОТАКСАНЫ С ФОТОФИЗИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. В. Теньковцев, А. Е. Трофимов, М. М. Дудкина

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Принята в печать 28.10.2008 г.

Методами ЯМР- и УФ-спектроскопии, динамического светорассеяния и вискозиметрии исследован процесс формирования полипсевдоротаКСанов в системе поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота- $\alpha$ -циклодекстрин-ионогенное ПАВ. Эти продукты возникают в результате комбинации гидрофобных и ионных взаимодействий. Введение в состав низкомолекулярного амфифильного соединения фотофизически активного фрагмента позволяет следить за процессом комплексообразования в растворе.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время супрамолекулярные полимерные системы являются предметом интенсивных исследований, что связано с важностью нековалентных взаимодействий при формировании объектов живой природы, а также с возможностью получения новых функциональных полимеров различного назначения [1, 2].

ПолипсевдоротаКСаны представляют собой супрамолекулярные динамические системы, состоящие из гребнеобразных полимеров, боковые группы которых образуют комплексы включения с макроциклами. Движущей силой реакции комплексообразования в данном случае являются гидрофобные взаимодействия элементов цепи полимера и внутренних участков макроцикла. В качестве соединений “хозяев” при синтезе полипсевдоротаКСанов широко используются циклоолигосахариды, содержащие шесть ( $\alpha$ -циклодекстрин), семь ( $\beta$ -циклодекстрин) и восемь ( $\gamma$ -циклодекстрин) остатков мальтозы. Подобные структуры представляют большой практический интерес, поскольку на их основе возможно создание термочувствительных гелей, систем доставки лекарств и генной терапии [3–5]. При отсутствии на концах боковых групп объемных структурных фрагментов, препятствующих диссоциации комплекса включения, система полипсевдоротаКСан-полимер-циклодекстрин находится в динамическом равновесии, что позволяет обратимо влиять на такие ее физикохимические параметры, как растворимость, жесткость макромолекулы и т.п. [5].

Комплексообразование между молекулами ионогенных полимеров и амфифильными ПАВ, возникающее в результате ионных взаимодействий, представляет собой другой тип супрамолекулярной организации в полимерной системе. Хорошо известно [6], что подобные комплексы, как правило, обладают специфическими свойствами, не присущими ни одному из компонентов, в частности способностью к упорядочению в растворе и твердой фазе. Изменение внешних параметров, например ионной силы среды, дает возможность целенаправленно влиять на тип самоорганизации системы.

Возможность образования “двухпалубного” тройного комплекса ионогенный полимер-ионогенный ПАВ-циклодекстрин была продемонстрирована на примере системы поли-4-винилпиридин-4-додецилбензолсульфокислота-циклодекстрин [7]. Однако вследствие динамического характера изучения процесса формирования полипсевдоротаКСана методом ЯМР в растворе осложнялось конкурентным взаимодействием макроцикла с растворителем. Как известно, альтернативным и весьма эффективным подходом к исследованию структуры и надмолекулярной организации полимерных систем является использование фотофизически активных зондов (абсорбционных, люминесцентных, спиновых и т.п.) [8, 9], позволяющих наблюдать изменения структуры комплексов в процессе их формирования.

Использование спектральных зондов для исследования ротаКСанов до настоящего времени ограничивалось введением коммерчески доступных люминесцентных соединений, ковалентно-или ионно-связанных с основной цепью полимера, что давало возможность изучать конформационные изменения данного элемента комплекса. Можно полагать, что введение в молекулу ПАВ

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32044а).

E-mail: avt@hq.macro.ru (Теньковцев Андрей Витальевич).

фотофизически активных фрагментов позволит расширить круг физикохимических методов анализа, которые можно использовать как для мониторинга процесса формирования полипсевдоротаксана, так и для изучения надмолекулярного упорядочения системы, а именно самоорганизации ионно-связанных боковых групп.

В связи с этим цель настоящей работы — исследование возможности применения методов оптической спектроскопии для детектирования формирования ионных полипсевдоротаксанов в растворе, а также предварительное изучение их свойств в растворе.

Объектами исследования служили поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфо кислота (АМПС), N,N-диметил-N'-4-нитрофенил-декан-1,10-диамин (НИТРО) и  $\alpha$ -циклодекстрин. Выбор комбинации компонентов (полисульфо кислоты и амфифильное соединение, содержащее третичную аминогруппу) определялся тем, что вследствие высоких значений кислотности сульфогруппы и основности третичной аминогруппы формирование устойчивого ионного комплекса представляется наиболее вероятным. Кроме того, использование алифатической полисульфо кислоты дает возможность наблюдать изменение оптических свойств системы в области выше 300 нм. В качестве хромофорного элемента был выбран остаток 4-нитроанилина, поскольку данный фрагмент имеет интенсивное поглощение в области 350–450 нм, способен к флуоресценции и является типичным представителем нелинейно-оптически активных групп. Наконец, использование остатка *n*-декана в гидрофобной части низкомолекулярного компонента связано с высокой константой связывания  $\alpha$ -циклодекстрина с соединениями, содержащими в своем составе алифатические фрагменты длиной более восьми атомов углерода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

11-Аминоундекановая кислота, 1-фтор-4-нитробензол, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (“Aldrich”) и  $\alpha$ -циклодекстрин (“Acros”) использовали для синтеза без дополнительной очистки. АМПС и НИТРО получали по известным методикам [10, 11].

**N,N-диметил-N'-(4-нитрофенил)-1,10-диаминodeкан.** К раствору 2.85 г (0.02 моля) 1-фтор-4-нитробензола и 4 г (0.02 моля) N,N-диметил-1,10-диаминodeкана в 10 мл ДМСО добавляли 8 г NaHCO<sub>3</sub>, смесь нагревали при 90°C в течение 3 ч. Реакционную смесь выливали в 100 мл воды, продукт отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из метанола. Выход 5.1 г (79%).  $T_{пл} = 68–69^\circ\text{C}$ . ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.97, 7.95, 6.62, 6.60 (AA'BB' кв, 4H, Ar–H), 7.21 (т, NH, 1H),

3.12 (кв, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.16 (т, CH<sub>2</sub>), 2.10 (с, CH<sub>3</sub>), 1.56 (квинт, CH<sub>2</sub>), 1.20–1.40 (м, 14H).

**Ионный комплекс АМПС–НИТРО (мольное соотношение 3 : 1).** К нагретому до 50°C раствору 0.62 г АМПС в 20 мл метанола при интенсивном перемешивании добавляли раствор 0.32 г НИТРО в 30 мл кипящего метанола. Полученный раствор выдерживали в течение 3 суток при 50°C, растворитель удаляли, после чего полученный продукт сушили в вакууме (0.1 мм рт. ст.) до постоянной массы. Выход 0.90 г (96%).  $T_c = 74^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл} > 220^\circ\text{C}$  (с разложением). ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 9.31 (NH), 7.96, 7.94, 6.62, 6.60 (AA'BB' кв, Ar–H), 3.12 (т, CH<sub>2</sub>), 3.05 (м, CH–CH<sub>2</sub>), 2.81 (с, CH<sub>3</sub>), 2.16 (т, CH<sub>2</sub>), 2.09 (с, CH<sub>3</sub>), 1.19–1.69 (м).

**Полипсевдоротаксан АМПС–НИТРО– $\alpha$ -циклодекстрин.** К нагретому до 70°C раствору 3.9 г (4 ммоль)  $\alpha$ -циклодекстрина в 5 мл воды добавляли 0.95 г (1 ммоль) комплекса АМПС–НИТРО. Полученную суспензию нагревали при перемешивании при той же температуре в течение 2 ч до образования гомогенного раствора. Через 12 ч выделившийся осадок тройного комплекса отделяли и сушили в вакууме. Выход 0.70 г (37%).  $T_c = 78^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл} > 220^\circ\text{C}$ . ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 9.31 (NH), 7.96, 7.94, 6.62, 6.60 (AA'BB' кв, Ar–H), 4.80 (с, C–H), 3.83, 3.80, 3.79 (т, CH<sub>2</sub>), 3.69–3.48 (м), 3.40, 3.38, 3.36 (т, CH<sub>2</sub>), 3.29, 3.27 (дд), 3.16–2.97 (м), 2.80 (с, CH<sub>3</sub>), 1.18–1.69 (м).

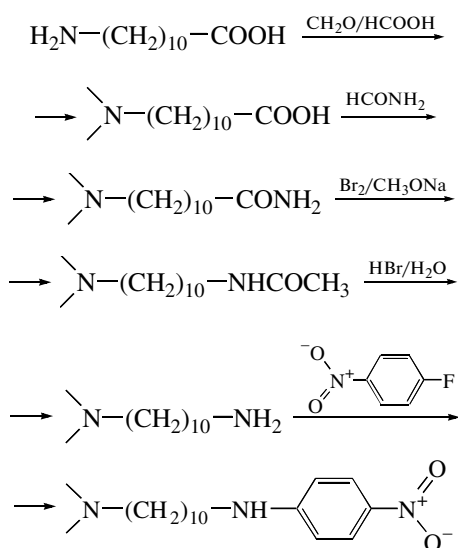
**Комплекс включения НИТРО– $\alpha$ -циклодекстрин.** К раствору 4.0 г (4.1 ммоль)  $\alpha$ -циклодекстрина в 5 мл воды, нагретому до 70°C, при интенсивном перемешивании, добавляли 0.32 г (1 ммоль) НИТРО. Смесь нагревали при 70°C в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь. Выделившийся комплекс отделяли центрифугированием и сушили в вакууме. Выход 0.51 г (40%).  $T_{пл} = 150–153^\circ\text{C}$  (с разложением). ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7.97, 7.94, 6.61, 6.58 (AA'BB' кв, 4H, Ar–H), 7.19 (т, NH, 1H), 5.5 (ш.с OH, 12H), 4.80 (с, CH, 6H), 4.47 (ш.с, OH, 6H), 3.82, 3.80, 3.78 (т, CH<sub>2</sub>, 2H), 3.66–3.58 (м), 3.41, 3.39, 3.36 (т, CH, 6H) 3.30–3.27 (м), 3.12, 3.11 (дд, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.19, 2.17, 2.15 (т, CH<sub>2</sub> 2H), 2.12 (с, CH<sub>3</sub>, 6H), 1.56 (т, CH<sub>2</sub> 2H), 1.20–1.40 (м, 14H).

Спектры ЯМР снимали на приборе “Bruker AC-400” (400 МГц) для растворов в ДМСО. УФ-спектры получали на спектрофотометрах “Varian Cary 100” и СФ-26 для растворов в воде. Исследования динамического рассеяния света проводили с использованием гониометра “Brookhaven BI-200SM” и коррелятора “Brookhaven BI-9000AT”. Источник света — Ge-Ne-лазер с длиной волны 632.8 нм. При-

веденную вязкость комплексов измеряли с помощью вискозиметра Уббелодде (вода, 25°C).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфо-кислота была синтезирована методом радикальной полимеризации в водном растворе при иницировании системой  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{--FeSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_3$  по методике [10]. Для получения комплексов использовали образец с  $M_w = 5.5 \times 10^5$  и  $M_w/M_n = 2.4$ . N,N-диметил-N'-(4-нитрофенил)-декан-1,10-диамин синтезирован по схеме



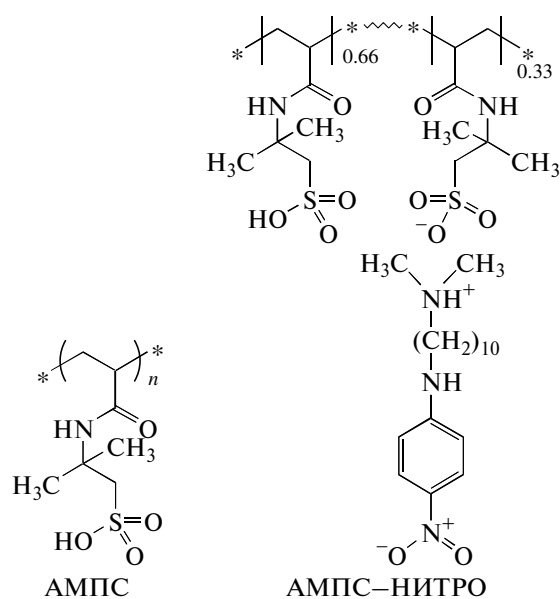
На первой стадии 11-аминоундекановая кислота превращалась в N,N-диметилпроизводное в условиях реакции Лейкарта–Валлаха, что позволяло избежать формирования четвертичных аммониевых структур, обычно образующихся при метилировании аминов традиционными способами с использованием йодистого метила или диметилсульфата. 11-Диметиламиноундекановую кислоту стандартным способом переводили в амид, который в свою очередь подвергали расщеплению по Гофману через промежуточное образование уретана [11]. Применение указанной модификации связано с тем, что в классическом варианте удовлетворительные результаты получаются только в случае относительно гидрофильных амидов, в то время как образование в качестве промежуточного продукта уретана позволяет повысить выход целевых длинноцепных аминов с 10 до 60–70%. 4-Нитрофенильный заместитель в молекулу N,N-диметил-1,10-диаминодекана вводили в условиях реакции нуклеофильного замещения в ДМСО, что дало возможность существенно повысить выход продукта по сравнению с использованием протонных растворителей, в частности этанола.

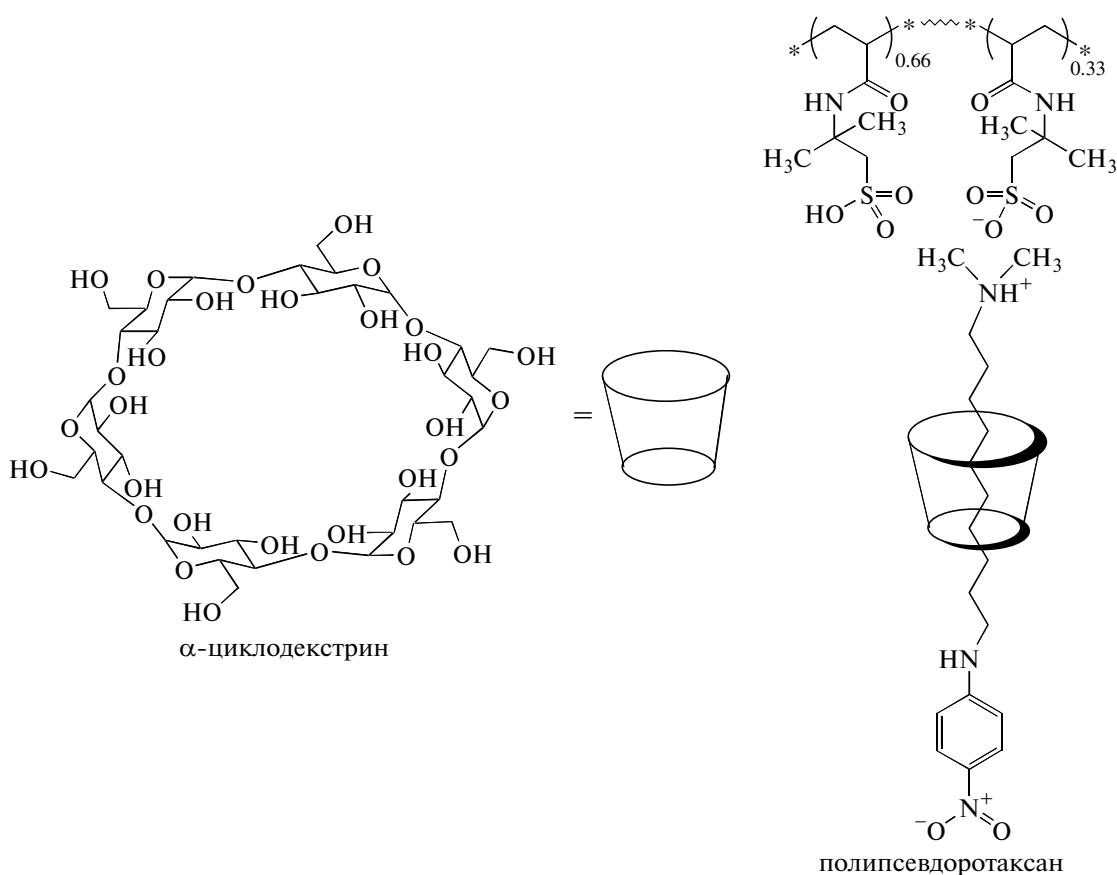
Комплекс АМПС–НИТРО получали смешением метанольных растворов поликислоты и низкомолекулярного соединения в мольном соотношении (по функциональным группам) 3 : 1. Выбор данного соотношения был продиктован тем, что, как известно [12], емкость полимера при ионном связывании низкомолекулярных соединений редко превышает 30% в связи со стерическими препятствиями для диффузии молекул внутрь полимерного клубка. Ранее было показано [13], что процесс формирования ионных комплексов полимер–низкомолекулярное соединение является “медленным”, и равновесное распределение низкомолекулярных фрагментов вдоль полимерной цепи достигается только при длительной выдержке реакционной смеси при комнатной или более высокой температуре. В связи с этим раствор комплекса нагревали при 50°C в течение 3 суток.

Комплекс НИТРО–циклодекстрин был получен по стандартной методике [7] нагреванием водного раствора циклодекстрина и НИТРО при 70°C до полного растворения с последующим охлаждением и отделением выпавшего ротаксана. Аналогичным образом был синтезирован и тройной комплекс полимер–НИТРО–циклодекстрин.

Состав комплекса НИТРО– $\alpha$ -циклодекстрин определен по соотношению сигналов ароматической части молекулы низкомолекулярного соединения (7.97, 7.95 м.д.) и характерного уширенного синглета от  $\text{OH}^2$  и  $\text{OH}^3$  (5.6 м.д.), а также ацетального протона (4.80 м.д.) [14] циклодекстрина, указывающее на эквимольное (1 : 1) соотношение компонентов.

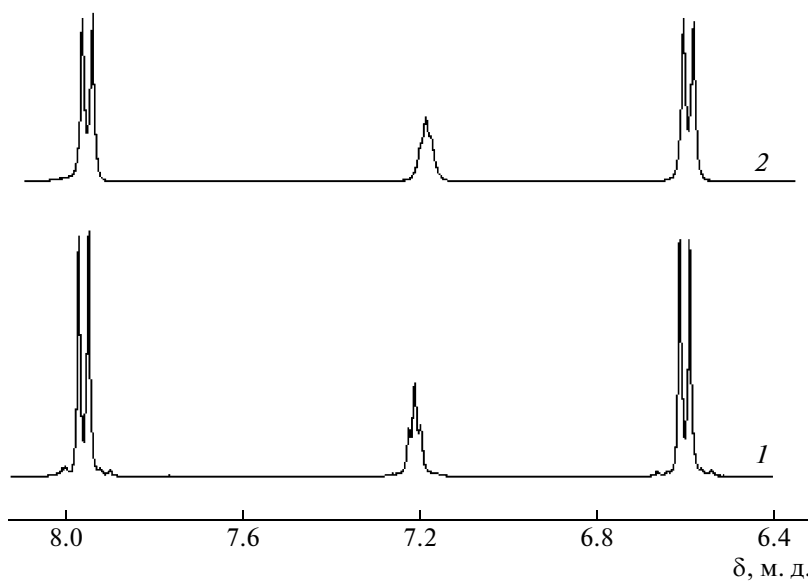
Структура синтезированных комплексов приведена ниже.





Сравнение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  НИТРО и комплекса НИТРО–циклодекстрин (рис. 1) показывает незначительный сдвиг в сильное поле сигналов протонов метильных и метиленовой групп,

непосредственно связанных с третичным атомом азота. Кроме того, происходит небольшой сдвиг в слабое поле сигналов ароматических протонов, а также сдвиг и изменение контура сигнала трипле-



**Рис. 1.** Слабопольная часть спектра ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, 25°C, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.) НИТРО (1) и комплекса НИТРО– $\alpha$ -циклодекстрин (2).

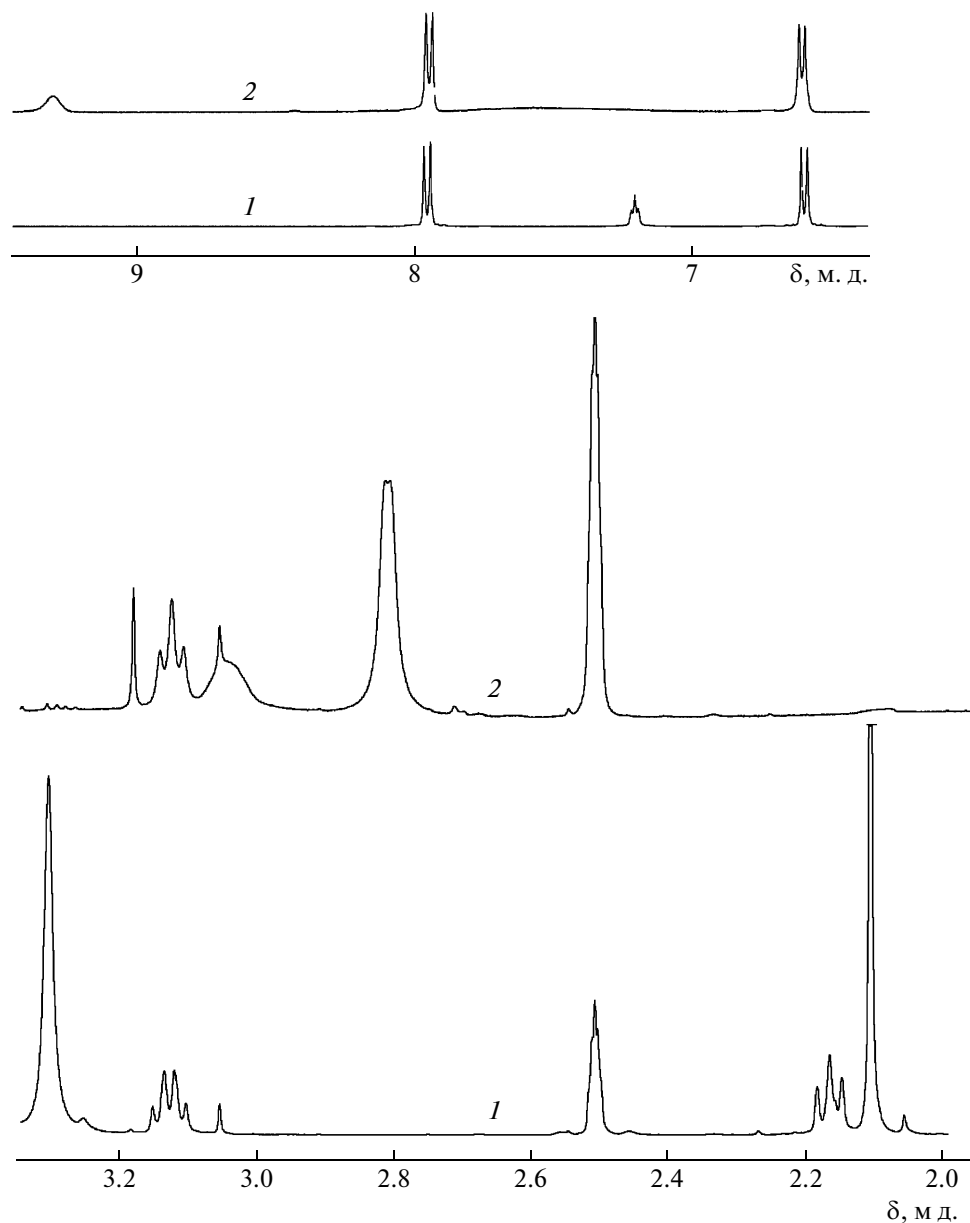


Рис. 2. Часть спектра ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, 25°C, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.) НИТРО (1) и комплекса НИТРО–АМПС (2).

та NH-группы. Эти изменения свидетельствуют о формировании ротаксана с преимущественным связыванием полиметиленовой цепочки и макроцикла, что приводит к разэкранированию диметиламино- и экранированию групп NH, возможно, вследствие образования водородных связей с гидроксильными группами циклодекстрина.

При формировании комплекса АМПС–НИТРО в результате образования диметиламмониевых групп сигнал метильных групп уширяется и сдвигается на 0.7 м. д. (с 2.10 до 2.80 м. д.) (рис. 2), причем наблюдается расщепление сигнала из-за заторможенности вращения вокруг связи C–N. Исчезновение сигнала группы  $\text{CH}_2$ , непосред-

ственно связанной с  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$ , – это следствие мицеллообразования и увеличения времен релаксации протонов данного фрагмента [15]. Протонирование группы NH приводит к смещению и уширению сигнала с 7.21 до 9.31 м. д., что влияет на мультиплетность сигнала ближайшей к ней группы  $\text{CH}_2$ .

Оценка соотношения циклодекстрин : НИТРО в тройном комплексе, найденная из соотношения интенсивности сигналов протонов 4-нитроанилинового фрагмента и ацетального протона (4.80 м.д.) циклодекстрина, указывает на неэквивалентное (3 молекулы циклодекстрина на 4 молекулы низкомолекулярного соединения)

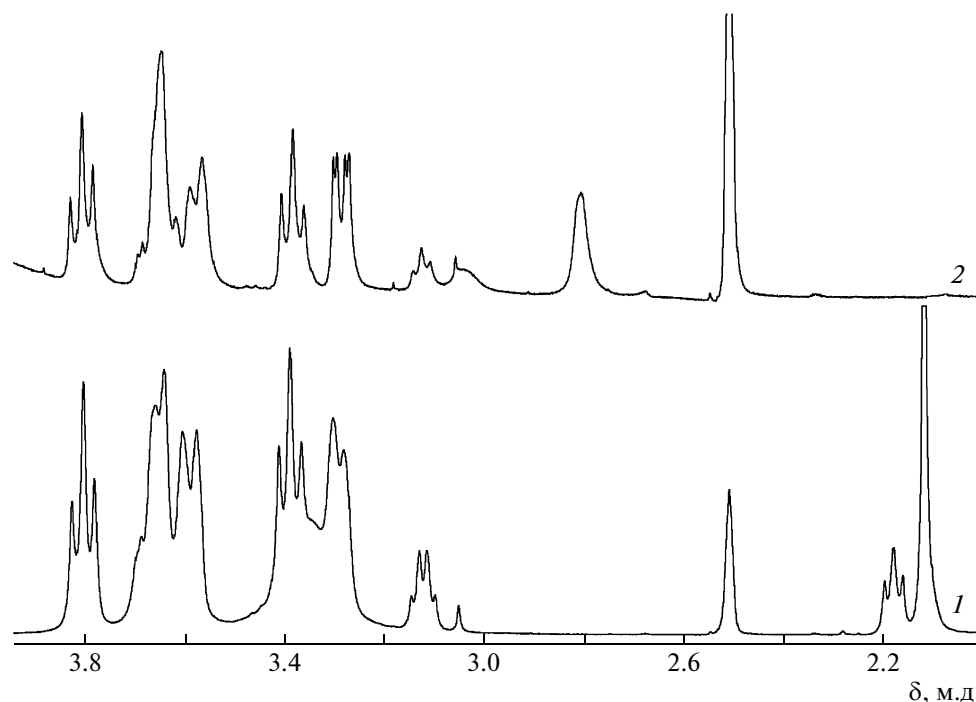


Рис. 3. Часть спектра ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, 25°C, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.) НИТРО- $\alpha$ -циклодекстрин (1) и комплекса НИТРО- $\alpha$ -циклодекстрин-АМПС (2).

связывание макроцикла с ионным комплексом. Это, вероятно, является следствием стерической недоступности для взаимодействия с циклодекстрином части молекул ПАВ, находящихся внутри полимерного клубка полисульфокислоты.

В спектре тройного комплекса характерных изменений в положении сигналов протонов молекулы НИТРО по сравнению со спектром комплекса АМПС-НИТРО нет. Однако сравнение спектров ротаксана НИТРО-циклодекстрин и тройного комплекса (рис. 3) позволяет выделить изменения в положении и мультиплетности сигналов циклодекстринового фрагмента, косвенно свидетельствующие об образовании полипсевдоротаксана.

Формирование ротаксана приводит к явно выраженным изменениям электронного спектра фотофизически активного фрагмента. Как видно на рис. 4, при введении циклодекстрина в раствор НИТРО наблюдается значительный гиперхромный эффект при небольшом (с 412 до 420 нм) bathochromном сдвиге. Предположение о том, что гиперхромизм является следствием самоорганизации хромофоров в условиях мицеллообразования, опровергается, с одной стороны, постоянством спектральных характеристик при увеличении ионной силы раствора, а с другой стороны, данными светорассеяния (рис. 5), показывающими, что критическая концентрация мицеллообразования выше использованной при спектrophотометрических измерениях. Увеличение ко-

эффициента экстинкции хромофоров при комплексообразовании с циклодекстринами наблюдалось ранее [16, 17], однако причины этого эффекта до настоящего времени окончательно не установлены. Можно полагать, что гиперхромный эффект связан с уменьшением подвижности

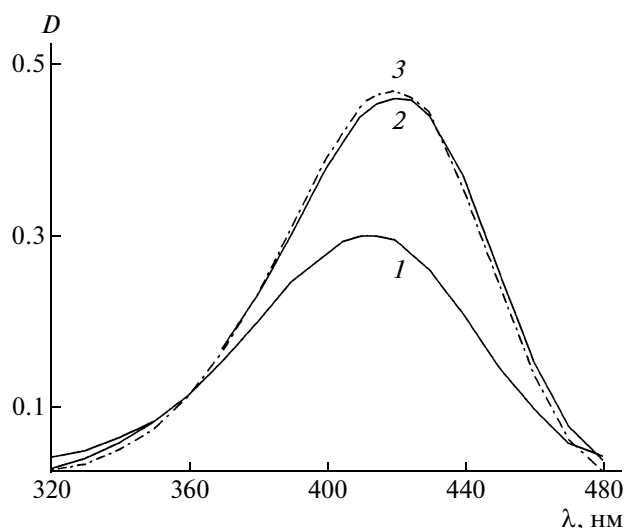


Рис. 4. Спектры поглощения НИТРО-НСI в воде (1), НИТРО-НСI- $\alpha$ -циклодекстрин в воде (2) и в 1 М NaCl (3). Концентрация НИТРО во всех случаях  $8 \times 10^{-3}$  г/л ( $9 \times 10^{-6}$  моль/л), концентрация  $\alpha$ -циклодекстрина 20 г/л.

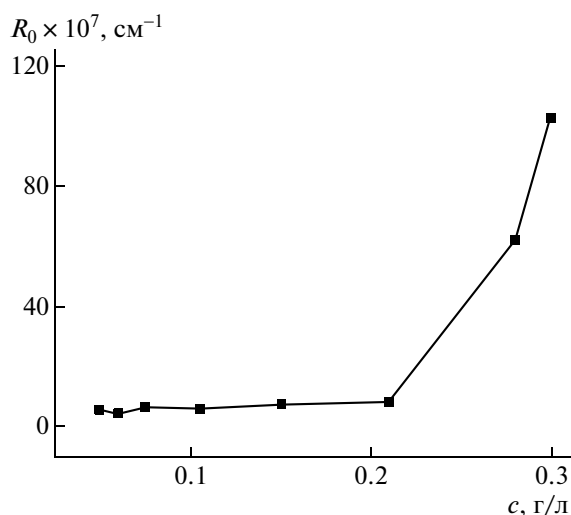


Рис. 5. Зависимость интенсивности рассеяния ( $\theta = 90^\circ$ ) от концентрации НИТРО–НСІ.

фотоактивного элемента ротаксана и изменением силы осциллятора ароматического фрагмента.

Из рис. 6 следует, что спектр поглощения комплекса АМПС–НИТРО практически совпадает со спектром НИТРО, в то время как добавление циклодекстрина приводит к гиперхромному эффекту и батохромному сдвигу полосы поглощения, аналогично наблюдавшемуся при образовании низкомолекулярного ротаксана. Увеличение ионной силы раствора не изменяет положение максимума поглощения и экстинкцию комплекса, что свидетельствует об отсутствии влияния

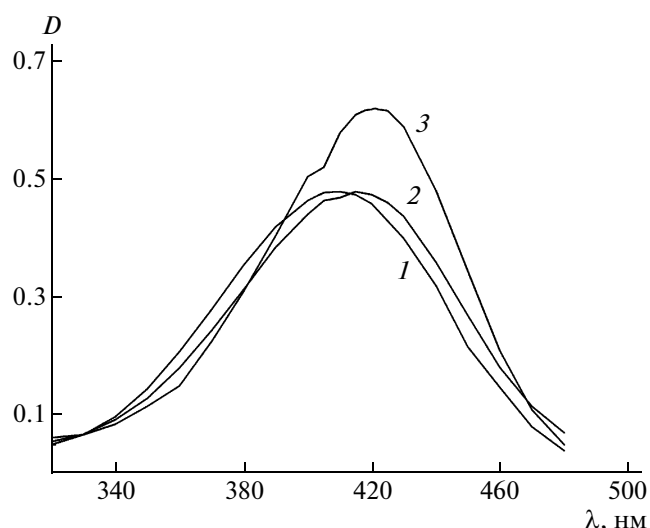


Рис. 6. Спектры поглощения комплекса АМПС–НИТРО в воде (1), АМПС–НИТРО в 1 М NaCl (2) и АМПС–НИТРО–циклодекстрин в воде (3). Концентрация комплекса во всех случаях 0.024 г/л, концентрация  $\alpha$ -циклодекстрина 20 г/л.

эффекта мицеллообразования на спектральные характеристики при взаимодействии комплекса АМПС–НИТРО с циклодекстрином.

Сопоставление данных ЯМР- и УФ-спектроскопии позволяет сделать заключение о том, что при взаимодействии комплекса АМПС–НИТРО с циклодекстрином не происходит разрушение тесных ионных пар полимер–ПАВ (ЯМР) при одновременном образовании комплекса ПАВ–циклодекстрин (УФ). Интересно отметить относительную устойчивость полипсевдоротахсана в растворе ДМСО, несмотря на возможность в силу концентрационных факторов смещения равновесия в сторону образования комплекса циклодекстрина с растворителем.

Процесс образования тройного комплекса полимер–ПАВ–циклодекстрин хорошо заметен на основании результатов как вискозиметрических, так и спектральных измерений. На рис. 7 видно, что раствор комплекса АМПС–НИТРО обладает высокой вязкостью, что, очевидно, связано с формированием физической сетки, обусловленной гидрофобно-гидрофобными взаимодействиями алифатических цепей низкомолекулярного компонента и ионными связями дважды протонированного НИТРО с сульфогруппами АМПС. Добавление циклодекстрина вызывает резкое уменьшение значений приведенной вязкости, что свидетельствует о разрушении гидрофобных взаимодействий. При этом критическая концентрация циклодекстрина в растворе оказывается близка к 1.5, что соответствует (с учетом концентрационных эффектов) данным ЯМР-спектро-

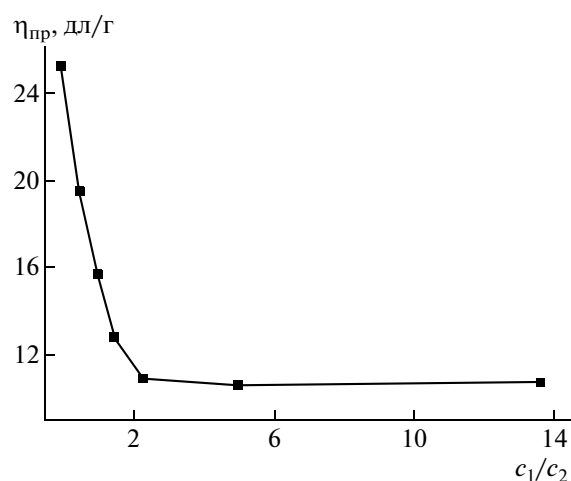
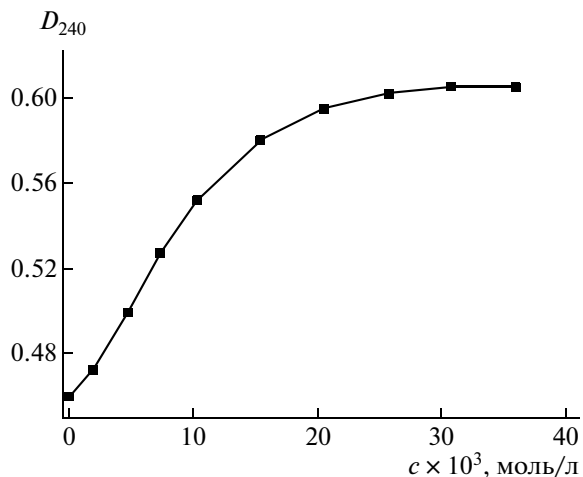
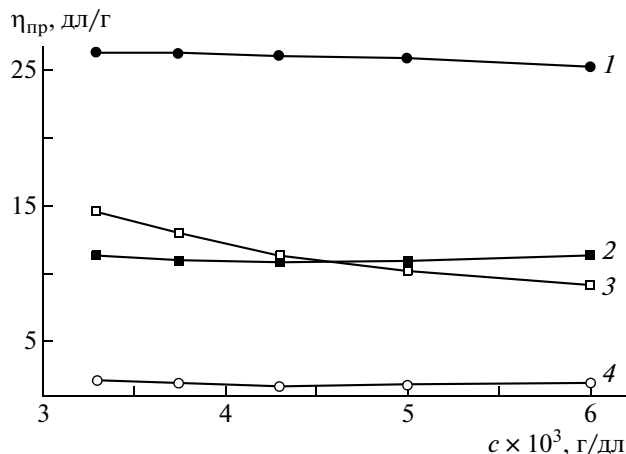


Рис. 7. Зависимость приведенной вязкости раствора тройного комплекса АМПС–НИТРО от содержания в растворе  $\alpha$ -циклодекстрина. Концентрация комплекса 0.6 г/л.  $c_1$  – концентрация циклодекстрина,  $c_2$  – концентрация НИТРО в комплексе.

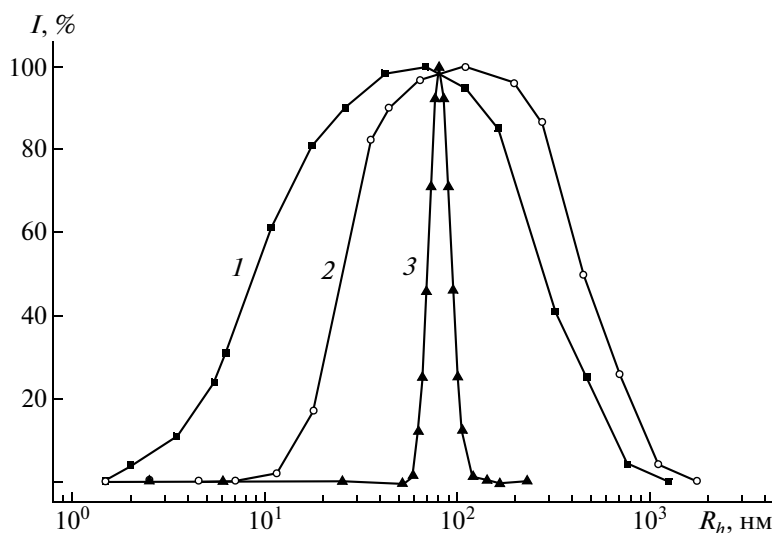




**Рис. 8.** Зависимость оптической плотности раствора комплекса АМПС–НИТРО ( $c = 0.024 \text{ г/л}$ ,  $\lambda = 420 \text{ нм}$ ) от концентрации циклодекстрина  $c$  в системе.



**Рис. 9.** Зависимость приведенной вязкости раствора комплексов от концентрации растворов: 1 – водный раствор комплекса АМПС–НИТРО, 2 – раствор комплекса АМПС–НИТРО в 1 М NaCl, 3 – водный раствор комплекса АМПС–НИТРО–циклодекстрин, 4 – раствор комплекса АМПС–НИТРО–циклодекстрин в 1 М NaCl.



**Рис. 10.** Распределение по размерам частиц комплексов АМПС–НИТРО (1 М NaCl) (1), АМПС–НИТРО–циклодекстрин (вода) (2), АМПС–НИТРО–циклодекстрин (1 М NaCl) (3). Концентрация комплексов  $3 \times 10^{-1} \text{ г/л}$ .

скопии о близком к эквимольному составу комплекса.

На рис. 8 представлена зависимость оптической плотности раствора комплекса АМПС–НИТРО ( $\lambda = 420 \text{ нм}$ ) от концентрации циклодекстрина в системе. В результате формирования тройного комплекса постепенно увеличивается поглощение хромофорной группы с последующим выходом на плато вследствие достижения равновесия в системе АМПС–НИТРО–циклодекстрин  $\rightleftharpoons$  ротаксан. Как видно на рисунке, образование полиротаксана наблюдается при боль-

шом избытке циклодекстрина, что связано с концентрационными эффектами.

Влияние концентрации раствора на значения приведенной вязкости комплекса АМПС–НИТРО в водном растворе и в 1 М растворе NaCl, а также соответствующие зависимости для полипсевдоротаксана представлены на рис. 9. Для комплекса АМПС–НИТРО увеличение ионной силы приводит к подавлению электростатических взаимодействий, а значит, к падению значений приведенной вязкости раствора в  $\sim 2$  раза. Этот эффект может быть объяснен существенным вкладом ионного связывания полимерных цепей, учиты-

вая, как следует из данных ЯМР, протонирование обеих аминогрупп НИТРО функциональными группами полимера. В случае водного раствора полипсевдоротахсана ионное связывание сохраняется, а гидрофобные взаимодействия блокируются гидрофильным окружением макроцикла, что резко уменьшает значения приведенной вязкости по сравнению с бинарным комплексом. Добавление электролита подавляет электростатическое межцепное связывание в полипсевдоротахсане и способствует дальнейшему снижению вязкости раствора.

Учитывая данные динамического светорассеяния, водный раствор комплекса АМПС–НИТРО представляет собой коллоидную систему со средним радиусом частиц, превышающим 1 мкм. При увеличении ионной силы раствора видимый размер (радиус) частиц комплекса уменьшается до 80 нм вследствие подавления электростатических межцепных взаимодействий (рис. 10).

Средний видимый размер (радиус) частиц полипсевдоротахсана уменьшается по сравнению с размером частиц комплекса АМПС–НИТРО до 110 нм, что может быть отнесено к блокированию гидрофобных взаимодействий. В 1 М растворе NaCl видимый размер частиц тройного комплекса составляет 90 нм; это близко к размеру частиц бинарного комплекса. Резкое сужение распределения частиц по размерам, вероятно, является следствием подавления как электростатических, так и гидрофобно-гидрофобных взаимодействий, что приводит к реорганизации агрегатов.

При сопоставлении вискозиметрических данных и результатов, полученных методом динамического светорассеяния, обращает на себя внимание тот факт, что при близких размерах частиц полипсевдоротахсана и комплекса АМПС–НИТРО в 1 М растворе NaCl приведенная вязкость растворов указанных систем существенно различна. Как известно [18], указанная гидродинамическая характеристика зависит от вращательной подвижности частиц и обусловлена их формой. Это дает основание полагать, по-видимому, большую асимметрию тройного комплекса, связанную со стерическими эффектами боковых групп ротахсанового типа.

Приведенные выше данные позволяют предположить, что блокирование гидрофобно-гидрофобных взаимодействий приводит к разрушению физической сетки зацеплений в мицеллах цилиндрического типа и реорганизации системы в сфе-

рическую, причем подавление электростатических взаимодействий оказывает стабилизирующий эффект на размер частиц комплекса.

Таким образом, можно заключить, что предложенная система полимер–фотофизически активный ПАВ–циклодекстрин дает возможность эффективно следить за процессом образования полипсевдоротахсана с использованием методов оптической спектроскопии, селективно исследовать каждый тип взаимодействия и его влияние на конформацию полимерной цепи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Villalonga R., Cao R., Fragoso A.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 3088.
2. *Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 759.
3. *Burckbuchler V., Boutant V., Wintgens V., Amiel C.* // Biomacromolecules. 2006. V. 7. № 10. P. 2890.
4. *Fragoso A., Caballero J., Almirall E., Villalonga R., Cao R.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 13. P. 5051.
5. *Akiyoshi K., Ueminami A., Kurumada S., Nomura Y.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 18. P. 6752.
6. *Kötz J., Kosmella S., Beitz T.* // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1199.
7. *Hua Jiao, Goh S.H., Valiyaveetil S.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 10. P. 3997.
8. *Akihito Hashidzume, Itsuro Tomatsu, Akira Harada* // Polymer. 2006. V. 47. P. 6011.
9. *Pouliquen G., Amiel C., Tribet C.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 5587.
10. *Zhen Tong, Yuhua Yi, Xinxing Liu* // Polym. Bull. 1995. V. 35. № 5. P. 591.
11. *Соловьев В.М., Сколодников А.П.* // Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. № 6. С. 1821.
12. *Бектуров Е.А., Легкунец П.Е.* Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука КазССР, 1983.
13. *Tenkovtsev A., Dudkina M., Aseev V., Tenhu H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2005. V. 43. № 4. P. 398.
14. *Jarroux N., Guegan P., Cheradame H., Auvray L.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 50. P. 23816.
15. *Ding Wang, Ye Liu, Chun-Yan Hong, Cai-Yuan Pan* // Polymer. 2006. V. 47. № 11. P. 3799.
16. *Tirapegui C., Jara F., Guerrero J., Rezende M.C.* // J. Phys. Org. Chem. 2006. V. 19. № 11. P. 786.
17. *Barratt Park G., Brown D.M., Schuh M.D.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 45. P. 22510.
18. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

УДК 541(64+49):539.199

## РАЗВОРАЧИВАНИЕ ДВОЙНОЙ СПИРАЛИ $\iota$ -КАРРАГИНАНА ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ С СОЛЯНОКИСЛЫМ ПОЛИЭТИЛАМИНОФОСФАЗОМ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. Я. Гринберг\*, Т. В. Бурова\*\*, Н. В. Гринберг\*\*, А. И. Усов\*\*\*, Д. Р. Тур\*\*, В. С. Папков\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*\*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 25.12.2007 г.

Принята в печать 08.10.2008 г.

Взаимодействие солянокислого полиэтиламинофосфаза ( $M_{SD} = 3.2 \times 10^5$ ) с калиевой солью  $\iota$ -каррагинана ( $M_w = 2.2 \times 10^5$ ) – линейным регулярным анионным полисахаридом – исследовано методом высокочувствительной ДСК при pH 3.8 в растворе KCl с концентрацией 0.15 моль/л. Получены зависимости температуры, энтальпии и параметра кооперативности перехода двойная спираль–клубок полисахарида от соотношения концентраций полифосфаза и полисахарида. Установлено, что присутствие полифосфаза не влияет на температуру и кооперативность перехода, в то время как энтальпия перехода линейно убывает с увеличением содержания полифосфаза и обращается в нуль при массовом соотношении полимер : полисахарид  $\sim 1 : 1$ , соответствующем эквивалентному по заряду концентрациям полифосфаза и полисахарида. Полученные данные свидетельствуют о том, что при смешении растворов солянокислого полиэтиламинофосфаза и калиевой соли  $\iota$ -каррагинана образуется стехиометричный интерполиэлектролитный комплекс, в котором полисахарид теряет способность к образованию двойной спирали, типичной для  $\iota$ -каррагинана в солевом растворе (0.15 М KCl).

### ВВЕДЕНИЕ

Современная фармакология и биомедицина испытывают возрастающую потребность в биодegradуемых синтетических полиэлектролитах [1]. В настоящее время потенциал применения полиэлектролитов для направленного транспорта лекарств, биоинженерии тканей, иммуностимуляции, генной терапии и т.д. находит все более мотивированное признание. В области биомедицинского использования первостепенное значение имеет биосовместимость полимеров. Прежде всего это означает сохранение нативности целевых биологических молекул в комплексах с полимером-носителем. Отсюда следует, что понимание и учет конформационных механизмов взаимодействия полимеров с целевыми лигандами, особенно макролигандами, является ключевой

фундаментальной проблемой, решение которой во многом ускорит работы по дизайну и тестированию синтетических полимеров биомедицинского назначения.

Полиаминофосфазены представляют собой новый класс биодegradуемых, ионогенных водорастворимых полимеров, потенциал которых для биомедицинских целей оценивается как очень высокий [2–5]. Полиаминофосфазены эффективно связывают белки и низкомолекулярные амфифильные вещества (лекарства) [6–9], что предполагает возможность их применения в системах транспорта лекарств и вакцинах в качестве иммуностимуляторов [10]. Ключевым свойством полифосфаза при таком применении является его биосовместимость, в первую очередь с биологически активными макромолекулярными компонентами клеток, в частности с ДНК. Физикохимические аспекты биосовместимости подразумевают оценку энергетики взаимодействия полимер–ДНК и анализ конформационных превращений ДНК в комплексе с полиэлектролитом. Подобные экспериментальные исследования с нативной ДНК встречают трудности, связанные с

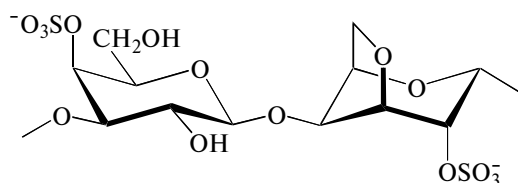
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00476-а).

E-mail: grinberg@ineos.ac.ru (Гринберг Валерий Яковлевич).

высокой вязкостью образцов, неустойчивостью к деградации и агрегации, а также их высокой стоимостью. В определенной степени эти препятствия могут быть преодолены при исследовании взаимодействия полиаминофосфазенов с модельными биополимерами, обладающими родственными конформационными свойствами.

Молекула нативной ДНК находится в конформации двойной спирали, которая обеспечивает функционально необходимую высокую плотность заряда. Аналогичную конформацию двойной спирали имеют каррагинаны — линейные регулярные сульфатированные полисахариды красных морских водорослей [11–13]. Существование нескольких видов каррагинанов с различной плотностью заряда ( $\kappa$ - и  $\iota$ -каррагинаны), а также возможность варьирования их конформации за счет ионного состава среды и температуры делают эти биополимеры весьма привлекательными для такого рода исследований.

$\iota$ -Каррагинан является чередующимся сополимером галактозы и ангидрогалактозы [14]. В каждом звене макромолекулы  $\iota$ -каррагинана имеется сульфатная группа:



Сульфатные группы  $\iota$ -каррагинана ионизированы в широком диапазоне pH. Линейная плотность заряда макромолекулы  $\iota$ -каррагинана  $\xi$  в полностью вытянутой конформации равна 1.386 [15]. По этому показателю  $\iota$ -каррагинан сопоставим с ДНК.

Калиевая соль  $\iota$ -каррагинана способна образовывать двойные спирали при достаточно низкой температуре [16–18]. Стабильность двойной спирали существенно зависит от концентрации фонового электролита. Температура перехода двойной спираль—клубок повышается от 20 до 84°C при изменении концентрации KCl от 0.01 до 1.2 моль/л [19]. Энтальпия перехода практически не зависит как от концентрации соли, так и от концентрации полисахарида. Она составляет порядка 23 Дж/г. Температурная зависимость избыточной теплоемкости перехода сильно асимметрична. За плавным нарастанием теплоемкости при повышении температуры следует ее быстрый спад до нуля. Такой профиль перехода двойная спираль—клубок в  $\iota$ -каррагинане позволяет формально рассматривать его фазовым переходом второго рода. Это отнесение имеет также определенные теоретические обоснования [19–21].

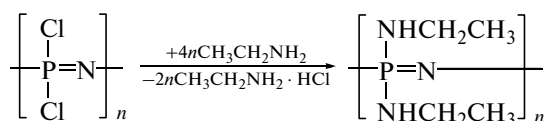
Можно ожидать, что протонированные формы полиаминофосфазенов, являющиеся поликатионами, должны образовывать полиэлектролитные

комплексы с отрицательно заряженными макромолекулами  $\iota$ -каррагинана. Как известно [22, 23], отличительной особенностью таких реакций является стремление полимерных реагентов взаимно компенсировать свои заряды в составе комплекса. Обычно это достигается при эквивалентном соотношении концентраций поликатиона и полианиона. Образующийся электронейтральный или стехиометричный комплекс практически не растворим в воде. Однако при значительном избытке одного из реагентов реакция приводит к образованию нестехиометричных растворимых комплексов.

В настоящей работе полиэлектролитные комплексы солянокислого полиэтиламинофосфазена (ПЭАФ · HCl) с  $\iota$ -каррагинаном исследованы методом высокочувствительной ДСК. Предметом исследования является конформационное состояние полисахарида в этих комплексах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЭАФ синтезировали аминолизом линейного высокомолекулярного полидихлорфосфазена (ПДХФ) ( $[\eta] = 4.40$  дл/г, толуол 25°C), полученного по методике [24], в гетерогенных условиях [25] согласно следующей схеме:



Замещение хлора в ПДХФ на этиламиногруппы осуществляли в атмосфере сухого аргона. Для связывания образующегося HCl использовали избыток этиламина. 80 мл этиламина (фирма "Meck") пропускали через колонку с молекулярными ситами 3 Å, конденсировали при 0°C в реакционную колбу, снабженную трубками для подачи и отвода аргона, и добавляли 7.14 г твердого ПДХФ в виде блочного материала (максимальный размер частиц до 5 × 5 × 5 мм). Аминолиз проводили при температуре 0–6°C в течение 70 ч. Затем избыток амина декантировали. Полимер промывали метанолом до отсутствия хлорид-иона, фильтровали и высушивали до постоянной массы при комнатной температуре и остаточном давлении 1.38 Па. Выход ПЭАФ 8.06 г (98.3% от теоретического). Характеристическая вязкость ПЭАФ в 0.01 М HCl при 25°C составила 4.43 дл/г. Элементный состав полимера в процентах: С 36.04; Н 8.97; N 31.61; Р 23.22; Cl 1.07 (теоретический состав для C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>P: С 36.09; Н 9.08; N 31.56; Р 23.26; Cl 0). Рассчитанное из результатов элементного анализа отношение N : Р равно 3.01. Оно практически совпадает с теоретическим значением этого отношения (N : Р = 3), соответствующим полному замещению атомов хлора на аминогруппы. Наличие остаточного хлора в ПЭАФ связано, ве-

роятно, с удерживанием полимером HCl в виде звеньев солевого типа (3.8%), а не с присутствием незамещенных групп P—Cl. Это подтверждает отсутствие в ИК-спектре ПЭАФ полосы  $580\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентного колебания группы P—Cl, а также наличие в его спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  только одного синглетного сигнала ( $\delta = 7.34\text{ м. д.}$ ,  $0.01\text{ М HCl}$ ).

Солянокислый полиэтиламинофосфазен ПЭАФ · HCl получали растворением 1 г ПЭАФ в 50 мл 0.1 М HCl с последующей лиофилизацией. По данным элементного анализа содержание хлора в ПЭАФ · HCl составило 12.05%, что соответствует отношению моль—звено ПЭАФ : HCl = 1.94 : 1.0 и свидетельствует о протонировании приблизительно каждого второго звена полимера.

Молекулярную массу ПЭАФ · HCl определяли по данным измерения коэффициентов седиментации и диффузии в водном растворе (40 мМ глициновый буфер, pH 3.5, 0.15 М KCl). Измерения проводили на ультрацентрифуге MOM 3170B, оборудованной компьютерной системой для сбора и обработки информации. Парциальный объем ПЭАФ · HCl находили по данным определения плотности растворов полимера на автоматическом денсиметре АД-1 (Научно-производственное объединение “Биоприбор”, Пущино) с точностью  $\pm 2 \times 10^{-5}\text{ г/см}^3$ . MM рассчитывали по формуле Сведберга [26]

$$M_{SD} = \frac{s_{0,w} RT}{D_{0,w} (1 - \bar{v} \rho)}$$

где  $s_{0,w} = 3.56 \times 10^{-13}\text{ с}$  и  $D_{0,w} = 84 \times 10^{-13}\text{ м}^2/\text{с}$  — коэффициенты седиментации и диффузии ПЭАФ · HCl при бесконечном разбавлении,  $R$  — газовая постоянная,  $T = 293\text{ К}$ ,  $\bar{v} = 0.683\text{ см}^3/\text{г}$  — парциальный объем ПЭАФ · HCl и  $\rho = 1.0186\text{ г/см}^3$  — плотность растворителя. Согласно расчету,  $M_{SD} = 3.2 \times 10^5$ .

В работе использовали коммерческий препарат  $\iota$ -каррагинана фирмы “Sigma”, который был переведен в калиевую форму. Для этого полисахарид растворяли в дистиллированной воде (10 г/л), наносили на колонку (250 × 25 мм), наполненную катионообменником КУ-2 в  $\text{H}^+$ -форме, и элюировали водой. Кислый элюат нейтрализовали с помощью твердого КОН, диализовали против воды и сушили лиофильно. По данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯМР  $^1\text{H}$  полученный образец калиевой формы  $\iota$ -каррагинана практически не содержал примесей  $\kappa$ -каррагинана. MM полисахарида определяли методом гель-хроматографии и лазерного светорассеяния (SEC-MALLS) по методике, описанной в работе [27]. Значения MM калиевой формы  $\iota$ -каррагинана составили  $M_n = 9.1 \times 10^4$  и  $M_w = 2.18 \times 10^5$ .

Для получения исходного раствора  $\iota$ -каррагинана навеску препарата полисахарида растворяли в 0.15 М KCl (pH ~ 7), нагревали при  $90^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, охлаждали и затем доводили pH до 3.8. Исходный раствор ПЭАФ · HCl готовили растворением полимера в 0.15 М KCl, после чего pH доводили до 3.8 добавлением NaOH. Комплексы готовили смешением равных объемов исходных растворов полисахарида и ПЭАФ · HCl при комнатной температуре, добавляя постепенно раствор ПЭАФ · HCl к раствору полисахарида. Состав смесей характеризовали отношением массовых концентраций ПЭАФ · HCl и  $\iota$ -каррагинана  $r$ . Величину отношения  $r$  варьировали путем изменения концентрации ПЭАФ · HCl, поддерживая концентрацию  $\iota$ -каррагинана равной 1 мг/мл. Перед калориметрическими измерениями смеси выдерживали при перемешивании в течение 18 ч.

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном адиабатическом сканирующем микрокалориметре ДАСМ-4 (Научно-производственное объединение “Биоприбор”, Пущино) в интервале  $10\text{--}80^\circ\text{C}$  при избыточном давлении 0.25 МПа и скорости нагревания 1 град/мин. Первичную обработку термограмм осуществляли с использованием программы WSCAL (Институт белка РАН, Пущино). Температурные зависимости парциальной теплоемкости полисахарида преобразовывали в функции избыточной теплоемкости перехода с помощью программы НАИРТА 2.0 (Институт элементоорганических соединений РАН, Москва). При этом базовую линию в области перехода получали сплайн-интерполяцией. За температуру конформационного перехода двойная спираль—клубок в полисахаридах  $T_i$  принимали температуру максимума кривой избыточной теплоемкости. Энтальпию перехода  $\Delta_i h$  вычисляли интегрированием кривой избыточной теплоемкости. Ширину перехода  $\Delta_i T$  определяли как отношение энтальпии перехода к максимальному значению ординаты кривой избыточной теплоемкости.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены измерения избыточной теплоемкости конформационного перехода двойная спираль—клубок  $\iota$ -каррагинана в смесях растворов этого полисахарида и ПЭАФ · HCl в 0.15 М растворе KCl при pH 3.8. Концентрацию полисахарида поддерживали постоянной, а концентрацию ПЭАФ · HCl варьировали так, чтобы отношение массовых концентраций ПЭАФ · HCl и полисахарида  $r$  менялось в интервале 0—1.25. Полученные данные приведены на рис. 1.

В отсутствие ПЭАФ · HCl избыточная теплоемкость перехода (рис. 1а) представляет собой

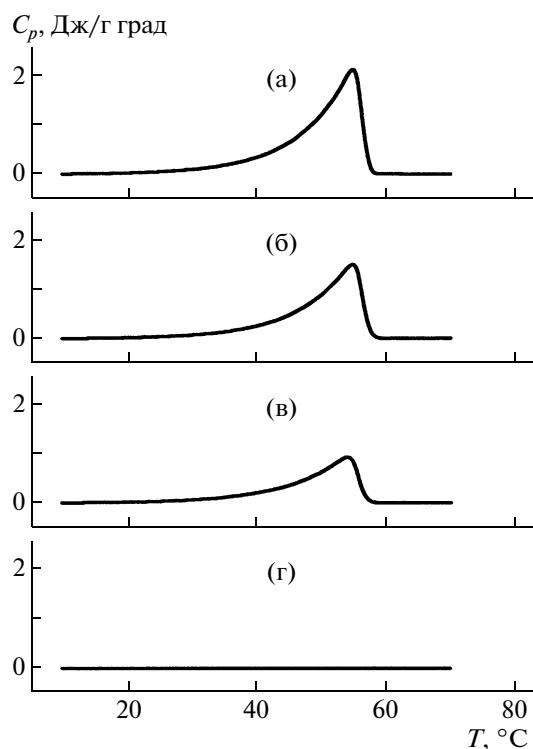


Рис. 1. Функции избыточной теплоемкости перехода двойная спираль—клубок ι-каррагинана при  $r = 0$  (а), 0.25 (б), 0.50 (в), 1.0 (г);  $[KCl] = 0.15$  моль/л; pH 3.8.

асимметричный пик с пологим взлетом и крутым падением теплоемкости. Такой характер изменения теплоемкости с температурой типичен для λ-переходов, относимых к фазовым переходам второго рода [20]. Эта аналогия позволяет формально рассматривать переход двойная спираль—клубок ι-каррагинана как фазовый переход второго рода [19]. Площадь под кривой избыточной теплоемкости представляет энтальпию перехода. Она может использоваться как косвенная мера спиральности полисахарида в исходном состоянии. При увеличении содержания ПЭАФ · HCl в смеси пик теплоемкости не меняет своего положения по шкале температур, но быстро уменьшается по величине. При  $r > 1$  пик теплоемкости не наблюдается.

Параметры перехода двойная спираль—клубок ι-каррагинана представлены на рис. 2 в зависимости от отношения массовых концентраций полифосфазена и полисахарида  $r$ . Важно, что температура перехода не зависит от  $r$  (рис. 2а). В то же время энтальпия перехода от линейно падает при увеличении  $r$  (рис. 2б). Отметим, что и ширина перехода, характеризующая его кооперативность, также остается практически неизменной при повышении содержания ПЭАФ · HCl в смеси (рис. 2в).

Мы предполагаем, что при комнатной температуре в условиях смешения растворов ι-каррагинана

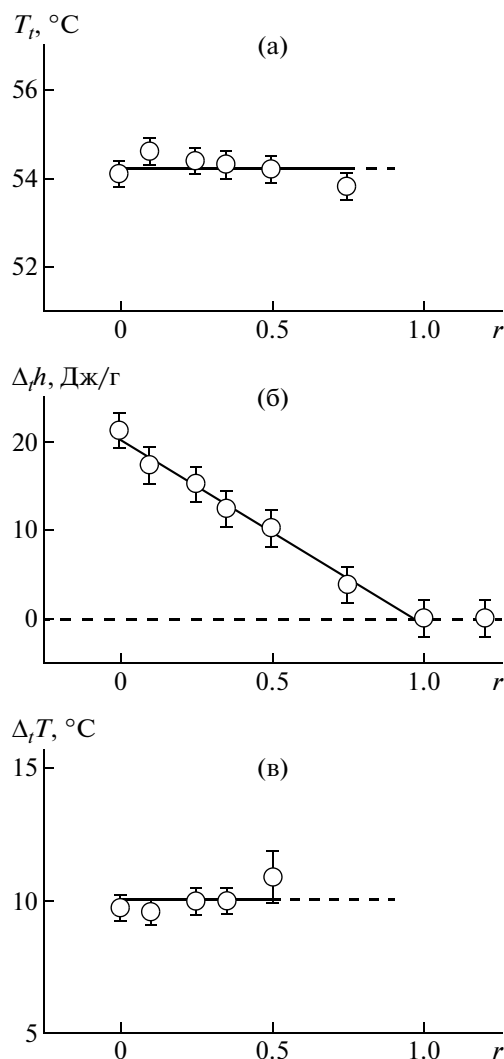


Рис. 2. Зависимости температуры (а), энтальпии (б) и ширины (в) перехода двойная спираль—клубок ι-каррагинана от  $r$ ;  $[KCl] = 0.15$  моль/л; pH 3.8.

и ПЭАФ · HCl образуются полиэлектролитные комплексы между ними. Наблюдаемые изменения энтальпии конформационного перехода ι-каррагинана при комплексообразовании указывают на разворачивание двойной спирали полисахарида. При низких концентрациях ПЭАФ · HCl в системе наряду с полиэлектролитными комплексами присутствуют также свободные макромолекулы полисахарида, которые сохраняют спиральную конформацию. Об этом, в частности, свидетельствует неизменность температуры и ширины перехода. Свободные макромолекулы полисахарида претерпевают кооперативный переход двойная спираль—клубок в ходе калориметрического эксперимента. Очевидно, что регистрируемый тепловой эффект перехода  $\Delta Q$  пропорционален концентрации целых спиралей  $[H_2]$ , которая зависит от степени связывания полисахарида  $\alpha$ ,

т.е. от соотношения концентраций ПЭАФ · HCl и каррагинана  $r$ :

$$\Delta Q(r) \propto \Delta_i h^0 [H_2(r)], \quad (1)$$

где  $\Delta_i h^0$  – стандартная энтальпия перехода. Согласно методике эксперимента, эта величина нормируется на аналитическую концентрацию полисахарида в смеси  $[H_2^0]$ , давая эффективную энтальпию перехода

$$\Delta_i h(r) = \Delta Q(r) / [H_2^0] \quad (2)$$

Учитывая, что  $\Delta_i h^0 = \Delta_i h(0)$ , можно определить степень связывания полисахарида следующим образом:

$$\alpha(r) = 1 - [H_2(r)] / [H_2^0] = 1 - \Delta_i h(r) / \Delta_i h(0) \quad (3)$$

Формула (3) позволяет вычислить степень связывания полисахарида как функцию соотношения концентраций макрореагентов на основании полученных калориметрических данных. Кроме того, эту функцию можно определить, исходя из следующих стехиометрических соотношений, учитывающих разворачивание двойной спирали  $H_2$  и последующую полиэлектролитную реакцию развернутой (coil) формы полисахарида C с поликатионом P



Реакциям (4) и (5) соответствуют уравнения материального баланса по полисахариду и ПЭАФ · HCl:

$$2[H_2] + [C] = 2[H_2^0] \quad (6)$$

$$[P] + n[CP_n] = [P^0], \quad (7)$$

где  $[P^0]$  – аналитическая концентрация ПЭАФ · HCl. Полагая полиэлектролитную реакцию ПЭАФ · HCl с развернутой формой полисахарида стехиометрической, можем принять, что  $[P] \approx 0$ ,  $[CP_n] \approx (1/n)[P^0]$  и  $[C] \approx [CP_n]$  при малых значениях  $[P^0]$ . В таком случае степень связывания полисахарида будет выражена следующим образом:

$$\alpha = \begin{cases} kr & \text{при } 0 \leq r \leq 1/k \\ 1 & \text{при } r > 1/k \end{cases} \quad (8)$$

Здесь  $k = (1/n)(M_c / M_p)$ ,  $M_c$  и  $M_p$  – молекулярная масса первичных цепей полисахарида и ПЭАФ · HCl. Из условия электронейтральности комплекса  $CP_n$  можно определить стехиометрический коэффициент  $n$  в виде

$$n = (M_c / M_p)(M_p^e / M_c^e) \quad (9)$$

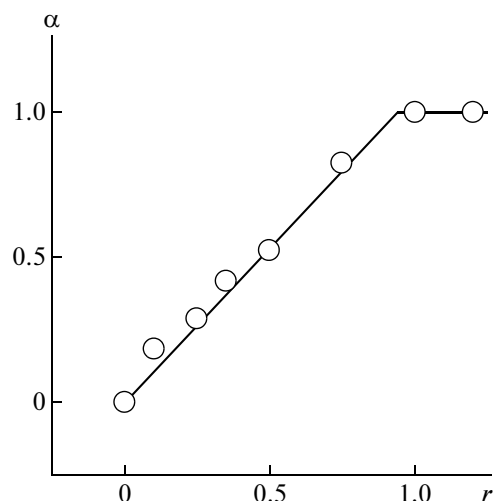


Рис. 3. Зависимость степени связывания  $\iota$ -каррагинана от  $r$ . Точки – экспериментальные данные, линия – теоретическая кривая по уравнению (8). Наклон начального участка кривой  $1.05 \pm 0.08$ .

( $M_c^e$  и  $M_p^e$  обозначают эквивалентные массы каррагинана и ПЭАФ · HCl соответственно). Под эквивалентной массой понимается ММ фрагмента цепи полиэлектролита, приходящаяся на один заряд. Следовательно,

$$k = M_c^e / M_p^e \quad (10)$$

В нашем случае  $M_c^e = 272$  и  $M_p^e = 295$ . Эти значения эквивалентных масс были вычислены на основании химического строения  $\iota$ -каррагинана и содержания хлора в исследованном препарате ПЭАФ · HCl. Таким образом, теоретическое значение параметра  $k = 0.92$ .

На рис. 3 степени связывания каррагинана, вычисленные по уравнению (3), представлены в зависимости от соотношения массовых концентраций ПЭАФ и каррагинана согласно уравнению (8). Отметим удовлетворительное описание экспериментальной зависимости. Наклон начального линейного отрезка этой зависимости  $k = 1.05 \pm 0.08$ . Данный результат близок к теоретической оценке параметра  $k$  (0.92), полученной из условия электронейтральности полиэлектролитного комплекса и плотности заряда макрореагентов.

В результате взаимодействия полианиона двойной спирали  $\iota$ -каррагинана с поликатионом полиэтиламинофосфазена при pH 3.8 (0.15 M KCl) образуется нерастворимый стехиометрический интерполиэлектролитный комплекс. Эта реакция приводит к полной деспирализации связанного полисахарида.

Подобный эффект наблюдали ранее для полиэлектролитных комплексов  $\beta$ -казеина—малого белка ( $M = 2.4 \times 10^4$ ), имеющего конформацию статистического клубка, с  $\iota$ - и  $\kappa$ -каррагинанами [28]. Однако в данном случае зависимость степени спирализации от соотношения концентраций белка и полисахарида плавная и не имеет точки излома, т.е. связывание белка полисахаридной матрицей не является стехиометрическим до ее насыщения, а разворачивание двойной спирали происходит только в области присоединения белка к полисахаридной матрице. До насыщения матрицы в комплексе сосуществуют спиральные и неупорядоченные области полисахаридных цепей. Можно предположить, что различное поведение ПЭАФ · HCl и  $\beta$ -казеина при их взаимодействии с  $\iota$ -каррагинаном обусловлено различиями их молекулярных размеров и плотности заряда. В первом приближении молекулу ПЭАФ · HCl можно рассматривать как “большой” лиганд, размеры которого сопоставимы с размерами полисахаридной матрицы, а молекулу  $\beta$ -казеина — как “малый” лиганд, размеры которого много меньше размеров матрицы. Кроме того, плотность заряда ПЭАФ · HCl (один заряд на два звена) значительно больше плотности заряда  $\beta$ -казеина (один заряд на 15 аминокислотных остатков при pH 4.0). Благодаря своим размерам молекула ПЭАФ · HCl, вероятно, способна при образовании комплекса блокировать почти все звенья одной из полисахаридных цепей, входящих в состав двойной спирали, добиваясь ее полной диссоциации. Высокая плотность заряда молекулы ПЭАФ · HCl обеспечивает ее высокое сродство к противоположно заряженному  $\iota$ -каррагинану, что, по-видимому, и определяет необратимый стехиометрический характер комплексообразования между этими полиэлектролитами.

В заключение хотелось бы сопоставить полученные результаты с данными о структуре ДНК в интерполиэлектролитных комплексах с синтетическими поликатионами. Однако следует отметить, что таких данных немного, несмотря на обширную литературу по комплексам ДНК—поликатион [29–31]. В частности, Кабанов с сотрудниками [32] показали, что в спектрах кругового дихроизма (КД) комплексов ДНК с поликатионным дендримером имеются характерные полосы в области 230–300 нм, свидетельствующие об определенной упорядоченности ДНК в комплексах. Качественно спектр комплекса сопоставим со спектром КД нативной ДНК. Тем не менее имеются значительные различия этих спектров. Полосы спектра комплекса несколько смещены в коротковолновую область, и, что самое главное, амплитуды полос спектра комплекса в 2–3 раза меньше амплитуд соответствующих полос нативной ДНК. Перечисленные различия указывают на то, что в комплексах спиральная

структура ДНК хотя и сохраняется, но только в значительно измененном виде. Характер таких изменений пока не поддается точной оценке. Однако с уверенностью можно сказать, что степень спиральности ДНК в комплексах снижена. Это следует непосредственно из значительного уменьшения амплитуды полос спектра КД [33].

В работе О.Е. Филипповой с сотр. [34] по данным флуоресцентной микроскопии обнаружено, что комплексообразование ДНК с хитозаном приводит к ее конденсации. Характер такого перехода определяется концентрацией фонового электролита. При концентрации NaCl 0.1 моль/л наблюдается фазовый переход клубок—глобула, а при концентрации 0.01 моль/л конденсация осуществляется через промежуточное состояние, в котором периферийные клубковые области ДНК разделены плотной конденсированной областью, содержащей связанный поликатион. Эти результаты убедительно демонстрируют, что связывание поликатионов может вызвать конденсацию ДНК. Вместе с тем на их основании нельзя с уверенностью судить о состоянии вторичной структуры ДНК, поскольку явление конденсации, вероятно, присуще всем достаточно длинным заряженным цепям в плохом растворителе [35].

Согласно полученным данным, полиэлектролитное комплексообразование более выгодно для неупорядоченной цепи, чем для двойной спирали. На вопрос: в чем причина различий поведения нашей системы и описанных в литературе систем ДНК—поликатион, могут дать ответ дополнительные калориметрические исследования сопоставимых систем ДНК—поликатион и  $\iota$ -каррагинан—поликатион. Мы планируем провести такие исследования в ближайшем будущем.

Авторы выражают глубокую признательность А.С. Дубовику и А.Л. Леонтьеву (ИБХФ РАН) за определение ММ солянокислого полиэтиламинофосфазена и д-ру Ф. Ван де Фельде (NIZO Food Research, Нидерланды) за помощь в характеристике  $\iota$ -каррагинана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabanov V.A.* // Pure Appl. Chem. 2004. V. 76. № 9. P. 1659.
2. *Allcock H.R.* Chemistry and Applications of Polyphosphazenes. Hoboken; New Jersey: Wiley, 2003.
3. *Chaubal M.V., Gupta A.S., Lopina S.T., Bruley D.F.* // Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst. 2003. V. 20. № 4. P. 295.
4. *Lakshmi S., Katti D.S., Laurencin C.T.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2003. V. 55. № 4. P. 467.
5. *Andrianov A.K., Marin A.* // Biomacromolecules. 2006. V. 7. № 5. P. 1581.
6. *Allcock H.R., Pucher S.R., Scopelianos A.G.* // Biomaterials. 1994. V. 15. № 8. P. 563.



7. *Andrianov A.K., Payne L.G.* // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1998. V. 31. № 3. P. 185.
8. *Andrianov A.K., Marin A., Roberts B.E.* // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. № 3. P. 1375.
9. *Seong J.Y., Jun Y.J., Kim B.M., Park Y.M., Sohn Y.S.* // *Int. J. Pharm.* 2006. V. 314. № 1. P. 90.
10. *Andrianov A.K., Marin A., Chen J.* // *Biomacromolecules.* 2006. V. 7. № 1. P. 394.
11. *Piculell L.* // *Food Polysaccharides and Their Applications* / Ed. by A.M. Stephan. New York: Marcel Dekker, 1995.
12. *Piculell L.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 3. № 6. P. 643.
13. *Van de Velde F., de Ruiter G.A.* // *Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes* / Ed. by A. Steinbuchel, S. De Baets, E.J. Van Damme. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
14. *Rees D.A., Morris E.R., Thom D., Madden J.K.* // *The Polysaccharides* / Ed. by G.O. Aspinall. New York: Acad. Press, 1982.
15. *Paoletti S., Smidsrod O., Grasdalen H.* // *Biopolymers.* 1984. V. 23. № 9. P. 1771.
16. *Anderson N.S., Campbell J.W., Harding M.M., Rees D.A., Samuel J.W.* // *J. Mol. Biol.* 1969. V. 45. № 1. P. 85.
17. *Rees D.A., Scott W.E., Williamson F.B.* // *Nature.* 1970. V. 227. № 256. P. 390.
18. *Lee I.* // *Polymer-Korea.* 1997. V. 21. № 4. P. 539.
19. *Grinberg V.Y., Grinberg N.V., Usov A.I., Shusharina N.P., Khokhlov A.R., de Kruif K.G.* // *Biomacromolecules.* 2001. V. 2. № 3. P. 864.
20. *Applequist J.* // *Conformation of Biopolymers* / Ed. by G.N. Ramachandran. New York: Acad. Press Inc., 1967.
21. *Applequist J.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. № 2. P. 600.
22. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // *Успехи химии.* 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
23. *Кабанов В.А.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 1. С. 5.
24. *Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.Р., Казарова Н.Н.* А. с. 761495 СССР // *Б.И.* 1980. № 33. С. 126.
25. *Тур Д.Р., Перегудов А.С., Комарова Л.И., Дубовик И.И., Ранатунга А., Папков В.С.* // Тез. докл. III Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры 2004". М., 2004. С. 148.
26. *Tanford C.* *Physical Chemistry of Macromolecules.* New York; London: Wiley, 1961.
27. *Tuinier R., Zoon P., Olieman C., Cohen Stuart M.A., Fleer G.J., de Kruif K.G.* // *Biopolymers.* 1999. V. 49. № 6. P. 1.
28. *Burova T.V., Grinberg N.V., Grinberg V.Y., Usov A.I., Tolstoguzov V.B., de Kruif C.G.* // *Biomacromolecules.* 2007. V. 8. № 2. P. 368.
29. *Kabanov A.V., Kabanov V.A.* // *Bioconjugate Chem.* 1995. V. 6. № 1. P. 7.
30. *Kabanov A.V., Kabanov V.A.* // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 1998. V. 30. № 1–3. P. 49.
31. *Lemieux P., Vinogradov S.V., Gebhart C.L., Guerin N., Paradis G., Nguyen H.K., Ochiatti B., Suzdaltseva Y.G., Bartakova E.V., Bronich T.K., St Pierre Y., Alakhov V.Y., Kabanov A.V.* // *J. Drug Targeting.* 2000. V. 8. № 2. P. 91.
32. *Kabanov V.A., Sergeyev V.G., Pyshkina O.A., Zinchenko A.A., Zezin A.B., Joosten J.G.H., Brackman J., Yoshikawa K.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 26. P. 9587.
33. *Gray D.M., Ratliff R.L., Vaughan M.R.* // *Methods Enzymol.* 1992. V. 211. P. 389.
34. *Philippova O.E., Akitaya T., Mullagaliev I.R., Khokhlov A.R., Yoshikawa K.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 22. P. 9359.
35. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* *Статистическая физика макромолекул.* М.: Наука, 1989.

УДК 541.64:539(2+3)

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК ПРИ ОТЖИГЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО КРЕЙЗИНГУ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Л. Волинский, Т. Е. Гроховская, А. И. Кулебякина,  
А. В. Большакова, Н. Ф. Бакеев

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.*

*Химический факультет*

*119991 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 24.01.2008 г.

Принята в печать 03.09.2008 г.

Прямым микроскопическим методом изучены структурные перестройки при отжиге изотактического ПП, подвергнутого крейзингу в жидких средах. Усадка крейзованного ПП, независимо от типа его кристаллической структуры, начинается практически от комнатной температуры и продолжается вплоть до температуры плавления. Усадка обусловлена процессами, происходящими в крейзах, и осуществляется путем сближения стенок отдельных крейзов. Предполагается, что обнаруженная низкотемпературная усадка крейзованного ПП имеет энтропийную природу. Она обусловлена сокращением вытянутых полимерных цепей и их переходом к более термодинамически выгодным конформациям. Такое сокращение становится возможным в связи с тем, что в процессе отжига возрастает энтропийная сокращающая сила. Это приводит к плавлению (аморфизации) кристаллического каркаса ориентированного ПП, в результате чего происходит сокращение вытянутых цепей, релаксация запасенных напряжений и последующая рекристаллизация в ненапряженном состоянии.

### ВВЕДЕНИЕ

Установление механизма деформации твердых полимеров является важной задачей современно-го материаловедения. Ее решение во многом тормозится отсутствием прямых экспериментальных методов изучения структурных перестроек, сопровождающих процесс деформации. В последние годы была разработана микроскопическая методика [1–4], дающая прямую информацию об указанных перестройках, и получены новые данные о механизме деформации аморфных полимеров ниже [5] и выше [6] их температур стеклования. В частности, было обнаружено [6, 7], что отжиг ПЭТФ, ориентированного выше температуры стеклования, сопровождается комбинацией усадки и удлинения в направлении оси предварительного растяжения — так называемое явление спонтанного самоудлинения. При этом общая длина образца после отжига оказывается меньше исходной, и только использование микроскопической методики [1–4] позволило обнаружить и визуализировать явление спонтанного самоудлинения ПЭТФ в таких условиях.

В недавних работах указанную методику применили для исследования структурных перестроек, сопровождающих деформацию и отжиг аморфных стеклообразных полимеров, подвергнутых крейзингу в ААС [8–10]. Авторами был обнаружен и охарактеризован целый ряд неизвестных ранее особенностей, сопровождающих деформацию и усадку ориентированных аморфных полимеров. Разумно предположить, что разработанная прямая микроскопическая методика [1–4] также может быть использована и для исследования структурных перестроек, сопровождающих деформацию и усадку частично кристаллических полимеров.

Целью настоящей работы является попытка применения прямой микроскопической методики [1–4] для изучения структурных перестроек, происходящих при отжиге изотактического ПП, деформированного по механизму крейзинга в ААС.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали промышленные неориентированные пленки изотактического ПП толщиной 150 мкм. Были исследованы образцы исходного ПП и ПП, отожженного в течение 3 ч при 140°C. Из пленки вырубали образцы с размером рабочей части 6 × 20 мм, которые растягивали в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32538 и 06-03-08025-офи).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волинский Александр Львович).

этаноле при комнатной температуре до необходимой степени удлинения с помощью динамометра “Instron-1122” со скоростью 5 мм/мин. После растяжения образцы высушивали, зафиксировав их размер, и затем освобождали из зажимов динамометра. На поверхность полученных образцов напыляли слой платины (10 нм) с помощью стандартной напылительной установки “Eiko IB-3”. Полученные образцы помещали в узкий зазор между двумя стеклами и отжигали в термостатируемой ячейке при необходимой температуре в течение 1 ч. Морфологию деформированных образцов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа “Hitachi S-520”. Образцы для электронно-микроскопического исследования получали методом хрупких сколов, параллельных оси растяжения полимера при температуре жидкого азота. Изометрический отжиг крейзованного ПП проводили следующим образом: образец помещали в зажимы динамометра “Instron-1122”, нагревали непрерывно повышая температуру от 20 до 150°C и одновременно записывая изменение нагрузки.

Необходимо отметить, что образцы отожженного ПП и исходного ПП получали несколько поразному. Дело в том, что исходный ПП после его освобождения из зажимов растягивающего устройства сохраняет свои размеры. В отожженном ПП после освобождения из зажимов растягивающего устройства непосредственно при комнатной температуре происходит значительная усадка. В этом случае отжиг ПП проводили после достижения этим полимером постоянного значения размеров образца при комнатной температуре. В результате образцы растягивали на 200%, высушивали в изометрических условиях и освобождали из зажимов. Фактическая (оставшаяся) деформация составляла 100%, что соответствовало величине деформации для исходного ПП.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем рассмотреть полученные данные структурных исследований, необходимо отметить некоторые структурно-механические особенности ПП. В отличие от аморфных полимеров для ПП могут реализоваться два вида крейзинга в зависимости от типа кристаллической структуры исходного полимера [11]. В работах [12–14] было показано, что изотактический ПП, имеющий малоупорядоченную смектическую кристаллическую структуру (исходный ПП), деформируется в ААС по механизму классического крейзинга. Хорошо известно [15], что отжиг образцов изотактического ПП способствует росту степени кристалличности полимера и его постепенному переходу в моноклинную кристаллическую модификацию. Такие структурные превращения ПП сопровождаются изменением механизма его деформации в

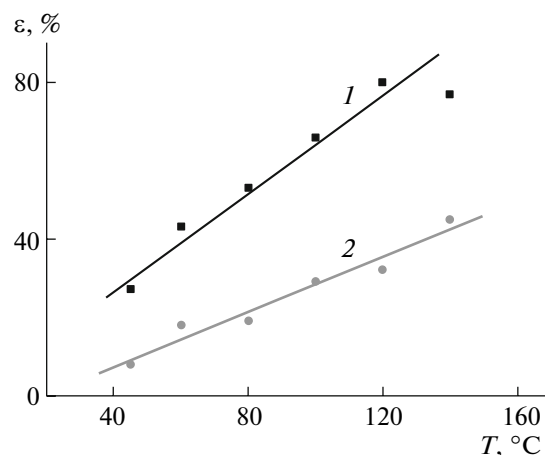
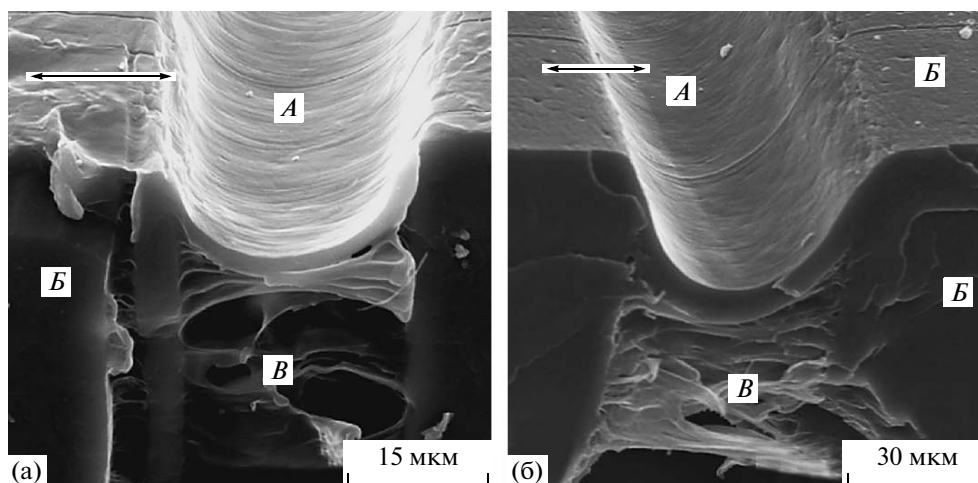


Рис. 1. Температурная зависимость относительной усадки образцов ПП, растянутых в этаноле на 100%: 1 — ПП, предварительно отожженный при 140°C, 2 — неотожженный ПП.

ААС. Подвергнутый отжигу ПП [12–14], имеющий относительно высокую степень кристалличности, демонстрирует так называемый делокализованный крейзинг [11].

Механизм деформации ПП в ААС во многом остается неясным. Изучение с помощью прямой микроскопической методики термостимулированной усадки деформированных аморфных полимеров [1–4] позволило сделать структурно обоснованные предположения о механизме их деформации. В данной работе аналогичный подход использован для исследования механизма деформации изотактического ПП. В этой связи важную информацию о деформации полимера дает изучение его термомеханического поведения, поскольку, как и во всех других случаях, неупругая деформация ПП в ААС приводит к его молекулярной ориентации. Отжиг ориентированных полимеров, как известно, сопровождается изменением их геометрических размеров, что является необходимым условием использования микроскопической методики [1–4].

Рассмотрим некоторые свойства ПП, деформированного в ААС. На рис. 1 приведена температурная зависимость изменения линейных размеров образцов ПП, растянутых в ААС (этанол) на 100% и высушенных в условиях фиксации размеров. Как видно, крейзованный ПП по своему термомеханическому поведению отличается от крейзованных аморфных полимеров. Во-первых, в обоих (как для исходного ПП, так и для отожженного ПП) случаях термостимулируемая усадка полимера начинается практически от комнатной температуры и линейно возрастает во всем исследованном температурном интервале. Во-вторых, на термомеханическое поведение полимера оказывает сильное влияние его исходная



**Рис. 2.** Сканирующие электронные микрофотографии образца исходного ПП, деформированного в этаноле на 100% (а) и отожженного после этого при 120°C (б). Здесь и далее стрелками указано направление деформации (усадки). Область А – поверхность крейза, область Б – недеформированный блочный полимер, область В – хрупкий скол крейза.

кристаллическая структура. В-третьих, в отличие от аморфных крейзованных полимеров [7] в ПП полная усадка даже при максимальной температуре отжига не достигается.

Рассмотрим прямые микроскопические данные для исходного ПП, деформированного в ААС по механизму классического крейзинга. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии исходного ПП, деформированного в ААС (этаноле) на 100% и отожженного после этого при 120°C. Хорошо видно, что в исходном ПП в этом случае возникают зоны пластически ориентированного материала пористой структуры – так называемые крейзы (рис. 2, области А, В). При выбранной степени растяжения полимера в ААС (100%) крейзы пересекают все поперечное сечение полимера. Из рис. 2 следует, что поверхность крейзов, а также блоков неориентированного полимера (область В) имеет гладкий рельеф. На поверхности каждого крейза фибриллы, характерные для их структуры, слипаются и образуют монолитную пленку, изолирующую внутренность от окружающего пространства. Указанные структурные особенности характерны и для крейзов стеклообразных аморфных полимеров [16].

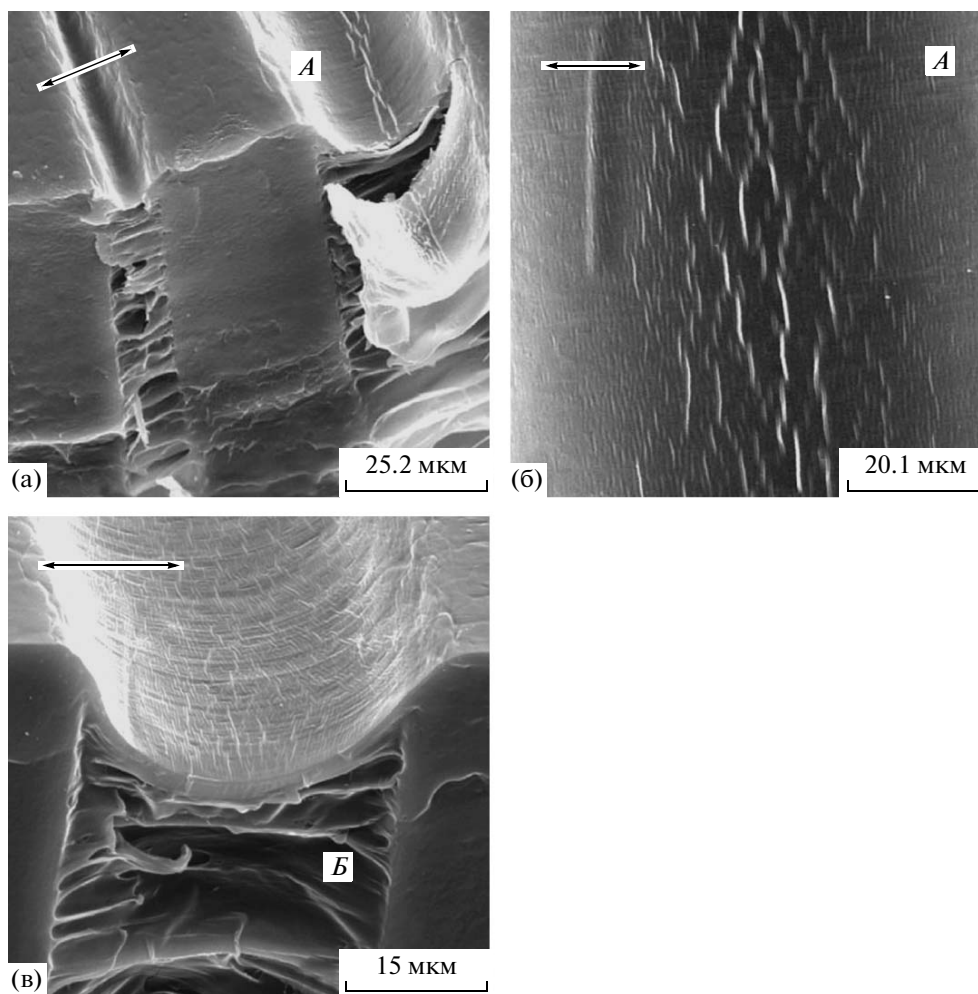
Также видно, что отжиг исходного ПП при 120°C не приводит к заметным изменениям в структуре крейзов (ср. рис. 2а и 2б), хотя из рис. 1 следует, что геометрические размеры образца при этом существенно изменяются (усадка составляет более 30%). Это, вероятно, объясняется тем, что простое микроскопическое наблюдение не позволяет выявить и охарактеризовать структурные перестройки, происходящие в полимере в процессе его термостимулируемой усадки.

Можно полагать, что нанесение тонкого металлического покрытия на полимер перед его от-

жигом, которое лежит в основе микроскопической методики [1–4], позволит визуализировать структурные перестройки, происходящие при усадке крейзованного исходного ПП. С этой целью дальнейшие микроскопические исследования крейзованных образцов исходного ПП были выполнены с использованием указанной методики препарирования.

Последовательно рассмотрим прямые микроскопические данные, полученные для исходного ПП, деформированного по механизму классического крейзинга и затем отожженного в свободном состоянии при разной температуре. На рис. 3 приведены микрофотографии образца исходного ПП, растянутого в ААС на 100% и отожженного при 45°C (это на 120°C ниже температуры плавления ПП). В результате такого отжига на поверхности полимера возникает микрорельеф. Основным его элементом – это складки, расположенные в крейзах перпендикулярно оси предварительного растяжения (рис. 3а, область А). Несмотря на то, что длина складок небольшая, они расположены вдоль всей оси крейза: в центре – более высокие складки (на рис. 3б они ярко-белого цвета), по бокам – более мелкие. Полученный результат свидетельствует о том, что термостимулируемая усадка исходного ПП (рис. 1, кривая 2) происходит путем сближения границ крейзов, поскольку возникновение складок на поверхности полимеров с тонким покрытием связано с деформацией сжатия на поверхности полимера-подложки. Можно также утверждать, что материал, расположенный между крейзами, в усадке не участвует, поскольку его поверхность сохраняет гладкий рельеф при всех температурах отжига исходного ПП.

Использованная методика позволяет также сделать вывод о том, что низкотемпературная



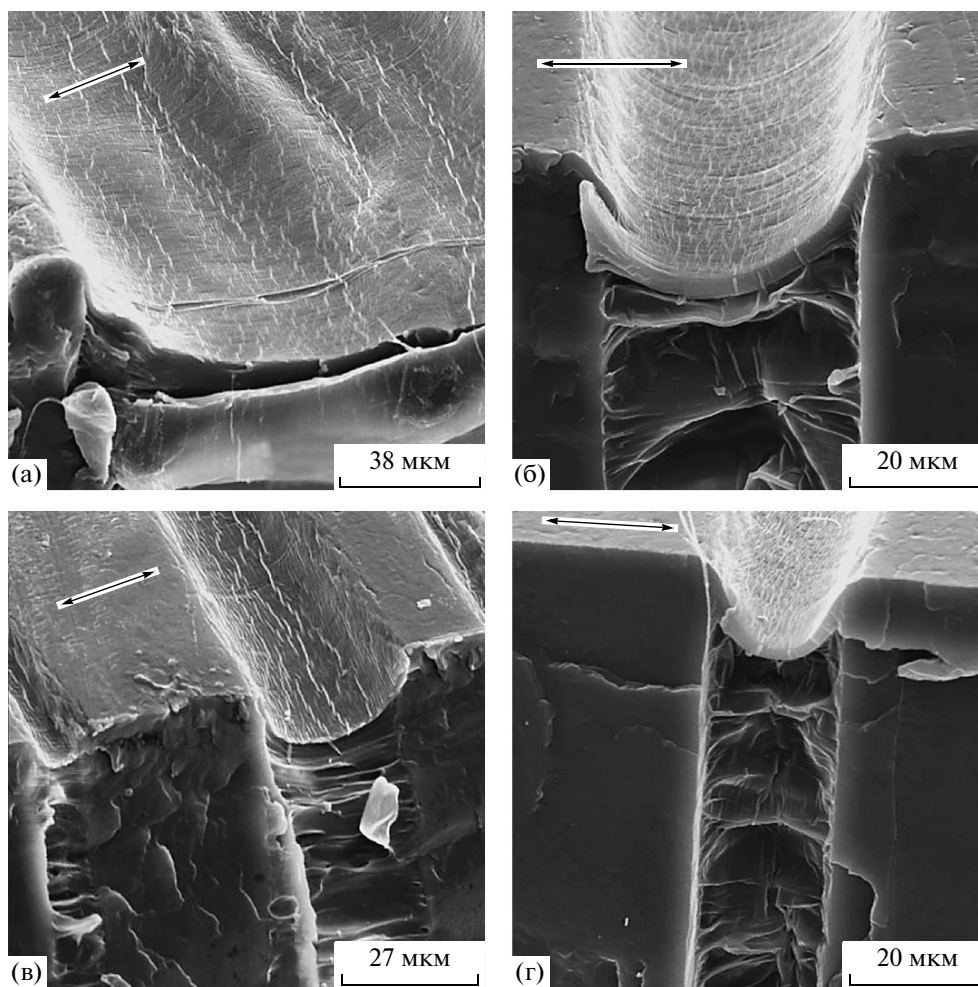
**Рис. 3.** Сканирующие электронные микрофотографии крейзованного образца исходного ПП, отожженного при 45°C с тонким (10 нм) платиновым покрытием (а, б), и покрытием, нанесенным на хрупкий скол перед отжигом (в). Область *А* – поверхность крейза со складками, область *Б* – хрупкий скол крейза.

усадка крейзованного исходного ПП, наблюдающаяся в крейзах, осуществляется неоднородно. Как было показано ранее [17], чем больше высота возникающих в покрытии складок, тем выше величина деформации сжатия полимера-подложки. Видимо, в центре крейза величина усадки больше, чем по краям, о чем свидетельствует разная толщина и высота складок, образующихся на поверхности полимера при его отжиге. Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что степень вытяжки полимера в крейзах неодинакова по всей его ширине: в центре крейза полимер деформирован сильнее, чем на его периферии.

Чтобы убедиться в том, что усадка происходит не только в поверхностном слое крейза, но и в его объеме, использованная выше методика приготовления образцов была несколько модифицирована. Хрупкий скол делали до отжига, после чего напыляли покрытие как на поверхность крейзованной пленки, так и на ее скол, и только после

этого проводили отжиг полученного образца. Результат представлен на рис. 3в. Хорошо видно, что складки, ориентированные перпендикулярно оси деформации, возникают не только в поверхностном слое крейза, но и в его объеме (рис. 3в, область *Б*). Это подтверждает предположение, что усадка происходит исключительно в материале крейза во всем его объеме.

Микрофотографии образцов исходного ПП, растянутых на 100% в ААС и отожженных при 60 и 80°C, представлены на рис. 4. На микрофотографиях отчетливо видны складки, расположенные вдоль оси крейза и простирающиеся по всей его длине. Однако, сравнивая рис. 3а, 4а и 4в, можно отметить, что с повышением температуры отжига в крейзах становится больше высоких складок. Это, по-видимому, связано с увеличением степени усадки образцов, что согласуется с зависимостью усадки от температуры, полученной для крейзованного исходного ПП (рис. 1). Отме-



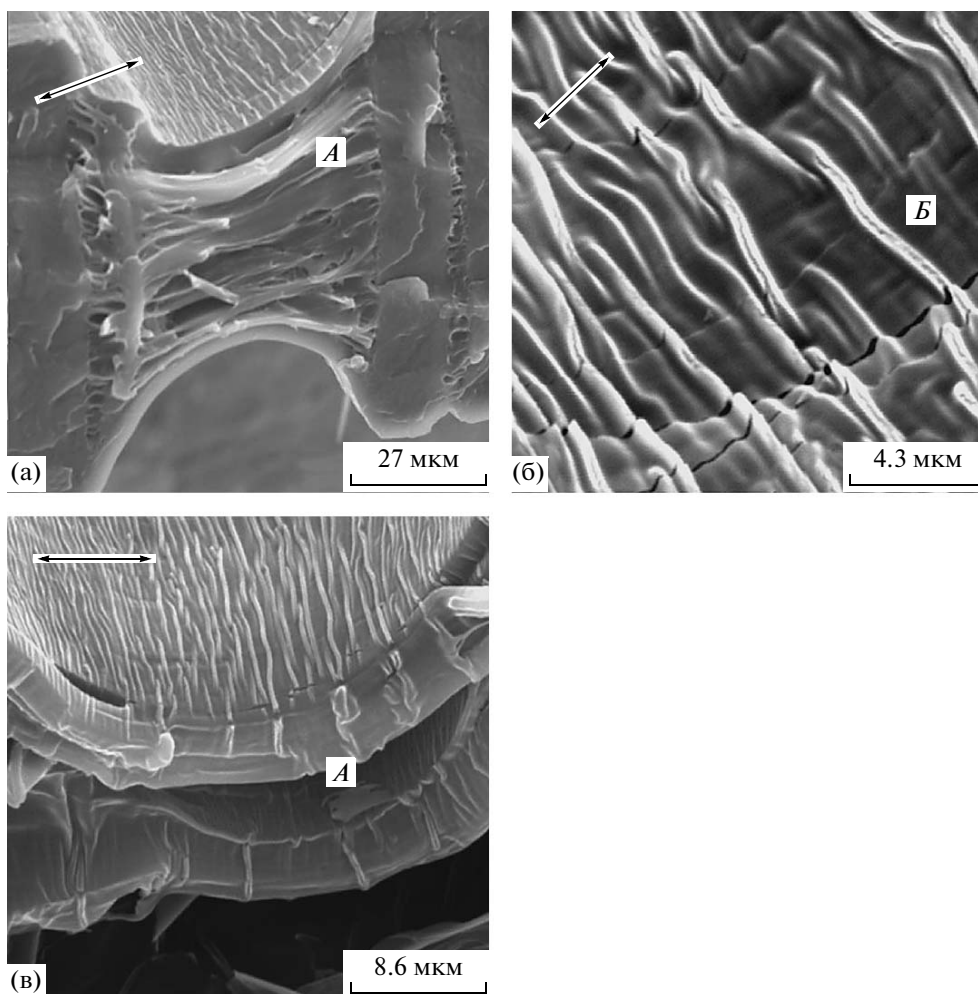
**Рис. 4.** Сканирующие электронные микрофотографии крейзованных образцов исходного ПП, отожженных при 60°С (а, б) и 80°С (в, г) с тонким (10 нм) платиновым покрытием (а, в), и покрытием, нанесенным на хрупкий скол перед отжигом (б, г).

тим, что фибриллярная структура крейзов в результате отжига и обусловленной им усадки нарушается: тяжи “слипаются”, образуя более крупные агрегаты.

Отжиг при 100°С ведет к дальнейшей эволюции возникшего микрорельефа (рис. 5). Во-первых, высокие складки, ориентированные вдоль оси крейза, занимают практически всю его поверхность и расположены более плотно друг к другу (рис. 5а). Наряду с ними по-прежнему существуют и более мелкие складки. Во-вторых, в покрытии возникают трещины, ориентированные перпендикулярно оси крейза и соответственно перпендикулярно складкам (рис. 5б). Образование трещин в покрытии свидетельствует о том, что в нем появляются разрывы, направленные нормально к оси растяжения полимера. Полученный результат указывает на то, что усадка поверхностного слоя крейза, образованного слипшимися фибриллами, сопровождается его некоторым

расширением в перпендикулярном направлении. Столь тонкую структурную перестройку полимера в поверхности крейза вряд ли можно зафиксировать какими-либо другими методами. На рис. 5а (область А) хорошо видно, что усадка при данной температуре сопровождается заметным увеличением диаметра фибрилл, а также толщины поверхностного слоя в крейзах.

На рис. 6 представлены микрофотографии образцов исходного ПП, растянутых в ААС на 100% и отожженных при 120 и 140°С. При такой температуре отжига наряду со складками появляются трещины в покрытии, которые с повышением температуры расширяются. Это, с одной стороны, свидетельствует о том, что восстановление размеров при усадке материала крейзов продолжается (рис. 1). С другой стороны, происходит процесс расширения материала крейза в направлении, нормальном оси растяжения полимера. Предварительное нанесение на боковую поверхность металлического покрытия позволяет уста-

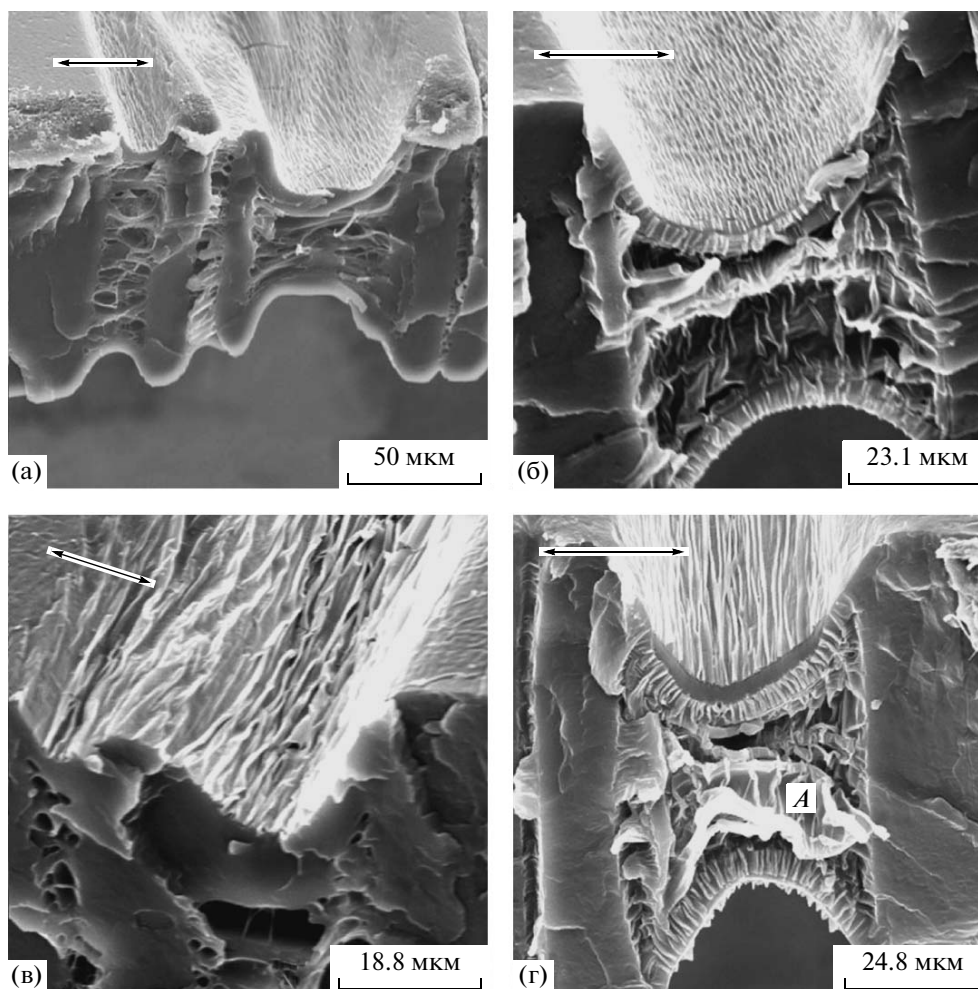


**Рис. 5.** Сканирующие электронные микрофотографии крейзованного образца исходного ПП, отожженного при 100°C с тонким (10 нм) платиновым покрытием (а, б) и покрытием, нанесенным на хрупкий скол перед отжигом (в). Область *A* – хрупкий скол крейза, *B* – поверхность крейза.

новить, что с увеличением температуры отжига фибриллизированный материал, заполняющий объем крейзов, “сминается”, и фибриллярная структура становится практически неразличимой (рис. 6б и 6г, область *A*). Итак, использованная прямая микроскопическая методика позволяет прийти к выводу, что низкотемпературная усадка крейзованного исходного ПП происходит только вследствие сближения краев крейзов, при этом фибриллы становятся короче и толще. Однако полного залечивания структуры крейзов не происходит.

Рассмотрим структурные перестройки, сопровождающие термостимулируемую усадку крейзованного отожженного ПП. Отметим, что отожженный ПП имеет существенные отличия в механическом поведении от исходного ПП. Неотожженный ПП после растяжения в ААС, последующего высушивания и освобождения из зажимов растягивающего устройства имеет стабильные геометри-

ческие размеры. Данные, представленные на рис. 1–6, были получены при отжиге таких образцов. В то же время высушивание отожженного ПП в зажимах растягивающего устройства не позволяет получить материал со стабильными геометрическими размерами. Такой материал после его освобождения из зажимов демонстрирует значительную усадку непосредственно при комнатной температуре без дополнительного отжига. Усадка весьма велика и составляет 50% от величины вытяжки отожженного ПП в ААС. Исходя из этого, образцы отожженного ПП растягивали на 200% в ААС, высушивали, зафиксировав размеры, и освобождали из зажимов растягивающего устройства. После указанной процедуры образец сокращал свои размеры на 50% от величины растяжения при комнатной температуре. В результате полученный образец был фактически деформирован на 100%, т.е. на ту же величину, что и исходный ПП. Именно такой материал в дальнейшем



**Рис. 6.** Сканирующие электронные микрофотографии крейзованных образцов исходного ПП, отожженных при 120 (а, б) и 140°C (в, г) с тонким (10 нм) платиновым покрытием (а, в) и покрытием, нанесенным на хрупкий скол перед отжигом (б, г). Область А – хрупкий скол крейза.

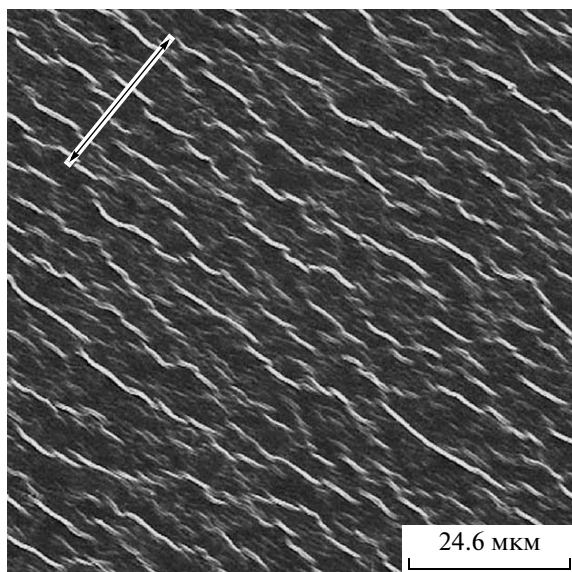
был подвергнут отжигу, результаты которого демонстрирует термомеханическая кривая, представленная на рис. 1.

Сначала попытаемся охарактеризовать усадку отожженного ПП, происходящую при комнатной температуре сразу же после его освобождения из зажимов растягивающего устройства. Явление столь высокой обратимой деформации, которая наблюдается сразу же после освобождения крейзованного высушенного образца отожженного ПП, отмечена в настоящей работе впервые, и механизм данного явления пока не установлен. Используемая микроскопическая методика позволяет визуализировать структурные перестройки, происходящие в результате указанной обратимой деформации. Для этого образец отожженного ПП, деформированный на 200% в этаноле, высушивали с фиксированными размерами, после чего на его поверхность наносили тонкий слой металла (платины), а уже затем освобождали из за-

жимов. Как было отмечено выше, такой образец “садился” на 50% от величины деформации растяжения. Из рис. 7 следует, что в результате такой усадки на поверхности полимера возникает микрорельеф, структурными элементами которого являются складки, ориентированные перпендикулярно оси деформации. Указанные складки однородно покрывают всю поверхность полимера, перетерпевшего усадку, что свидетельствует о ее однородности по всему его объему. В покрытии не наблюдается трещин, поскольку такая усадка происходит без расширения образца в направлении, нормальном оси его растяжения.

Обратимся к процессам, происходящим при термостимулируемой усадке крейзованного отожженного ПП. На рис. 8 приведены электронные микрофотографии образцов отожженного ПП, деформированного в этаноле и того же образца после его отжига при 120°C. Из представленных данных следует, что обычная микроскопическая





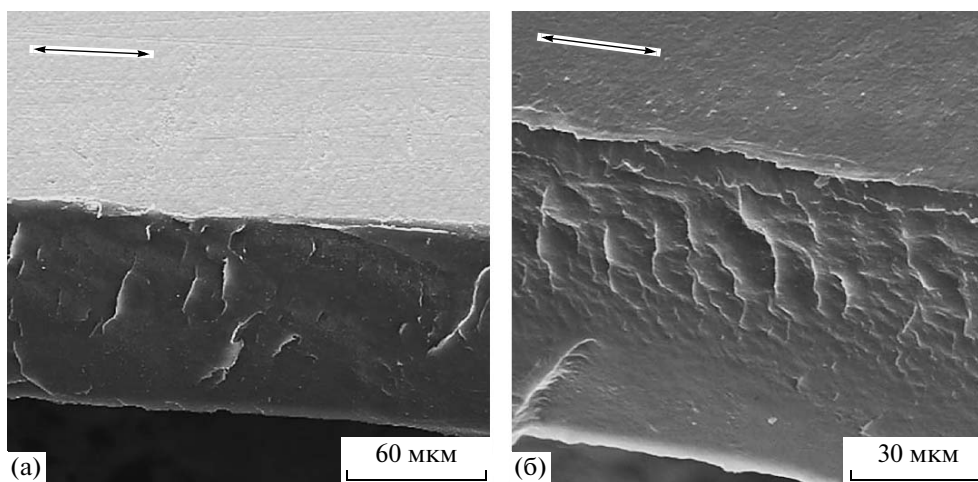
**Рис. 7.** Сканирующая электронная микрофотография образца отожженного ПП, растянутого в ААС на 200% и высушенного в изометрических условиях. Перед освобождением из зажимов на поверхность нанесли тонкий слой платины (усадка 50% от степени вытяжки).

методика не позволяет выявить каких-либо структурных особенностей у деформированного в ААС образца отожженного ПП ни до его отжига (рис. 8а), ни после (рис. 8б). Поверхность полимера и его хрупкий скол оказываются ровными и не содержат каких-либо характерных структурных особенностей.

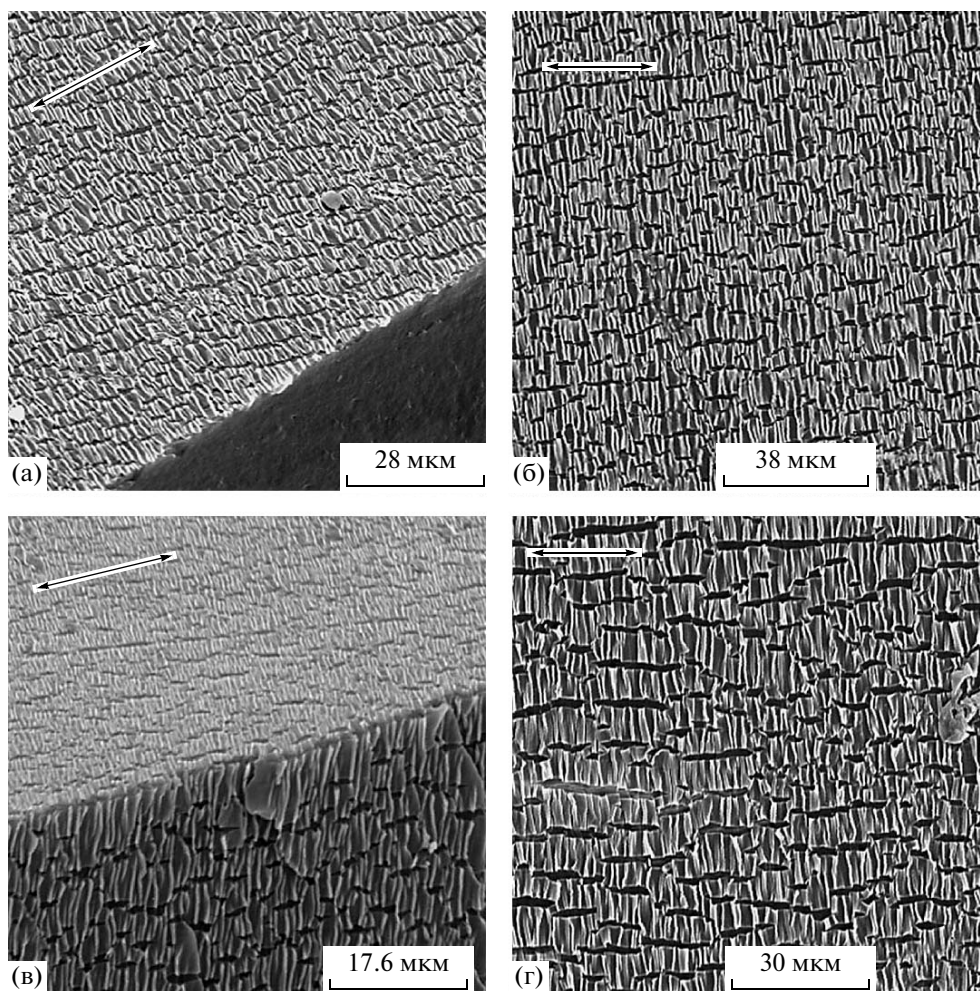
С целью выявления структурных особенностей делокализованного крейзинга ПП также использовали приведенную выше методику. Для этого, как и ранее, образцы отожженного ПП вы-

тягивали в ААС, освобождали из зажимов, делали хрупкий скол, после чего на поверхность образцов напыляли тонкое платиновое покрытие и отжигали при разной температуре. В результате отжига происходила усадка, величина которой зависела от температуры отжига (рис. 1). Полученные в результате указанной процедуры образцы исследовали в сканирующем электронном микроскопе.

На рис. 9 приведены микрофотографии образцов ПП, приготовленных описанным способом и отожженных при 120 и 140°C. Первое, что следует отметить, это складчатый рельеф, однородно покрывающий всю поверхность образца (область А), а также и поверхность его хрупкого скола (область Б). Наряду с этим в покрытии наблюдается множественное растрескивание, также однородно распределенное по всему образцу. Полученный результат свидетельствует о том, что отожженный ПП в отличие от исходного не только деформируется однородно [11], но таким же образом осуществляется его усадка. Этот процесс сопровождается увеличением размера образца в направлении, нормальном оси растяжения, о чем свидетельствует направление трещин, возникающих и растущих в покрытии. Такая картина имеет несомненное сходство с картинами рельефообразования, наблюдаемыми при термостимулируемой, аффинной усадке аморфных полимеров, ориентированных выше их температуры стеклования [18]. Используемая методика не позволяет выявить тонких структурных особенностей делокализованного крейзинга из-за очень малого размера пор, характерного для их структуры. Однако полученный результат подтверждает делокализацию деформации по объему, характерную для этого вида крейзинга, основные особенности которого были сформулированы ранее [11].



**Рис. 8.** Сканирующие электронные микрофотографии образца отожженного ПП, деформированного в этаноле на 100% (а) и отожженного после этого при 120°C (б).



**Рис. 9.** Сканирующие электронные микрофотографии крейзованных образцов отожженного ПП, повторно отожженных при 120 (а, б, в) и 140°C (г) с тонким (10 нм) платиновым покрытием (а, б, г) и покрытием, нанесенным на хрупкий скол перед отжигом (в). Область *A* – поверхность образца, область *B* – хрупкий скол.

Несмотря на представленные выше структурные данные, позволяющие уточнить многие детали термостимулированной усадки крейзованного ПП, остаются следующие вопросы. Какова природа низкотемпературной усадки отожженного и исходного ПП? Почему все проявления усадки выражены значительно сильнее для отожженного ПП, чем для исходного?

В работах [19, 20] было показано, что характер деформации аморфного полимера определяет и характер его термостимулируемой усадки. Если полимер деформируется однородно, например, при растяжении выше его температуры стеклования, то и последующая его термостимулируемая усадка также происходит однородно (аффинно). Если же деформация полимера носит неоднородный характер, например, путем развития полос сдвига, то и его термостимулируемая усадка происходит неоднородно, путем релаксации ориентированного материала в полосах сдвига, соеди-

няющих блоки неориентированного полимера [19, 20]. Если указанное наблюдение носит общий характер, то рассмотрение механизма деформации кристаллического полимера может дать важную информацию о механизме его термостимулируемой усадки.

Современные представления о механизме больших деформаций частично кристаллических полимеров основываются на концепции рекристаллизации [21, 22]. В самом общем виде данный механизм выглядит следующим образом. Приложение растягивающего напряжения снижает температуру плавления (аморфизации) кристаллической решетки полимера. Когда снижение достигает температуры, при которой происходит деформация, наблюдается плавление полимера. Затем наступает процесс рекристаллизации и образование фибриллярной структуры, ориентированной относительно оси растяжения и вследствие этого устойчивой к действию растягивающе-

го напряжения. В результате образуется шейка, обладающая ориентированной кристаллической структурой и имеющая устойчивые размеры.

Таким образом, в механизме структурных перестроек, сопровождающих деформацию частично кристаллического полимера, решающую роль играет механическое напряжение. Усадка ориентированного путем крейзинга ПП также обусловлена развитием внутренних напряжений. На рис. 10 представлены данные изометрического нагрева крейзованных образцов отожженного (кривая 1) и исходного ПП (кривая 2). Хорошо видно, что при отжиге таких образцов ПП рост напряжения начинается практически от комнатной температуры. Он наблюдается в обоих случаях до  $\sim 100^\circ\text{C}$ , после чего происходит спад напряжения, продолжающийся практически до температуры плавления полимера. Экстремальная зависимость напряжения от температуры объясняется двумя противоположными процессами. Повышение напряжения, очевидно, связано с увеличением энтропийной силы в ориентированных полимерных цепях, а его падение обусловлено снижением предела текучести полимера с ростом температуры [23].

Полученные данные кажутся важными, поскольку они позволяют выяснить природу обнаруженного явления. Действительно, увеличение напряжения с повышением температуры в твердом теле с фиксированными размерами возможно только в случае ориентированных полимеров, имеющих цепное строение макромолекул и находящихся выше их температуры стеклования [24]. Итак, обнаруженная низкотемпературная усадка имеет энтропийную природу. Однако ПП при комнатной температуре находится на  $\sim 140^\circ\text{C}$  ниже его температуры плавления, в связи с чем остается неясным, каким образом в этих условиях реализуется молекулярное движение, ответственное за низкотемпературную усадку крейзованного ПП.

Напомним, что при вытяжке частично кристаллического полимера на воздухе с образованием шейки решающее значение имеет рекристаллизация исходного неориентированного материала. Данный процесс обусловлен величиной напряжения и связанной с ним температурой. Именно поэтому ориентированный “в шейку” полимер прекрасно “помнит” свою температуру вытяжки или отжига. Материал шейки становится нестабильным и усадка происходит только после того, как он будет нагрет выше температуры деформирования или последующего отжига [23].

Важно отметить, что для рекристаллизации деформируемого кристаллического полимера недостаточно только его плавления (аморфизации), вызванного приложенным напряжением. Для организации кристаллической фазы с дальним по-

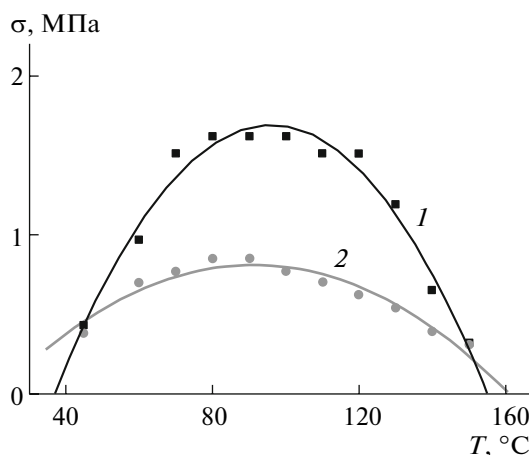


Рис. 10. Кривые изометрического отжига образцов отожженного ПП (1) и исходного ПП (2), предварительно растянутых в ААС на 100%.

рядком необходимо, чтобы было достаточно окружающего материала. В то же время при вытяжке кристаллического полимера в ААС (при крейзинге) кроме аморфизации под действием приложенного напряжения наблюдается его диспергирование на агрегаты ориентированных макромолекул диаметром 5–10 нм. В этих условиях для эффективной рекристаллизации оказывается недостаточно аморфизации полимера под действием напряжения, поскольку последний диспергирован на разобщенные в пространстве агрегаты макромолекул, содержащие  $\sim 10$  ориентированных макромолекул [25]. Так как аморфизованный в результате растяжения полимер находится выше температуры стеклования, он переходит в высокоэластическое состояние и вследствие этого приобретает способность к большим обратимым деформациям [24]. Удаление адсорбционно-активной жидкости из объема крейзов в условиях, когда усадка полимера предотвращена, сопровождается коагуляцией (коалесценцией) фибриллярных агрегатов макромолекул и значительным укрупнением их размеров [16]. Естественно, что такое укрупнение ориентированной полимерной фазы сопровождается и частичной рекристаллизацией фибриллизованного материала, что придает полимеру в целом агрегативную устойчивость. Однако из-за высокого уровня межфазной поверхности такая система находится в состоянии статического равновесия, когда энтропийная усадочная сила аморфизованной ориентированной части полимера уравнивается прочностью каркаса рекристаллизованной части полимера.

Именно такой материал мы подвергаем отжигу в свободном состоянии. Как только температура повышается, немедленно начинает расти энтропийная возвращающая сила ориентированной

аморфизованной части полимера в полном соответствии со статистической теорией высокоэластичности [24]. Это напряжение снижает температуру плавления кристаллического каркаса до окружающей температуры, и начинается его плавление (аморфизация). Аморфизованный полимер релаксирует (усаживается) и рекристаллизуется в менее напряженном (менее ориентированном) состоянии. Процесс полностью аналогичен рассмотренному выше явлению рекристаллизации, сопровождающему холодную вытяжку полимера [21, 22]. Различие заключается в том, что он происходит в обратном направлении и обусловлен не действием внешней приложенной силы, а внутренним напряжением, имеющим энтропийную природу. Повышение температуры отжига крейзованного полимера непрерывно увеличивает возвращающую силу (рис. 10), что в свою очередь вовлекает в процесс рекристаллизации все более “тугоплавкие” области крейзованного полимера и сопровождается увеличением наблюдаемой усадки. Напряжение растет до тех пор, пока кристаллический каркас способен противостоять энтропийной сжимающей силе аморфизованных ориентированных цепей кристаллического полимера. Однако с повышением температуры это сопротивление неизбежно будет снижаться, напряжение в полимере будет падать, пока последний не окажется в полностью ненапряженном, рекристаллизованном состоянии.

Различие в термомеханическом поведении исходного и отожженного ПП заключается в следующем. При классическом крейзинге (исходный ПП) происходит зарождение и рост индивидуальных крейзов, в которых фибриллы, соединяющие их противоположные стенки, могут приобрести значительную длину (десятки микрон). Поскольку диаметр таких фибрилл составляет десятки нанометров [16], они являются весьма гибкими и подвижными агрегатами макромолекул, способными сливаться в пучки значительно большего размера. В результате такого слияния размер пучков резко увеличивается, что сопровождается их частичной рекристаллизацией в ориентированную кристаллическую решетку. Такая решетка придает крейзованному исходному ПП агрегативную устойчивость, в связи с чем после удаления ААС из его структуры полимер не изменяет своих размеров.

Отожженный ПП деформируется в ААС по механизму делокализованного крейзинга [11]. Этот означает, что растяжению подвергаются одновременно все межкристаллитные аморфные прослойки. Очевидно, что при прочих равных условиях длина фибриллярных образований, соединяющих соседние кристаллиты, будет существенно меньше, чем при классическом крейзинге. В результате этого практически полностью подавляется их способность к слиянию с образованием протя-

женной фазы. Указанное обстоятельство резко затрудняет их способность к рекристаллизации, и значительное количество межкристаллитного материала остается в аморфном состоянии после удаления ААС из объема крейзов. Вследствие этого наблюдается значительная усадка “сухого” крейзованного отожженного ПП. Это понятно, так как аморфный ПП находится при комнатной температуре намного выше его температуры стеклования. В дальнейшем все процессы, связанные с усадкой (рис. 1 и 10), выражены в крейзованном отожженном ПП значительно ярче, чем в случае исходного ПП, поскольку при делокализованном крейзинге развивается значительно большая удельная поверхность, а значит, существенно затруднены рекристаллизационные процессы.

Таким образом, обнаруженная в настоящей работе низкотемпературная усадка крейзованного ПП имеет энтропийную природу. Она обусловлена сокращением вытянутых полимерных цепей и их переходом к более термодинамически выгодным сжатым конформациям. Такое сокращение становится возможным в связи с тем, что в процессе отжига растет энтропийная сокращающая сила. Эта сила приводит к плавлению (аморфизации) кристаллического каркаса ориентированного ПП, в результате чего происходит сокращение вытянутых цепей, релаксация запасенных ими напряжений и последующая их рекристаллизация в ненапряженном состоянии.

Авторы выражают искреннюю признательность В.И. Герасимову за плодотворную дискуссию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
2. Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
3. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
4. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.
5. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Ярышева Л.М., Панчук Д.А., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 823.
6. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Лебедева О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 834.
7. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2005. Т. 400. № 4. С. 487.

8. *Вольнский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1946.
9. *Вольнский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1224.
10. *Вольнский А.Л., Кулебякина А.И., Панчук Д.А., Большакова А.В., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2063.
11. *Вольнский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 549.
12. *Шматок Е.А., Козлова О.В., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.
13. *Шматок Е.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 577.
14. *Шматок Е.А., Калинина С.В., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1282.
15. *Grembowicz J., Lau S.F., Wunderlich B.* // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1984. № 71. P. 19.
16. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 248.
17. *Баженов С.Л., Люевич В.В., Хэ Цзянпин, Яминский И.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 996.
18. *Вольнский А.Л., Гроховская Т.Е., Лебедева О.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 834.
19. *Вольнский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
20. *Вольнский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
21. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. С. 152.
22. *Герасимов В.И.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1980.
23. *Герасимов В.И., Занегин В.Д., Смирнов В.Д., Иванов М.В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1615.
24. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Мир, 1975. С. 201.
25. *Yang A.S.M., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci. A. 1985. V. 23. № 6. P. 1353.

УДК 541.64:539(3+2)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ СЛОИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ<sup>1</sup>

© 2009 г. О. К. Гаришин\*, А. Л. Свистков\*, В. А. Герасин\*\*, М. А. Гусева\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН  
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. В.А. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Принята в печать 03.06.2008 г.

Предложена феноменологическая модель, позволяющая с хорошей точностью моделировать механическое поведение нанокomпозитов типа полимер–слоистый силикат в условиях конечных упругопластических деформаций. При построении определяющих уравнений использован подход, основанный на интерпретации механического поведения материала с помощью символьных схем. Модель способна описывать не только упрочнение материала при пластическом течении, но и его разупрочнение. Предусмотрена возможность учета особенностей течения среды, что в принципе позволяет моделировать накопление в ней структурных изменений в процессе нагружения. При больших деформациях для интеркалированных систем напряжение ниже, чем для эксфолиированных нанокomпозитов с той же степенью наполнения. Это связано, по-видимому, с тем, что интеркалированные тактоиды (кристаллиты слоистых силикатов), межплоскостные пространства которых пронизаны молекулами полимера, движутся в материале как единые крупные частицы, хорошо связанные с матрицей, на что требуются большие усилия. Исследовано изменение формы изолированных силикатных пластин (в эксфолиированных нанокomпозитах) и тактоидов при деформировании нанокomпозита. Расчетным путем обнаружена потеря устойчивости силикатных пластин наполнителя различных типов, зависящая от их ориентации в композите по отношению к направлению растяжения, количества пластин в пачке и от величины приложенной силы. Под нагрузкой края силикатных пластин в тактоиде способны сближаться или расходиться в зависимости от ориентации пластин к направлению действия внешней силы.

### ВВЕДЕНИЕ

Нанокomпозитные системы на основе полиолефиновой матрицы и наполнителя из слоистых глинистых минералов (сметитов) являются объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований [1–5]. По своей структуре полимерные глинистые нанокomпозиты представляют собой смесь множества тонких силикатных пластинок толщиной порядка 1 нм и поперечным размером от 30 нм до нескольких микрон, размещенных в полимерной матрице. Эти частицы могут образовывать отдельные пачки – тактоиды из нескольких (порядка десятков) параллельно расположенных пластинок, между которыми находятся одна или несколько молекул матричного полимера или же они распределяются по

объему материала хаотично. В первом случае нанокomпозиты называются интеркалированными, во втором – эксфолиированными.

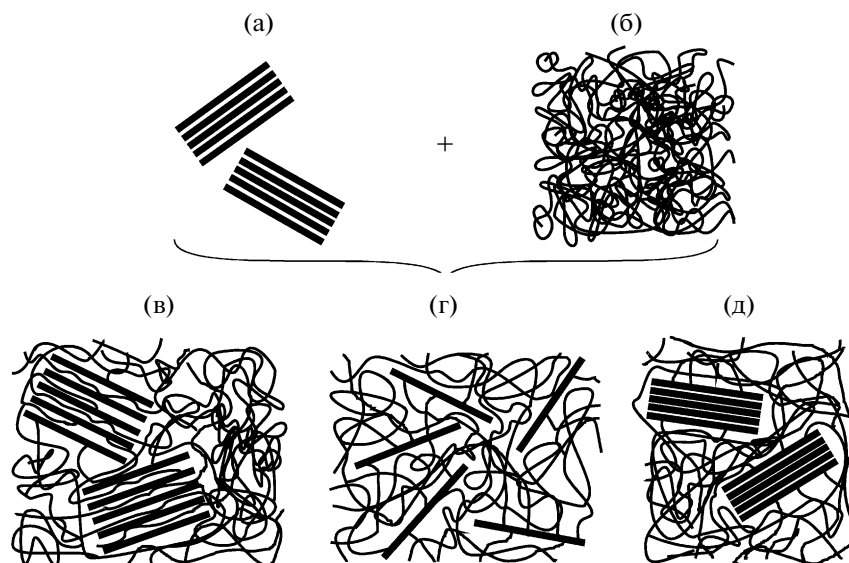
При низкой термодинамической совместимости наполнителя и матрицы молекулы полимера не могут проникнуть в промежутки между слоями силиката. Получающийся в данном случае материал представляет собой механическую смесь полимера и минерала.

При формировании интеркалированного нанокomпозита молекулы полимера диффундируют в пространство между силикатными пластинками, в результате чего происходит разбухание кристаллита, но без потери порядка в расположении его слоев.

При образовании эксфолиированного нанокomпозита молекулы полимера не только проникают в пространство между слоями тактоида, но и раздвигают их до такой степени, что происходит его разрушение, и ранее параллельные силикатные пластинки приобретают хаотичную ориентацию в объеме материала. Схематично структура

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-08-33361 и 06-03-32461).

E-mail: gar@icmm.ru (Гаришин Олег Константинович),  
gerasin@ips.ac.ru (Герасин Виктор Анатольевич).



**Рис. 1.** Схематическое изображение формирования различных типов структуры нанокompозитов полимер-глинистый минерал: а – кристаллит (тактоид) глины, б – исходный полимер, в – интеркалированный нанокompозит, г – эксфолированный, д – фазово-разделенный.

нанокompозита с интеркалированным и эксфолированным наполнителем показана на рис. 1.

Описанные материалы характеризуются сложным механическим поведением, которое обусловлено влиянием деформирования на разные по природе обратимые и необратимые структурные изменения в полимерной матрице и наполнителе. Понимание и объяснение внутренних механизмов, формирующих эффективное поведение композита при его нагружении, является одной из первостепенных задач современного материаловедения. И решать их надо, как на структурном, так и на феноменологическом уровне.

Предложены различные зависимости, описывающие механические свойства наполненных полимеров. Уравнение Кернера, в дальнейшем развитое в работах [6–8], обычно используют при расчете модуля упругости для системы сферических частиц, находящихся в полимере с известным коэффициентом Пуассона при условии жесткого сцепления между фазами. Для оценки разрывного удлинения в композитах с неидеальной адгезией между фазами часто используют выражение, полученное Нильсеном [6]. “Модель минимального сечения”, предложенная Смитом [6, 9, 10] описывает прочностные свойства композитов на основе термопластичных полимеров. Согласно этому подходу, при деформации полимеров, наполненных жесткими частицами, прочность композита изменяется по закону “двух третей” – уменьшается пропорционально объемной доле наполнителя в степени 2/3. Феноменологическая модель Баженова [9, 10] предназна-

на для анализа пластических свойств наполненных термопластов. Она позволяет учесть влияние таких факторов, как адгезионное взаимодействие (абсолютное или нулевое) на границе раздела фаз матрица–наполнитель и степень наполнения на возникновение и развитие пластической “шейки” в образце при его растяжении.

В работе [11] дан анализ оценки механических свойств полимерных глинистых нанокompозитов с помощью различных феноменологических моделей, разработанных для наполненных термопластов. Показаны пределы их применимости и обоснована необходимость создания новых более сложных и совершенных моделей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА ПОЛИМЕР–ГЛИНА

Исследование механических свойств полимер-силикатных нанокompозитов проводили для систем, различающихся типом наполнителя (интеркалированные и эксфолированные частицы) и его концентрацией. Методики получения, структура и механические свойства композитов описаны в работе [12].

В качестве полимерного связующего использовали ПЭВД производства Открытого акционерного общества “Оргсинтез”, г. Казань (плотность  $0.93 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $M_w = 3 \times 10^5$ , индекс полидисперсности 30). Наполнителем служила природная глина –  $\text{Na}^+$ -монтмориллонит с емкостью катионно-

Состав исследованных материалов, типы получаемых нанокомпозитов

Тип наполнителя	$\varphi_m$ , %	$\varphi_v$ , %	Способ получения
Интеркалированный	20.0	11.61	Прямое смешение Тот же
	30.8	18.95	
Эксфолированный	20.0	11.61	Смешение “через концентрат” Тот же
	30.8	18.95	
	46.2	31.09	Прямое смешение Тот же
	61.5	45.63	

го обмена 95 мг-экв/100 г и средним диаметром силикатных пластин 80 нм.

Для улучшения термодинамической совместимости с полимером природную глину традиционно обрабатывают различными ПАВ. На первом этапе исследования была проведена работа по оп-

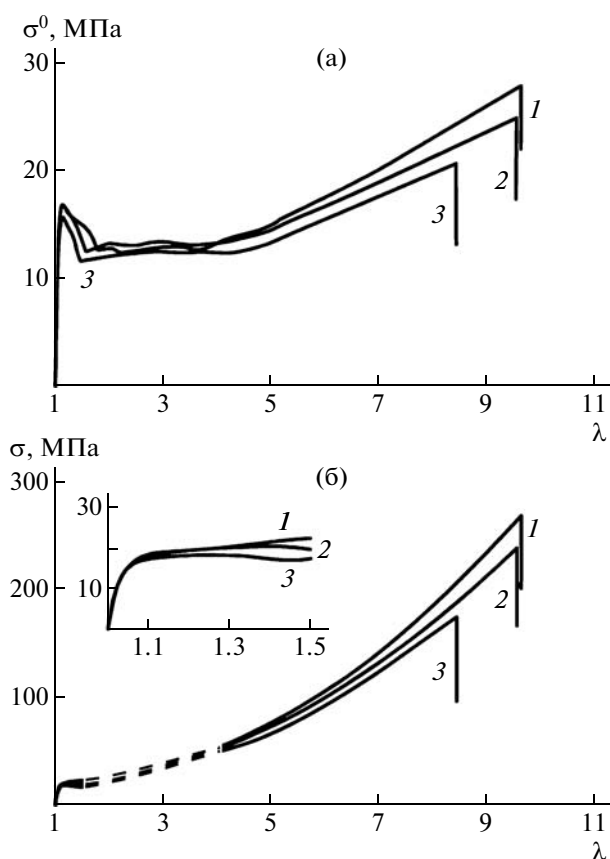
тимизации условий приготовления композитов ПЭ—монтмориллонит, включающая выбор наиболее эффективного модификатора и определения условий качественного смешения в расплаве [13]. В итоге в качестве модификатора глины был выбран диоктадецилдиметиламмоний бромид, который формирует граничные слои на поверхности силикатных частиц с необходимым уровнем взаимодействия с полимером. Этот ПАВ обеспечивает однородное распределение наполнителя в матрице без образования агломератов. В модифицированной глине при смешении в расплаве ПЭ увеличивается межплоскостное расстояние (наблюдается интеркаляция полимера). Плотность модифицированного глинистого наполнителя  $1.77 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Смешение модифицированного монтмориллонита с расплавом ПЭ проводили в смесителе плунжерного типа. Использовали два способа получения композитов — прямое смешение и метод смешения “через концентрат”. В первом случае композиты готовили перемешиванием рассчитанных количеств ПЭ и наполнителя, во втором — образцы получали разбавлением чистым ПЭ предварительно приготовленных высоконаполненных композитов глина—полимер. Состав исследованных материалов, массовые  $\varphi_m$  и объемные  $\varphi_v$  концентрации наполнителя в нанокомпозите представлены в таблице.

Образцы для механических испытаний готовили в форме двусторонних “лопаток” с длиной рабочей части 10, шириной 3 и толщиной около 0.2 мм. Опыты проводили на разрывной машине “Instron 1121” со скоростью движения зажима 5 мм/мин при комнатной температуре. Испытание считали законченным в момент полного разрушения образца. Механические характеристики определяли статистическим усреднением измерений минимум для пяти образцов.

Структуру наполнителя в полученных нанокомпозитах изучали методом рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах дифракции в режимах “на отражение” и “на просвет” [12]. Было установлено, что в результате прямого смешения ПЭ с небольшим количеством наполнителя (до 35 мас. %) формируются интеркалированные системы, в которых после прессования пленок кристаллиты модифицированной глины ориентируются в основном параллельно плоскости пленки-образца. При более высоких концентрациях наполнителя при смешении формируются эксфолиированные нанокомпозиты с незначительным содержанием интеркалированных тактоидов. В материалах, полученных смешением “через концентрат”, наполнитель имеет в основном эксфолиированную структуру.

На рис. 2а представлены экспериментальные зависимости инженерных (номинальных) напря-



**Рис. 2.** Экспериментальные кривые растяжения нанокомпозитов типа глинистый интеркалированный наполнитель—полиэтиленовая матрица. а:  $\sigma^0$  — инженерное напряжение, б:  $\sigma$  — истинное напряжение. Концентрация наполнителя  $\varphi_m = 0$  (1), 20.0 (2), 30.8 (3). На вставке показаны начальные участки кривых нагружения исследованных образцов.



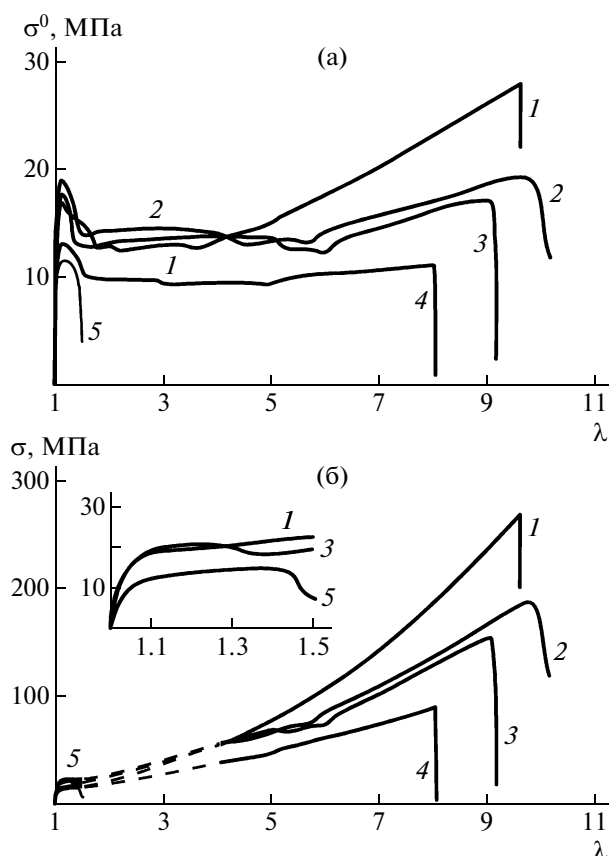
жений  $\sigma^0$  от кратности деформации  $\lambda$  для интеркалированных нанокompозитов, а на рис. 3а – для эксфолиированных систем. Аналогичные зависимости для истинных напряжений  $\sigma$  показаны на рис. 2б и 3б (на этом этапе исследований их рассчитывали через  $\sigma^0$ , предполагая, что объем полимера при деформировании не меняется).

Процесс формирования шейки растянут во времени, и начинается при напряжении, соответствующем пределу пропорциональности, а заканчивается после прохождения “зуба” в начале “площадки текучести”. Например, при относительной скорости растяжения  $0.5 \text{ мин}^{-1}$  формирование шейки в ПЭ занимает  $\sim 15 \text{ с}$ . По этой причине процесс образования шейки решено было выделить в отдельную стадию, которая также в данной работе не обсуждается.

На рис. 2б и 3б участки, соответствующие образованию и распространению “шейки” по рабочей части образца, показаны штриховыми линиями. Видно, что при одинаковой концентрации наполнителя кривые нагружения эксфолиированных нанокompозитов имеют более пологий участок деформационного упрочнения по сравнению с интеркалированными системами и соответственно меньшую прочность. Одним из возможных объяснений более высокой прочности интеркалированного нанокompозита может быть то, что в них часть молекул полимера “защемляется” между силикатными пластинками тактоида, что обеспечивает более высокий уровень “адгезионного” взаимодействия наполнителя с матрицей. В эксфолиированном нанокompозите тактоидов нет, и этот механизм не работает. Адгезионное взаимодействие в них формируется на поверхности пластинок слоистого силиката, мозаично покрытых адсорбированными молекулами ПАВ с относительно короткими алифатическими цепями, что не позволяет достичь высокой прочности связи полимер–наполнитель.

#### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА ПОЛИМЕР–ГЛИНА

Для описания механического поведения указанных нанокompозитных систем была разработана феноменологическая модель упругопластической структурно неоднородной среды, способной испытывать значительные нелинейно-упругие и пластические деформации (до нескольких сотен процентов). Формулировка линейных моделей (в области малых деформаций) хорошо изучена и подробно освещена в литературе. С нелинейными моделями ситуация обстоит сложнее. Переход к конечным деформациям может быть осуществлен различными способами. Дискуссия по ним продолжается в настоящее время. Много внимания уделяется выбору объективной производной



**Рис. 3.** Экспериментальные кривые растяжения глинистых нанокompозитов с эксфолиированным наполнителем. а:  $\sigma^0$  – инженерное напряжение, б:  $\sigma$  – истинное напряжение.  $\phi_m = 0$  (1), 20.0 (2), 30.8 (3), 46.2 (4), 61.5 (5). На вставке показаны начальные участки кривых нагружения исследованных образцов.

от тензора напряжений [14, 15]. В данной работе рассматривается подход, согласно которому определяющие уравнения записываются без использования объективной производной от тензора напряжений.

Большинство авторов моделей пластических сред при описании области конечных деформаций используют гипотезу о мультипликативном разложении деформационного градиента на упругий градиент и пластический [16, 17]. Однако это только гипотеза, целесообразность применения которой далеко не очевидна. Возможен и другой путь построения математической модели. В настоящей работе реализована идея Пальмова об аддитивном разложении тензора скоростей деформации среды [18–20] на тензоры скоростей деформации упругого и пластического элементов. Такой подход более прост и понятен. Он также позволяет легко доказать неравенство диссипации в рассматриваемой модели.

При анализе механического поведения материала с нелинейными упругопластическими

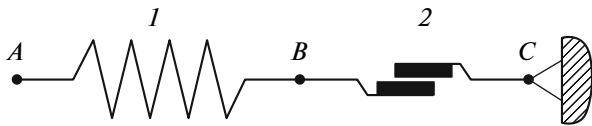


Рис. 4. Расчетная символическая схема упругопластической модели нанокompозита. Пояснения в тексте.

свойствами использовали двухэлементную символическую схему (по аналогии с моделью Прандтля), которая показана на рис. 4. Здесь точка  $A$  определяет общее механическое поведение материала,  $B$  — связывает упругий и пластический элементы,  $C$  — неподвижно закреплена. Тогда для упругого и пластического элементов ( $1$  и  $2$  соответственно) тензоры скоростей деформации вычисляются по формулам

$$\mathbf{D}_A = \mathbf{D}, \quad \mathbf{D}_B = \mathbf{D}_A - \mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2, \quad \mathbf{D}_C = 0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{D}$  — тензор скоростей деформаций всей среды. В отличие от тензоров скоростей деформаций для элементов ( $\mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2$ ) и внутренних узлов ( $\mathbf{D}_A, \mathbf{D}_B, \mathbf{D}_C$ ), он может быть выражен через деформационный градиент среды  $\mathbf{F}$  следующим образом [21]:

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left[ \dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1} + (\dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1})^T \right] \quad (2)$$

( $\dot{\mathbf{F}}$  — материальная производная от  $\mathbf{F}$  по времени).

В схеме последовательного соединения элементов напряжения в них должны быть одинаковы и равны тензору напряжений Коши  $\mathbf{T}$ , действующему в материале:

$$\mathbf{T}_1 = \mathbf{T}_2 = \mathbf{T} \quad (3)$$

При описании механических свойств упругого элемента использовали известные уравнения нелинейной теории упругости для несжимаемых сред. Считали, что объем тела и его температура в процессе деформации не меняются. Объемную плотность свободной энергии записывали в виде потенциала Трелоара  $w_T$  [22], который выражается через тензор растяжения упругого элемента  $\mathbf{V}_1$  как

$$w_T = C_T (\text{tr}(\mathbf{V}_1^2) - 3) \quad (4)$$

$$\mathbf{V}_1 = \sum_{k=1}^3 \lambda_k^{(1)} \mathbf{n}_k^{(1)} \otimes \mathbf{n}_k^{(1)}, \quad (5)$$

где  $C_T$  — константа материала, которая по своему физическому смыслу равна  $1/6$  от начального модуля Юнга материала [23],  $\mathbf{n}_k^{(1)}$  — ортонормированная тройка собственных векторов тензора  $\mathbf{V}_1$ ,  $\lambda_k^{(1)}$  — кратности удлинений тензора  $\mathbf{V}_1$  (его собственные числа). Индекс элемента (указан сверху) при компонентах дается в скобках, чтобы не путать с показателем степени.

С учетом формул (3)–(5) можно записать выражение для тензора напряжений Коши в упругом элементе

$$\mathbf{T}_1 = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial w_T}{\partial \lambda_k^{(1)}} \lambda_k^{(1)} \mathbf{n}_k^{(1)} \otimes \mathbf{n}_k^{(1)} + p^{(1)} \mathbf{I} = 2C_T \mathbf{V}_1^2 + p^{(1)} \mathbf{I} = \mathbf{T} \quad (6)$$

Здесь  $\mathbf{I}$  — единичный тензор,  $p^{(1)}$  — неопределенный параметр, введенный для учета несжимаемости среды. Деформацию нелинейно-упругого элемента находили с помощью эволюционного уравнения (7) через материальную производную от тензора Коши–Грина  $\mathbf{B}_1 = \mathbf{V}_1^2$ :

$$\frac{D\mathbf{B}_1}{Dt} = \dot{\mathbf{B}}_1 + \mathbf{B}_1 \mathbf{W}_R - \mathbf{W}_R \mathbf{B}_1 = 2\mathbf{V}_1 \mathbf{D}_1 \mathbf{V}_1, \quad (7)$$

где  $\mathbf{W}_R = \dot{\mathbf{R}}\mathbf{R}^T$  — спин среды,  $\mathbf{R}$  — тензор поворота из полярного разложения деформационного градиента среды  $\mathbf{F} = \mathbf{V}\mathbf{R}$ .

Механические свойства пластического элемента устанавливали по аналогии с основными уравнениями пластического течения Прандтля–Рейсса [24]. При этом связь между девиатором тензора напряжений Коши пластического элемента  $\mathbf{T}_2$  и его тензором скоростей пластической деформации  $\mathbf{D}_2$  записывали так:

$$\text{dev} \mathbf{D}_2 = \sqrt{\frac{\text{dev} \mathbf{D}_2 \text{dev} \mathbf{D}_2}{\text{dev} \mathbf{T}_2 \text{dev} \mathbf{T}_2}} \text{dev} \mathbf{T}_2 \quad (8)$$

Выражение (8) содержит неопределенность. Для ее раскрытия необходимо ввести зависимость между  $\mathbf{D}_2$  и  $\mathbf{D}$ . При построении модели ее задавали в следующем виде:

$$\sqrt{\text{dev} \mathbf{D}_2 \text{dev} \mathbf{D}_2} = \kappa \sqrt{\text{dev} \mathbf{D} \text{dev} \mathbf{D}} \quad (9)$$

( $\kappa$  — неотрицательный параметр). Если  $\kappa = 0$ , то материал ведет себя как чисто упругий, при  $0 < \kappa < 1$  — как упругопластический с упрочнением. Случай, когда  $\kappa = 1$ , соответствует идеальной пластичности. Наконец, при  $\kappa > 1$  кривая нагружения становится ниспадающей, т.е. наблюдается разупрочнение материала. В модели его задавали через функцию текучести  $\Phi_2$  как

$$\kappa = \begin{cases} 0, & \Phi_2(\mathbf{V}, \dots) < q_2 \\ \zeta(q_2), & \Phi_2(\mathbf{V}, \dots) = q_2, \end{cases} \quad (10)$$

где параметр  $q_2$  имеет значение, равное максимальному значению функции текучести  $\Phi_2$  за всю историю деформирования среды  $q_2 = \max \Phi_2(\mathbf{V})$ .

Следует отметить, что в выражении (10) фигурирует тензор растяжения для всей среды  $\mathbf{V}$  (а не ранее введенный тензор  $\mathbf{V}_1$ )

$$\mathbf{V} = \sum_{k=1}^3 \lambda_k \mathbf{n}_k \otimes \mathbf{n}_k \quad (11)$$

( $\lambda_k$  – кратности удлинений для всего материала,  $\mathbf{n}_k$  – соответствующая ортонормированная тройка собственных векторов). Параметр  $q_2$  – аналог параметра упрочнения Одквиста [25] из классической теории пластичности (он характеризует накопленную пластическую деформацию). В данном случае это гиперповерхность пластичности в пространстве деформаций, разделяющая области упругого и пластического поведения материала (в классической теории пластического течения ее чаще задают в пространстве напряжений). В качестве  $\Phi_2$  был взят параметр  $V_{int}$ , введенный по аналогии с  $\varepsilon_{int}$  (и названный соответственно интенсивностью тензора  $\mathbf{V}$ ). В главных удлинениях выражение для  $\Phi_2$  имеет вид

$$\Phi_2 = V_{int} = \sqrt{\text{dev } \mathbf{V} \text{ dev } \mathbf{V}} = (1/\sqrt{3})\sqrt{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + (\lambda_2 - \lambda_3)^2 + (\lambda_3 - \lambda_1)^2} \quad (12)$$

При расчетах моделировали одноосное растяжение образца из несжимаемого упругопластического материала вдоль первой оси прямоугольной декартовой системы координат. На рис. 5 представлены зависимости параметра  $\kappa$  от интенсивности тензора растяжения  $V_{int}$ , построенные с помощью данной модели для нанокompозитных систем, экспериментальные кривые растяжения которых приведены на рис. 2 и 3. Кривые на рис. 5а соответствуют интеркалированному нанокompозиту, а на рис. 5б – эксфолированному.

Для всех рассматриваемых в данной работе материалов упругое деформирование ( $\kappa = 0$ ) наблюдали только на самом начальном участке нагружения при деформации не выше 1.5%. Потом происходило быстрое развитие пластического течения, что соответствовало резкому росту параметра  $\kappa$ , который почти достигает единицы при значении  $V_{int} \sim 0.5$ , соответствующем деформации в пределе текучести (или достижению начала “площадки текучести”). Это означает, что практически вся скорость деформирования среды на данном участке задавалась пластическим течением. При дальнейшем увеличении  $V_{int}$  (примерно до  $V_{int} = 3$ ) значения  $\kappa$  несколько снижались и лежали поблизости друг от друга независимо от типа наполнителя и его концентрации. Макродеформация образцов на этом участке характеризовалась распространением шейки по рабочей части. На рис. 2а и 3а такое поведение материала соответствует горизонтальным участкам кривых растяжения. Исключение составила только система с самой высокой степенью наполнения ( $\varphi_m = 61.5\%$ ), которая оказалась просто неспособной к достаточно большим деформациям.

При достижении участка усиления на кривой нагружения шейка уже распространилась на всю рабочую часть лопатки, и структура материала по всему образцу снова становится однородной. При

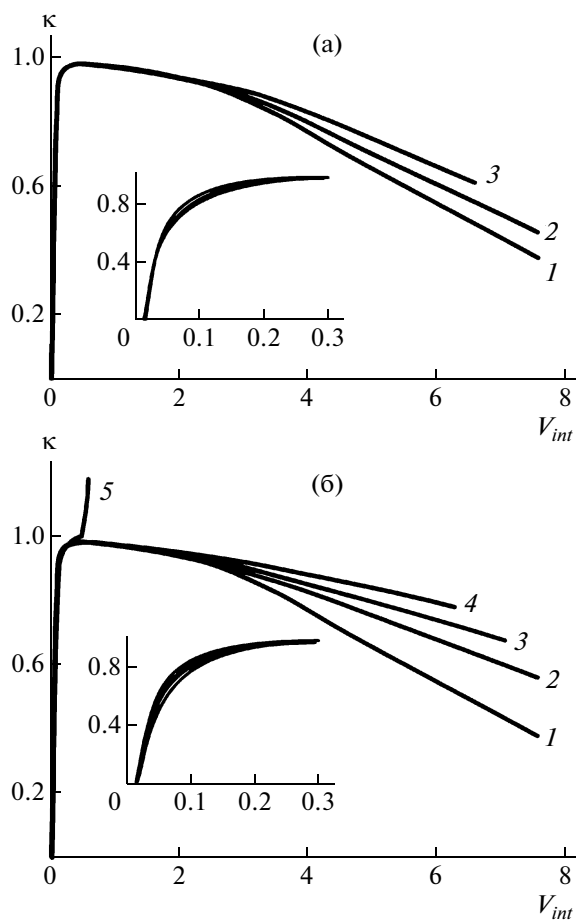


Рис. 5. Зависимость параметра  $\kappa$  от  $V_{int}$  для интеркалированных (а) и эксфолированных нанокompозитов (б).  $\varphi_m = 0$  (1), 20.0 (2), 30.8 (3), 46.2 (4), 61.5 (5). На вставке показаны начальные участки кривых нагружения исследованных образцов.

$V_{int} > 3$  ПЭ-матрица и интеркалированные тактоиды наполнителя почти полностью ориентируются вдоль оси внешней вытяжки, т.е. дальнейшее течение материала происходит вследствие изменения положения центров масс частиц наполнителя. На этом участке кривые для зависимостей  $\kappa(V_{int})$ , соответствующие различным степеням наполнения, начинают расходиться. Чем больше концентрация частиц наполнителя, тем выше значения параметра  $\kappa$ .

В качестве возможных объяснений полученных результатов можно сделать следующие предположения. Чем выше концентрация наполнителя, тем сильнее проявляется структурная механическая неоднородность материала и, следовательно, тем больше значения локальных напряжений и деформаций. Поэтому течение в образцах с большей степенью наполнения наступает раньше (и кривые растяжения лежат ниже).

При больших деформациях зависимости  $\kappa(V_{int})$  для интеркалированных систем лежат ниже, чем аналогичные кривые для эксфолиированных нанокомпозитов с той же степенью наполнения. Таким образом, у интеркалированных нанокомпозитов на участке усиления вклад упругой составляющей больше, чем у эксфолиированных. Связано это, скорее всего, с тем, что интеркалированные тактоиды движутся в материале как единые крупные частицы, на что требуются большие усилия (энергетически это менее выгодно).

Обнаружена слабая зависимость начального модуля нанокомпозитов (при деформациях до 1.5%) от степени наполнения, значения которого для всех систем составляли  $\sim 500 \pm 50$  МПа. Данный факт можно объяснить тем, что упругие свойства материала связаны в первую очередь с деформированием аморфной фазы ПЭ-матрицы, а кристаллическая фаза и частицы наполнителя не оказывают на этот процесс существенного влияния [26].

#### ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТАКТОИДОВ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ МАТЕРИАЛА

В работе [27] показано, что слоистый наполнитель в нанокомпозитах при деформации материалов ориентируется вдоль оси вытяжки. Однако особенности деформирования самих частиц наполнителя до настоящего времени не изучали. Чтобы лучше понять возможное поведение пластин слоистого наполнителя в нанокомпозите, были исследованы поля напряжений и деформаций вокруг интеркалированного силикатного тактоида, помещенного в ПЭ-матрицу. Ввиду того, что для силикатных пластин и тактоидов характерно большое отношение длины к толщине, при нагружении композитов они могут терять устойчивость — изменять свою форму в полях напряжений, возникающих в полимерной матрице.

Было проведено численное моделирование возможного поведения пластин слоистого наполнителя в нанокомпозите, для чего рассчитали поля напряжений и деформаций вокруг интеркалированного силикатного тактоида, помещенного в ПЭ-матрицу. Задачу решали для плоскодеформированного состояния методом конечных элементов. Тактоид состоял из пяти упругих параллельных пластинок толщиной 1 и длиной 80 нм. Расстояние между пластинками в ненагруженном состоянии в соответствии с данными работы [12] было принято равным 2 нм. Предположили, что материал матрицы, интеркалированной в пространство между силикатными пластинами тактоида и вокруг него, чисто упругий и несжимаемый, и его механическое поведение можно описать с помощью неогуковского потенциала. Упругая константа в данном потенциале для ПЭ равна

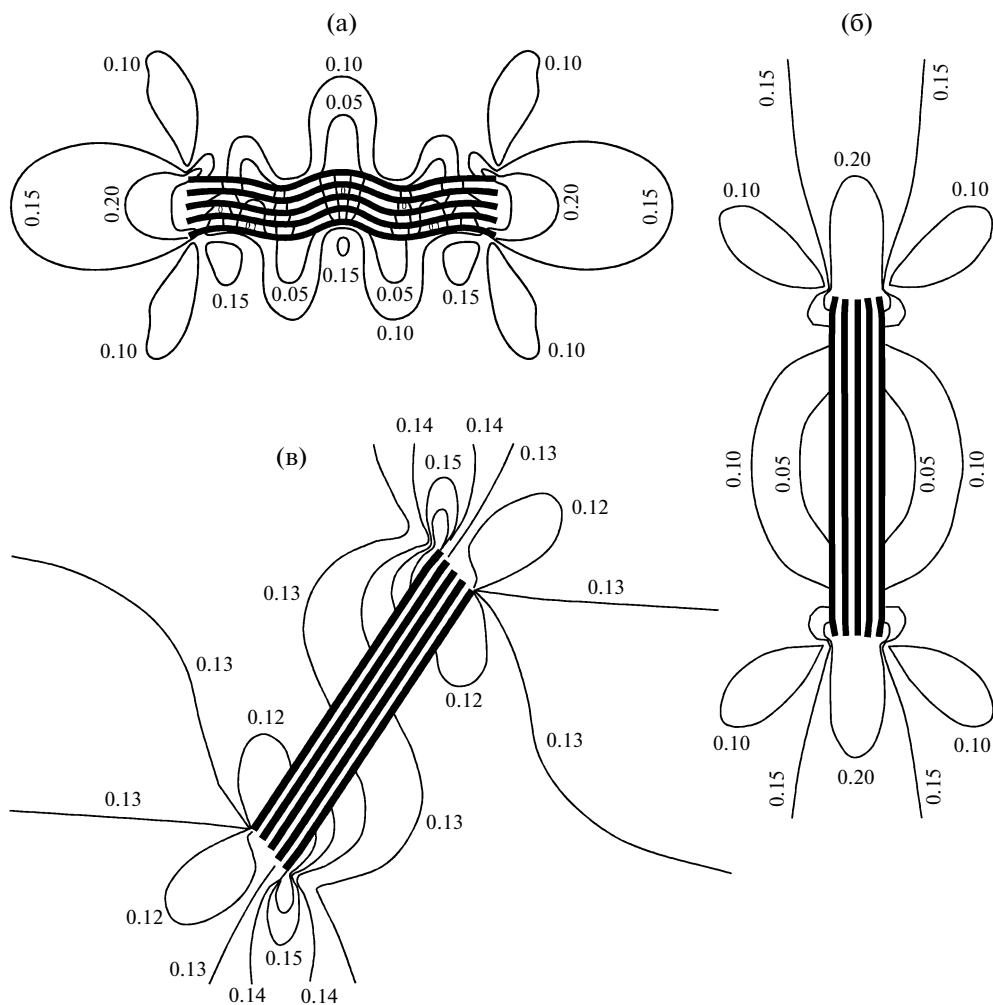
80 МПа (или  $0.08 \text{ нН/нм}^2$ ). Модуль упругости отдельных силикатных пластин ( $\text{Na}^+$ -монтмориллонит) близок к модулю стекла (4.9–7.80 ГПа), т.е. на ~ два порядка превышает модуль ПЭ. Поэтому было принято, что жесткость частиц наполнителя в 150 раз больше, чем у матрицы (т.е. 7.2 ГПа).

Расчетная схема состояла в следующем. В упругую прямоугольную область (ПЭ-матрица) размером  $320 \times 320$  нм помещали интеркалированный тактоид ( $80 \times 13$  нм) из пяти силикатных пластин. Нижнюю и верхнюю границы области раздвигали по вертикали, моделируя тем самым однородное поле растягивающих макродеформаций.

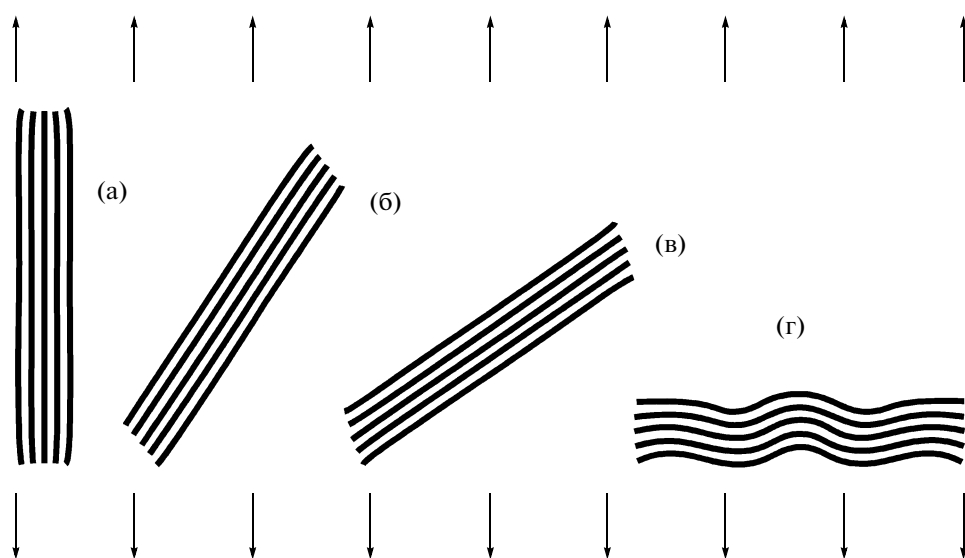
Целью данных расчетов было изучение, как будет изменяться в процессе деформации форма пачки силикатных пластин, прочно скрепленной с окружающей несжимаемой матрицей, в зависимости от ее начальной ориентации в пространстве. Рассматриваемые включения по сути являются весьма тонкими пластинками (даже в пачке) и при различии в жесткости на два порядка должны вести себя как гибкие системы. Было решено несколько вариантов задачи, в которых задавался разный угол наклона главной плоскости тактоида (т.е. плоской поверхности силикатных пластинок) по отношению к направлению приложения внешней нагрузки. На рис. 6а показаны поля интенсивности напряжений для случая, когда тактоид расположен перпендикулярно оси вытяжки, на рис. 6б — когда плоскости пластин совпадают с осью нагрузки, а на рис. 6в представлен случай, когда тактоид наклонен по отношению к ней на  $45^\circ$ .

Из рис. 7 видно, как искажается форма тактоида в зависимости от его ориентации относительно оси растяжения. Из результатов расчетов следует, что для тактоида данной формы и размеров может наблюдаться потеря поперечной устойчивости при внешней деформации, превышающей ~20% (рис. 7г). Пластинки изгибаются “волной”, а их концы взаимно расходятся. Для проявления этого эффекта необходимо, чтобы начальный (в ненагруженном состоянии) угол  $\alpha$  между плоскостью тактоида и направлением нагрузки был достаточно велик. Было установлено, что чем больше значение угла  $\alpha$ , тем при меньшей внешней деформации наступает потеря устойчивости.

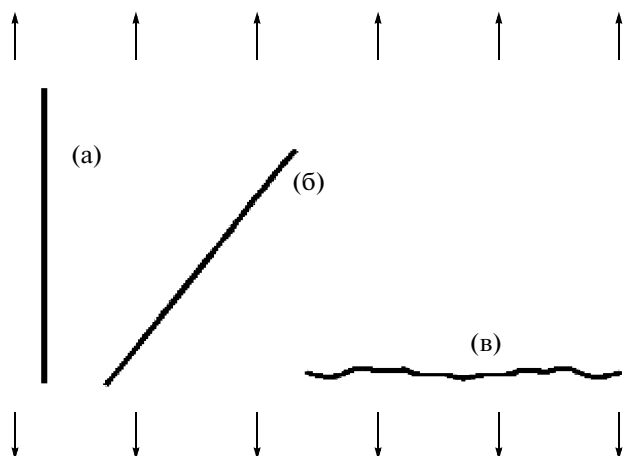
В случае, когда угол  $\alpha$  был близок к  $45^\circ$ , происходил относительный сдвиг соседних пластинок вдоль их плоскостей — тактоид из прямоугольного становился косоугольным (рис. 7в). Для включений с ориентацией, близкой к оси вытяжки ( $\alpha \rightarrow 0^\circ$ ), этого не наблюдали, но искажение формы происходило и там. Было обнаружено, что края внешних пластинок загибаются внутрь (рис. 7а). Тем самым усиливается “зашемление” концов полимерных молекул, попавших в меж-



**Рис. 6.** Изолинии напряжений Мизеса (интенсивность напряжений) для случая, когда тактоид расположен перпендикулярно направлению растягивающей внешней нагрузки (а), параллельно к ней (б) и под начальным углом  $\alpha = 45^\circ$  (в). Макродеформация 25%.



**Рис. 7.** Изменение формы тактоида в зависимости от его ориентации по отношению к оси растяжения. Начальный угол  $\alpha$  между плоскостью тактоида и направлением нагрузки  $0^\circ$  (а),  $45^\circ$  (б),  $67.5^\circ$  (в) и  $90^\circ$  (г). Макродеформация 25%.



**Рис. 8.** Изменение формы отдельной силикатной нанопластинки (эксфолированный наполнитель) в зависимости от ее ориентации по отношению к оси растяжения. Начальный угол  $\alpha$  между пластинкой и направлением нагрузки  $0^\circ$  (а),  $45^\circ$  (б) и  $90^\circ$  (в). Макродеформация 25%.

плоскостные слои тактоида, соответственно повышается прочность связи между матрицей и частями наполнителя.

Изменения формы отдельной нанопластинки того же размера, что и в тактоиде, при этих же условиях деформирования системы приведены на рис. 8. Такие частицы характерны для композитных материалов с эксфолированным наполнителем. Видно, что изменение формы у одиночных частиц отличается от наблюдаемой для тактоида. При значениях угла ориентации  $\alpha = 90^\circ$  также происходит потеря упругой устойчивости пластинки, но поскольку такая система обладает меньшей жесткостью (по сравнению с пачкой), число изгибов получилось больше. При других ориентациях пластинки относительно оси вытяжки изгиба не происходило — она просто вытягивалась вместе с матрицей.

## ВЫВОДЫ

Начиная с первых работ по изучению механических свойств нанокомпозитов полимер—слоистый силикат [28, 29], в которых в качестве полимерного связующего использовали полиамид, считалось, что эксфолированный наполнитель в большей степени повышает модуль и прочность полимеров, чем интеркалированный. Однако для нанокомпозитов с неполярной матрицей и слоистых силикатов, модифицированных аминами с длинными алифатическими цепями (с числом углеводородных звеньев  $\sim 18$ ), которые не образуют химических связей с полимером, показано, что прочностные свойства интеркалированных нанокомпозитов выше, чем у эксфолированных.

Это связано с различной подвижностью пластин наполнителя в интеркалированных и эксфолированных материалах. Тактоиды играют роль эффективного наполнителя в интеркалированных материалах. В отличие от “классических” эффективное поведение наполнителей с большой анизотрией формы, состоящих из отдельных пластинок, прежде всего определяется прочностью “защемления” макромолекул в межплоскостном пространстве. В зависимости от ориентации тактоида относительно направления действия внешней нагрузки концы пластин наполнителя могут расходиться, облегчая выскальзывание между ними полимерных цепей, или сходиться, удерживая макромолекулы. Потеря устойчивости пластин в тактоиде несколько отличается от потери устойчивости изолированных пластин. Это проявляется в количестве изгибов силикатных пластин.

Предложена феноменологическая модель, позволяющая моделировать механическое поведение нанокомпозитов полимер—слоистый силикат. Анализ экспериментальных данных с использованием модели позволил оценить соотношение упругой деформации и пластического течения на различных участках кривой нагружения. Установлено, что во всех изученных материалах упругая деформация происходит только при малом удлинении (не более 1.5%). На этапе распространения шейки вся макродеформация образца осуществляется в результате пластического течения. На участке усиления возрастает вклад упругого деформирования. Наличие наполнителя приводит к увеличению доли пластического течения на участке усиления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fengge G.* // *Materials Today*. 2004. № 11. P. 50.
2. *Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 2. P. 487.
3. *Alexandre M., Dubois Ph.* // *Mater. Sci. Eng.* 2000. V. 28. № 1–2. P. 1.
4. *Ray S.S., Okamoto M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 11. P. 1539.
5. *Utracki L.A.* *Clay-Containing Nanocomposites* RAPRA Technology Limited, UK, London, 2004. V. 1, 2.
6. *Нильсен Л.Е.* *Механические свойства полимеров и полимерных композиций*. М.: Химия, 1978.
7. *Halpin J.C.* // *J. Comp. Mater.* 1969. V. 3. № 4. P. 732.
8. *Ahmed S., Jones F.R.* // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. № 12. P. 4933.
9. *Bazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 52. № 2. P. 243.
10. *Bazhenov S.* // *Polym. Eng Sci.* 1995. V. 35. № 5. P. 813.
11. *Герасин В.А., Гусева М.А., Ребров А.В., Королев Ю.М., Антипов Е. М.* // *Высокомолек. соед.* (в печати).
12. *Гусева М.А.* Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: Московский пед. гос. ун-т, 2005.

13. Герасин В.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2005.
14. Левитас В.И. Большие упруго-пластические деформации материалов при высоком давлении. Киев: Наукова думка, 1987.
15. Szabo L., Balla M. // Int. J. Solids Struct. 1989. V. 25. № 3. P. 279.
16. Lee E.H. // Trans ASME, J. Appl. Mech. 1969. V. 36. № 1. P. 1.
17. Lee E.H., McMeeking R.M. // Int. J. Solids Struct. 1980. V. 16. № 8. P. 715.
18. Palmov V.A. J. Appl. Mathematics Mechanics. 2000. V. 80. P. 801.
19. Пальмов В.А. Упругость и неупругость. М.: МГУ, 2001. С. 81.
20. Пальмов В.А., Штайн Е. Разложение упруго-пластической деформации на упругую и пластическую составляющие. Математическое моделирование систем и процессов. Пермь: Пермский гос. ун-т, 2001. Т. 9. С. 110.
21. Трусделл К. Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред. М.: Мир, 1975.
22. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
23. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972.
24. Prandtl L. // Proc. I Int. Congress Applied Mech. Delft. 1924. S. 43.
25. Odqvist F.K.G. Mathematical Theory of Creep and Creep Rupture. Stockholm: Darendon Press, 1966.
26. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 10. С. 1.
27. Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королев Ю.М., Ребров А.В., Fischer H., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 11. С. 1874.
28. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 4. P. 983.
29. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 6. P. 1755.

УДК 541.64:539.2

## ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С АГРЕГИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

© 2009 г. В. А. Белошенко, Ю. В. Возняк

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина*

*Национальной академии наук Украины*

*83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 72*

Поступила в редакцию 27.08.2007 г.

Принята в печать 19.09.2008 г.

Исследованы закономерности проявления эффекта памяти формы, индуцированного деформацией, в композитах на основе эпоксидных полимеров и наполнителей различной природы, образующих агрегаты, способные к значительному уплотнению. Показано, что, используя соответствующие схемы деформации, в таком композите можно формировать структурные состояния, обеспечивающие различные по знаку и величине соотношения продольной и поперечной деформаций при восстановлении формы изделий. Предложен критерий оценки способности композита к восстановлению формы со значительным изменением объема – относительная плотность наполнителя, определяемая как отношение насыпной плотности порошка к плотности его компакта.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы возрос интерес к эффекту памяти формы в полимерах, индуцированному деформацией [1, 2]. Разнообразие функциональных возможностей полимерных материалов с эффектом памяти формы позволяет решать многочисленные инженерные и технологические задачи [3]. Как правило, эффект памяти формы, реализуемый при нагревании, не сопровождается существенным изменением объема. Однако при создании в образце пористой структуры наблюдается процесс восстановления первоначальной формы с необратимым увеличением объема [4–7], что значительно расширяет область применения таких изделий. Материалом для их изготовления может быть полимер с высокой исходной пористостью [4] или смесевой полимерный композит, у которого формирование ориентированной структуры достигается одновременно с монолитизацией порошковой заготовки [7]. Увеличение объема происходит в результате раскрытия залеченных при деформировании микропустот (пористый полимер) или появления несплошностей на границах компонентов смеси, вызванного релаксацией внутренних напряжений. Подобного эффекта легко добиться и путем введения в полимерную матрицу наполнителя, образующего агрегаты, способные к уплотнению [5, 6]. Данные материалы весьма перспективны с точки зрения

регулирования комплекса свойств, достигаемого варьированием типа и содержания наполнителя.

Аморфные, в частности сетчатые, полимеры позволяют получать наполненные полимерные композиты с максимальной способностью к термостимулированному восстановлению деформации [8]. Поэтому их целесообразно использовать для установления механизмов реализации эффекта памяти формы в наполненных полимерных композитах. Исследования, выполненные нами ранее на системе эпоксидный полимер (ЭП)–терморасширенный графит (ТРГ) [5, 6, 8], продемонстрировали большие потенциальные возможности подобных композитов. В зависимости от выбранной схемы предварительной деформации последние позволяли в широких пределах управлять величиной одного из геометрических размеров изделия при его нагревании. Вместе с тем предложенная в работе [5] физическая модель допускала изготовление образцов из пористого композита, способных при реализации эффекта памяти формы одновременно увеличивать все размеры. Впервые такие образцы получены для композита ЭП–ТРГ с помощью комбинированной деформации (плунжерная экструзия–сжатие в пресс-форме) [9].

Цель настоящей работы – установление общих закономерностей проявления эффекта памяти формы в композитах с матрицей из сетчатого полимера и наполнителем, образующим агрегаты, способные к уплотнению.

E-mail: bel@hpress.fti.ac.donetsk.ua (Белошенко Виктор Александрович).



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работах [5, 6, 8] в качестве базовой использовали эпоксидную композицию горячего отверждения, что в определенной степени усложняло получение однородных по составу образцов из-за процесса седиментации. Для уменьшения влияния этого фактора в данной работе полимерной матрицей служила композиция холодного отверждения на основе эпоксидиановой смолы и дицианэтилированного диэтилентриамина, взятых в стехиометрическом соотношении. Наполнителями были ТРГ; аэросилы с величиной удельной поверхности 175 (А-175), 300 (А-300) и 380 м<sup>2</sup>/г (А-380); омедненный графит с содержанием меди 69 мас.% (С-69); базальтовые чешуйки. Образцы изготавливали смешиванием компонентов эпоксидной композиции и наполнителей в необходимом соотношении и отверждением смесей в цилиндрических формах по режиму 20°С, 8 ч + 80°С, 6 ч.

ТРГ получали по методике, описанной в работах [6, 8], омедненный графит – по методике [10]; его дисперсность составляла 50–800 мкм. Аэросилы представляли собой промышленные продукты соответствующих марок. Базальтовые чешуйки получали следующим образом: расплав базальта, имеющий химический состав 30.2 мас. % SiO<sub>2</sub>, 16.1 мас. % FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.6 мас. % TiO<sub>2</sub>, 14.4 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9.6 мас. % CaO, 4.1 мас. % MgO и 3.2 мас. % K<sub>2</sub>O, проходил через отверстие в фильтре, образуя струю, которая попадала на вращающуюся турбину диспергатора. Пленку, истекающую из вращающейся турбинки, разбивали потоком сжатого воздуха. В результате образовывались базальтовые чешуйки диаметром от 30 мкм до 2 мм и толщиной около 3 мкм.

Деформирование отвержденных заготовок диаметром 7–10 и длиной 14–20 мм осуществляли в высокоэластическом состоянии с последующим охлаждением в изометрических условиях до температуры ниже температуры стеклования  $T_c$ . Форму восстанавливали нагреванием в свободном состоянии до 85°С, что превышает  $T_c$ , с выдержкой в течение 15 мин. Деформацию проводили на универсальной испытательной машине методами плунжерной экструзии, сжатия в пресс-форме, а также комбинируя плунжерную экструзию в матрицу с удлиненным каналом со сжатием в цилиндрической пресс-форме того же диаметра, что и канал матрицы.

Степень деформации при экструзии  $\varepsilon_3$  и сжатии  $\varepsilon_c$  рассчитывали соответственно по формулам

$$\varepsilon_3 = \frac{d - d_3}{d} \quad (d, d_3 - \text{диаметр образца до и после эк-}$$

струзии) и  $\varepsilon_c = \frac{l - l_c}{l}$  ( $l, l_c$  – длина образца до и после сжатия). В случае комбинированной деформации

оценивали осевую и радиальную логарифмические деформации, определяемые следующим образом:

$$\varepsilon_l = \ln \frac{l}{l_0} \quad \text{и} \quad \varepsilon_r = \ln \frac{r}{r_0} \quad (l_0, l, r_0, r - \text{длина и радиус ци-}$$

линдрических образцов соответственно до и после деформации). Остаточную деформацию при восстановлении после сжатия находили по фор-

муле  $\varepsilon_{\text{ост}} = \frac{l - l_b}{l}$  ( $l, l_b$  – длина исходного и восста-

новленного образцов); при восстановлении после экструзии  $\varepsilon_{\text{ост}} = \frac{d - d_b}{d}$ , где  $d, d_b$  – диаметр исходного и восстановленного образцов

Насыпную плотность наполнителей определяли стандартным методом, взвешивая порошок в измерительном цилиндре известного объема, плотность скомпактированных порошков – путем взвешивания и измерения геометрических размеров цилиндрических образцов. Плотность композитов  $\theta_k$  находили методом гидростатического взвешивания, используя весы серии AX200 фирмы “Shimadzu”.

Величину эффективной пористости  $T_c$  расчи-

тывали так [11]:  $P_3 = 1 - \frac{\theta_k}{\theta_c}$ , где  $\theta_k, \theta_c$  – плот-

ность композита в исходном и сжатом состоянии соответственно.

Величину  $T_c$  находили методом ДСК с помощью термоаналитического комплекса “DuPont 9900”. Скорость нагревания образцов 20 град/мин, масса навески 15 мг.

Испытания на одноосное сжатие проводили на универсальной испытательной машине на образцах диаметром 10 и высотой 15 мм. Скорость перемещения опорной площадки 0.5 мм/мин. Микротвердость  $H_\mu$  определяли микротвердометром ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0.5 Н как среднее по 15–20 отпечаткам.

Напряжение, развиваемое в образце при нагреве в изометрических условиях, измеряли с использованием универсальной испытательной машины на образцах диаметром 10 и высотой 15 мм при скорости нагревания 1 град/мин.

Микроструктуру изучали методом оптической микроскопии в отраженном свете на оптическом микроскопе “Neofot 32”. Измерения проводили на полированных торцах образцов в нетравленном состоянии. Для количественного анализа микроструктуры ее изображение фиксировали электронной цифровой камерой. Размер агрегатов наполнителя определяли по методу секущих, применяя пакет “Image-Tool” и программы Sigma Plot и Excel.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии осуществляли на приборе

**Таблица 1.** Характеристики ЭП и композитов на его основе (сжатие в пресс-форме)

Композиция	$c$ , мас. %	$\theta_k$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , °C	$\varepsilon_{max}$	$\varepsilon_{ост}$
ЭП	0	1.002	50	—	—
ЭП–ТРГ	15	1.132	57	0.30	0
	20	1.174	63	0.45	0
	25	1.182	65	0.30	0.03
ЭП–А-175	5	1.049	58	0.07	0
	10	1.129	60	0.26	0
	15	1.178	62	0.22	0.06
ЭП–А-380	5	1.050	62	0.10	0
	10	1.179	66	0.30	0
	15	1.228	68	0.26	0.05
ЭП–С-69	10	1.261	52	0.10	0
	20	1.462	57	0.15	0
	30	1.542	61	0.12	0.04
ЭП–базальтовые чешуйки	20	1.267	61	0.05	0
	30	1.307	64	0.06	0
	40	1.345	67	0.05	0.04

ЖЕМ-200А фирмы “Jeol” при ускоряющем напряжении 200 кВ. Реплики с поверхности излома композитов получали следующим образом. Рентгеновскую пленку (матрицу), предварительно смоченную в ацетоне, наклеивали непосредственно на поверхность излома. Затем после высыхания ее отделяли и на полученный слепок в вакууме наносили тонкий слой углерода. Углеродную реплику исследовали после отделения от нее матрицы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор экструзии и сжатия в пресс-форме в качестве способов деформации полимерных композитов обусловлен несколькими причинами. Во-первых, это сравнительно простые с технической точки зрения методы формирования ориентационного порядка. Во-вторых, они существенно различаются по схеме создаваемого напряженно-деформированного состояния материала. В случае экструзии тензор деформации имеет две отрицательные ( $\varepsilon_{rr}, \varepsilon_{\varphi\varphi} < 0$ ) и одну положительную ( $\varepsilon_{zz} > 0$ ) составляющие. При сжатии в пресс-форме – две нулевые ( $\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\varphi\varphi} = 0$ ) и одну отрицательную ( $\varepsilon_{zz} < 0$ ). В результате в деформированных образцах возникают внутренние напряжения различного знака: после экструзии – сжимающие, после сжатия в пресс-форме – растягивающие. В-третьих, эти способы обработки давлением позволяют получать цилиндрические образцы, допус-

кающие без дополнительной механической обработки реализацию двух вариантов комбинированной деформации: экструзия – сжатие в пресс-форме и сжатие в пресс-форме – экструзия. Учитывая отмеченные различия в перечисленных схемах деформирования, целесообразно отдельно рассмотреть особенности эффекта памяти формы в каждом из изученных случаев.

### Сжатие в пресс-форме

Из данных табл. 1 видно, что с ростом концентрации наполнителя  $c$  наибольшая достижимая деформация  $\varepsilon_{max}$  не приводящая к разрушению композита изменяется экстремально для всех исследованных наполнителей. При этом абсолютные значения  $\varepsilon_{max}$  и положение максимума зависимости  $\varepsilon_{max}(c)$  в значительной степени определяются видом наполнителя. Нагревание деформированных образцов до  $T > T_c$  сопровождается восстановлением формы (увеличением длины при сохранении диаметра), однако при достижении определенных значений  $c$  имеет место частичная необратимость данного процесса. Величина остаточной деформации и условия ее появления, как и в случае с  $\varepsilon_{max}$ , зависят от характера наполнителя.

Приведенные результаты вызывают необходимость введения какого-либо универсального параметра, позволяющего описать поведение композитов при варьировании типа наполнителя.

Поскольку способность этих материалов к изменению объема при деформировании и восстановлении формы связана с наличием микропустот, естественно обратить внимание на исходную (насыпную) плотность  $\theta$  наполнителя, а также на его склонность к уплотнению под давлением. Последнюю можно оценить по величине относительной плотности  $\theta_{отн}$ , равной отношению насыпной плотности порошка к плотности его компакта.

Зависимости  $\varepsilon_{max}$  от параметров  $\theta_{отн}$  и  $\theta$  для исследованных наполнителей приведены на рис. 1. В качестве  $\varepsilon_{max}$  из табл. 1 взяты ее максимальные значения. В первом случае наблюдается монотонное уменьшение  $\varepsilon_{max}$  с ростом относительной плотности. Установленный характер зависимости  $\varepsilon_{max}(\theta_{отн})$  соответствует теоретическим представлениям [5], согласно которым меньшая относительная плотность наполнителя обеспечивает большую обратимую деформацию композита. В свою очередь взаимосвязь между  $\varepsilon_{max}$  и  $\theta$  неоднозначна, т.е. насыпная плотность не подходит для установления корреляции с максимальной деформацией.

Величина эффективной пористости также не позволяет установить однозначную связь с максимальной деформацией. На вставке к рис. 1 приведены зависимости  $\varepsilon_{max}(P_э)$  для исследованных композитов. Видно, что увеличение эффективной пористости композита приводит к росту  $\varepsilon_{max}$ . Однако зависимость  $\varepsilon_{max}(P_э)$  неоднозначна: одним и тем же значениям  $\varepsilon_{max}$  соответствуют разные абсолютные значения  $P_э$ .

Таким образом, в качестве параметра, позволяющего оценить способность композита к реализации эффекта памяти формы, сопровождающегося изменением объема, следует использовать относительную плотность наполнителя. Например, для систем ЭП–наполнитель зависимость  $\varepsilon_{max}(\theta_{отн})$  описывается простой логарифмической функцией

$$\varepsilon_{max} = -10.51 \ln \theta_{отн} - 2.9,$$

что дает возможность, зная  $\theta_{отн}$ , легко предсказать поведение композита при формировании эффекта памяти формы.

Экстремальное изменение  $\varepsilon_{max}$  при повышении содержания наполнителя в композите (табл. 1) объясняется конкуренцией двух процессов. Базовый полимер ввиду постоянной величины свободного объема практически не сжимается в пресс-форме. Введение наполнителя, обеспечивая появление микропустот, облегчает процесс

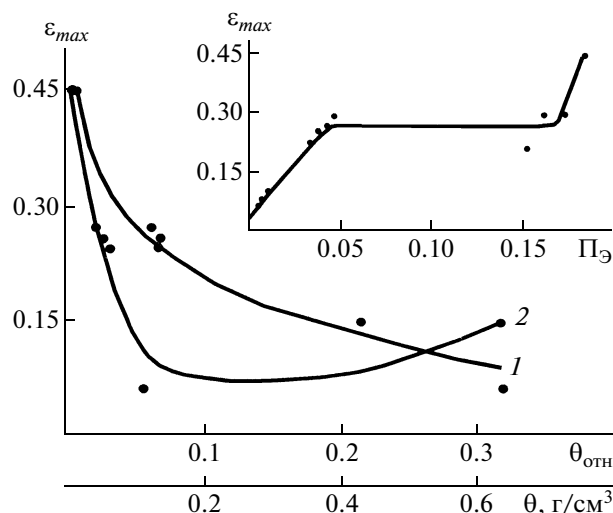


Рис. 1. Зависимости максимальной деформации композитов от относительной плотности (1) и насыпной плотности (2) наполнителей. На вставке показана зависимость максимальной деформации композитов от величины эффективной пористости.

пластической деформации, сопровождающийся уменьшением объема, и вызывает рост  $\varepsilon_{max}$ . Присутствие наполнителя приводит к появлению поверхности раздела фаз и образованию граничных слоев [12]. Такие адсорбционные слои обладают достаточно высокой плотностью, поэтому увеличение их суммарного объема с повышением  $s$  приводит к снижению деформационной способности композита. Превалирование второго процесса при некоторых значениях  $s$  обуславливает снижение  $\varepsilon_{max}$ .

Введение наполнителей увеличивает  $T_g$  по сравнению с базовым полимером (табл. 1), причем указанный эффект возрастает с повышением содержания наполнителя и величины его удельной поверхности. Последнее подтверждают данные, полученные для аэросила. Этот результат хорошо согласуется с известными представлениями [12] и связан с торможением сегментальной подвижности в граничных слоях.

Появление остаточной деформации (табл. 1), вероятно, также обусловлено достижением определенной концентрации граничных слоев, при которой за счет ограничения молекулярной подвижности не происходит полного восстановления первоначальных размеров образцов. Другой возможной причиной, ответственной за  $\varepsilon_{ост}$ , может быть частичная механодеструкция полимерной сетки, происходящая при больших деформациях и степенях наполнения.

Различия в абсолютных величинах  $\varepsilon_{ост}$  в какой-то степени связаны с неодинаковым адсорб-

Таблица 2. Механические свойства ЭП и композитов на его основе

Материал	$c$ , мас. %	$H_{\mu}$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_T$ , %	$E$ , МПа
ЭП	0	120	80	9.0	705
ЭП–ТРГ	10	72	65	10.4	676
	15	70	58	10.6	616
	20	68	48	11.8	564
	25	64	46	12.1	556
ЭП–А-175	5	126	100	7.8	778
	10	135	106	7.6	804
	15	146	114	7.2	820
ЭП–А-300	5	132	105	7.6	799
	10	138	116	7.3	850
	15	149	124	7.1	878
ЭП–А-380	5	134	110	7.4	814
	10	143	123	7.3	894
	15	162	132	7.2	950

ционным взаимодействием между полимером и наполнителем. У системы ЭП–ТРГ оно существенно слабее, чем у остальных полимерных композитов [12], отсюда – наименьшие значения  $\varepsilon_{ост}$ . Однако следует отметить, что механизм, ответственный за появление остаточной деформации, нельзя сводить только к адсорбционному взаимодействию в граничных слоях. Об этом свидетельствует уменьшение  $\varepsilon_{ост}$ , наблюдаемое с ростом удельной поверхности аэросила, при котором следует ожидать усиления адсорбционного взаимодействия. По-видимому, здесь также имеет место конкуренция ряда процессов, например изменение соотношения плотности химических и физических узлов в граничных слоях [12].

Интересно сравнить данные табл. 1 с результатами испытаний образцов на одноосное сжатие и микротвердость (табл. 2). Они в значительной мере коррелируют друг с другом. Введение в ЭП аэросила упрочняет материал, что отражается на величине предела текучести  $\sigma_T$ , модуля упругости  $E$  и микротвердости  $H_{\mu}$ . Наибольшие изменения отмечаются для А-380. Одновременно снижается пластичность композитов, причем для наполнителя с большей удельной поверхностью существеннее. Все это находится в соответствии с представлениями о существовании граничных слоев. Отклонения от общей закономерности установлены только для деформации текучести  $\varepsilon_T$  при  $c = 15$  мас.%. Данный факт, как и отмеченный выше, также подтверждает сложность процессов, происходящих в композите при его наполнении.

В случае композита ЭП–ТРГ наблюдается разупрочнение материала по сравнению с исходным полимером. Вместе с ним отмечается повышение пластичности. Указанные обстоятельства подтверждают вывод о слабом адсорбционном взаимодействии ТРГ с эпоксидной матрицей. Оно обусловлено низкой поверхностной энергией графита.

Результаты электронно-микроскопических исследований также не противоречат данным табл. 1, 2. На рис. 2 представлены поверхности хрупкого излома композитов, содержащих в качестве наполнителей ТРГ, А-175 и А-380. В случае композита ЭП–ТРГ (рис. 2а) поверхность излома проходит по межфазной границе, при приближении к поверхности ТРГ структура полимерной матрицы не изменяется, что вызвано слабым взаимодействием между полимером и наполнителем.

У композитов, содержащих аэросил (А-175 и А-380), трещина распространяется по полимерной матрице (рис. 2б, 2в), что свидетельствует о наличии сильного адсорбционного взаимодействия в граничном слое. При этом введение наполнителя с большей удельной поверхностью (А-380) приводит к формированию более энергоемкой поверхности раздела фаз, а значит, к усилению адсорбционного взаимодействия.

На рис. 3 показано, как изменяются напряжения  $\sigma_{\nu}$ , развиваемые в композитах при восстановлении формы. Нагревание образцов в изометрических условиях приводит к появлению максимумов  $\sigma_{\nu}$  в области температур стеклования. Их высота зависит от свойств наполнителя и величины его удельной поверхности. У композита ЭП–ТРГ вблизи 60°C генерируются сравнительно неболь-

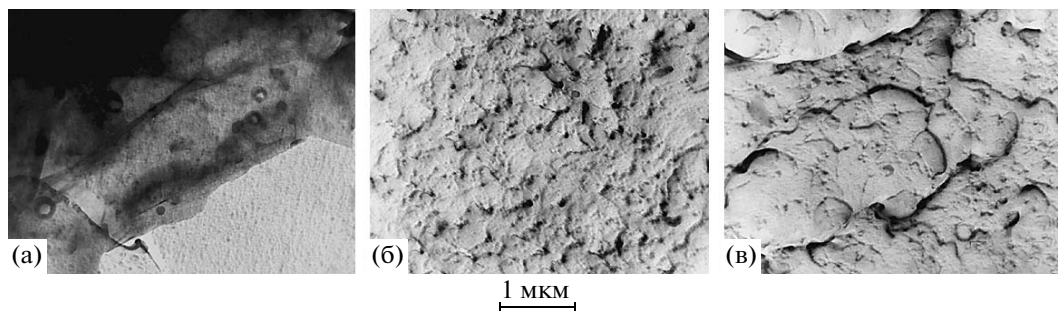


Рис. 2. Микрофотографии поверхности разрушения композитов ЭП–ТРГ (а), ЭП–А-175 (б), ЭП–А-380 (в). Здесь и далее концентрация наполнителя 10 мас. %.

шие напряжения, в то время как у системы ЭП–аэросил они достигают существенно большей величины, особенно у материала на основе ЭП и А-380. Хорошо видна корреляция между  $\sigma_{\text{в}}$  и прочностными характеристиками композитов, а именно упрочнение вносит вклад в генерацию внутренних напряжений в условиях стесненного возврата формы. Этот результат находится в соответствии с выводами работ [13, 14], авторы которых исследовали эффект памяти формы в системе ЭП–карбид кремния.

Таким образом, выбирая полимерную матрицу с высокой деформационной способностью и уплотняющийся наполнитель с малой величиной относительной плотности, можно получать композиты, изделия из которых будут восстанавливать форму с максимальным изменением объема. Характеристиками эффекта памяти формы также позволяет управлять варьирование наполнителей с различной величиной поверхностной энергии.

### Экструзия

В случае экструзии и матричный полимер, и композиты с разным содержанием наполнителя позволяют реализовать достаточно высокие значения деформации без разрушения образцов. Нагревание экструдатов до  $T > T_c$  сопровождается восстановлением первоначальной формы за счет увеличения диаметра и сокращения длины. При этом в отличие от сжатия в пресс-форме уже при небольших степенях наполнения сохраняется остаточная деформация. Ее величина зависит как от характера наполнителя, так и от степени вытяжки – при экструзии  $\epsilon_{\text{ост}}$  меньше у ЭП–ТРГ, чем у других материалов, и повышается у всех композитов с ростом  $\epsilon_3$  и  $c$ .

Сравнение результатов, полученных для трех марок аэросилов, которые отличаются величиной удельной поверхности, показывает следующее. Абсолютные значения  $\epsilon_{\text{ост}}$ , соответствующие одинаковым величинам  $c$  и  $\epsilon_3$ , различаются у них несущественно. Тем не менее можно проследить четкую тенденцию к уменьшению  $\epsilon_{\text{ост}}$  в ряду

А-175–А-300–А-380. Лучше всего она видна при максимальных величинах  $\epsilon_3$ . Установленная закономерность коррелирует с той, что имела место при деформировании сжатием (табл. 1): увеличение удельной поверхности наполнителя снижает  $\epsilon_{\text{ост}}$ . Такое же хорошее согласие наблюдается для полимеров, наполненных графитом. И при экструзии, и при сжатии величина  $\epsilon_{\text{ост}}$  у них меньше, чем у композитов ЭП–аэросил. Эта разница становится еще значительнее при более корректном сравнении, когда содержание наполнителя оценивается не в массовых, а объемных процентах.

Отсутствие остаточной деформации после восстановления формы у экструдированного матричного полимера свидетельствует о решающем вкладе граничных слоев в формирование  $\epsilon_{\text{ост}}$ . Основываясь на этом факте, можно предположить следующий механизм появления остаточной деформации у композитов при плунжерной экструзии. Доминирующую роль в схеме напряженно-деформированного состояния при продавливании материала через матрицу играет деформация удлинения. Ее действие приводит к более интенсивному, чем при сжатии, разрушению межузло-

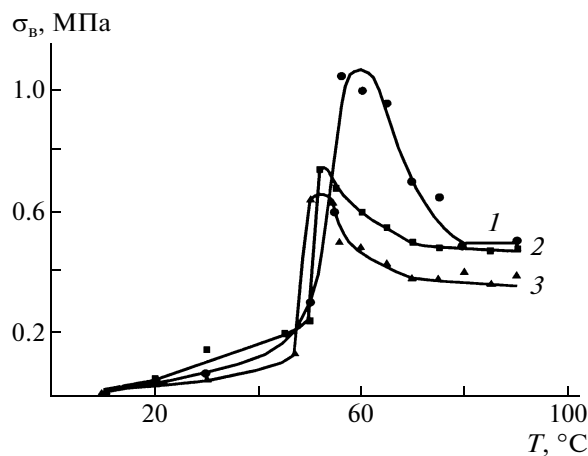
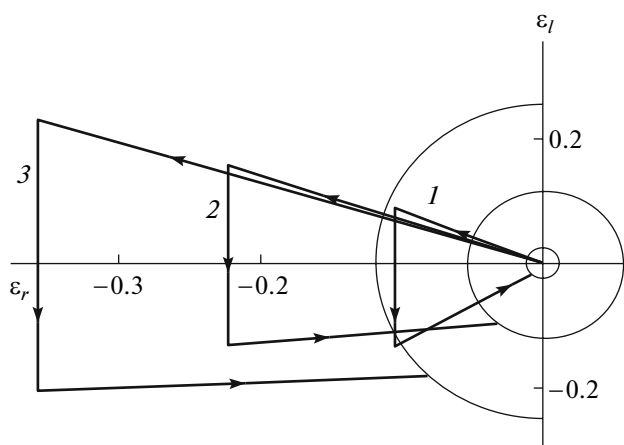


Рис. 3. Температурные зависимости напряжений восстановления формы: 1 – ЭП–А-380, 2 – ЭП–А-175, 3 – ЭП–ТРГ.  $\epsilon_c = 0.25$ .



**Рис. 4.** Траектории деформирования композита ЭП–А-175 по маршруту экструзия–сжатие–восстановление формы. 1 –  $\varepsilon_3 = 0.1$ ,  $\varepsilon_c = 0.2$ ; 2 –  $\varepsilon_3 = 0.2$ ,  $\varepsilon_c = 0.25$ ; 3 –  $\varepsilon_3 = 0.3$ ,  $\varepsilon_c = 0.36$ .

вых фрагментов полимерной сетки в граничных слоях, обуславливая необратимость восстановления формы. У композитов со слабыми физическими связями между наполнителем и полимерной матрицей (ЭП–ТРГ) имеет место высокая подвижность полимерных цепей в граничных слоях, что обуславливает меньшую вероятность разрушения (меньшие значения  $\varepsilon_{ост}$ ) по сравнению с системами с сильным адсорбционным взаимодействием (ЭП–аэросил). В то же время известно [12], что плотность химической сшивки у поверхности наполнителя меньше, чем вдали от граничного слоя. Этот фактор, изменяя подвижность межзольных цепей, также оказывает влияние на склонность материала к разрушению. В случае аэросила с наиболее развитой поверхностью (А-380) он обеспечивает лучшие условия для сохранения целостности полимерной сетки при деформировании методами экструзии и сжатия в пресс-форме.

Следовательно, при формировании твердофазной экструзией эффекта памяти формы в композитах на основе сетчатых полимеров необходимо иметь в виду тот факт, что присутствие наполнителя не позволяет обеспечить полное восстановление формы. Такая особенность эффекта памяти формы связана со схемой напряженно-деформированного состояния материала и вызывается разрушением элементов полимерной сетки вблизи поверхности наполнителя, происходящем при деформировании.

#### Комбинированная деформация

Как установлено на примере простых схем нагружения (рис. 1, табл. 1), максимальная деформация в наполненном сетчатом полимере достигается

в случае композитов, содержащих наполнитель с малой величиной относительной плотности. По этой причине для комбинированной деформации нами выбраны композиты с ТРГ и аэросилом.

Чтобы не выполнять огромный объем работы, варьируя величину  $c$ , мы ограничились содержанием наполнителя 10 мас. %. Оно соответствует ситуации, когда при использовании обоих рассматриваемых методов получения образцов можно ожидать достаточно высоких значений  $\varepsilon_{max}$  и минимизировать  $\varepsilon_{ост}$ .

Ранее было показано [15], что процессы деформирования и восстановления формы удобно представлять в координатах логарифмических деформаций – осевой  $\varepsilon_l$  и радиальной  $\varepsilon_r$ . На рис. 4 приведены траектории деформирования и восстановления формы на плоскости логарифмических деформаций для композита ЭП–А-175 при комбинировании экструзии и сжатия в пресс-форме. Диаметр круга является мерой обратимости: чем он меньше, тем ближе композит после нагревания возвращается к своим исходным размерам. Величина  $\varepsilon = \varepsilon_l + 2\varepsilon_r$  характеризует изменение объема [15]. Если деформация материала происходит без изменения объема, то  $\varepsilon = 0$ , с уменьшением объема –  $\varepsilon < 0$ , с увеличением –  $\varepsilon > 0$ .

По аналогии с коэффициентом Пуассона  $\nu$  для случая больших неупругих деформаций в работе [15] введен эффективный коэффициент поперечной деформации  $\nu_{эф}$  согласно формуле

$$\varepsilon_r = -\nu_{эф}\varepsilon_l$$

Однако, в отличие от  $\nu$ , он не является постоянной величиной материала, а зависит от условий нагружения и разгрузки (восстановления формы).

Из рис. 4 следует, что при деформации композита, включающей экструзию и последующее сжатие в контейнере с каналом такого же диаметра, как и диаметр экструдата, экструзия обеспечивает положительные значения  $\nu_{эф}$ . Последующее сжатие переводит его в область отрицательных значений. Степень восстановления уменьшается с ростом степени вытяжки.

В случае схемы сжатие–экструзия сжатый образец обладает нулевым  $\nu_{эф}$  (восстановление формы происходит путем увеличения длины образца при сохранении его диаметра), последующая экструзия переводит его в состояние с отрицательным  $\nu_{эф}$ , а при больших вытяжках – в состояние с положительным  $\nu_{эф}$ .

По сравнению с системой ЭП–ТРГ при одинаковых величинах соответствующих деформаций наблюдается меньшая степень восстановле-

ния, причем с ростом удельной поверхности она увеличивается. Этот результат коррелирует с поведением  $\varepsilon_{\text{ост}}$  при простых схемах нагружения.

Степень восстановления зависит от применяемого варианта комбинированной деформации. В случае схемы экструзия–сжатие способность композитов к восстановлению формы выше.

Изменение объема композитов при деформировании и восстановлении формы, как уже отмечалось, связано со способностью полимерной матрицы соответственно “заходить” и “выходить” из пор под действием внешних или созданных в материале внутренних напряжений. Данный процесс отражается на микроструктуре наполненных систем. Структурные исследования, иллюстрирующие характерные изменения, вызываемые при простой схеме нагружения (сжатие в пресс-форме), выполнены ранее [5, 6] на композите ЭП–ТРГ. В связи с этим в настоящей работе мы не будем приводить микрофотографий поверхности шлифов, а ограничимся описанием перестроек, происходящих на всех этапах комбинированной деформации и при восстановлении формы. В качестве объекта исследований выбран композит ЭП–10 мас. % ТРГ. Чтобы свести к минимуму влияние гетерогенности материала при проведении сравнительных количественных оценок, образцы для различных схем комбинированной деформации получали из одной и той же цилиндрической заготовки, перерезая ее посередине. Микроструктуру изучали на шлифах, изготовленных на поверхности раздела.

На рис. 5 приведены результаты измерений среднего размера частиц наполнителя и плотности исследованных композитов после каждого этапа деформирования. Видно, что они хорошо коррелируют друг с другом: плотность композита изменяется антибатно со средним размером агломератов графита (полостей, заполненных ТРГ). Диаграммы, представленные на рис. 5, позволяют сделать ряд заключений, в частности о поведении микропустот и эффективности их залечивания при различных видах деформации.

Учитывая хорошую прессуемость ТРГ [5], можно предположить, что уже на первом этапе деформирования вне зависимости от выбранной схемы комбинированной деформации происходит уплотнение наполнителя. В дальнейшем его плотность меняется не так существенно, в том числе и при восстановлении формы. Наблюдаемое при нагревании композитов увеличение  $d$  обусловлено раскрытием пор, залеченных при деформировании. Когда заключительной стадией комбинированной деформации является сжатие, происходит наибольшее изменение  $d$  и  $\theta_k$  по отношению к исходному материалу, связанное с уменьшением объема, занимаемого порами. Этому варианту комбинированной деформации

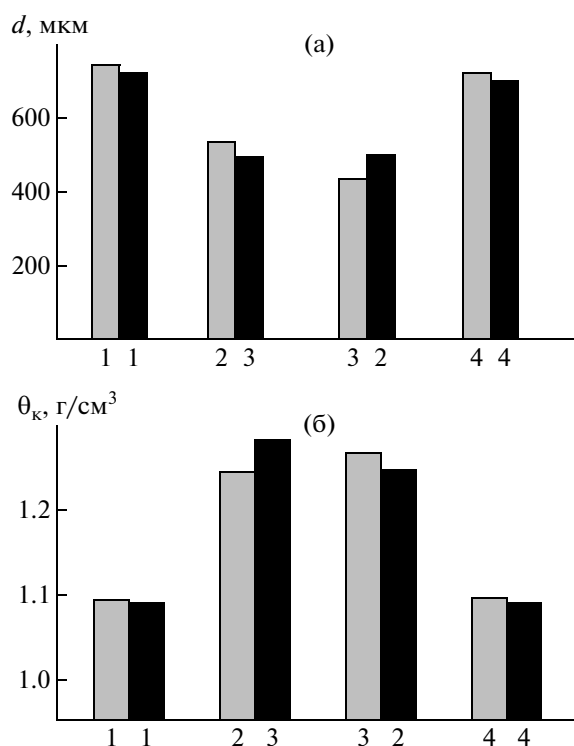


Рис. 5. Диаграммы изменения среднего размера пор, заполненных ТРГ (а), и плотности композита ЭП–ТРГ (б) при комбинированной деформации. Светлые прямоугольники – схема экструзия–сжатие, темные – сжатие–экструзия. 1 – исходный образец, 2–4 – образцы после экструзии (2), сжатия (3) и восстановления формы (4).

должно отдаваться предпочтение при необходимости реализации эффекта памяти формы с наибольшим изменением объема.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что реализация эффекта памяти формы, индуцированного деформацией, в эпоксидных композитах с агрегированным наполнителем может сопровождаться необратимым ростом объема образцов. Его величина зависит от природы наполнителя и склонности последнего к уплотнению под действием сжимающих напряжений. В качестве критерия оценки способности композита к восстановлению формы с изменением объема удобно использовать относительную плотность наполнителя, определяемую как отношение насыпной плотности порошка к плотности его компакта.

Наличие остаточной деформации при термостимулируемом восстановлении формы в случае больших деформаций и степеней наполнения может быть связано с присутствием граничных слоев и частичной механодеструкцией полимерной сетки.

Использование комбинированной деформации, включающей процессы сжатия и удлинения образцов в различной последовательности, позволяет формировать такие структурные состояния эпоксидных композитов, при которых соотношение продольной и поперечной деформаций при восстановлении формы может иметь заданную величину, как равную нулю, так и положительную или отрицательную.

Авторы выражают благодарность В.А. Глазуновой за проведение электронно-микроскопических исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lendlein A., Kelch S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. № 12. P. 2034.
2. *Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 3. С. 285.
3. *Белошенко В.А., Варюхин В.Н.* Эффект памяти формы в полимерах и его применение. Киев: Наукова думка, 2005.
4. *Skakalova V., Lukes V., Breza M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. P. 3161.
5. *Beloshenko V.A., Beygelzimer Ya.E., Borzenko A.P., Varyukhin V.N.* // *Composites.* 2002. V. 33. P. 1001.
6. *Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Voznyak Y.V.* // *Composites. A.* 2005. V. 36. P. 65.
7. *Beloshenko V.A., Beygelzimer Ya.E., Varyukhin V.N.* // *Polymer.* 2000. V. 41. № 10. P. 3837.
8. *Белошенко В.А., Бейгельзимер Я.Е., Борзенко А.П., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 4. С. 597.
9. *Белошенко В.А., Борзенко А.П., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2006. Т. 48. № 5. С. 869.
10. *Кузнецова В.М., Яковлева Р.А., Терещенко А.Ф., Бей Ж.Н., Курлова А.И., Подгорная Л.Ф., Заец Н.Н.* А.с. 1824901 СССР. // Б.И. 1992.
11. *Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988.
12. *Хозин В.Г.* Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
13. *Gall K., Dunn M.L., Liu Y., Finch D., Lake M., Munshi N.A.* // *Acta Materialia.* 2002. V. 50. P. 5115.
14. *Gall K., Dunn M.L., Liu Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 2. P. 290.
15. *Белошенко В.А., Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В.* // *Докл. РАН.* 2006. Т. 409. № 3. С. 351.



УДК 541.64:539.199

## РАЗРУШЕНИЕ ГЛОБУЛ СО- И ГОМОПОЛИМЕРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРИСУТСТВИИ ДИФИЛЬНОГО СУБСТРАТА<sup>1</sup>

© 2009 г. П. Н. Аблязов\*, В. В. Василевская\*\*, А. Р. Хохлов\*, \*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.02.2008 г.

Принята в печать 01.12.2008 г.

Исследованы процессы разрушения глобулы в присутствии димерного субстрата, состоящего из гидрофильной группы Р и гидрофобной группы Н с высоким сродством к гидрофобным Н-звеньям макромолекулы. Изучены глобулы гомополимерной Н макромолекулы и макромолекулы НР сополимера с белковоподобной статистикой распределения мономерных звеньев вдоль цепи. Процесс разрушения глобулы в таких системах начинается с преобразования формы глобулы из сферической в дискообразную. При высоких концентрациях субстрата разрушение глобулы белковоподобного сополимера происходит полностью, в этих же условиях гомополимерная макромолекула образует структуру из двух бусинок с формой, близкой к сплюснутому эллипсоиду, симметрично расположенных относительно связывающей их нити.

Одним из способов ускорения обычных бинарных реакций является концентрирование реагентов в ограниченных частях системы – в реакторах или в наборе микрореакторов, распределенных однородным образом или в некотором пространственном порядке во всем объеме системы [1]. Для концентрирования реагентов используют различные гетеросистемы: полимерные гели с каталитическими центрами, прикрепленными к полимерным цепям сетки [2], структурированные полимерные гели [3, 4], дендримеры [5], полимерные глобулы [6, 7], разбавленные эмульсии и мицеллярные растворы [1, 8–16]. Физические причины концентрирования реагентов в нанореакторах при этом самые разные – электростатические взаимодействия, реакции ионного обмена, ван-дер-ваальсово притяжение, гидрофобные эффекты и т.д. Во всех перечисленных случаях реагенты и нанореакторы должны быть подобраны так, чтобы свободная энергия реагентов внутри неоднородностей была меньше, чем их свободная энергия в объеме. Ясно, что последнее определяется не только структурой нанореакторов, но и свойствами реагентов, силой селективного взаи-

модействия реагентов с микронеоднородностями гетерогенной среды.

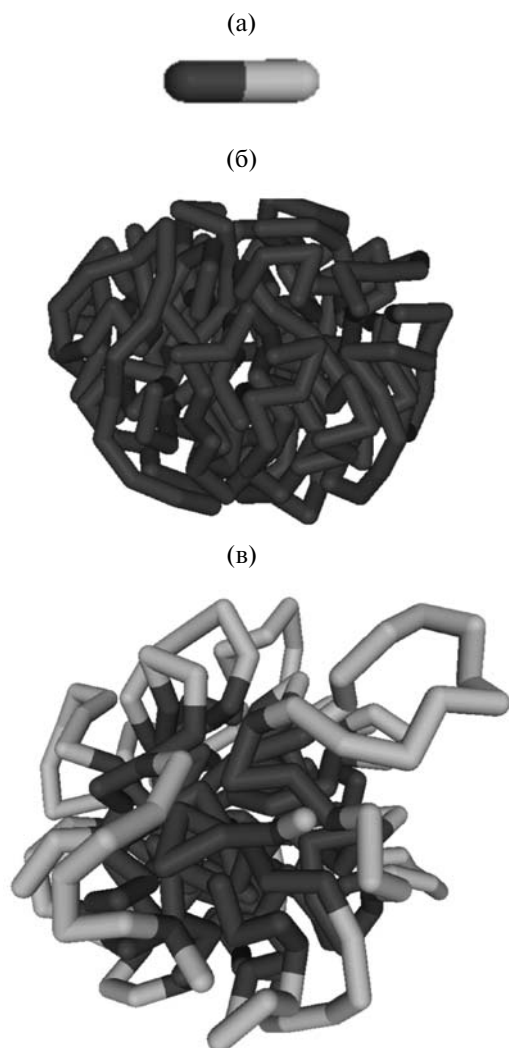
К примеру, если реакция проходит между гидрофобными веществами, то ускорить ее можно, применяя эмульсию неполярного водонерастворимого соединения и воды либо водный раствор мицелл. Если взаимодействуют амфифильные [17, 18] или поверхностно-активные вещества, то желаемого эффекта можно добиться, используя системы с хорошо определенными межфазными границами. Помещенные в такие системы, эти реагенты начнут концентрироваться в поверхностных слоях толщиной в несколько нанометров – поверхностных нанореакторах, где в основном и проходит реакция.

Простейший случай поверхностных нанореакторов – совокупность внешних слоев сферических капель эмульсии [19–22], более сложный – поверхность растворимой глобулы. Последний вариант аналогичен ферментативному катализу [23, 24].

Известно, что конформационные свойства макромолекул существенно зависят от наличия примесей в растворителе [25–27], зачастую даже небольшие добавки солибилизирующих веществ могут вызвать переход макромолекулы из глобулярного состояния в клубковое. В данном случае эффекты концентрирования значительно снижаются, а значит, эффективность макромолекулярного раствора в качестве совокупности микрореакторов падает.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (контракт 02.513.11.3329) Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-01124а) и Нидерландской организации по научным исследованиям (проект 047.011.2005.011).

E-mail: vvvas@polly.phys.msu.ru (Василевская Валентина Владимировна).



**Рис. 1.** Молекула субстрата (а), мгновенный снимок глобулы гомополимера (б), а также глобула сополимера с белковоподобной статистикой распределения гидрофобных Н и гидрофильных Р звеньев (в).

Цель настоящей работы – исследование процессов разрушения глобулы в присутствии амфифильного субстрата, состоящего из групп с различным сродством к мономерным звеньям макромолекулы.

## МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

В соответствии с поставленной задачей нами рассмотрена система, состоящая из полимерной глобулы, окруженной амфифильным субстратом.

Были рассмотрены два случая: гомополимерная глобула из гидрофобных звеньев Н и глобула белковоподобного сополимера из гидрофобных Н и гидрофильных Р звеньев. В белковоподобной глобуле гидрофобные звенья образуют плотное ядро, а гидрофильные – рыхлую оболочку вокруг

него. Распределение звеньев в белковоподобном сополимере можно описать особым типом марковского процесса, в котором длина последовательных Н- и Р-блоков независима и определяется как функция степени полимеризации макромолекулы  $N$  (или радиуса ее родительской глобулы  $R_{mg} \sim \left(\frac{3}{4\pi} N\right)^{1/3}$ ) и соотношения  $r$  между числом разноименных звеньев в макромолекуле [28]. В данной работе были рассмотрены белковоподобные макромолекулы, содержащие одинаковое количество гидрофобных и гидрофильных групп  $r = 1$ .

Амфифильный субстрат был рассмотрен в виде димерной молекулы, состоящей из Н- и Р-бусинок (рис. 1а), полностью тождественных соответствующим звеньям макромолекул.

Временную эволюцию системы находили посредством решения системы уравнений Ньютона методом молекулярной динамики [29]. Длина связи в макромолекуле и в молекуле субстрата была равна единице ( $b = 1.0$ ) и фиксировалась при помощи алгоритма RATTLE [30].

Взаимодействия исключенного объема несвязанных Н- и Р-звеньев задавали потенциалом отталкивания типа Леннарда–Джонса

$$u_{ev} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] h(r_0 - r_{ij}) \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между взаимодействующими центрами  $i$  и  $j$ ,  $r_0 = 2^{1/6}$  – радиус обрезания потенциала,  $h(x)$  – функция Хевисайда:  $h(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases}$ .

В уравнении (1) параметр  $\varepsilon$  определяет силу взаимодействия и контролирует энергетическую шкалу, а величина  $\sigma$  – характерные пространственные масштабы. Мы положили  $\sigma = \varepsilon = 1$  для всех попарных взаимодействий, и все результаты, приведенные здесь, даны в терминах этих величин.

Помимо потенциала исключенного объема мономерные звенья, не являющиеся соседними вдоль по цепи, а также группы субстрата притягиваются или отталкиваются друг от друга в зависимости от типа взаимодействующих звеньев. Взаимодействие описывается потенциалом Юкавы

$$u_s(r_{ij}) = \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}\sigma}{r_{ij}} f(r_{ij}, r_c) h(r_c - r_{ij}), \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  ( $= \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{PP}, \varepsilon_{HP}$ ),  $f(r_{ij}, r_c) = [1 - (r_{ij}/r_c)]^2$  – экранирующая функция.

Параметры  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  устанавливают амплитуду локальных взаимодействий звеньев,  $r_c$  – радиус обрезания потенциала Юкавы. Потенциал (2)

описывает опосредованные растворителем короткодействующие гидрофобно-гидрофильные взаимодействия. При  $\varepsilon_{\text{об}} = 0$  между звеньями нет никаких дополнительных взаимодействий (отталкивания или притяжения), кроме взаимодействий исключенного объема, задаваемых потенциалом (1).

В проведенных экспериментах было положено  $\varepsilon_{\text{НР}} = \varepsilon_{\text{РР}} = 0$  и  $\varepsilon_{\text{НН}} = -3$  отрицательное для обеспечения коллапса макромолекулы и достаточно большое, чтобы результат был более наглядным.

Примеры гомополимерной и белковоподобной глобул показаны на рис. 1. Видно, что гомополимерная глобула представляет собой сферическую плотную структуру. В глобуле белковоподобного сополимера гидрофобные звенья Н формируют плотное ядро, а петли из гидрофильных звеньев Р создают более рыхлую корону [28, 31, 32].

После того как полимерная глобула была создана и уравновешена, в ячейку добавляли разное количество молекул субстрата  $N_D$ .

Расчеты были проведены для макромолекул степени полимеризации  $N = 256$ , помещенных в ячейку размером  $1000 \times 1000 \times 1000$ . В ходе расчетов параметры взаимодействия оставались неизменными:  $\varepsilon_{\text{НН}} = -3$ ,  $\varepsilon_{\text{РР}} = \varepsilon_{\text{НР}} = 0$ , концентрация димеров  $c_D = N_D / (1000^3)$  изменялась в интервале от 0 до  $1.2 \times 10^{-6}$  с шагом  $10^{-7}$ . Уравнения движения интегрировали с шагом по времени  $\Delta t = 0.001\sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$ , где  $m = 1$  – масса бусинки.

После изменения концентрации субстрата  $c_D$  система уравновешивалась в течение не менее  $10^6$  временных шагов.

При каждом значении концентрации субстрата  $c_D$  были вычислены среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы  $\langle R^2 \rangle$ , среднее число кластеров  $N_{\text{clust}}$ , образованных гидрофобными звеньями макромолекулы, параметры формы  $k_1$  и  $k_2$ , а также коэффициент сферичности  $\alpha_s$ .

Мы полагали, что два не являющихся соседями по цепи звена входят в один кластер, если расстояние  $r_{ij}$  между ними меньше критического значения:  $r_{ij} < 1.4$ . Таким образом, кластер – это совокупность звеньев, таких, что для каждого входящего в кластер звена  $i$  можно найти в этом кластере как минимум одно звено  $j$ , расстояние до которого будет меньше  $r_{ij} < 1.4$ .

Параметры формы  $k_1$  и  $k_2$  ( $k_1 \leq k_2$ ) и параметр сферичности  $\alpha_s$  определяли из отношений параметров  $f_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ):  $f_1 = R_1^2 / R^2$ ,  $f_2 = R_2^2 / R^2$  и  $f_3 = R_3^2 / R^2$  ( $f_1 \leq f_2 \leq f_3$ ), являющихся в свою очередь отношением компонентов  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  тензо-

ра инерции ( $R_1^2 + R_2^2 + R_3^2 = R^2$ ,  $R_1 \leq R_2 \leq R_3$ ), приведенного к диагональному виду  $k_1 = f_1 / f_3$ ;  $k_2 = f_1 / f_2$ ;  $\alpha_s = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 (f_i - f_j)^2$ .

Для сферического объекта  $f_1 = f_2 = f_3 = 1/3$ ,  $k_1 = k_2 = 1$ ; для диска с нулевой толщиной  $f_2 \approx f_3 \gg f_1$ ,  $k_1 = k_2 \neq 1$ ; для бесконечного цилиндра  $f_3 \gg f_1 \approx f_2$ ,  $k_1 \rightarrow 0$ ,  $k_2 = 1$ . Параметр сферичности ( $\alpha_s \geq 0$ ) равен нулю для сферического объекта и растет по мере отклонения формы от сферической [33, 34].

Для получения точных значений вычисляемых величин расчеты проводили в течение промежутка времени, значительно превышающего характерное время их флуктуации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции  $\langle R^2 \rangle$  макромолекулы и количества внутримолекулярных кластеров  $N_{\text{clust}}$  от концентрации амфифильного субстрата  $c_D$  для белковоподобной и гомополимерной глобул представлены на рис. 2.

Видно, что в отсутствие субстрата гидрофобные звенья Н белковоподобной и гомополимерной глобул собраны в единственный кластер ( $N_{\text{clust}} = 1$ ).

При высоких концентрациях субстрата  $c_D$  однокластерная структура разрушается, а радиус инерции  $\langle R^2 \rangle$  макромолекулы увеличивается в несколько раз, причем схема разрушения глобул в исследуемых двух случаях весьма различна.

На зависимостях  $\langle R^2 \rangle$  и  $N_{\text{clust}}$  от  $c_D$  белковоподобной глобулы можно выделить область концентраций субстрата  $c_D$ , а именно от  $\sim 3 \times 10^{-7}$  до  $\sim 6 \times 10^{-7}$ , где  $\langle R^2 \rangle$  и  $N_{\text{clust}}$  резко растут. Радиус инерции макромолекулы  $\langle R^2 \rangle$  в этой области увеличивается более чем в 5 раз, а  $N_{\text{clust}}$  возрастает от 1 до 3. По мере дальнейшего увеличения  $c_D$  происходит измельчение существующих кластеров, и при высоких значениях  $c_D$  ( $\sim 12 \times 10^{-7}$ ) гидрофобные звенья Н формируют уже пять кластеров. Интересно, что радиус инерции  $\langle R^2 \rangle$  при этом практически не изменяется, и в интервале  $c_D \sim (6-12) \times 10^{-7}$  он равен  $\sim 30$ .

Радиус инерции гомополимерной макромолекулы изменяется с повышением содержания субстрата  $c_D$  монотонно. В данном случае однокластерная структура сохраняется до более высоких

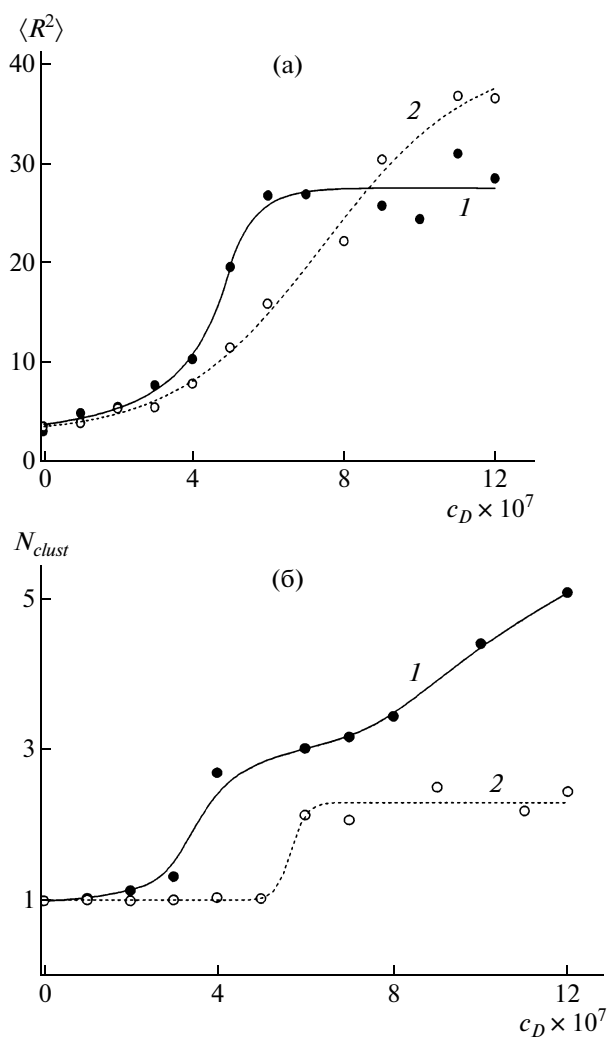


Рис. 2. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции  $\langle R^2 \rangle$  (а) и количества внутримолекулярных кластеров  $N_{clust}$  (б) от концентрации субстрата  $c_D$  для белковоподобной (1) и гомополимерной (2) глобул.

концентраций димера  $c_D$  и разрушается практически скачкообразно с изменением  $N_{clust}$  от 1 до  $\sim 2.3$  в интервале  $c_D \sim (5-6) \times 10^{-7}$ . Интересно, что в этой области изменений концентраций субстрата не наблюдается резкого роста радиуса инерции  $\langle R^2 \rangle$  макромолекулы. По мере дальнейшего увеличения концентрации  $c_D$  радиус инерции макромолекулы  $\langle R^2 \rangle$  монотонно увеличивается, и при высоких содержаниях субстрата радиус инерции гомополимерной макромолекулы  $\langle R^2 \rangle$  оказывается выше, чем радиус инерции белковоподобной макромолекулы. Однако с точки зрения числа кластеров структура гомополимерной глобулы более стабильная, поскольку даже при весьма вы-

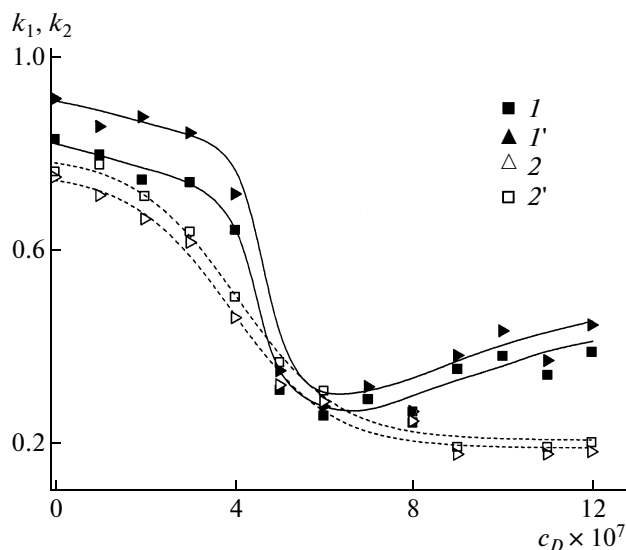


Рис. 3. Зависимость параметров формы  $k_1$  (1, 2) и  $k_2$  (1', 2') от концентрации субстрата  $c_D$  для белковоподобной (1, 1') и гомополимерной (2, 2') глобул.

соком содержании димеров в системе  $c_D$  число кластеров  $N_{clust}$  остается равным  $\sim 2.3$ .

На рис. 3 представлены зависимости параметров формы  $k_1$  и  $k_2$  от концентрации  $c_D$  для белковоподобной и гомополимерной глобул. В отсутствие субстрата и при малых его концентрациях параметры  $k_1$  и  $k_2$  приблизительно равны и близки к единице; это указывает на то, что в отсутствие субстрата обе глобулы обладают формой, близкой к сферической.

По мере повышения концентрации субстрата  $c_D$  сферическая форма глобулы разрушается, параметры  $k_1$  и  $k_2$  уменьшаются, оставаясь тем не менее по значениям близкими друг к другу. Величины  $k_1$  и  $k_2$  для гомополимерной глобулы (рис. 3, кривые 2 и 2') уменьшаются монотонно вплоть до весьма низких значений. Иными словами, форма макромолекулы постепенно изменяется со сферической на дискообразную, а толщина диска уменьшается. На кривой белковоподобной глобулы можно выделить область концентраций субстрата ( $c_D \sim (4-5) \times 10^{-7}$ ), в которой коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  резко уменьшаются, оставаясь, как и в случае гомополимерной глобулы, примерно равными. Интересно, что в этом случае после резкого уменьшения в области  $c_D \sim (4-5) \times 10^{-7}$  параметры  $k_1$  и  $k_2$  по мере дальнейшего повышения  $c_D$  возрастают.

Зависимости параметра сферичности  $\alpha_s$  от концентрации  $c_D$  для белковоподобной и гомополимерной глобул приведены на рис. 4. Видно, что в отсутствие субстрата и при малых его концен-

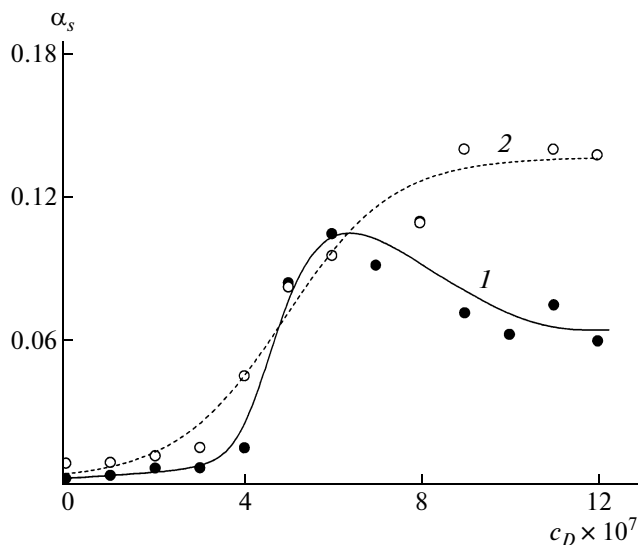


Рис. 4. Зависимость параметра сферичности  $\alpha_s$  от концентрации субстрата  $c_D$  для белковоподобной (1) и гомополимерной (2) глобул.

трациях параметр сферичности  $\alpha_s$  белковоподобной и гомополимерной глобул близок к нулю,  $\alpha_s < 0.018$ . Таким образом, при малых концентрациях субстрата и белковоподобная, и гомополимерная глобулы обладают симметрией, очень близкой к сферической. При  $c_D \sim 4 \times 10^{-7}$  параметр сферичности  $\alpha_s$  резко увеличивается, а затем по мере роста концентрации  $c_D$  слегка уменьшается.

Параметр сферичности  $\alpha_s$  гомополимерной глобулы с повышением концентрации  $c_D$  монотонно растет. Такое поведение параметра сферичности  $\alpha_s$  свидетельствует о том, что разрушение глобулы сопровождается изменением ее формы.

На рис. 5 представлены мгновенные снимки конформаций белковоподобной (рис. 5а–5г) и гомополимерной (рис. 5д–5з) макромолекул. При низких концентрациях димера  $c_D$  форма глобул сферическая, по мере увеличения концентрации  $c_D$  глобула преобразуется в дискообразную структуру, затем этот диск разрывается на отдельные кластеры. При высоких концентрациях белковоподобная глобула практически деструктурирована, а глобула гомополимерной макромолекулы формирует структуру из двух кластеров-бусинок, связанных между собой нитью. Визуальный анализ показал (рис. 5з), что каждый из кластеров-бусинок представляет собой слегка сплюснутый эллипсоид, что было подтверждено также результатами расчетов параметров  $k_1$  и  $k_2$  каждой из бусинок. Так, при  $c_D \sim 12 \times 10^{-7}$  параметры формы первой бусинки равны:  $k_1 = 0.54$  и  $k_2 = 0.8$ , второй – 0.45 и 0.54 соответственно. Бусинки расположены симметрично относительно связывающей их нити (приблизительно параллельно друг другу). Формирование такой конформации обусловлено наличием большого числа молекул дифильного субстрата, осаждающихся на мономерных звеньях цепи и образующих особым образом структурированные слои. Ясно, что дискообразная форма кластеров-бусинок обеспе-

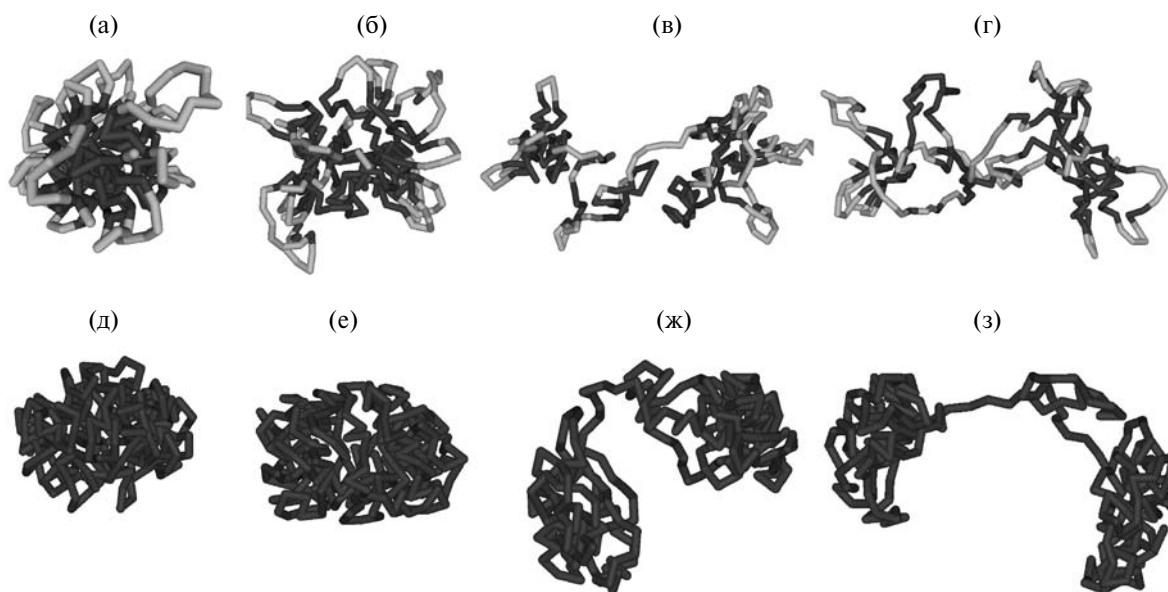


Рис. 5. Мгновенные снимки белковоподобной глобулы (а–г) и гомополимерной глобулы (д–з) при  $c_D \times 10^7 = 0$  (а), 3 (б, е), 7 (в, ж), 11 (г), 1 (д) и 9 (з).

чивает контакт максимального числа молекул субстрата со звеньями макромолекулы. По мере повышения концентрации  $c_D$  расстояние между бусинками увеличивается, но симметрия их расположения (параллельно большим осям) не изменяется. По-видимому, именно из-за такой необычной формы бусинок и симметричного относительно связывающей их нити расположения значения параметров формы  $k_1$  и  $k_2$  всей глобулы отводят дискообразной форме.

Таким образом, проведены исследования процессов разрушения глобул сополимерных и гомополимерных глобул в присутствии дифильного субстрата. Дуалистичное строение молекул субстрата обуславливает то, что процесс разрушения глобул начинается с процесса изменения ее формы со сферической на дискообразную. Дискообразная форма глобулы, сохраняя возможность для преимущественного взаимодействия гидрофобных звеньев друг с другом, позволяет большему числу молекул субстрата, с одной стороны, взаимодействовать своими гидрофобными частями с гидрофобными звеньями макромолекулы, а с другой — экспонировать свои гидрофильные части во внешний растворитель. Введение относительно большого числа дифильного субстрата приводит к видимому полному разрушению глобулы белковоподобной макромолекулы и возникновению конформации из двух бусинок в случае гомополимерной глобулы. Бусинки в этом случае имеют необычное строение, их форма близка к эллипсоидальному диску, причем ориентированы они приблизительно параллельно друг другу.

Образование стабильных структур в виде ожерелья из мицеллоподобных бусинок является обычным явлением при коллапсировании макромолекул, амфифильных на уровне отдельного звена [34–39], когда формирование бусинок также, с одной стороны, увеличивает выгодный с энергетической точки зрения контакт гидрофобных групп друг с другом, а с другой, позволяет гидрофильным группам экспонироваться во внешний растворитель. Вычисления показали, что форма бусинок чувствительна к свойствам полимерной цепи. Так, сферические бусинки образуются гибкими амфифильными цепями [34, 35], продолговатые — гребнеобразными [36], продолговатые с коллагеноподобным упорядочением — жесткими цепями [37, 38]. В сополимерах из амфифильных и гидрофильных звеньев бусинки обладают локальным спиральным порядком [39]. Теория перехода клубок—глобула амфифильных макромолекул с учетом формирования ожерелья-подобных структур развита в работах [40, 41].

В настоящем исследовании форма бусинок (в виде сплюснутого эллипсоида) является следствием дополнительных отталкивательных взаимодействий между молекулами субстрата, с из-

бытком адсорбированных на поверхности бусинок.

Следует отметить, что при высоком сродстве гидрофобных частей Н дифильного субстрата с гидрофобными звеньями Н макромолекул практически все молекулы субстрата стремятся адсорбироваться на поверхности глобулы. Поэтому в случае, когда макромолекулы субстрата способны вступать в реакцию при контакте между собой, поверхность глобулы может эффективно играть роль поверхностного нанореактора. По-видимому, поскольку присутствие дифильного субстрата может привести к разрушению глобулы, использование глобул в качестве поверхностных нанореакторов эффективно только при относительно невысоких значениях концентраций дифильных реагентов, когда солибилизирующий эффект не приводит к разрушению структуры. Исследование зависимости скорости реакции между поверхностно-активными веществами в нанореакторах, формирующихся на поверхности глобул, будет являться предметом наших последующих публикаций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 501.
2. *Wang G., Kuroda K., Enoki T., Grosberg A., Masamune S., Oya T., Takeoka Y., Tanaka T.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2000. V. 97. № 18. P. 9861.
3. *Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Macromolec. Theory Simul. 2002. V. 11. № 6. P. 623.
4. *Vasilevskaya V.V., Aerov A.A., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 19. P. 9321.
5. *Couvercelle J.-P., Huguet J., Vert M.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 24. P. 6452.
6. *Couvercelle J.-P., Huguet J., Vert M.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 19. P. 5015.
7. *Zhao M., Sun L., Crooks R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 19. P. 4877.
8. *Balogh L., Tomalia D.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 29. P. 7355.
9. *Gröhn F., Bauer B.J., Akpalu Y.A., Jackson C.L., Amis E.J.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6042.
10. *Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729.
11. *Zakharova L.Ya., Kudryavtseva L.A., Shagidullina R.A.* // J. Molec. Liq. 2001. V. 91. № 1. P. 193.
12. *Zakharova L.Ya., Kudryavtseva L.A., Shagidullina R.A., Valeeva F.G.* // J. Molec. Liq. 2001. V. 94. № 1. P. 79.
13. *Candau F., Pabon M., Anquetil J.-Y.* // Colloids Surf. A. 1999. V. 153. № 1–3. P. 47.
14. *De la Vega R., Perez-Tajeda P., Lopez-Cornejo P., Sanchez F.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 5. P. 1558.
15. *Husein M.M., Weber M.E., Vera J.H.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 24. P. 9159.

16. *Pereira R.R., Zanette D., Faruk J.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 1. P. 356.
17. *Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Colloid Polym. Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 117.
18. *Okhapkin I.M., Askadskii A.A., Markov V.A., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 284. № 6. P. 575.
19. *Василевская В.В., Аэров А.А., Хохлов А.Р.* // Докл. РАН. 2004. Т. 398. № 6. С. 777.
20. *Vasilevskaya V.V., Aerov A.A., Khokhlov A.R.* // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 284. № 5. С. 459.
21. *Аблязов П.Н., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Коллоид. журн. 2007. V. 69. № 3. С. 293.
22. *Петровская Е.В., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2007. V. 49. № 6. С. 1080.
23. *Волькенштейн М.В.* Биофизика. М.: Наука, 1981.
24. *Хохлов А.Р., Василевская В.В.* // Наука в России. 2007. № 6. С. 4.
25. *De Gennes P.G.* // J. Phys. Lett. 1976. V. 37. P. 59.
26. *Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R., Matsuzawa Y., Yoshikawa K.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 16. P. 6595.
27. *Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R., Yoshikawa K.* // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 8. P. 600.
28. *Govorun E.N., Ivanov V.A., Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Borovinsky A.L., Grosberg A. Yu.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 4. P. 040903.
29. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1990.
30. *Andersen H.C.* // J. Comput. Phys. 1983. V. 52. № 1. P. 24.
31. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica A. 1998. V. 249. № 1–4. P. 253.
32. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 17. P. 3456.
33. *Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1980. V. 22. № 10. P. 2226.
34. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.
35. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 10103.
36. *Старостина А.А., Клочков А.А., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолекул. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1691.
37. *Vasilevskaya V.V., Markov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 144914.
38. *Markov V.A., Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., ten Brinke G., Khokhlov A.R.* // Macromol. Symp. 2007. V. 252. P. 24.
39. *Ермилов В.А., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 109.
40. *Borisov O.V., Zhulina E.B.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 6. P. 2506.
41. *Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R.* // J. Phys., Condens. Matter. 2006. V. 18. № 3. P. 915.

УДК 541.64:547.96

## БИОИНСПИРИРОВАННЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОТИОФЕНА И ПЕПТИДОВ (ALA–GLY)<sub>n</sub>: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ<sup>1</sup>

© 2009 г. О. А. Гуськова\* \*\*, Е. Schillinger\*\*, П. Г. Халатур\*, \*\*, \*\*\*,  
Р. Bäuerle\*\*, А. Р. Хохлов\*, \*\*, \*\*\*\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\* Ulm University  
A. Einstein Allee, 11, D-89081, Ulm, Germany

\*\*\* Тверской государственный университет  
170002 Тверь, Садовый пер., 35

\*\*\*\* Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 07.11.2007 г.

Принята в печать 13.03.2008 г.

Описаны результаты атомистического молекулярно-динамического моделирования адсорбции гибридных молекул, представляющих собой соолигомеры тиофенового и пептидного (биомиметического) сегментов. В качестве адсорбента выступала поверхность пиролитического графита. Исследованы процессы самоорганизации в зависимости от температуры, силы адсорбции для двух типов гибридов – ди- и триблок-соолигомеров (с центральным тиофеновым блоком). Детально проанализирована структура полученных адсорбционных слоев. Оценены возможности реализации  $\pi$ -стекинга в тиофеновом сегменте в самоорганизующихся ассоциатах. Изучены мотивы вторичной структуры в пептидных блоках и их эволюция при увеличении силы адсорбции.

### ВВЕДЕНИЕ

В коллоидной химии и в науке о материалах внимание исследователей привлекает субмикронная самоорганизация амфифильных блок-сополимеров, которая объясняется химической несовместимостью составных частей. С одной стороны, чтобы избежать нежелательных контактов мономеров, блоки сегрегируют и пытаются минимизировать площадь поверхности между ними. С другой стороны, минимизация площади поверхности между блоками может привести к растяжению полимерных цепей, которое невыгодно по энтропийным причинам. Конкуренция этих двух вкладов определяет геометрию систем.

Для большинства блок-сополимеров форма и общий размер результирующих ассоциатов могут быть предсказаны исходя из длины исходных блоков [1]. Основными структурами, которые бы-

ли экспериментально обнаружены для такого типа полимеров, являются сферы, цилиндры, ламели, а также гексагональные и гироидные структуры. Факторами, определяющими, какую морфологию будет принимать тот или иной блок-сополимер в растворе, являются соотношение объемных долей блоков и условия внешней среды. Отклонения от традиционного агрегационного поведения с образованием морфологий, известных для большинства биосистем (например, подобие полимерных везикул биологическим мембранам), и появление более сложных структур связаны с действием специфических нековалентных взаимодействий (электростатические силы, водородное связывание,  $\pi$ - $\pi$ -стекинг), хиральностью, эффектами вторичной структуры [2], использованием жестких блоков или мезогенов, а также с увеличением числа различных блоков.

В частности, интересными блок-сополимерами являются те, которые сочетают свойства синтетических полимеров (растворимость, эксплуатационные характеристики, эластичность и т.д.) со свойствами протеинов или полисахаридов (вторичная структура, функциональность, био-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и SFB 569 (“Hierarchic Structure Formation and Function of Organic-Inorganic Nano Systems”, Ulm, Germany, проект A11).

E-mail: guskova\_olga@mail.ru (Гуськова Ольга Александровна).



совместимость). Такие биомиметические гибридные полимеры или молекулярные химеры [3] могут давать сложные суперструктуры с новыми свойствами, что интересно и со структурной, и с функциональной точек зрения. “Умные” материалы, основанные на полипептидах, способны обратимо менять свою конформацию ( $\alpha$ -спираль– $\beta$ -лист–клубок), поэтому их свойства изменяются при варьировании внешних условий, например ионной силы раствора, pH среды или температуры. Кроме того, синтетическая компонента способствует уменьшению тенденции пептидных сегментов к перепутыванию и необратимой агрегации в разупорядоченные перепутанные клубки [4]. Наблюдения за пептидными блоками сополимеров также весьма полезны для исследования процессов самоорганизации в природных белках.

Гибридные сополимеры, содержащие полипептидные блоки, подразделяются на собственно пептидные гибриды и сополипептиды. К первому классу относятся блок-сополимеры с растворимыми и поэтому коронообразующими пептидными сегментами. Данный класс включает линейные ди- и триблок-сополимеры. В подавляющем большинстве экспериментальных работ исследовали агрегационное поведение водных растворов образцов, состоящих из гибких полибутадиеновых, полиизопреновых, полистирольных, полиэтиленоксидных звеньев и  $\alpha$ -спиралей поли-*L*-лизина и поли-*L*-глутамата [5, 6]. В зависимости от состава сополимеров агрегаты имели сферическую, цилиндрическую или ламелярную структуру с характеристическими размерами 250–450 Å.

Ко второму классу относятся сополипептиды, содержащие пептидные сегменты с разными мотивами вторичной упаковки, полярностью, гидрофобностью [7]. В этих системах также наблюдалось спонтанное формирование агрегатов. В работе [7] на примере поли-*L*-глутамата-блок-поли-*L*-лизина исследовали процессы смены морфологии комплексов (глобулярные ассоциаты–фибриллы–лентообразные агрегаты). Было установлено, что формирование лент связано с антипараллельной  $\beta$ -листовой укладкой пептидных сегментов и их стабилизацией гидрофобными контактами. Несмотря на достигнутые успехи, открытым вопросом для сополипептидов остается контроль за вторичной структурой и сополимерным составом.

Наибольшее различие между гибридными блок-сополимерами и синтетическими полимерами заключается в наличии у первых целой иерархии организованных наноразмерных структур с различным характерным масштабом. На самых низших ступенях иерархии пептидные последовательности сворачиваются в регулярные вторичные мотивы –  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -листы. На следующем уровне эти мотивы могут образовать

гексагональные и ламелярные структуры. Наконец, фазовое расслоение между пептидным и синтетическим блоками приводит к формированию упорядоченных доменов с наибольшими характерными размерами [8].

Кроме модификации синтетических полимеров простыми гомополипептидными последовательностями, в эксперименте прибегают к биологически активным пептидным сегментам. Классифицируют такую группу биоинспирированных гибридов по тем структурам, которые способен давать индивидуальный белок. Например, для  $\beta$ -листных пептидов, которые, как отмечается в ряде работ, являются наилучшими “строительными блоками” для самоорганизующихся структур из-за природной тенденции к агрегации, характерны следующие группы:  $\beta$ -амилоидная имитация – быстрая и необратимая ассоциация в нерастворимые фибриллы, коллагеновые структуры, подобие природному шелку.

Молекулярные гибриды, основанные на пептидных последовательностях природного шелка, привлекают внимание исследователей своими уникальными механическими свойствами [9]. В работе [10] авторы заменили аморфные пептидные домены шелка сегментами ПЭГ, оставляя при этом основной  $\beta$ -листовой домен ( $[ALA]_{4-8}$ ). Длина сегментов ПЭГ была выбрана такой, что была невозможной кристаллизация этого полимера. В результате получен новый материал – шелкоинспирированный мультиблочный сополимер, который в твердом состоянии содержал  $\beta$ -листовые домены, рассеянные в аморфной фазе ПЭГ. В другом подходе [11] получены образцы блок-сополимера, состоящего из сегментов ПЭГ и последовательности  $[GLY-ALA]_2$ . В данном случае пептидные сегменты также сохраняли свою  $\beta$ -листовую структуру. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что эти домены диспергированы в непрерывной фазе ПЭГ. Таким образом, селективная замена или модификация определенных сегментов природных биополимеров синтетическими полимерами одновременно с сохранением других сегментов, ответственных за те или иные свойства природных полимеров, может дать пептидные гибриды с аналогичными или лучшими свойствами и функциями. В работе других исследователей [12] описываются синтез и свойства гибридных мультиблочных сополимеров на основе полиаланиновых блоков шелка (spidroin MaSp1, MaSp2) и различных олигомеров изопрена. Было установлено, что эти мультиблочные полимеры обладают вторичной структурой, аналогичной немодифицированному биополимеру, а также схожими свойствами при растворении в различных растворителях. Более того, эти исследования показали, что при введении достаточно коротких полиизо-

преновых блоков образуется мицеллоподобная структура.

Сочетание пептидных блоков с сопряженными сегментами, например олиго- и политиофенами, предоставляет возможность осуществлять контроль за супрамолекулярной организацией последних, а следовательно, получать полупроводящие материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Кроме введения пептидных сегментов, попытки контроля над уровнем самоорганизации политиофенов включали изначально разработки стратегий синтеза для получения цепей, сшитых по принципу “голова-к-хвосту”. Это обеспечивало получение более планарных структур с большой длиной сопряжения и лучшей способностью к кристаллизации [13]. Для получения образцов применяли также разные методы ориентационного вытягивания [14].

Недавно был синтезирован первый пример таких гибридов – диблок-олигомеры, состоящие из сопряженного (алкилтиофенового) сегмента и олигопептидной последовательности, характерной для природного шелка [GLY–ALA–GLY–ALA–GLY] [15]. Методом туннельной микроскопии было обнаружено, что на поверхности графита такие молекулы способны формировать “шелкоактивные нанопровода” – длинные фибриллярные агрегаты. На основе данных ИК-спектроскопии показано, что пептидные сегменты самоорганизуются в антипараллельные складчатые  $\beta$ -листы, а исходя из геометрических соображений предложены варианты структуры такого адсорбционного слоя. Однако всех деталей упаковки, расположения тиофеновых сегментов и пептидных цепей получено не было.

В других работах [16, 17] исследовали влияние введения отдельных аминокислотных остатков, например остатков цистеина и валина на конформацию и свойства сопряженных цепей. Интерес к таким системам вызван возможностью получения макромолекул, способных к ионному или молекулярному узнаванию (за счет взаимодействия с тиоэфирной, карбоксильной, амино- или другими группами), а также веществ, самоорганизующихся за счет водородного связывания. Было выявлено, что присоединение остатка цистеина к тиофеновой цепи обуславливает структурообразование в растворе и на поверхности преимущественно путем образования межмолекулярных водородных связей. Известны также работы о нековалентно связанных сопряженных полиэлектrolитах (например, политиофенуксусная кислота) и амилоидогенных фибриллах. Последние использовали как матрицу для получения политиофеновых нанопроводов [18].

Гораздо более изученным объектом являются амфифильные политиофены, где водорастворимым компонентом служили синтетические блоки

(например, ПЭО, краун-эфиры, полипиррол и т.д.) [19, 20]. Исследования касались структурообразования в растворах АВ- и АВА-сополимеров, где В – тиофеновый блок [21]. Были получены агрегаты сферической, цилиндрической, фибриллярной, ламелярной и других форм [22]. Установлено, что морфология конечных пленок определяется растворителем и факторами внешней среды [23].

Введение специфических функциональных групп, а также оценка его влияния на свойства политиофеновых амфифилов исследовались в работах [24–27]. Показано, что подобные свойства можно контролировать изменением длины и типа заместителя [28, 29]. При самоорганизации алкилзамещенных производных олиготиофенов при изменении длины боковых заместителей на границе раствор–пиролитический графит было обнаружено формирование различных 2D-кристаллических паркетных структур [30–33]. Влияние увеличения полярности заместителей (их донорно-акцепторных свойств [34]) на многослойную структуру пленок олиготиофена, адсорбированных на графите, было исследовано в работах [35–37]. Некоторые экспериментальные работы касались также самоорганизации на поверхности Cu(110) [38–40], Ag(111) [41] и других металлов [42].

В перечисленных работах показано, что конформационный порядок и твердофазная организация тиофеновых производных в значительной степени зависят от расположения и природы заместителей тиофенового остова. Такая высокая восприимчивость предоставляет возможности дизайна новых проводящих полимеров, в которых самоорганизация контролируется факторами внешней среды.

Несмотря на основные выводы и прогнозы работ, посвященных исследованию амфифильных олиго- и политиофенов, их нельзя безоговорочно применять к гибридным “молекулярным химерам” тиофенов с различными пептидными последовательностями, поскольку, как уже указывалось выше, введение биологически активного сегмента с его природной способностью к самоорганизации может давать иерархию агрегатов с несколькими характерными масштабами. Поскольку процессы самоорганизации в подобных системах практически не описаны в литературе, представляется весьма актуальным изучить варианты возникающих агрегатов в системах ди- и триблок-сополимеров олиготиофенов с биологически активной пептидной последовательностью методами компьютерного эксперимента.

На сегодняшний день имеются работы, посвященные теоретическому [43–45] описанию межмолекулярных взаимодействий в тиофеновых адсорбционных слоях, а также влиянию поверхно-

сти на конформационные и другие свойства сопряженных полимеров. В большом количестве публикаций обсуждалась адсорбция незамещенного  $\alpha$ -тетратиофена [46, 47] или его алкилзамещенных гомологов [48]. Компьютерному моделированию амфифильных олиготиофенов посвящено существенно меньше работ [36], в то время как гибридные материалы на основе тиофена и пептидных сегментов изучали только экспериментально.

В данной статье описаны результаты расчета статических свойств модифицированных биоинспирированных олиготиофенов, адсорбированных на поверхности графита.

### МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали системы, содержащие диблок-(AB) и триблок-сополимеры (ABA), химические формулы которых представлены ниже.

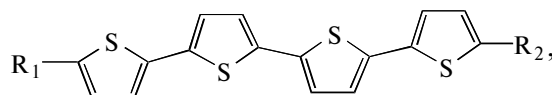
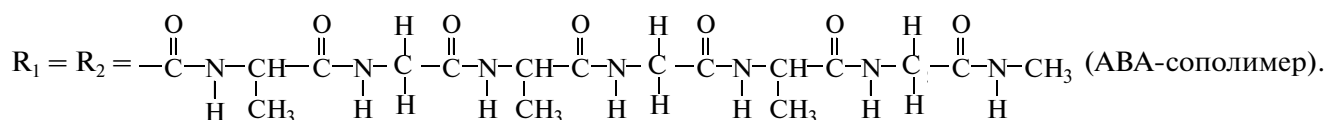
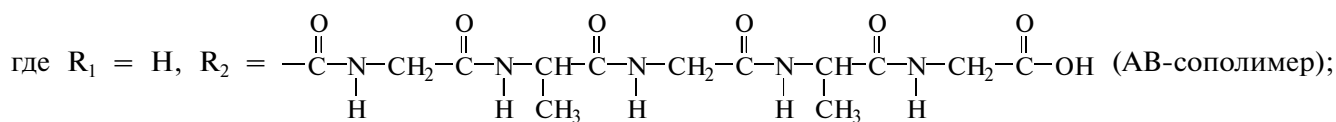


Схема 1.



AB-сополимер состоял из  $\alpha$ -тетратиофена и пептидного сегмента шелка [GLY-ALA-GLY-ALA-GLY], пришитого в  $\alpha$ -положение к одному из концевых колец. Триблок-сополимер ABA содержал центральный  $\alpha$ -тетратиофеновый сегмент и два идентичных пептидных участка с последовательностью аминокислот [ALA-GLY]<sub>3</sub>, пришитых также в  $\alpha$ -положения концевых тиофеновых колец (схема 1). Чтобы подготовить стартовые системы, изначально молекулы конструировали следующим образом. Тиофеновые фрагменты задавали планарными, все кольца находились в *транс*-положении. Конформация пептидных сегментов строго соответствовала конформации, аналогичной последовательности аминокислот в кристаллической структуре шелка II [49, 50].

При использовании модуля GULP [51] (метод Монте-Карло, Simulated Annealing Algorithm [52, 53]) были рассчитаны кристаллические упаковки молекул по пространственным группам симметрии P1, P-1, P2<sub>1</sub>/C, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>/C, P2<sub>1</sub> с одновременной оптимизацией размеров и формы элементарных ячеек и конформации молекул в них. Из полученного набора кристаллических структур были отобраны две (A2I, A3I), которые отвечали следующим критериям: периодичность структуры, стабильность адсорбционного слоя, расположение тиофеновых сегментов для реализации взаимодействия их  $\pi$ -систем, образование сетки межмолекулярных водородных связей (внутри

и(или) между  $\beta$ -складчатыми листами). Параметры ячеек приведены в табл. 1.

Трансляцией этих элементарных ячеек по выбранным координатным осям были получены стартовые системы – плоские слои на поверхности пиролитического графита (из 128 молекул AB-сополимера, A2I и 50 молекул ABA-сополимера, A3I). Начальные системы помещали в расчетную ячейку (накладывались периодические граничные условия) с параметрами  $L_x = 120 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 210 \text{ \AA}$ ,  $L_z = 60 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Некоторые геометрические характеристики стартовых агрегатов приведены в табл. 2.

Структурные характеристики молекул (длина связей, значения углов, заряды на атомах и т.д.), меж- и внутримолекулярные силы учитывали при использовании валентно-силового поля PCFF [54–56]. Общую потенциальную энергию системы вычисляли по формуле

$$V = V_b + V_\theta + V_\phi + V_{vdW} + V_e + V_{Surf} \quad (1)$$

Здесь  $V_b$  и  $V_\theta$  – вклад от деформации валентных связей и углов,  $V_\phi$  – слагаемое для учета торсионных углов,  $V_{vdW}$  – вклад от взаимодействий ковалентно несвязанных атомов,  $V_e$  – электростатический вклад. Математические выражения для каждого из этих вкладов описаны в работе [57].

**Таблица 1.** Параметры триклинной элементарной ячейки кристаллических структур A2I, A3I

Структура	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	Объем элементарной ячейки, $\text{Å}^3$	Плотность, $\text{г/см}^3$
A2I	8.63	4.77	37.42	93.35	94.20	95.26	1529.38	1.49
A3I	59.24	8.53	5.89	98.60	83.18	90.41	2926.55	1.37

Моделирование потенциала торсионных углов, определяющих вращение колец в тиофеновом сегменте (углы S–C–C–S), проводили аналогичным образом [46]. Необходимо отметить, что применяемый потенциал торсионных углов допускал вращение колец относительно друг друга.

Дальнодействующую часть электростатических взаимодействий учитывали при помощи метода обобщенного реактивного поля [58] с радиусом сферы обрезки  $r_{\text{RF}} = 20 \text{ Å}$ . Диэлектрическую постоянную среды (моделировалась только как фон) в большинстве расчетов принимали равной  $\epsilon_r = 9.08$ , что соответствует значению  $\epsilon_r$  для дихлорметана  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Именно это вещество использовали в качестве растворителя в экспериментальных исследованиях самоорганизации изучаемых гибридов [15].

Последнее слагаемое в формуле (1)  $V_{\text{Surf}}$  учитывало взаимодействие молекул адсорбата с графитом при моделировании адсорбционных слоев. Этот вклад задавался внешним статическим потенциалом (параметр  $k$  – сила адсорбции). Следует отметить, что сила адсорбции неявным образом учитывает растворитель в системе (при уменьшении  $k$  растворитель становится термодинамически хорошим). Параметры Леннарда–Джонса для перекрестных взаимодействий были найдены при использовании правил Лоренца–Бертло.

Поверхность пиролитического графита моделировали с учетом ее реального строения ( $a = b = 2.46 \text{ Å}$ ,  $c = 6.8 \text{ Å}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). Графит представлял собой неподвижный тетраслой из 37828 атомов общей площадью  $25\,200 \text{ Å}^2$ . Другими словами, атомы углерода в графите были зафиксированы в их равновесных позициях на расстоянии  $1.42 \text{ Å}$  друг от друга. Атомы в графите не имели заряда, поэтому все взаимодействия между ад-

сорбированными молекулами и поверхностью графита рассматривались как ван-дер-ваальсовы. Вклад  $V_{\text{Surf}}$  описывали парным потенциалом Леннарда–Джонса с учетом трансляционной симметрии субстрата.

В ячейке моделирования графит размещали в основании параллелепипеда перпендикулярно оси  $Z$ . Слои из идентичных молекул характеризовались поверхностной плотностью 30 атомов/ $\text{нм}^2$  для АВ-сополимера и 39 атомов/ $\text{нм}^2$  для АВА-сополимера.

Исследуемые системы моделировали методом молекулярной динамики в ансамбле NVT. Большинство расчетов относилось к  $T = 298 \text{ К}$ . Температуру поддерживали термостатом Нозе–Гувера с параметром  $\tau_T = 30 \text{ фс}$ . Уравнения движения интегрировали при использовании алгоритма с двумя шагами интегрирования. В этой методике все силы делятся на две группы – “быстрые” (деформации ковалентных связей, углов, торсионных углов, ван-дер-ваальсовы силы с малым радиусом обрезки  $r_s = 5 \text{ Å}$ ) и “медленные”. Вторая группа включала дальние электростатические и силы Леннарда–Джонса с большим радиусом обрезки  $r_l = 20 \text{ Å}$ . Время уравнивания ( $\sim 200 \text{ пс}$ ) системы было выбрано таким, за которое потенциальная энергия, ориентационный параметр порядка и некоторые другие характеристики достигали постоянного значения. Конформационный анализ, изучение термодинамики процессов и свойства систем проводили по траекториям в 10–25 нс.

Для анализа надмолекулярных ассоциатов рассчитывали параметры порядка, функции распределения углов ориентации тиофеновых сегментов и пептидных остатков по отношению к плоскости адсорбции, степень отклонения тиофенового остова от планарности (соответствующие торсионные углы между парами тиофеновых колец), энергетические характеристики (энергию адсорбции и межмолекулярного взаимодействия). Элементы вторичной структуры пептидных блоков исследовали с помощью модулей STRIDE [59] и DSSP [60]. Были проанализированы карты Рамачандрана, карты распределения углов ориентации векторов связей, образующих водородную связь, элементы вторичной структуры

**Таблица 2.** Геометрические характеристики стартовых структур A2I, A3I

Адсорбционные слои	Ширина, $\text{Å}$	Длина, $\text{Å}$	Число слоев	Число атомов в агрегате
A2I	71	156	2	9472
A3I	60	151	2	7300

и их эволюцию во времени, мгновенные фотографии систем и т.д.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеристика адсорбционных слоев*

В ходе вычислений параметрами выступали диэлектрическая константа растворителя, сила адсорбции  $k$  ( $k = 0.3$  – умеренная адсорбция,  $k = 0.5$  – сильная адсорбция) и температура. Из анализа данных, приведенных на рис. 1, можно сделать вывод, что сила адсорбции определяет стабильность формирующихся адсорбционных слоев. При  $k = 0.3$  как для A2I, так и для A3I образующиеся бислои стабильны. При этом сохранение двуслойной структуры осуществляется вследствие образования сетки водородных связей между пептидными блоками, а также путем взаимодействия тиофеновых сегментов. Функция распределения численной плотности в данном случае является бимодальной для двух сополимеров. Для бислоев, состоящих из сополимера A2I, первый пик отвечает расстоянию  $Z = 8 \text{ \AA}$  от поверхности  $Z = 0$ ; для A3I –  $11 \text{ \AA}$ , второй пик локализован при  $Z = 14 \text{ \AA}$  для обоих типов молекул. Разница в положении первого пика связана в первую очередь со структурой самих адсорбционных слоев. В случае диблок-сополимера роль “краевых эффектов”, т.е. дефектов структуры, которые возникают на периферии адсорбционного слоя вследствие неполного заполнения поверхности графита молекулами адсорбата, много ниже – молекулы состоят из двух сегментов. Для ленты из триблок-сополимера с центральным тиофеновым блоком в данном случае краевые эффекты играют большую роль, поскольку пептидные сегменты стабилизированы слабее. Они чаще выходят из плоскости адсорбции, поэтому положение пика для такого типа молекул смещается в сторону больших расстояний.

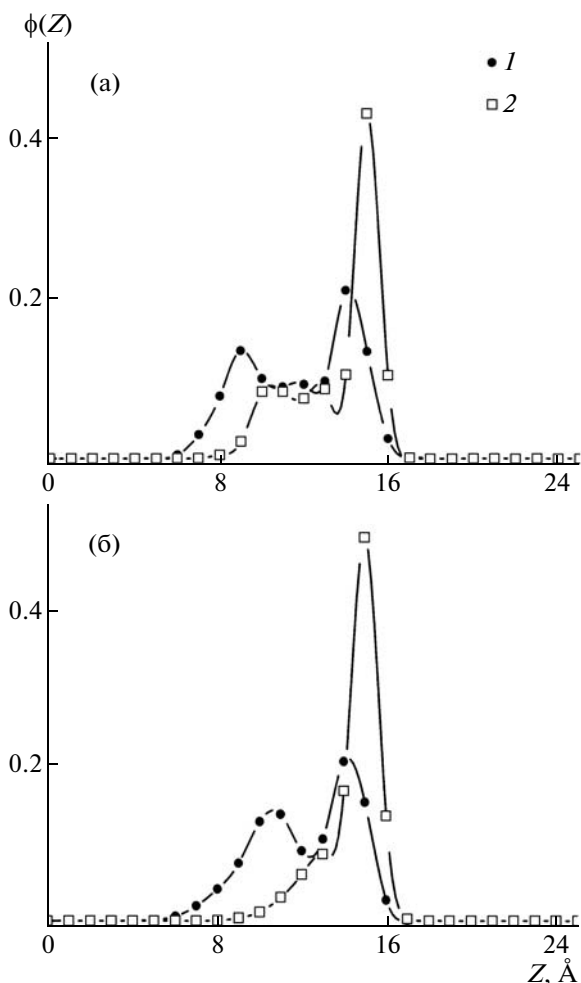
Анализ мгновенных фотографий показывает, что в данных условиях адсорбционные слои A2I стабильны на временах моделирования. При этом они располагаются эпитаксиально. Система A3I оказалась менее стабильной. Даже в случае умеренной адсорбции слой искривляется более значительно. Он также характеризуется планарностью и располагается эпитаксиально в соответствии с поверхностью адсорбента (рис. 1б).

Функции распределения плотности вещества при сильной адсорбции показывают, что разрушается бислоевая структура слоя. Функции становятся унимодальными. Визуальный анализ систем при помощи средств молекулярной графики показал, что слои разрушаются, образуются системы 2D-мицелл. Для A2I эти мицеллы имеют пептидное ядро, окруженное тиофеновыми сегментами, при этом пептидная часть сохраняет

свою  $\beta$ -листовую структуру, а тиофеновая упаковка разрушается, превращаясь в плоские короны. Мицеллы с течением времени не агрегируют, сохраняя свою обособленность. Как уже было отмечено, соответствующие пики смещаются в сторону больших расстояний от поверхности графита, что указывает на выход молекул или их частей из плоскости адсорбции при частичном разрушении бислоев и формировании структур в объеме. Пептидная компонента для диблок-сополимера сохраняет свою бислоевую структуру, поэтому на функции распределения плотности наблюдается выраженное “плечо” у основного пика со стороны малых  $Z$ . Для A3I рассматриваемая функция имеет четкий пик.

Визуальный анализ эволюции структуры по молекулярно-динамическим траекториям показал, что на первом этапе происходит разрушение двуслойной структуры, увеличение площади, занятой молекулами. При этом в отличие от АВ-сополимера разрушается и бислоевая структура пептидных сегментов. В течение 1 нс ленты разрушаются до обособленных агрегатов. На следующем этапе происходит агрегация плоских мицелл между собой путем образования новых межмолекулярных водородных связей. Можно говорить о том, что в случае сильной адсорбции предпочтительным направлением роста фибрилл становится параллельное, т.е. случай, при котором ось роста фибриллы параллельна главным осям молекул. Напомним, что изначально агрегаты строились по принципу перпендикулярного роста фибриллы. Из экспериментальных данных известно, что для амилоидогенных последовательностей особую роль играет именно латеральная самосборка цепей в нерастворимые фибриллы [61]. В данном случае можно сделать следующий вывод: синтетическая компонента препятствует латеральной ассоциации при сильной адсорбции для подобных сополимеров. Это наблюдение согласуется также с недавними результатами компьютерных расчетов, в которых исследовали кооперативность роста фибрилл на поверхности пиролитического графита. Адсорбционный слой характеризуется мозаичностью. Он представляет собой агрегат, составленный тиофеновыми и пептидными локально упорядоченными участками. Агрегация, происходящая на поверхности графита, связана в первую очередь с коронами мицелл: для A2I тиофеновые сегменты в меньшей степени стабилизируют межмицеллярные контакты, чем пептидные короны в A3I.

Временная эволюция параметров порядка (рис. 2) также наглядно подтверждает результаты качественного визуального анализа. Значения  $S_r$  могут варьироваться в пределах от  $-0.5$ , что соответствует перпендикулярному расположению тиофеновых сегментов, и до единицы, когда все



**Рис. 1.** Функция распределения численной плотности, характеризующая среднее число атомов A2I (а) и A3I (б), находящихся на расстоянии  $Z$  от поверхности графита, при 298 К для всех атомов системы: 1 – умеренная адсорбция ( $k = 0.3$ ), 2 – сильная адсорбция ( $k = 0.5$ ).

блоки коллинеарны. Для диблок-сополимера отмечается лишь незначительное влияние температуры (интервал 298–350 К) на ориентацию цепей в слое. На протяжении всего компьютерного эксперимента параметр порядка тиофеновых сегментов в случае сильной адсорбции оставался заметно ниже соответствующего значения для умеренно адсорбированных молекул даже при достаточно высокой температуре. На временах  $\sim 200$  пс системы уравнивались: именно начальному интервалу соответствуют наибольшие флуктуации значений  $S_r$ . Затем кривые выходят на плато – система достигает состояния равновесия. Во всем исследуемом интервале температур в случае умеренной адсорбции ход кривых приблизительно одинаков и характеризуется уменьшением  $S_r$  с 1.0 до 0.9 на начальных этапах расчета и

последующими незначительными флуктуациями около равновесного значения.

Ориентационный параметр порядка системы, содержащей молекулы триблок-сополимера, при  $k = 0.5$  ведет себя совершенно иначе (рис. 2). В начальный момент времени резко уменьшаются значения  $S_r$  с 1.0 до 0.5, что указывает на начальное искривление и последующий разрыв мицелл приблизительно на две равные части. Затем происходит разворачивание мицелл относительно друг друга таким образом, что оси молекул становятся вновь практически параллельными. На этом этапе наблюдается их агрегация вследствие образования новых межмолекулярных водородных связей, как это описывалось выше. Таким образом, значительно разрушается целостность адсорбционного слоя. Тем не менее необходимо отметить, что именно пептидные сегменты обуславливают стабильность адсорбированных агрегатов в большей степени, чем тиофеновые.

#### *Анализ тиофеновой компоненты: оценка реализации $\pi$ -стекинга*

В результате расчетов было найдено, что молекулы адсорбируются плоско по отношению к поверхности субстрата, т.е. молекулярные оси гибридов ориентированы параллельно плоскости графита. Адсорбционное взаимодействие в основном обеспечивает планарность тиофеновых сегментов. Эти результаты совпадают с данными предыдущих расчетов систем, содержащих  $\beta$ -алкилированные тетрамеры [48]. Кроме того, из экспериментальных исследований также известно, что заместители в  $\alpha$ -положении концевых тиофеновых колец способствуют сохранению планарной конформации остова [62].

Чтобы количественно оценить степень планарности остова (или меру его скрученности), т.е. возможность реализации взаимодействия электронных  $\pi$ -систем ароматических колец вдоль по цепи и между сегментами в слоях, рассчитывали псевдоторсионные углы между тиофеновыми кольцами и поверхностью адсорбента  $\omega_r$ , а также углы между плоскостью графита и векторами, соединяющими концевые атомы углерода в пептидных цепях  $\omega_c$ . Функции распределения углов ориентации  $W(\omega_r)$  рассчитывали аналогично [48, 63]. Было найдено, что  $W(\omega_r)$  имеет пик в области  $\omega_r \sim 10^\circ$  для случая сильной адсорбции A2I, а также для A3I в любом режиме адсорбции. Этот факт указывает на то, что тиофеновые кольца могут отклоняться от строго планарной ориентации даже в случае сильного взаимодействия с поверхностью адсорбента. Отклонение усиливается с уменьшением силы адсорбции. При сохранении положения основного пика при  $\omega_r \sim 10^\circ$  его интенсивность значительно снижается. Для три-

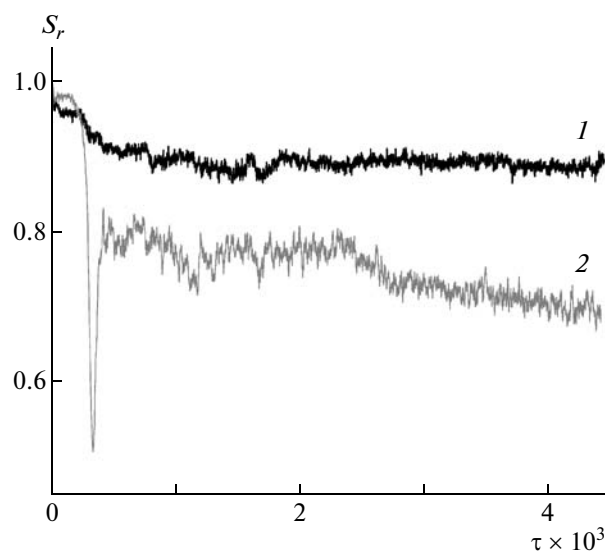
блок-сополимера распределение становится менее симметричным, растет вероятность больших значений углов ориентации.

При слабой адсорбции диблок-сополимеров ситуация еще более усложняется появлением второго пика у функции  $W(\omega_r)$  при  $\omega_r \sim 40^\circ$ . Это связано с особой структурой стабильного адсорбционного слоя, в котором тиофеновые сегменты непланарны плоскости адсорбции, а наклонены под углом  $\omega_r \sim 40^\circ$  и расположены регулярно, как показывает визуальный анализ. Появление такой структуры может быть связано с конкуренцией ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами, а также молекулами и адсорбентом, с кулоновскими силами и водородным связыванием. Для случая сильной адсорбции притяжение тиофен-субстрат доминирует. В результате предпочтительно параллельное расположение тиофеновых сегментов относительно графита. Интенсивности пиков на функции  $W(\omega_r)$  при слабой адсорбции практически равны. Можно предположить, что малым углам соответствует ориентация молекул в первом адсорбционном слое, а  $\omega_r \sim 40^\circ$  – во втором. Первое значение аналогично значениям углов ориентации, найденных в предыдущей работе для  $\beta$ -алкилзамещенных гомологов тетрагидрофурана в монослое на поверхности графита [63]. Рассматриваемая функция оказалась нечувствительной к изменению температуры, что указывает на значительную термическую стабильность адсорбционного слоя.

Функция распределения  $W(\omega_c)$  для изучаемых систем, определяющая ориентацию пептидных сегментов относительно плоскости адсорбции, также имеет пик в области  $\omega_c \sim 10^\circ$ . Значит, пептидные цепи преимущественно самоорганизуются не абсолютно плоско, адсорбируясь на графите. Такое поведение связано с тем, что пептидные последовательности являются гидрофобными (за счет метильного остатка в аланине), и при повышении температуры происходит усиление гидрофобного эффекта при взаимодействии этих сегментов между собой.

Уже указывалось, что ориентация плоскостей тиофеновых колец (их повороты) относительно друг друга является важной конформационной характеристикой сопряженного полимера и определяет наряду с поворотом цепи длину сопряжения. В связи с этим были рассчитаны торсионные углы  $\varphi_{S-C-C-S}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$  между тиофеновыми кольцами. Равновесные значения углов определяются внутренним торсионным потенциалом, стерическими факторами, а также силами адсорбции. Средние величины диэдральных углов приведены в табл. 3 и 4.

Из данных табл. 3 следует, что торсионные углы близки  $160^\circ$ – $170^\circ$ , наименьшее значение соот-



**Рис. 2.** Временная эволюция коллективного параметра порядка в системе A3I для тиофеновых ( $S_r$ ) сегментов: 1 – умеренная адсорбция ( $k = 0.3$ ), 2 – сильная адсорбция ( $k = 0.5$ ).

ветствует углу  $\varphi_1$  свободного от заместителя тиофенового кольца в АВ-сополимере (более легкое вращение из-за отсутствия заместителей). Температура и сила адсорбции незначительно влияют на величины углов  $\varphi_{S-C-C-S}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ . Для АВА-сополимера (табл. 4) углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_3$  практически равны и составляют  $162^\circ$ – $164^\circ$  – влияние заместителей одинаково. При слабой адсорбции все три угла меньше, при сильной адсорбции структура становится более плоской. В этом случае можно говорить о том, что  $\pi$ -электронная делокализация вдоль отдельных молекул, вероятнее всего, высока. При слабой адсорбции ароматические сегменты соседних молекул, особенно для АВА-сополимера перекрываются (вследствие наклонного расположения тиофеновых колец во втором адсорбционном слое), что может обеспечивать непосредственный  $\pi$ -стекинг вдоль адсорбционного слоя. Оценка расстояний между тиофеновыми сегментами ( $3.5$ – $4.0$  Å) также указывает на такую возможность. Следовательно, эти гибридные системы можно рассматривать как нанопровода, как было постулировано в работе [15].

В случае АВ- и АВА-гибридов сильная адсорбция способствует большей планарности тиофенового остова. Однако следует отметить, что монослоевая структура не способна к реализации взаимодействия электронных  $\pi$ -систем между собой. Необходимо также подчеркнуть, что функции распределения углов  $\varphi_2$  показывают, кроме основного пика большой интенсивности для АВ-гибрида при сильной адсорбции и независимо от  $k$  для АВА-гибрида, наличие *цис*-конформа-

Таблица 3. Некоторые характеристики A2I адсорбционных слоев

Сила адсорбции	T, К	$S_r$	$\phi_1^*$	$\phi_2^*$	$\phi_3^*$
Умеренная адсорбция ( $k = 0.3$ )	298	0.911	164.92	167.92	167.04
	315	0.900	164.79	167.05	167.189
	350	0.902	164.28	166.35	165.84
Сильная адсорбция ( $k = 0.5$ )	298	0.787	165.61	164.98	166.40

\* Здесь и в табл. 4  $\phi_{1-3}$  – средние торсионные углы  $\phi_{S-C-C-S}$  для трех пар тиофеновых колец.

ции, т.е. малые значения углов  $\phi_2 \approx 10^\circ-12^\circ$ . Таким образом, наблюдается незначительная доля *цис*-конформаций между вторым и третьим тиофеновыми кольцами.

*Анализ пептидных сегментов:  
вторичная структура*

Конформационный анализ пептидных фрагментов удобно проводить, сравнивая результирующие мотивы с мотивами структур соответствующих белков. В данной работе, поскольку для получения стартовых конфигураций применяли кристаллическую структуру шелка II [49, 50], финальные структуры сравнивали между собой и с “эталонными” мотивами.

Фиброин шелка II на 70% состоит из  $\beta$ -тяжей, остальная часть полипептидной цепи образует клубковые конформации. Карта Рамачандрана демонстрирует очень ограниченный набор возможных углов  $\phi$  и  $\psi$  ( $-135^\circ$  и  $150^\circ$  соответственно), что отвечает антипараллельному расположению  $\beta$ -тяжей. Функция распределения углов схождения векторов  $N-H \cdots O=C$  показывает преобладание энергетически выгодных углов  $N$ -связи (сильное водородное связывание) [64, 65]. Большинство водородных связей описываются схемами  $O(i) \rightarrow N(j)$ , а также  $H_{bond}(i, j) - H_{bond}(j, i)$  и  $H_{bond}(i-1, j+1) - H_{bond}(j-1, i+1)$ , которые указывают на наличие антипараллельных мостов [59, 60].

Степень реорганизации полипептидных сегментов при адсорбции на поверхности адсорбента может быть определена исследованием углов  $\phi$  и  $\psi$ . В дополнение к картам Рамачандрана были проанализированы потенциальные поверхности  $G/RT$  ( $\phi, \psi$ ), мгновенные конформации систем, углы сходимости, эволюция элементов вторичной структуры, а также доли мотивов вторичных структур в конечных агрегатах.

Конформационный анализ каждой структуры начинали с построения при измерении углов  $\phi$  и  $\psi$  конформационной карты, которая давала ориентировочное представление о поверхности по-

тенциальной энергии молекулы и расположении областей самой низкой энергии. Такие карты известны для гомоолигомеров глицина, аланина и других аминокислот [66].

Представление о потенциальной поверхности глициновых и аланиновых остатков в изучаемых последовательностях дают карты  $\phi-\psi$ , приведенные на рис. 3. Обычно при анализе таких поверхностей прибегают к сравнению площадей низких энергий для разных олигопептидов, т.е. областей, ограниченных контурами эквипотенциальных сечений с наименьшими значениями энергии. На карте производного аланина эти области составляют 13% от всей площади карты, а на карте глицина – 60% [66]. Кроме сравнения с известными литературными данными необходимо сопоставить потенциальные поверхности для ди- и триблок-сополимера при умеренной и сильной адсорбции.

Из потенциальных поверхностей (рис. 3а) видно, что только области  $\beta$ -листов характеризуются достаточно глубокими потенциальными ямами, разрешенными для аланина и глицина. По своей площади они занимают среднее положение между площадями низкоэнергетических областей олигопептидов, состоящих только из глицина или аланина. Минимумы приходятся на значения углов  $\phi = -130^\circ \dots -140^\circ$ ,  $\psi = 140^\circ-150^\circ$ , а также в симметрично отраженной области (вырожденной), разрешенной для остатков глицина. Такие значения углов указывают на антипараллельное направление  $\beta$ -тяжей и совпадают с обнаруженными в эксперименте значениями для кристаллической структуры фиброина шелка II. Следует также отметить высокие энергетические барьеры, окружающие эти области: в белках мало таких элементов вторичной структуры, которые лежат на самом краю разрешенной области [66]. Все остальные зоны карты относятся к конформациям, где напряжения уже возрастают (например, конформации с энергетически невыгодным для водородной связи, почти прямым углом схождения), либо к областям, доступным только глицину.



**Таблица 4.** Некоторые характеристики A2I адсорбционных слоев

Сила адсорбции	$S_f$	$S_c$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$
Умеренная адсорбция ( $k = 0.3$ )	0.8977	0.9239	162.92	164.60	164.50
Сильная адсорбция ( $k = 0.5$ )	0.7601	0.6646	167.93	165.17	167.09

Таким образом, для случая слабой адсорбции диблок-сополимера A2I пептидные сегменты образуют регулярные антипараллельные  $\beta$ -листы, изображенные на рис. 4а. Геометрические оценки структур показали, что пептидные блоки смещены относительно друг друга на расстояние  $\sim 3.5 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с данными, описанными в работе [64]. Функция распределения углов схождения имеет основной пик в области  $130^\circ - 150^\circ$  (совпадает с соответствующим интервалом для фиброина шелка II). Отметим, что описанные результаты по оценке строения адсорбционного слоя (именно антипараллельное строение  $\beta$ -складчатых листов в таких гибридах) совпадают с экспериментальными данными для подобных систем, описанными в работе [15].

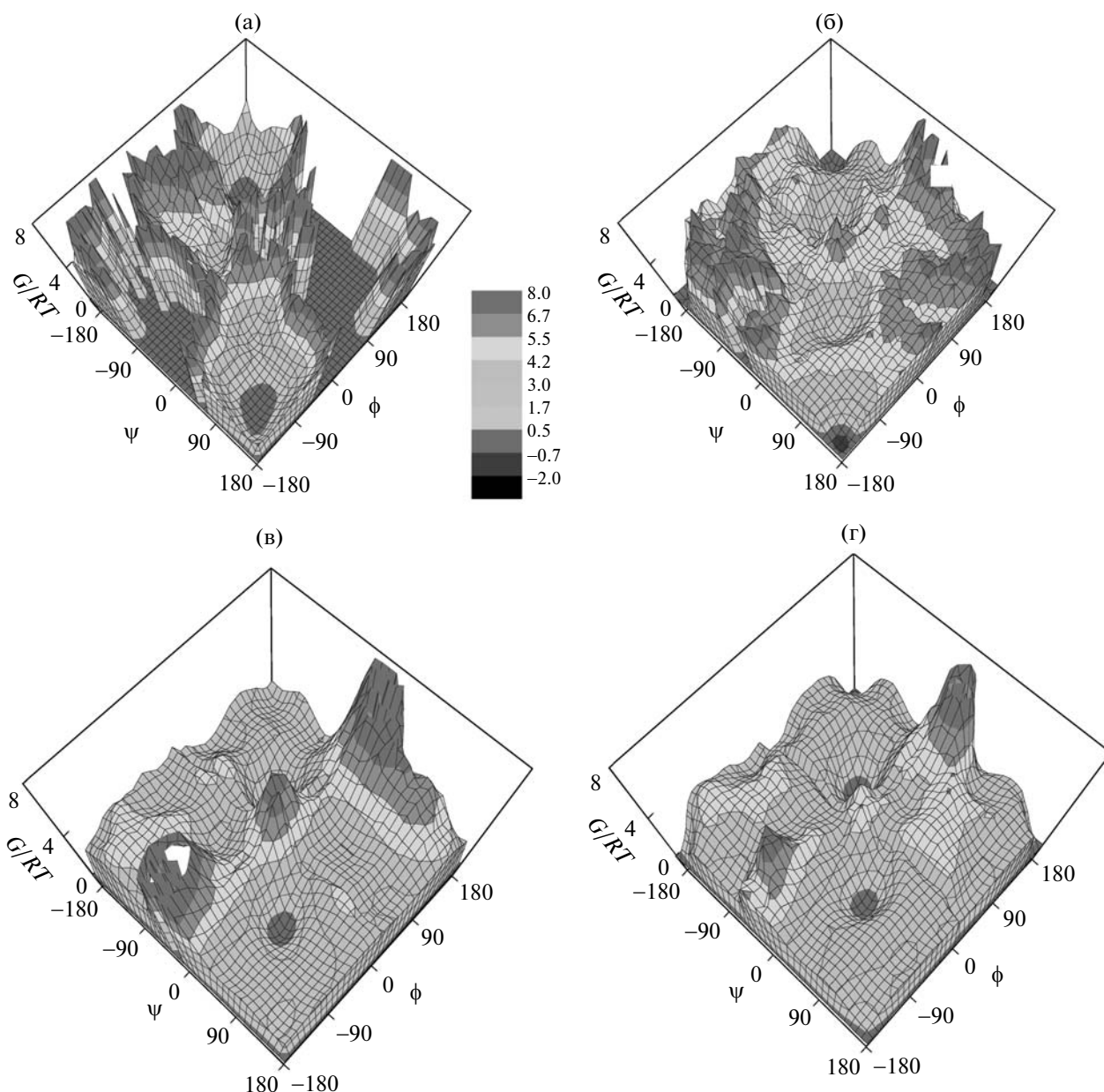
Несмотря на отмеченное сходство, карта потенциальной энергии, а также карта Рамачандрана и диаграмма мотивов вторичной укладки (рис. 5а) уже значительно отличаются от кристаллической структуры эталонной структуры шелка. Основное отличие состоит в расширении областей возможных углов ориентаций, а также появлении дополнительных участков с углами  $\phi = -60^\circ$ ,  $\psi = 60^\circ$  и  $\phi = -60^\circ$ ,  $\psi = -60^\circ$ . Отвечающие этим минимумам конформации представляют собой два возможных состояния с внутримолекулярными водородными связями. Они отличаются друг от друга ориентацией боковой цепи аминокислотного остатка относительно семичленного цикла, замыкаемого водородной связью типа  $3 \rightarrow 1$  (между группой N-H третьего остатка и O=C первого) [66]. Такие нерегулярные элементы вторичной структуры, стягивающие верхушки соседних  $\beta$ -тяжей и отвечающие в основном за фолдинг белка, называются  $\beta$ -изгибами [65]. Известны и другие типы изгибов в белковых макромолекулах [67].

Ямы на потенциальной поверхности в данных областях незначительны, так что эти элементы не являются энергетически выгодными в данных условиях. Доля  $\beta$ -складок для случая диблок-сополимера A2I составляет  $\sim 0.6$ , доля  $\beta$ -изгибов менее 0.1. Остальная часть пептидных цепей характеризуется клубковыми конформациями. Как показывают мгновенные фотографии систем (рис. 4а), клубковые конформации могут реализовываться за счет “краевых” эффектов.

При увеличении силы адсорбции, как уже отмечалось выше, исходный единый агрегат частично разрушается. Процесс разрушения сопровождается не только исчезновением порядка в тиофеновых стопках, изменением конформации тиофенового сегмента, но и изменением вторичной структуры в пептидных блоках. На рис. 3б видно, что не только значительно уменьшается глубина ям в областях  $\beta$ -листов, но также смещаются основные минимумы в сторону углов  $\phi$  и  $\psi$ , характерных для  $\beta$ -изгибов. Следует особо подчеркнуть уменьшение барьеров, ограничивающих низкоэнергетические области. Карты Рамачандрана (рис. 5б) также показывают наличие  $\beta$ -изгибов: такие области на карте являются обособленными в отличие от первого рассмотренного случая, когда и  $\beta$ -листы, и  $\beta$ -изгибы попадали в одну низкоэнергетическую область. Доля этого нерегулярного элемента структуры уже составляет  $\sim 0.15$  (рис. 5б). Кроме указанных областей, карты Рамачандрана содержат четыре области при минимальных и максимальных углах  $\phi$  и  $\psi$ . Первая из них  $\phi = -120^\circ \dots -180^\circ$ ,  $\psi = 160^\circ - 180^\circ$  относится к уже описанной выше конформации  $\beta$ -листов; вторая с углами  $\phi = -120^\circ \dots -180^\circ$ ,  $\psi = -120^\circ \dots -180^\circ$  является аналогом первой зоны и перекрывает область  $\beta$ -листов. Оставшиеся две области, в том числе и пик наибольшей интенсивности на карте Рамачандрана, относятся к остаткам глицина [68].

Анализ показал, что глицин, занимающий очень малое пространство из-за отсутствия заместителя у  $C^\alpha$ -атома углерода, позволяет сближаться различным полипептидным цепочкам или частям одной цепи на малые расстояния, при которых возможно образование внутримолекулярных водородных связей. Глицин в последнем случае является вершиной  $\beta$ -тяжей. Это наблюдение согласуется с теоретическими исследованиями трипептидов [69].

По сравнению со структурами при  $k = 0.3$  при увеличении силы адсорбции растет доля изгибов за счет уменьшения числа регулярных элементов структуры с 0.6 до 0.4. Доля неупорядоченных клубковых конформаций практически не изменяется. Следовательно, можно сделать вывод, что усиление взаимодействия с поверхностью графита провоцирует разрушение единого агрегата, обусловленное разрывом регулярных  $\beta$ -листных



**Рис. 3.** Поверхности конформационной потенциальной энергии  $G$  для диблок-сополимера АВ (верхний ряд) и триблок-сополимера АВА (нижний) при  $k = 0.3$  (а, в) и  $0.5$  (б, г).

мотивов и последующей их заменой нерегулярными  $\beta$ -изгибами. В последнем случае образуются внутримолекулярные водородные связи, определяющиеся уже приводимыми ранее формулами  $H_{bond}(i, j) - H_{bond}(j, i)$  и  $H_{bond}(i - 1, j + 1) - H_{bond}(j - 1, i + 1)$  и являющимися по классификации [59, 60] антипараллельными  $\beta$ -мостами. Их появление в структуре характеризует диаграмма, изображенная на рис. 5б. В отличие от кристаллической структуры шелка, в которой от общего количества водородных связей 70% относится к антипараллельным мостам, в исследуемой структуре их до-

ля невелика (менее 10%). Следовательно, характеристики рассматриваемых структур по своим параметрам значительно отличаются от исходной структуры шелка.

Характер карт потенциальной конформационной энергии существенно изменяется при переходе к триблок-сополимерам (рис. 3в, 3г). Низкоэнергетические области также приходятся на зоны регулярной  $\beta$ -складчатой структуры. Помимо отмеченных, наблюдаются еще две области  $\beta$ -изгибов. В отличие от диблок-сополимера эти области значительно шире и характеризуются самыми

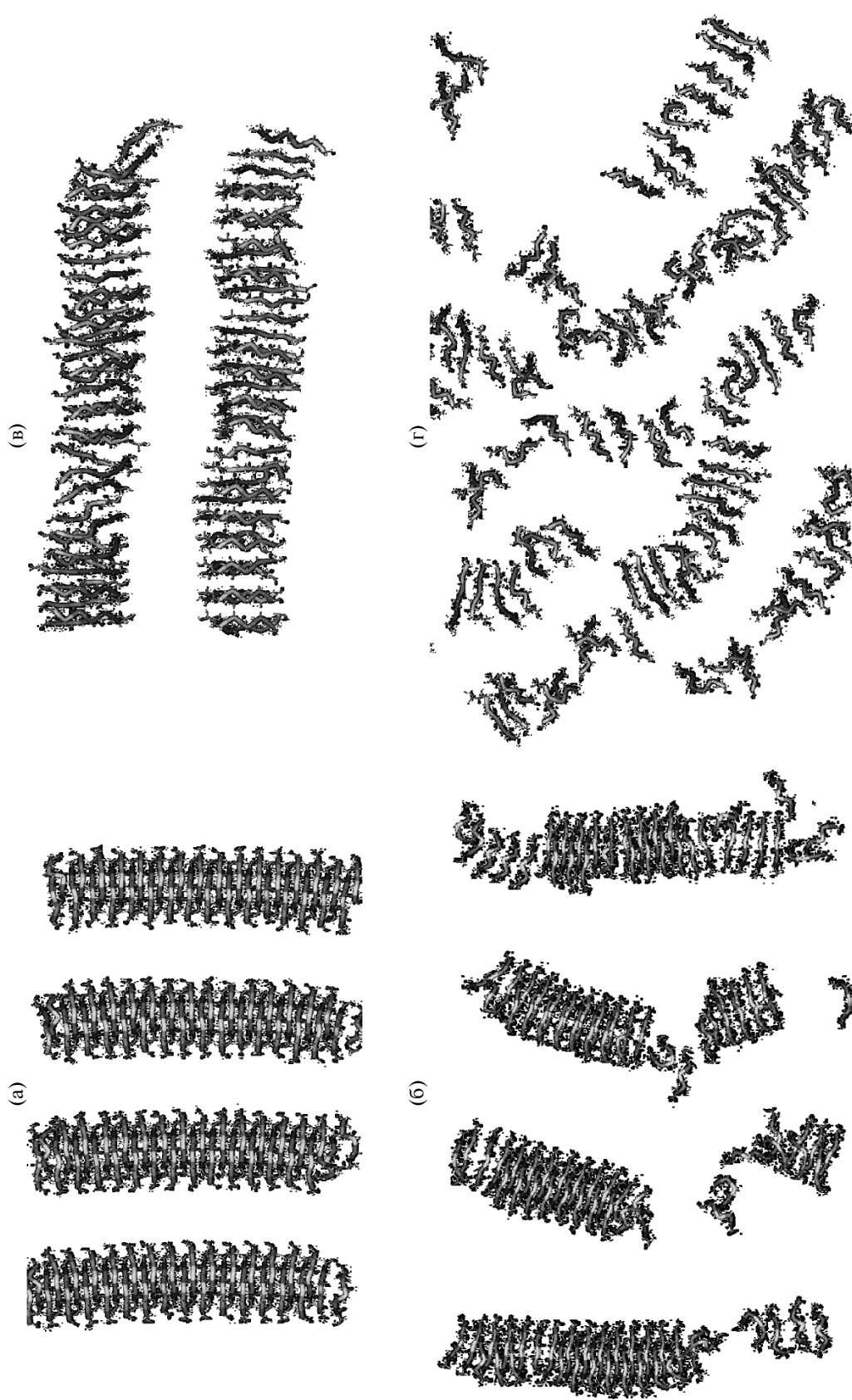


Рис. 4. Мгновенные фотографии пептидных сегментов (тиофеновые не показаны) блок-сополимеров (показана вторичная структура) A2I (а, б) и A3I (в, г) для случая умеренной (а, в) и сильной адсорбции (б, г).

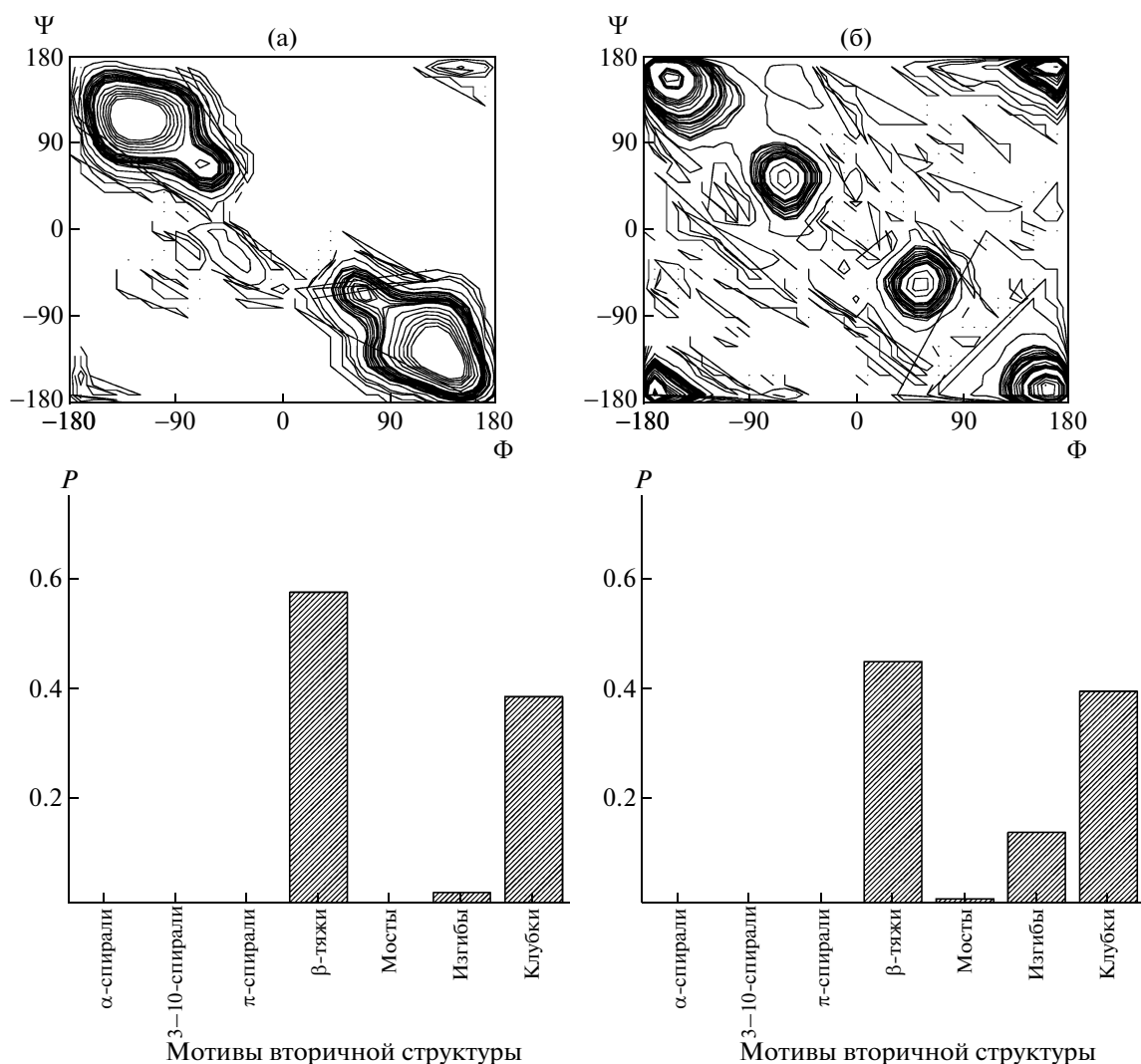
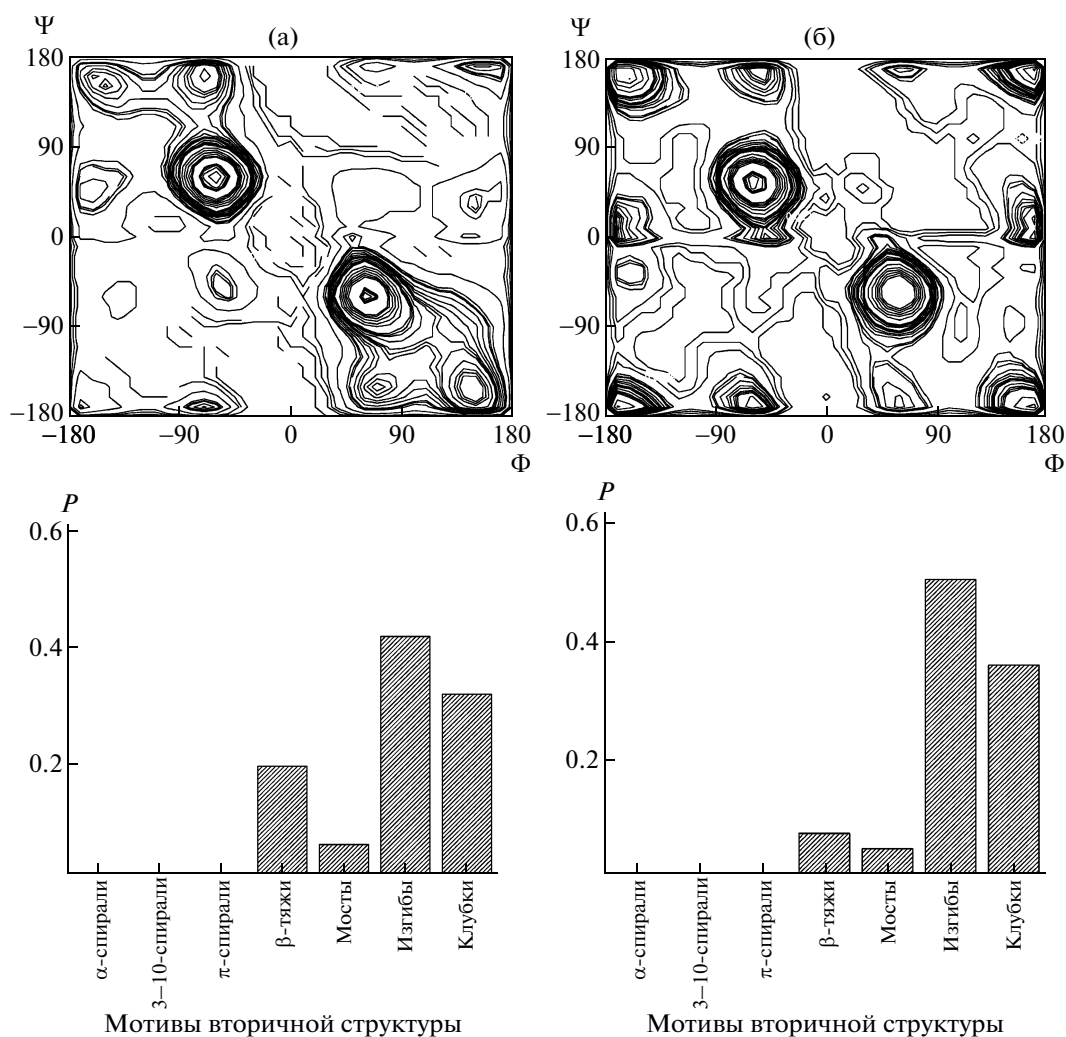


Рис. 5. Карты Рамачандрана для системы A2I и доли мотивов вторичной укладки для случая умеренной (а) и сильной адсорбции (б).

низкими энергиями, следовательно, являются наиболее выгодными конформациями. Карты Рамачандрана (рис. 6а) показывают широкий набор углов ориентации, однако с наибольшей вероятностью структура характеризуется именно  $\beta$ -изгибами, доля которых, как следует из диаграммы, изображенной на рис. 6а, максимальна ( $\sim 0.4$ ). Доля неупорядоченных элементов структуры  $\sim 0.3$ ,  $\beta$ -тяжей  $\sim 0.2$ . Из мгновенных фотографий систем (рис. 4в) следует, что агрегат сохраняет свою целостность в условиях умеренной адсорбции, несмотря на то, что его пептидные фрагменты стабилизируют единый агрегат с помощью нерегулярных вторичных мотивов. Вероятнее всего, это связано со строением самих молекул – триблок-сополимеры удерживаются вместе эффективнее из-за наличия  $\alpha$ -заместителей у двух концевых тиофеновых колец.

С возрастанием силы адсорбции происходит ступенчатое разрушение данного агрегата с образованием новых межмолекулярных водородных связей, как было описано ранее. Конформационная карта на рис. 3г содержит области низкой энергии в зонах параллельных и антипараллельных складчатых листов, в том числе и в областях, разрешенных только для глицина. Примечательно, что сильная адсорбция в случае триблок-сополимера увеличивает глубину ям для регулярных вторичных мотивов структуры. При этом сохраняются достаточно глубокие потенциальные ямы с минимумами в областях изгибов (вершинами изгибов также являются остатки глицина). Отметим, что в отличие от системы диблок-сополимера при изменении силы адсорбции в случае A3I не происходит резкого уменьшения значений энер-



**Рис. 6.** Карты Рамачандрана для системы AZI и доли мотивов вторичной укладки для случая умеренной (а) и сильной адсорбции (б).

гетических барьеров, обрамляющих низкие по энергии зоны.

Карта Рамачандрана (рис. 6б) отличается от рассмотренных выше наличием новой зоны в интервале  $\phi = -60^\circ \dots -70^\circ$ ,  $\psi = 0^\circ$ , которая характерна для так называемых мостов [68]. Остальные зоны нельзя отнести к низкоэнергетическим. Вероятнее всего, они относятся к наборам углов клубкообразной конформации пептидов.

Анализ эволюции элементов вторичной структуры (рис. 7) для рассмотренных объектов показал, что основная смена конформаций наблюдается уже в начале моделирования. Адсорбция изменяет первоначальную структуру фиброина. Кроме этого следует подчеркнуть, что существенное влияние на перестройку изначальной структуры шелка оказывает также и синтетическая компонента (тетратиофен) за счет своего предпо-

чтения быть адсорбированным на графите и располагаться под определенным углом к его поверхности. А из-за химической связанности двух разнородных блоков тетратиофен неизбежно влияет на углы ориентации, напряжение, конформацию белковых сегментов.

В заключение необходимо подчеркнуть, что несмотря на различия приведенных в статье конформационных карт, потенциальные поверхности во всех рассмотренных случаях обладают рядом общих черт. Наиболее существенная черта — практически одинаковое расположение низкоэнергетических областей на всех конформационных картах. Для остатков глицина таких областей существует четыре — две дважды вырожденные. Уаланина вследствие появления асимметрического атома углерода вырождения снимаются, и низкоэнергетические области, оставаясь на тех же местах, существенно меняются по своей площади

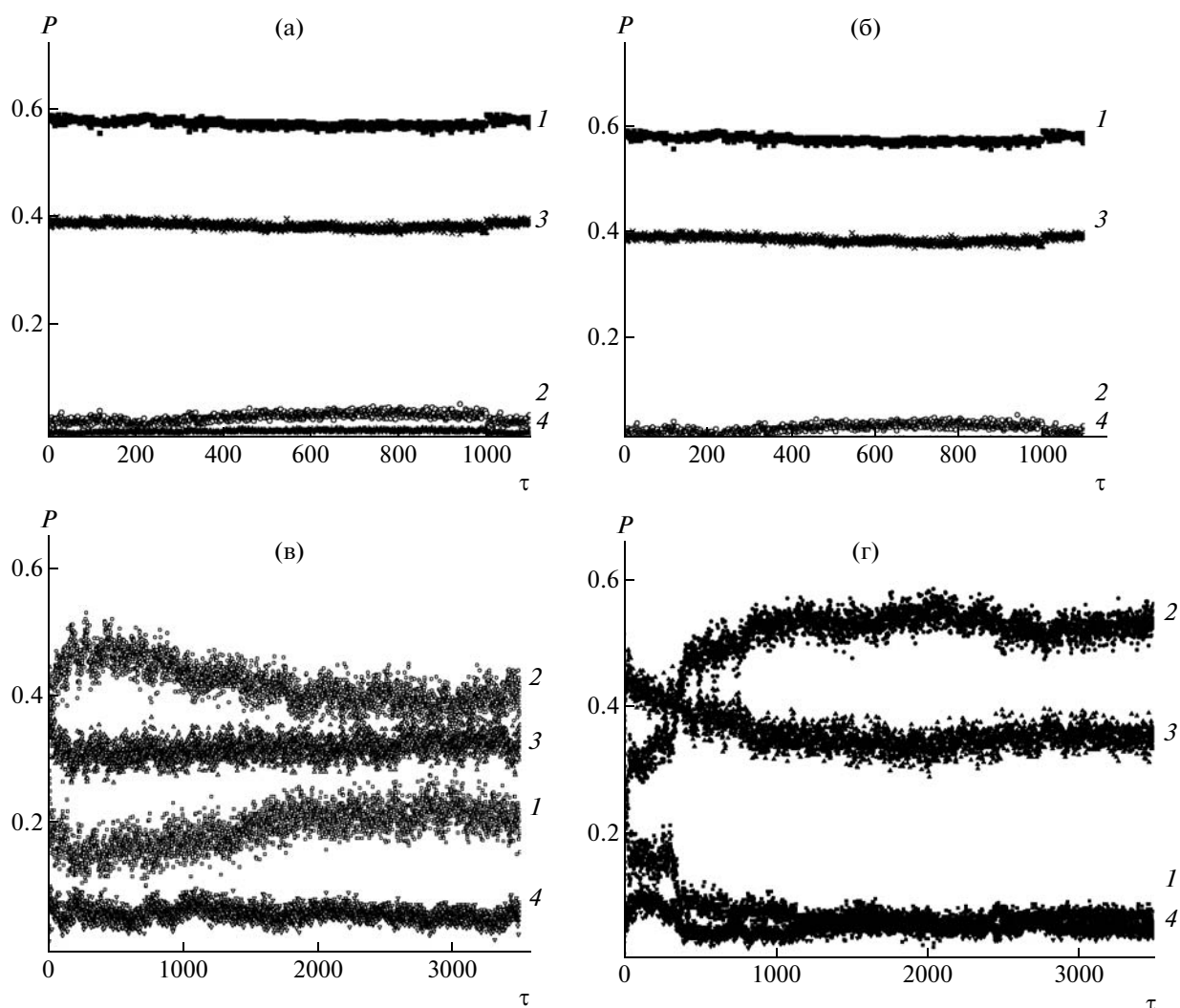


Рис. 7. Эволюция элементов вторичной структуры A2I (а, б) и A3I (в, г) для случая умеренной (а, в) и сильной адсорбции (б, г): 1 –  $\beta$ -тяжи, 2 –  $\beta$ -изгибы, 3 – клубки, 4 – мосты.

и относительной энергии. Для рассмотренных сополимеров наблюдаются зоны, характерные для этих двух остатков аминокислот. В данном случае наиболее предпочтительными в отношении энергии остаются конформации, значения углов которых попадают в самые широкие и низкоэнергетические области.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны результаты моделирования процессов самоорганизации, происходящих при адсорбции гибридных соолигомеров АВ- и АВА-типа, где А – пептидный  $(ALA-GLY)_n$ , В – тиофеновый блок. Установлено, что адсорбционные слои стабильны при слабой адсорбции и характеризуются бислоевой структурой, которая сохраняется бла-

годаря образованию регулярных элементов вторичной структуры в пептидных сегментах (антипараллельные  $\beta$ -листы), реализацией  $\pi$ -стекинга за счет планарности тиофенового остова. В случае сильной адсорбции адсорбционные слои характеризуются мозаичностью – несколько обособленных плоских мицелл для A2I и единый нерегулярный агрегат для A3I. Разница в результирующих структурах связана с химической природой “корон” плоских мицелл. Стабилизирующим фактором в большей степени является водородное связывание. В случае АВ-сополимера стабильными могут быть ядра мицелл из пептидных сегментов, в то время как тиофеновая опушка неспособна удерживать агрегат единым. Для АВА-сополимера агрегат с нерегулярной структурой существует как непрерывный адсорбционный слой, образо-

ванных новыми межмолекулярными водородными связями между пептидными сегментами.

В результате вычислений установлено, что изменение температуры в изученном диапазоне практически не влияет на структуру адсорбционных слоев, а также на степень реализации взаимодействия между тиофеновыми сегментами гибридов.

Наибольшей длиной сопряжения характеризуются тиофеновые сегменты при максимальной адсорбции (большая планарность тиофенового остова), что связано с предпочтительным взаимодействием сопряженного сегмента с поверхностью графита. Однако для этого случая характерна монослойная структура адсорбционных слоев, что делает практически невозможным взаимодействие  $\pi$ -электронных систем разных молекул между собой. Следовательно, подбор условий адсорбции определяет возможность получения проводящих фибрилл.

При анализе элементов вторичной структуры пептидных сегментов в адсорбционных слоях установлено, что разрушение начальных агрегатов происходит одновременно со сменой регулярных мотивов вторичной структуры на нерегулярные (такие, как  $\beta$ -изгибы). Последние в меньшей степени способны стабилизировать такие гибридные системы.

Описанные результаты могут быть полезны при получении нанопроводов на основе сопряженных сегментов и пептидных последовательностей, преимущественно образующих  $\beta$ -листообразные домены.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Förster S., Antonietti M. // Adv. Mater. 1998. V. 10. P. 195.
2. Cornelissen J.J.L.M., Rowan A.E., Nolte R.J.M., Sommerdijk N.A.J.M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 4039.
3. Schlaad H., Antonietti M. // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 10. № 1. P. 17.
4. Collier J.H., Messersmith P.B. // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 11. P. 907.
5. Nakajima A., Kugo K., Hayashi T. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 5. P. 844.
6. Förster S., Zisenis M., Wenz E., Antonietti M. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 24. P. 9956.
7. Doi T., Kinoshita T., Kamiya H., Washizu S., Tsujita Y., Yoshimizu H. // Polym. J. 2001. V. 33. № 2. P. 160.
8. Klok H.-A., Lecommandoux S. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 202. P. 75.
9. Vandermeulen G.W.M., Klok H.-A. // Macromol. Biosci. 2004. V. 4. № 4. P. 383.
10. Rathore O., Sogah D.Y. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 123. № 22. P. 5231.
11. Wainwright M.J., Sogah D.Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 862.
12. Zhou C., Leng B., Yao J., Qian J., Chen X., Zhou P., Knight D.P., Shao Z. // Biomacromol. 2006. V. 7. № 8. P. 2415.
13. Azumi E., Götz G., Bäuerle P. // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 569.
14. Kim J., Swager T.M. // Nature. 2001. V. 411. P. 1030.
15. Klok H.-A., Rösler A., Götz G., Mena-Osteritz E., Bäuerle P. // Org. Biomol. Chem. 2004. V. 2. P. 3541.
16. Mucci A., Parenti F., Schenetti L. // Macromol. Rapid Commun. 2003. V. 24. № 9. P. 547.
17. Li B.S., Cheuk K.K.L., Ling L., Chen J., Xiao X., Bai C., Tang B.Z. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 1. P. 77.
18. Herland A., Björk P., Hania P.R., Scheblykin I.G., Inganäs O. // Small. 2007. V. 3. № 2. P. 318.
19. Scheib S., Bäuerle P. // Mater. Chem. 1999. V. 9. № 9. P. 2139.
20. Nørgaard K., Bjørnholm T. // Chem. Commun. 2005. V. 14. P. 1812.
21. De Cuendias A., Le Hellaye M., Lecommandoux S., Cloutet E., Cramail H. // J. Mater. Chem. 2005. V. 32. P. 3264.
22. Tu G., Li H., Forster M., Heiderhoff R., Balk L.J., Sigel R., Scherf U. // Small. 2007. V. 3. № 6. P. 1001.
23. McCullough R.D., Ewbank P.C., Loewe R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 3. P. 633.
24. Callender C.L., Carere C.A., Dauost G., Leclerc M. // Thin Solid Films. 1991. V. 204. P. 451.
25. Mattu J., Johansson T., Holdcroft S., Leach G.W. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 11. № 31. P. 15328.
26. Bjørnholm T., Greve D.R., Reitzel N., Hassenkam T., Kjaer K., Howes P.B., Larsen N.B., Bogelund J., Jayaraman M., Ewbank P.C., McCullough R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 30. P. 7643.
27. Reitzel N., Greve D.R., Kjaer K., Howes P.B., Jayaraman M., Savoy S., McCullough R.D., McDevitt J.T., Bjørnholm T. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 24. P. 5788.
28. Fukunaga T., Harada K., Takashima W., Kaneto K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 4466.
29. Vollmer M. S., Effenberger F., Stecher R., Gompf B., Eisenmenger W. // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 96.
30. Bäuerle P., Fischer T., Bidlingmaier B., Stabel A., Rabe J.P. // Angew. Chem. 1995. B. 107. № 3. S. 335.
31. Mena-Osteritz E., Meyer A., Langeveld-Voss B.M.V., Janssen R.A.J., Meijer E.W., Bäuerle P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 15. P. 2680.
32. Mena-Osteritz E. // Adv. Mater. 2002. V. 14. № 8. P. 609.
33. Siringhaus H., Brown P.J., Friend R.H., Nielsen M.M., Bechgaard K., Langeveld-Voss B.M.V., Spriering A.J.H., Janssen R.A.J., Meijer E.W., Herwing P., De Leeuw D.M. // Nature. 1991. V. 401. P. 685.

34. *Catellani M., Luzzati S., Lupsac N.-O., Mendichi R., Consonni R., Famulari A., Valdo Meille S., Giacalone F., Segura J. L., Martin N.* // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 1. P. 67.
35. *Stecher R., Gompf B., Muentner J.R.S., Effenberger F.* // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. № 11. P. 927.
36. *Gesquiére A., Abdel-Mottaleb M.M.S., De Feyer S., De Schryver F.C.* // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 26. P. 10385.
37. *Xu L.-P., Gong J.-R., Wan L.-J., Jiu T.-G., Li Y.-L., Zhu D.-B., Deng K.* // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 34. P. 17043.
38. *Witte G., Woll C.* // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. P. 1889.
39. *Schmidt A.A., Kharlamov V.S., Safonov K.L., Trushin Y.V., Zhurin E.E., Cimalla V., Ambacher O., Pezoldt J.* // *Comp. Mater. Sci.* 2005. V. 33. № 1–3. P. 375.
40. *Frederick B.G., Chen Q., Barlow S.M., Condon N.G., Leibsle F.M., Richardson N.V.* // *Surf. Sci.* 1996. V. 352–354. P. 238.
41. *Soukopp A., Glöckler K., Bäuerle P., Sokolowski M., Umbach E.* // *Adv. Mater.* 1996. V. 8. P. 902.
42. *Campione M., Sassella A., Moret M., Papagni A., Trabattoni S., Resel R., Lengyel O., Marcon V., Raos G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 41. P. 13378.
43. *Ferro D.R., Porzio W., Destri S., Ragazzi M.* // *Macromol. Theory Simul.* 1997. V. 102. № 26. P. 5142.
44. *DiCesare N., Belletete M., Leclerc M., Durocher G.* // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. № 7. P. 803.
45. *Asaduzzaman A.M., Schmidt-D'Aloisio K., Dong Y., Springborg M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 14. P. 2714.
46. *Margon V., Raos G., Allegra G.* // *Macromol. Theory Simul.* 2004. V. 13. № 6. P. 497.
47. *Margon V., Raos G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 46. P. 18053.
48. *Gus'kova O.A., Mena-Osteritz E., Schillinger E., Khalatur P.G., Bäuerle P., Khokhlov A.R.* // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 19. P. 7165.
49. *Sangappa, Manesh S.S., Somashekar R.* // *J. Biosci.* 2005. V. 30. № 2. P. 259.
50. *Okuyama K., Somashekar R., Noguchi K., Ichimura S.* // *Biopolymers.* 2001. V. 59. № 5. P. 310.
51. *Gale J.D., Rohl A.L.* // *Mol. Simul.* 2003. V. 29. № 5. P. 291.
52. *Kirkpatrick S., Gelatt C.D., Vecchi M.P.* // *Science.* 1983. V. 220. № 4598. P. 671.
53. *Cerny V.* // *J. Optimization Theory and Applications.* 1985. V. 45. № 1. P. 41.
54. *Hwang M.J., Stockfisch T.P., Hagler A.T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 6. P. 2515.
55. *Peng Z., Ewig C.S., Hwang M.-J., Waldman M., Hagler A.T.* // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. № 349. P. 7243.
56. *Sun H.* // *J. Comput. Chem.* 1994. V. 15. № 7. P. 752.
57. *Sun H.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 3. P. 701.
58. *Tironi I., Sperb R., Smith P.E., van Gunsteren W.F.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. № 13. P. 5451.
59. *Frishman D., Argos P.* // *Proteins: Structure, Functions and Genetics.* 1995. V. 23. P. 566.
60. *Kabsch W., Sander C.* // *Biopolymers.* 1983. V. 22. № 12. P. 2577.
61. *Kusumoto Y., Lomakin A., Teplow D.B., Benedek G.B.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1998. V. 95. № 21. P. 12277.
62. *Bäuerle P., Götz G., Segelbacher U., Hüttenlocher D., Mehring M.* // *Synth. Met.* 1993. V. 57. № 2–3. P. 4768.
63. *Гуськова О.А., Халатур П.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 8. С. 1546.
64. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* *Физика белка.* М.: Книжный дом “Университет”, 2002.
65. *Jeffrey G.A., Saenger W.* *Hydrogen Bonding in Biological Structures.* New York: Springer-Verlag, 1991.
66. *Проблема белка / Под ред. Е.М. Попова, В.В. Демина, Е.Д. Шибановой.* М.: Наука, 1996. Т. 2.
67. *Milner-White J.E.* // *J. Mol. Biol.* 1990. V. 216. № 2. P. 385.
68. *Karplus P.A.* // *Protein Sci.* 1996. V. 5. P. 1406.
69. *Mehdizadeh A., Chass G.A., Farkas II., Perczel A., Torday L.L., Varro A., Papp J.G.* // *J. Mol. Struct. (Theochem.).* 2002. V. 588. № 1–3. P. 187.



УДК 541.64:539.2

## УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНБЕНЗО-*бис*-ОКСАЗОЛА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ. РАСЧЕТ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Н. В. Лукашева, А. А. Даринский

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

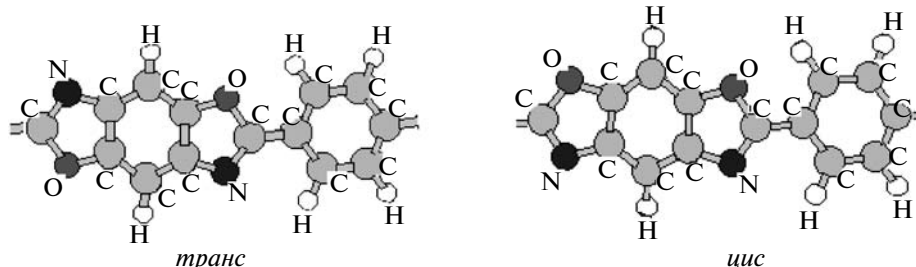
Поступила в редакцию 10.02.2008 г.

Принята в печать 05.11.2008 г.

Методом молекулярной механики выполнен расчет взаимных укладок *транс*- и *цис*-стереоизомерных молекул поли-*n*-фениленбензо-*бис*-оксазола. Путем вариации всех внутри- и межмолекулярных параметров найдены энергетически наиболее выгодные структуры. Расчет проведен как для молекул, однородных по поворотнo-изомерному составу, имеющих только *ТРАНС* или только *ЦИС* взаимную ориентацию гетероциклов вдоль цепи, так и для молекул со случайным чередованием поворотных изомеров. Показано, что молекулы в упорядоченных структурах имеют плоскую конформацию и упакованы со сдвигом плоскостей вдоль и поперек направления молекулярных осей. Сдвиги могут быть одинаковыми (в одну ( $\Delta$ ) или в другую ( $-\Delta$ ) сторону) и чередующимися ( $\pm\Delta$ ). Для однородных по поворотнo-изомерному составу *транс-ТРАНС*-молекул продольные сдвиги  $\Delta$  и  $-\Delta$  неэквивалентны, поскольку в одном случае наиболее близко расположенными друг к другу оказываются однотипные гетероатомы соседних молекул, а в другом — гетероатомы разного типа. Это приводит к принципиально различным типам упаковки молекул — в первом случае формируются структуры с параллельной, а во втором — структуры с паркетной взаимной ориентацией плоскостей молекул. При упаковке *транс-ТРАНС*-молекул с чередующимся продольным сдвигом образуется паркетная взаимная укладка молекул. В то же время для *цис*-стереоизомерных молекул как с однородным, так и с произвольным поворотнo-изомерным составом всегда реализуется только паркетная взаимная упаковка молекул. Это противоречит экспериментальным результатам, согласно которым плоскости молекул в кристаллических структурах ориентированы параллельно друг другу. Энергия упаковок для таких структур, рассчитанная с экспериментальными значениями параметров ячейки, выше, чем для структур, полученных в настоящей работе. Разница в величине энергии составляет более 80 кДж/моль (в расчете на мономерное звено). Высказано предположение, что тот тип кристаллической структуры полимера, который наблюдается экспериментально, закладывается еще на стадиях формирования кристаллосольватных фаз.

Поли-*n*-фениленбензо-*бис*-оксазол (ПБО) является типичным представителем жесткоцепных

ароматических полимеров. Строение его мономерного звена приведено ниже.



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32450а), а также Московского научно-технического центра и Европейского отдела аэрокосмических исследований (проект 2229).

E-mail: luk@imc.macro.ru (Лукашева Наталья Вячеславовна).

Возможны две стереоизомерные формы ПБО, различающиеся взаимным расположением одноптичных гетероатомов в гетероцикле: *транс*- и *цис*-стереоизомеры. Данный полимер привлекает к себе большой интерес благодаря своим исключительным прочностным и упругим свойствам [1], которые обусловлены высокой степенью ориентационной упорядоченности молекул ПБО, достигаемой в процессе производства волокон и пленок этого полимера. Для достижения такого высокоупорядоченного состояния ЖК-раствор полимера подвергают действию ориентирующего поля, после чего ориентированный раствор обрабатывают отвердителем. ПБО растворяется только в сильных кислотах (обычно используется полифосфорная кислота [2]), и получение его в виде волокон или пленок осуществляется из такого раствора. В качестве отвердителя используется вода. В результате обработки водой образуется твердая фаза полимера со своим трехмерным порядком и кристаллической структурой. Известно [1], что формирование кристаллической структуры ПБО проходит через стадии промежуточных кристаллических фаз, а именно, так называемых кристаллосольватных фаз, образующихся в результате совместной кристаллизации полимера и растворителя. В связи с этим очень важно знать, какая кристаллическая структура формируется в образцах ПБО и является ли она оптимальной для данного полимера.

Структура ПБО широко исследована методами рентгеновской и электронной дифракции [3–15]. Эти работы относятся главным образом к *цис*-ПБО как технологически более предпочтительному стереоизомеру [14]. В большинстве работ дифракционная картина индицируется моноклинной ячейкой. Причем такие параметры ячейки, как  $b$ ,  $c$  и  $\gamma$  (рис. 1а–1в), определенные разными авторами, отличаются лишь незначительно. Так, величина параметра  $b$  в разных работах изменяется от 0.354 до 0.36 нм. Значения параметра  $c$  попадают в интервал 1.174–1.216 нм, а значения угла  $\gamma$  – в диапазон 94.3°–102.5°. Два других угла ячейки –  $\alpha$  (между осями  $a$  и  $c$ ) и  $\beta$  (между осями  $b$  и  $c$ ) равны 90°. Основное различие касается определения параметра  $a$ . Одна группа авторов [3–9] полагает, что через ячейку проходит одна молекула, и параметр  $a$  имеет значения 0.56–0.565 нм (рис. 1а). В то же время другая группа авторов [10–15] считает, что ячейка содержит две молекулы, и определяет параметр ячейки  $a$  в  $\sim 2$  раза большим по величине ( $a = 1.115$ – $1.13$  нм) (рис. 1б). Предлагается такая модель упаковки молекул, согласно которой в кристаллографической плоскости  $ac$  соседние полимерные цепи сдвинуты вдоль оси молекулы относительно друг друга на  $\approx \pm 1/4c$  (рис. 1г), т.е. цепи упакованы в ячейке с чередующимся продольным сдвигом. Кроме того, добиваясь лучше-

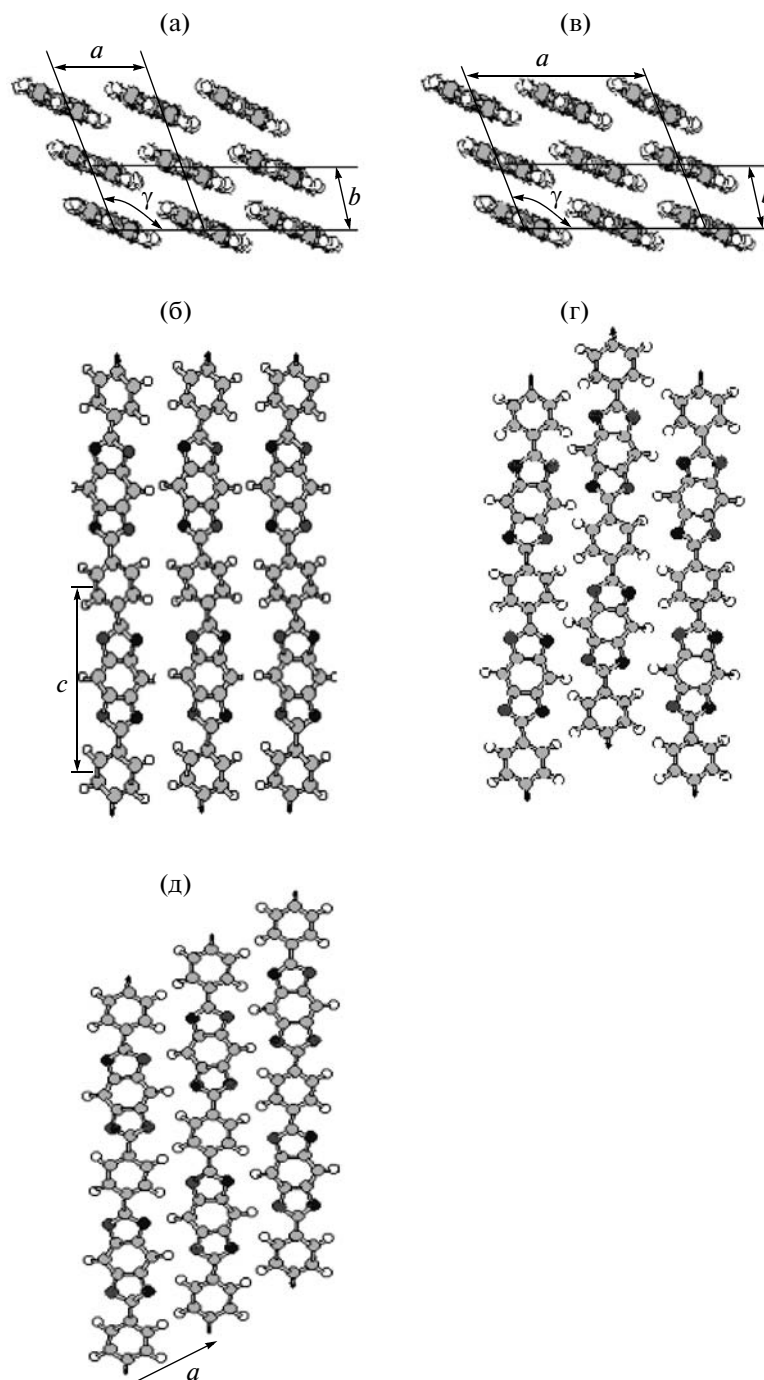
го количественного согласия рассчитанной и экспериментальной дифракционных картин, авторы работ [14, 15] допускают существование областей, в которых цепи могут быть упакованы с регулярным сдвигом  $\approx 1/4c$  ( $-1/4c$ ) (рис. 1д). Такая упаковка соответствует ячейке триклинного типа с параметрами  $a = 0.635$  нм,  $b = 0.36$  нм,  $\alpha \approx 90^\circ$ ,  $\beta = 61.5^\circ$  и  $\gamma = 98.77^\circ$ . Для олигомерных молекул ПБО [16] также была предложена модель кристаллической структуры, в которой цепи упакованы с регулярным сдвигом.

Следует отметить, что в работе [15] допускаются также произвольные продольные сдвиги молекул в плоскости  $bc$  (от  $0.06c$  до  $0.39c$ ) и возможность инверсии плоскости цепи.

Практически во всех упомянутых выше работах считается, что конформации молекул являются плоскими, т.е. гетероцикл и фенильный цикл лежат в одной плоскости. Плоскости молекул повернуты из кристаллографической плоскости  $bc$  на  $20^\circ$ – $25^\circ$ . Но есть две работы [8, 13], авторы которых полагают, что конформация молекулы неплоская и циклические фрагменты развернуты относительно друг друга на небольшой угол ( $25.7^\circ$  [8] и  $13^\circ$  [13]), причем плоскости гетероциклов повернуты относительно кристаллографической плоскости  $bc$  на угол  $\approx 20^\circ$ .

Важно отметить, что, несмотря на некоторые различия в результатах, во всех работах предлагается единственный тип упаковки молекул ПБО в кристаллической ячейке – упаковка с параллельной взаимной ориентацией плоскостей циклических фрагментов соседних цепей. В то же время для других жесткоцепных полимеров, также построенных чередованием циклических фрагментов, например, поли- $n$ -фенилен [17], полиимид ПМ-ПФ, мономерное звено которого состоит из  $n$ -фенилена и гетероцикла (пиромеллитимидного цикла) [18], полиэфир поли- $n$ -гидроксибензойной кислоты [19], экспериментально и на основе расчетов энергий упаковок установлена такая структура, когда плоскости циклических фрагментов соседних молекул ориентированы не параллельно, а под углом друг к другу (паркетный тип упаковки).

Как упоминалось выше, кристаллическая структура ПБО при своем формировании проходит через промежуточные стадии кристаллосольватных фаз [1]. В связи с этим важным становится вопрос – является ли сформированная кристаллическая структура энергетически наиболее выгодной или она отвечает какому-либо локальному минимуму энергии. Эта проблема детально пока не изучалась. В некоторых работах, касающихся построения модельных структур [9, 14, 15, 20], за основу брали моноклинную ячейку с экспериментальными значениями параметров и с параллельной взаимной ориентацией плоскостей молекул. Варьируемыми параметрами в таких



**Рис. 1.** Модели кристаллических структур ПБО, предложенные на основе обработки экспериментальных данных: а, б – без продольного сдвига; в, г – с чередующимся продольным сдвигом; д – с регулярным сдвигом. Представлены проекции на плоскости, ортогональные (а, в) и параллельные осям молекул (б, г, д).

расчетах были только величина продольного сдвига молекул относительно друг друга и угол ориентации молекул относительно осей ячейки. Все молекулы поворачивали синхронно, сохраняя параллельную взаимную ориентацию их плоскостей. Детальных расчетов с варьированием всех внутри- и межмолекулярных параметров, целью которых являлось бы выявление энергетически наиболее выгодной структуры, не проводилось.

Настоящая работа посвящена решению этой задачи. Методом молекулярной механики был выполнен расчет укладок цепей, состоящих из нескольких мономерных звеньев, в доменах из 2, 4, 9, 25 и 49 молекул (центральной молекулы и трех ее ближайших координационных сфер). Энергия таких доменов минимизировалась при полной оптимизации геометрии молекул. Для расчета параметров потенциалов, описывающих

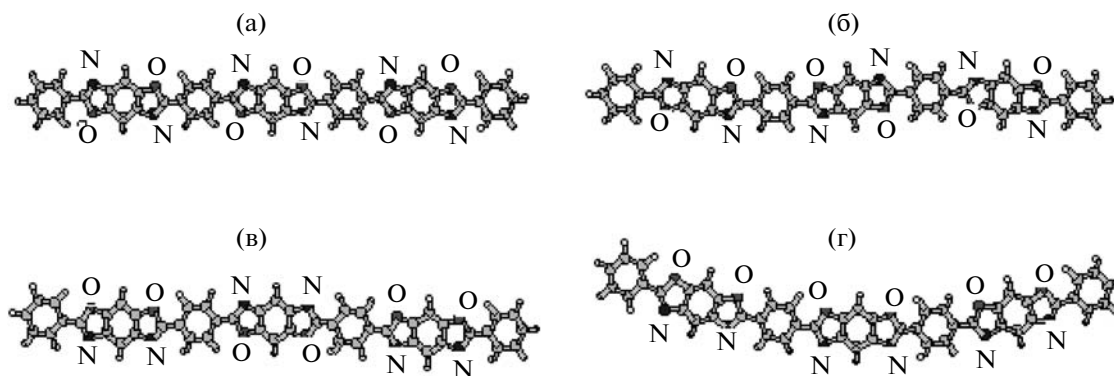


Рис. 2. Модельные молекулы ПБО с однородным поворотно-изомерным составом: *транс-ТРАНС* (а), *транс-ЦИС* (б), *цис-ТРАНС* (в) и *цис-ЦИС* (г).

внутримолекулярные взаимодействия, был использован также полуэмпирический квантово-химический метод AM1.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Для расчета энергии взаимной укладки молекул ПБО в доменах был применен набор потенциалов MM+ программы HyperChem-6, описывающих вклад различных внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полную энергию системы. Этот вклад включает в себя энергию деформации валентных связей и валентных углов, торсионный вклад, энергию электростатических и невалентных взаимодействий. В таких расчетах важен правильный подбор параметров потенциалов. Чтобы проверить, насколько хорошо подходят для ПБО численные значения параметров внутримолекулярных потенциалов MM+, с их помощью были вычислены деформационные кривые для валентных связей и валентных углов в монозвенной молекуле ПБО. Подобные кривые были рассчитаны полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1, выбранным потому, что ранее [21] было установлено, что он лучше других полуэмпирических квантово-химических методов описывает внутримолекулярные харак-

Таблица 1. Величины сдвигов молекул относительно друг друга в направлениях поперек ( $\Delta x$ ) и вдоль ( $\Delta c$ ) их длинных осей, а также расстояния между молекулами  $R$  в агрегатах из двух молекул

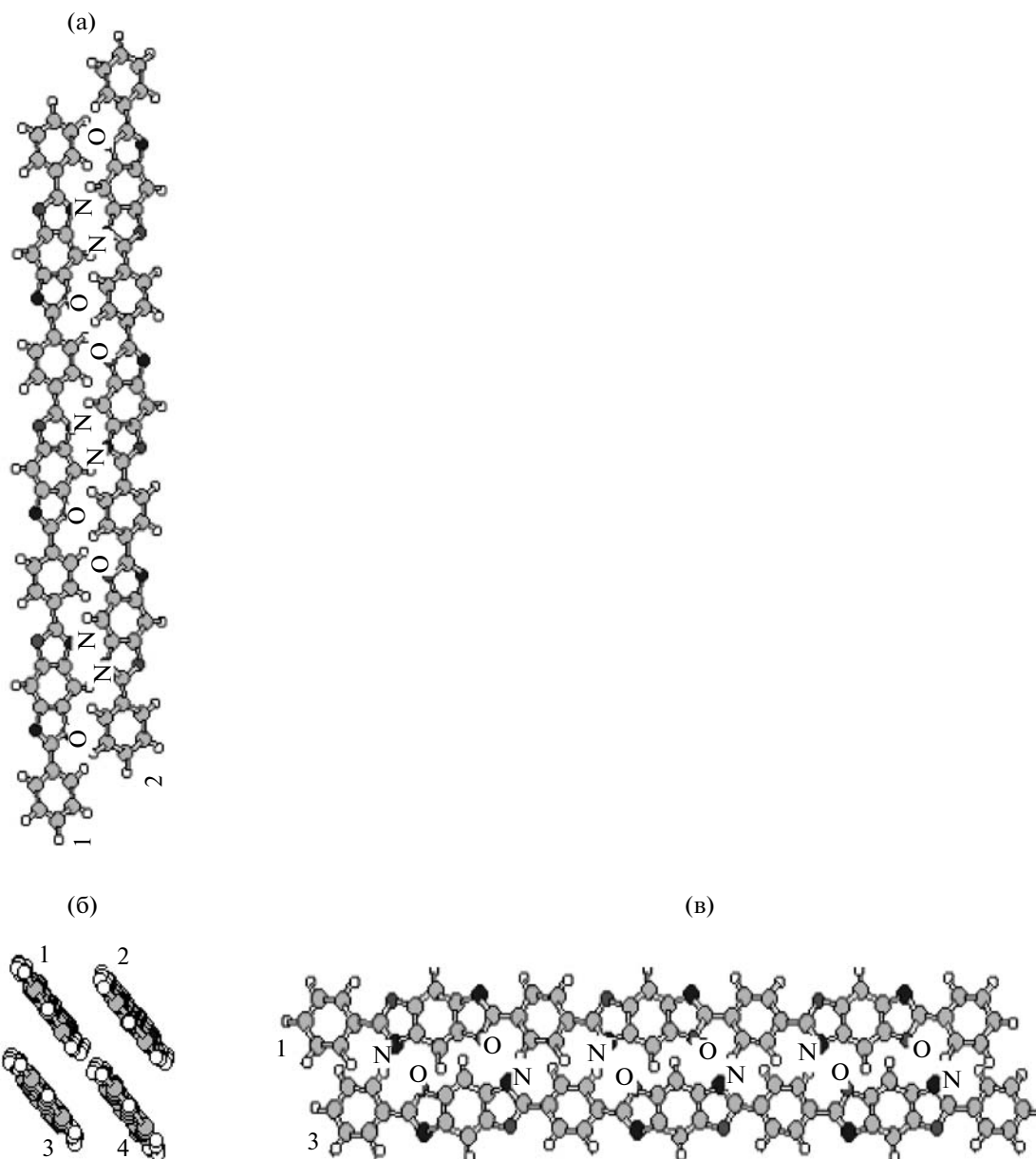
Тип молекулы	$\Delta x$ , нм	$\Delta c$ , нм	$R$ , нм
<i>транс-ТРАНС</i>	0.192/0.113	0.308/0.342	0.368/0.359
<i>транс-ЦИС</i>	0.065/0.01	0.335/0.336	0.356/0.334
<i>цис-ТРАНС</i>	0.142/0.109	0.314/0.322	0.378/0.362
<i>цис-ЦИС</i>	0.063/0.14	0.326/0.338	0.357/0.386

Примечание. В числителе – параллельная, в знаменателе – антипараллельная ориентация длинных осей молекул в агрегатах.

теристики молекул ПБО. Наши расчеты показали, что результаты, полученные методами AM1 и MM+, сильно различаются. Поэтому были взяты новые значения параметров для потенциалов, описывающих деформацию валентных связей и углов. Их подбирали такими, чтобы они давали наилучшее согласие между кривыми, рассчитанными методами AM1 и MM+. Опираясь на результаты вычислений барьера внутреннего вращения методом AM1 [21, 22], подбирали и параметры торсионного вклада. Для вычисления вклада электростатических взаимодействий в полную энергию использовали величины зарядов на атомах, полученные методом AM1. Для расчетов ван-дер-ваальсовых взаимодействий были взяты параметры, предлагаемые в программе, поскольку они подобраны для широкого класса органических соединений и полимеров. Минимизацию энергии осуществляли с помощью метода сопряженных градиентов с критерием сходимости  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  кДж/нм моль.

#### МОДЕЛИ

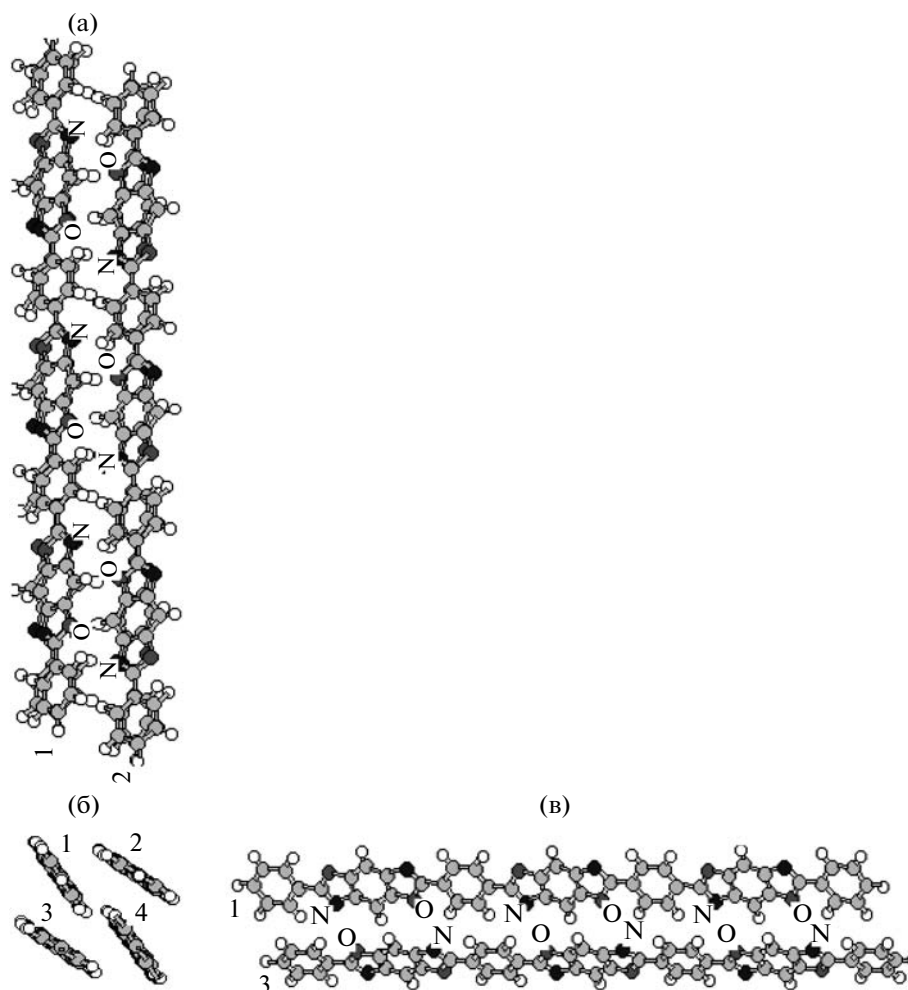
Были рассмотрены молекулы как с *транс*-, так и с *цис*-стереоизомерными гетероциклами. Возможны два типа взаимной ориентации гетероциклов вдоль цепи (поворотные изомеры): одинаковые гетероатомы расположены либо по разные стороны (*ТРАНС*-изомер) либо по одну сторону (*ЦИС*-изомер) от длинной оси молекулы. Расчет выполнен для молекул с однородным и произвольным поворотно-изомерным составом. Молекулы разных стереоизомеров с регулярным чередованием одинаковых поворотных изомеров будем обозначать как *транс-ТРАНС*, *транс-ЦИС*, *цис-ТРАНС* и *цис-ЦИС*. Молекулы состояли из трех или шести мономерных звеньев плюс фенильный цикл, добавленный для симметрии. В дальнейшем будем их просто называть молекулами из трех и шести звеньев. На рис. 2 показаны структуры таких молекул из трех звеньев. Были



**Рис. 3.** Агрегат из четырех *trans*-*TRANS*-молекул – структура 1а: а – проекция на плоскость, ортогональную осям молекул; б – молекулы 1 и 2 в проекции на плоскость, параллельную их осям; в – молекулы 1 и 3 в аналогичной проекции.

рассчитаны агрегаты из 2, 4, 9, 25 и 49 одинаковых молекул. В качестве стартовых структур для каждого следующего более крупного образования брали финальные структуры, полученные на предыдущем этапе для агрегатов из меньшего числа молекул. Так, в исходной структуре для расчета оптимального взаимного расположения двух молекул каждая молекула имела конформацию, отвечающую минимуму внутримолекулярной энергии. Молекулы располагались на некотором (0.5–0.6 нм) расстоянии друг от друга (без продольного сдвига), и их плоскости имели произвольную ориентацию относительно друг друга.

В свою очередь элементами исходной структуры для расчета оптимального взаимного расположения четырех молекул являлись пары молекул с конформациями и взаимным расположением, отвечающими структуре, полученной в результате минимизации энергии для двух молекул. Аналогичным образом исходная взаимная укладка молекул в каждом большем по размеру агрегате была построена с учетом результатов минимизации для меньшего по размеру агрегата. Выполнен расчет для шести возможных вариантов укладок молекул в агрегатах из 9, 25 и 49 молекул. А именно, рассмотрены три варианта взаимного распо-



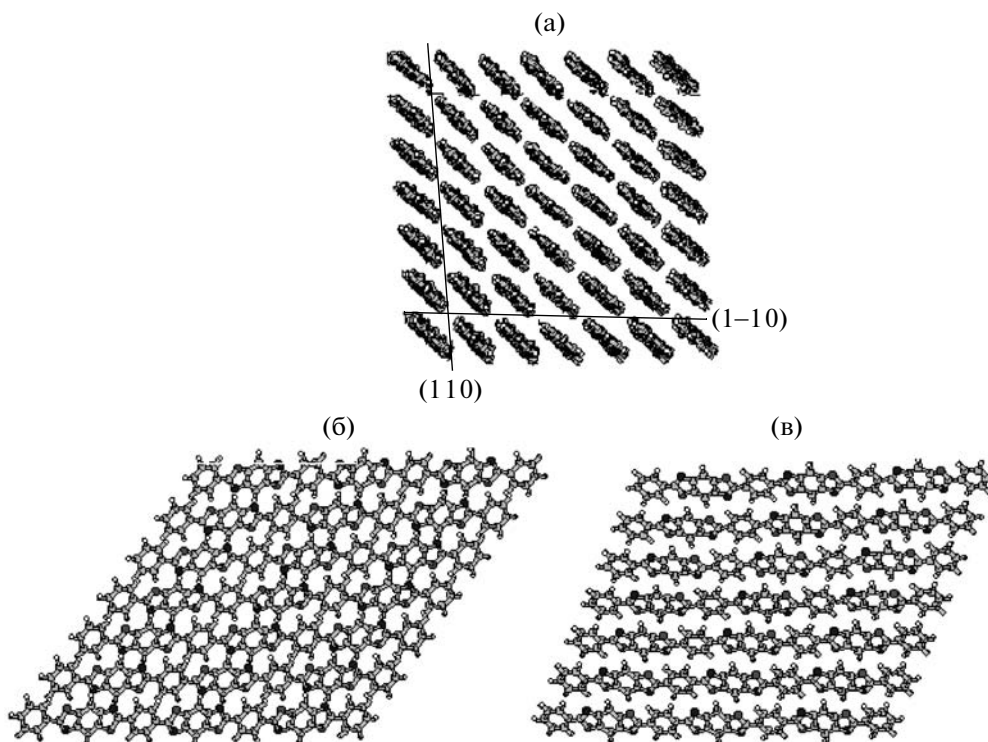
**Рис. 4.** Агрегат из четырех *транс-ТРАНС*-молекул – структура 1б: а – проекция на плоскость, ортогональную осям молекул; б – молекулы 1 и 2 в проекции на плоскость, параллельную их осям; в – молекулы 1 и 3 в аналогичной проекции.

ложения цепей в слое: молекулы сдвинуты относительно друг друга либо в одну, либо в другую сторону, либо сдвиги чередуются. При этом длинные оси всех молекул в агрегатах были ориентированы либо параллельно, либо антипараллельно.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Известно [22, 23], что минимуму энергии изолированной молекулы ПБО отвечает плоская конформация, в которой гетероцикл и фенильный цикл лежат в одной плоскости. Расчет показал, что молекулы в упорядоченных структурах сохраняют плоскую конформацию, и им выгодно укладываться со сдвигом их плоскостей вдоль и поперек направления их длинных осей. Ранее в работе [20] для двух монозвенных молекул ПБО, расположенных параллельно одна над другой, было получено, что минимуму энергии отвечает

расстояние 0.35 нм между плоскостями молекул и продольный сдвиг в направлении длинной оси 0.3 нм. Поперечный сдвиг при этом не варьировался. Если минимизировать энергию взаимной укладки двух молекул по всем параметрам, то результат получается несколько другой. Для агрегатов, состоящих из двух молекул с параллельно и антипараллельно ориентированными длинными осями, в табл. 1 приведены величины сдвигов молекул относительно друг друга в направлениях поперек ( $\Delta x$ ) и вдоль ( $\Delta z$ ) их длинных осей, а также расстояния между молекулами  $R$ . Видно, что расстояния между осями молекул и величины продольных сдвигов довольно близки к результатам более грубого расчета [20]. Но, как будет показано ниже, в больших по размеру агрегатах и расстояния между осями молекул, и величины продольных сдвигов существенно меняются.



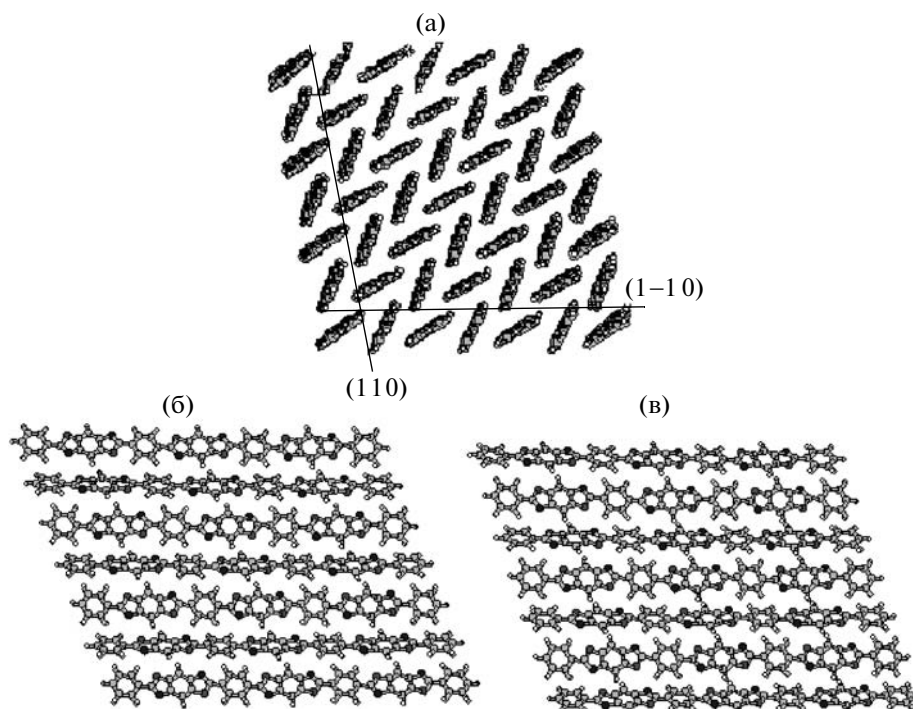
**Рис. 5.** Параллельная взаимная укладка цепей в агрегате из 49 *транс-ТРАНС*-молекул: а – проекция на плоскость, ортогональную осям молекул; б, в – расположение молекул в слоях, параллельных кристаллографическим плоскостям (1–1 0) (б) и (1 1 0) (в), – проекции на плоскости, параллельные осям молекул.

#### *транс-ТРАНС-молекулы*

**Упаковка молекул с параллельной взаимной ориентацией осей.** Оказалось, что в агрегатах, построенных из *транс-ТРАНС*-молекул с параллельно ориентированными осями, сдвиги молекул в слое в одну сторону относительно друг друга в направлении их длинной оси не эквивалентны сдвигам в противоположную сторону. Такая неэквивалентность проявляется в различиях во взаимной укладке молекул, которые наблюдаются уже при расчете агрегатов из четырех молекул. В одном случае – будем обозначать эту структуру 1а (рис. 3б) – в одном слое (молекулы 1 и 2 на рис. 3а) в результате сдвига (обозначим его  $+\Delta$ ) преимущественно сближенными оказываются гетероатомы одного типа. В другом слое (молекулы 1 и 3 на рис. 3в) в результате сдвига в противоположную сторону ( $-\Delta$ ) преимущественно сближенными оказываются гетероатомы разного типа. В то же время в другой структуре (будем обозначать эту структуру 1б, рис. 4б) в обоих слоях реализуется сдвиг  $-\Delta$  и преимущественно сближенными оказываются разнотипные гетероатомы (рис. 4а, 4в). Это приводит к формированию принципиально различных типов взаимной укладки молекул в кристалле. Так, в случае структуры 1а формируется укладка, в которой плоско-

сти молекул ориентированы параллельно друг другу (рис. 5а, сечение, перпендикулярное осям молекул). А в случае структуры 1б формируется укладка паркетного типа (рис. 6а), в которой плоскости соседних в каждом слое молекул развернуты под углом друг к другу. Организованные в слои с чередующимися сдвигами  $\Delta$  и  $-\Delta$  (структура 2) *транс-ТРАНС*-молекулы также формируют упаковку с паркетной взаимной ориентацией плоскостей молекул, аналогичную упаковке, формирующейся в случае 1б (рис. 6а). Упаковка молекул в слоях, параллельных кристаллографическим плоскостям (1–1 0) и (1 1 0) (таких, как на рис. 5а и 6а), для структур с чередующимся продольным сдвигом молекул представлена на рис. 7. Важно отметить, что во всех случаях для упаковок как с чередующимся ( $\pm\Delta$ ), так и с регулярным ( $\Delta$  или  $-\Delta$ ) продольным сдвигом формируется ячейка триклинного типа.

Только в одной из полученных структур (1а) плоскости соседних молекул ориентированы параллельно друг другу, и элементом такой структуры является триклинная ячейка, содержащая одну молекулу. Элементарной ячейкой для паркетной упаковки служит объемно-центрированная ячейка (рис. 8). Через эту элементарную ячейку проходят две молекулы. На рис. 8 показаны параметры такой ячейки – параметры  $a$  и  $b$ , соответ-



**Рис. 6.** Паркетная взаимная укладка цепей в агрегате из 49 *транс-ТРАНС*-молекул: а – проекция на плоскость, ортогональную осям молекул; б, в – расположение молекул в слоях, параллельных кристаллографическим плоскостям  $(1-1\ 0)$  (б) и  $(1\ 1\ 0)$  (в), – проекции на плоскости, параллельные осям молекул.

ствующие расстоянию между длинными осями молекул в плоскости, перпендикулярной этим осям, сдвиги вдоль оси  $c$  в плоскостях  $ac$  ( $\Delta ac$ ) и  $bc$  ( $\Delta bc$ ),  $\gamma$  – угол между осями  $a$  и  $b$  элементарной ячейки,  $\theta$  – угол разворота плоскости молекулы из плоскости  $ac$ . Для удобства сравнения разных структур мы охарактеризовали все структуры через параметры объемно-центрированной ячейки (табл. 2 и 3). В табл. 2 и 3 также приведены значения энергии, приходящейся на мономерное звено  $E$ . Ее находили следующим образом. В минимизированной структуре перпендикулярно осям молекул выделяли слой, толщина которого равнялась мономерному звену. Рассчитывали энергию взаимодействия центрального звена со звеньями других молекул из первой координационной сферы в этом слое. Затем из полной энергии вычитали внутримолекулярный вклад и получали энергию межмолекулярного взаимодействия звена с ближайшим окружением. Из данных табл. 2 и 3 видно, что в структуре 1а плоскости молекул лежат в плоскости ячейки  $ac$  ( $\theta = 0^\circ$ ), а в структурах 1б и 2 угол разворота  $\theta \approx 22^\circ-23^\circ$ . Параметры ячеек структур с паркетной взаимной укладкой молекул (1б и 2) близки по величине, но отличаются от параметров структуры 1а, которая энергетически более выгодна. Расчет для молекул, содержащих шесть мономерных звеньев, показал, что ти-

пы формирующихся упаковок и параметры ячеек остаются такими же, как и для более коротких молекул.

**Упаковка молекул с антипараллельной взаимной ориентацией осей.** При упаковке антипараллельных *транс-ТРАНС*-цепей для структур 1 (с одинаковым продольным сдвигом  $+\Delta$  или  $-\Delta$ ) и 2 (с чередующимся сдвигом  $\pm\Delta$ ) формируется паркетная упаковка молекул (такая же, как на рис. 6а). Продольные сдвиги молекул  $\Delta$  и  $-\Delta$  оказываются эквивалентными, поскольку и в том, и другом случае преимущественно сближенными в слоях, параллельных кристаллографическим плоскостям  $(1-1\ 0)$  и  $(1\ 1\ 0)$ , оказываются гетероатомы разного типа. Параметры ячеек структур 1 и 2 практически одинаковы (табл. 2), и величины энергии также близки.

#### *транс-ЦИС-молекулы*

При упаковке как параллельных, так и антипараллельных *транс-ЦИС*-молекул продольные сдвиги  $\Delta$  и  $-\Delta$  оказываются эквивалентными, поскольку и тот, и другой сдвиг приводят к преимущественному сближению гетероатомов разного типа. Такой же является ситуация и для структур с чередующимся продольным сдвигом. Во всех случаях формируется паркетная объемно-центрированная укладка молекул. Параметры элементарных ячеек для всех упаковок довольно близки



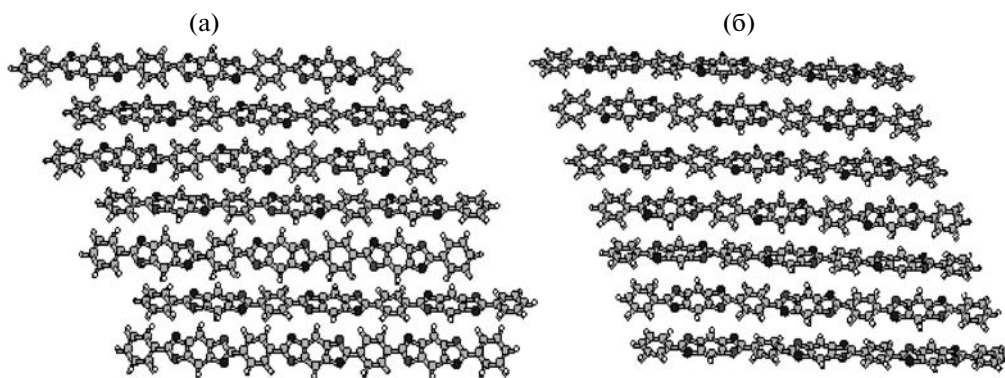


Рис. 7. Структура 2 агрегата из 49 *транс*-ТРАНС-молекул. Взаимная укладка молекул в слоях, параллельных кристаллографическим плоскостям (1-1 0) (а) и (1 1 0) (б), – проекции на плоскости, параллельные осям молекул.

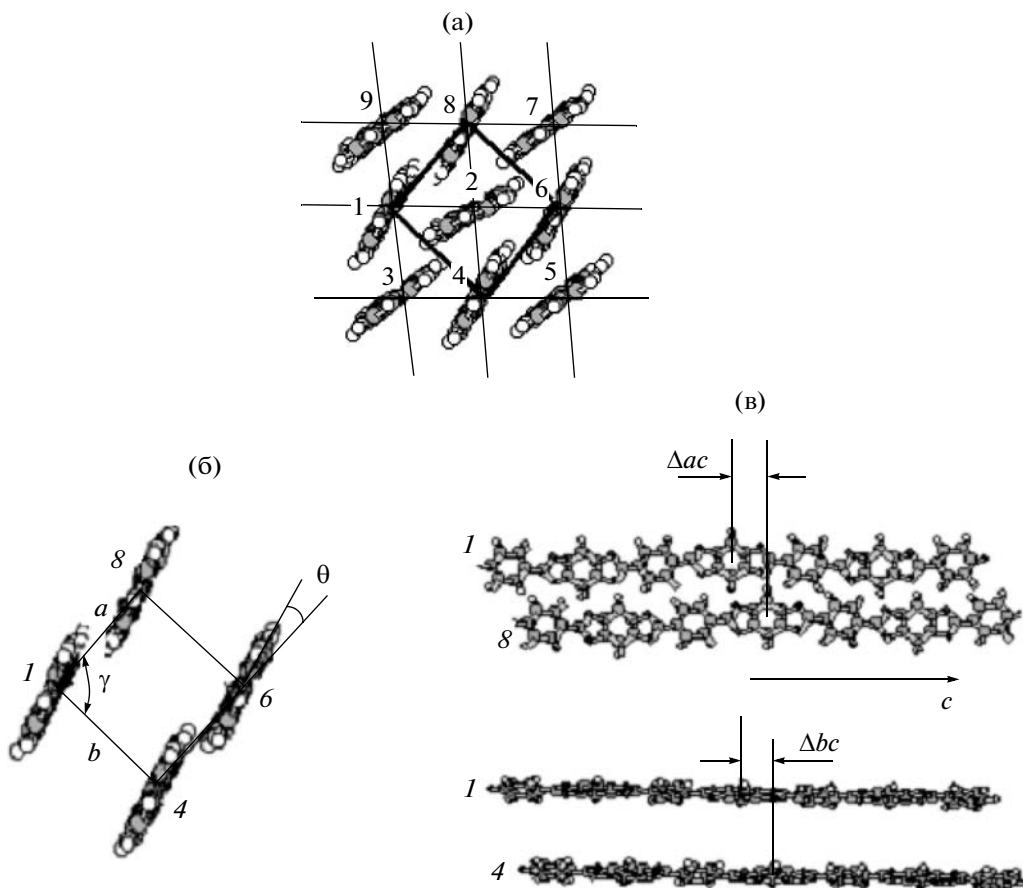


Рис. 8. Объемно-центрированная ячейка: а – сечение в плоскости, ортогональной осям молекул (выделена полужирными линиями); б – параметры  $a$ ,  $b$  и  $\gamma$ ; в – продольные сдвиги в плоскостях  $ac$  и  $bc$ .

(табл. 2). Плоскости молекул развернуты из плоскости ячейки  $ac$  на одинаковый угол  $\approx 23^\circ$ . Упаковки параллельных цепей с параллельно ориентированными длинными осями энергетически более выгодны, чем упаковки антипараллельных цепей.

#### *цис*-ТРАНС-молекулы

Для молекул с параллельно и антипараллельно ориентированными осями во всех рассмотренных случаях упаковок (с регулярными  $\Delta$  и  $-\Delta$  и с чередующимися  $\pm\Delta$  продольными сдвигами) форми-

**Таблица 2.** Параметры объемно-центрированных ячеек и величины энергии упаковок, рассчитанные для агрегатов из 49 *транс*-стереоизомерных молекул

Структура	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	$\Delta ac$ , нм	$\Delta bc$ , нм	$\gamma$ , град	$\theta$ , град	<i>E</i> , кДж/моль
<i>транс-ТРАНС</i>								
параллельные цепи								
1a	0.639	0.596	1.219	0.213	0.566	93.8	0	-187.6
16	0.556	0.695	1.219	0.317	0.018	92.3	22.7	-176.3
2	0.587	0.675	1.219	0.215	0.064	91.4	21.8	-177.9
антипараллельные цепи								
1	0.571	0.698	1.219	0.327	0.002	91.7	21.8	-157.5
2	0.576	0.686	1.219	0.298	0.141	91.0	22.2	-156.6
<i>транс-ЦИС</i>								
параллельные цепи								
1	0.599	0.702	1.217	0.323	0.009	92.1	23.4	-172.9
2	0.598	0.667	1.217	0.305	0.613	91.8	23.2	-167.9
антипараллельные цепи								
1	0.559	0.688	1.217	0.320	0.004	92.7	22.2	-147.4
2	0.596	0.672	1.217	0.314	0.089	91.1	23.3	-160.8

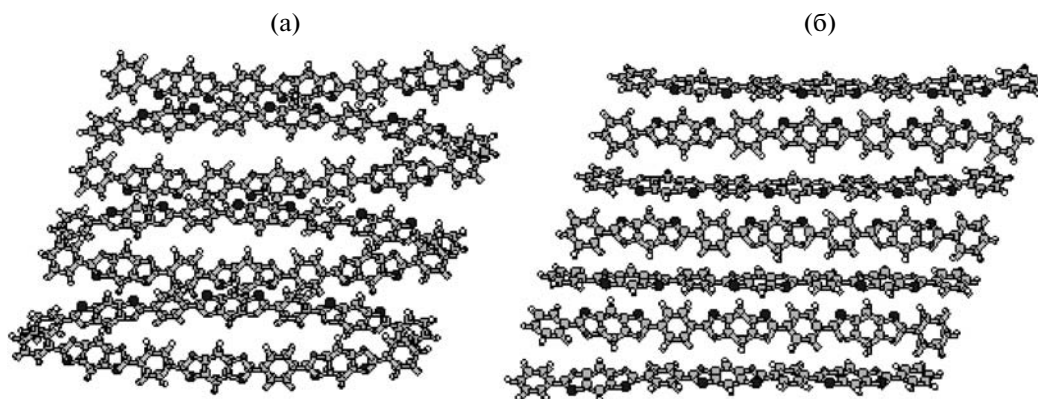
**Таблица 3.** Параметры объемно-центрированных ячеек и величины энергий упаковок, рассчитанные для агрегатов из 49 *цис*-стереоизомерных молекул

Структура	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	$\Delta ac$ , нм	$\Delta bc$ , нм	$\gamma$ , град	$\theta$ , град	<i>E</i> , кДж/моль
<i>цис-ТРАНС</i>								
параллельные цепи								
1	0.585	0.676	1.215	0.197	0.028	91.0	22.6	-158.3
2	0.574	0.668	1.215	0.281	0.125	92.3	22.1	-152.4
антипараллельные цепи								
1	0.589	0.678	1.215	0.311	0.019	92.0	21.1	-156.6
2	0.581	0.694	1.215	0.305	0.606	98.3	21.5	-177.1
<i>цис-ЦИС</i>								
антипараллельные цепи								
1	0.574	0.708	1.213	0.324	0.025	90.8	22.5	-165.8
2	0.593	0.664	1.215	0.298	0.012	98.0	21.9	-139.4
<i>цис</i> -произвольный поворотный-изомерный состав								
параллельные цепи								
1	0.574	0.693	1.215	0.288	0.02	90.5	22.1	-159.5
2	0.567	0.672	1.215	0.213	0.016	92.4	21.6	-148.3

руется только один тип взаимной укладки молекул – паркетная укладка. Параметры ячеек *a*, *b* и  $\theta$  для всех структур имеют близкие значения (табл. 3). Структура с антипараллельными цепями и чередующимися продольными сдвигами существенно отличается от остальных величинами продольного сдвига ( $\sim 1/2c$ ) и угла  $\gamma = 98^\circ$  (табл. 3). Эта структура энергетически наиболее выгодна.

#### *цис-ЦИС-молекулы*

Важным отличием *цис-ЦИС*-молекул от других рассмотренных молекул является то, что их геометрия отличается от стержнеобразной. Минимуму энергии внутримолекулярного взаимодействия, согласно расчетам, выполненным полупирическим квантово-химическим методом АМ1, отвечает дугообразная, изогнутая форма цепи (рис. 2г) с циклическими фрагментами, лежа-



**Рис. 9.** Агрегат из 49 *цис*-*ЦИС*-молекул с антипараллельно ориентированными длинными осями. Взаимная укладка молекул в слое, параллельном кристаллографической плоскости (1–1 0): а – исходная структура, б – минимизированная.

щими в одной плоскости. При формировании агрегатов из параллельно ориентированных молекул их изогнутая конфигурация сохраняется. Как оказалось, при упаковке антипараллельно ориентированных *цис*-*ЦИС*-молекул их геометрия меняется: они распрямляются и принимают стержнеобразную форму (рис. 9). Тип упаковки молекул снова, как и в большинстве предыдущих случаев, оказывается паркетным, а параметры ячейки находятся в интервале тех значений, которые были получены во всех остальных случаях (табл. 2 и 3).

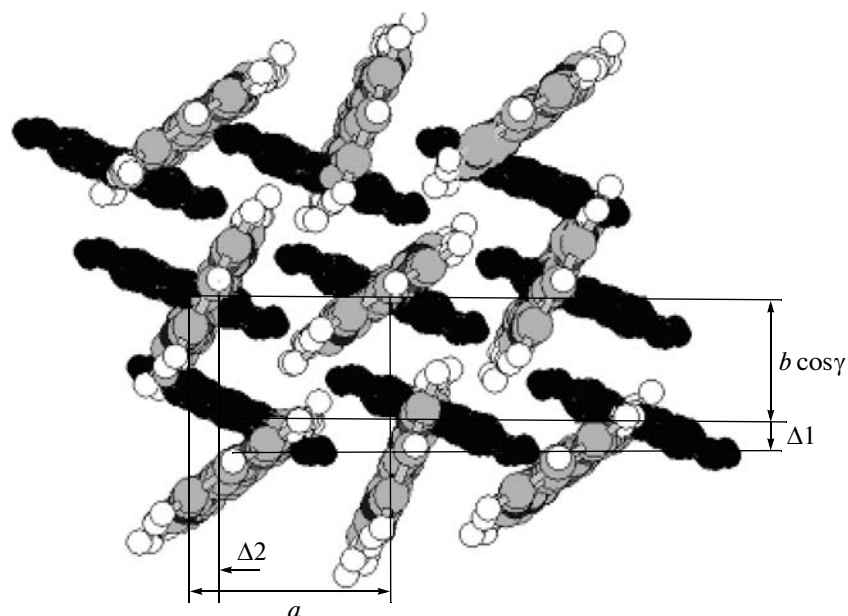
Таким образом, для *транс*-стереоизомерных молекул с однородным поворотным-изомерным составом возможны два типа упаковок, отличающихся взаимной ориентацией плоскостей молекул: параллельная и паркетная упаковки (рис. 5 и 6). В то же время для *цис*-стереоизомерных молекул ПБО с однородным поворотным-изомерным составом получается только паркетная взаимная упаковка плоскостей молекул.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось во вводной части работы, экспериментальные данные относятся к *цис*-стереоизомеру ПБО. С экспериментальными значениями параметров моноклинной ячейки можно соотнести такие характеристики рассчитанных структур, как расстояния между осями молекул в слоях, параллельных кристаллографическим плоскостям (1–1 0) и (1 1 0), и углы между направлениями этих слоев (рис. 6а). Расстояния между осями соседних молекул в рассчитанных структурах в слое (1–1 0) принимают значения от 0.451 до 0.473 нм, а в слое (1 1 0) – от 0.44 до 0.469 нм. Углы между направлениями этих слоев находятся в интервале 97.2°–103.6°. Таким образом, расстояния между соседними молекулами в слоях (1–1 0) и (1 1 0) сильно отличаются от экспериментальных вели-

чин. Кроме того, оказалось, что тип упаковки молекул в рассчитанных структурах принципиально отличается от предложенного на основе обработки экспериментальных данных, согласно которым плоскости молекул в кристалле должны быть ориентированы параллельно друг другу. Но, как показали наши расчеты, упаковка такого типа может сформироваться только в одном случае, а именно, в случае *транс*-стереоизомерных молекул, построенных только из *ТРАНС*-поворотных изомеров. Причем молекулы должны быть упакованы с параллельно ориентированными длинными осями и регулярным продольным сдвигом, таким, что в слое (1–1 0) преимущественно сближенными оказываются гетероатомы одного типа, а в слое (1 1 0) – гетероатомы разного типа. Для *цис*-стереоизомерных молекул ПБО с однородным поворотным-изомерным составом всегда получается только паркетная взаимная упаковка плоскостей молекул.

В реальной полимерной молекуле поворотным-изомерный состав неоднородный. Расчеты, выполненные методом АМ1 [19], показывают, что внутримолекулярные энергии молекул ПБО, построенных только из *ТРАНС*-поворотных изомеров, и только из *ЦИС*-поворотных изомеров, практически одинаковы ( $\Delta E = 0.13$  кДж/моль). В связи с этим, чтобы сформировать молекулы с тем или иным поворотным-изомерным составом, мы использовали генератор случайных чисел. Расчеты проводили для *цис*-стереоизомерных молекул, состоящих из шести звеньев, с произвольным поворотным-изомерным составом. Девять таких молекул размещали в трех слоях, по три молекулы в каждом на расстояниях, отвечающих экспериментальным значениям параметров ячейки. Молекулы в исходных структурах имели параллельно ориентированные длинные оси и регулярные или чередующиеся продольные сдвиги. Взаимная ориентация плоскостей молекул была



**Рис. 10.** Экспериментальная (выделенная черным цветом) и рассчитанная упаковки для *цис-ТРАНС*-молекул – совмещенные в проекции, ортогональной к осям молекул.

параллельной. Угол поворота плоскостей молекул относительно кристаллографической плоскости  $ac$  соответствовал экспериментальному значению. Было рассмотрено 10 вариантов. В результате минимизации энергии исходные упаковки, в которых плоскости молекул были ориентированы параллельно друг другу, перестраивались в упаковки с паркетной взаимной ориентацией плоскостей молекул. Причем величины энергии структур оказались более чем на 80 кДж/моль ниже значений энергий стартовых конфигураций. Кроме того, энергии и параметры ячеек структур, полученных для молекул с произвольным поворотом-изомерным составом и для молекул с однородным поворотом-изомерным составом (*цис-ЦИС*- или *цис-ТРАНС*-молекул), отличаются незначительно (табл. 3).

Таким образом, типы упаковок *цис*-стереоизомерных молекул ПБО, найденные в результате минимизации энергии (паркетная упаковка) и определенные экспериментально (параллельная упаковка), принципиально различаются. Поскольку формирование кристаллической структуры ПБО проходит через промежуточные кристаллические (кристаллосольватные) фазы, можно предположить, что тот тип кристаллической структуры, который определен для ПБО экспериментально, закладывается еще на этапе формирования промежуточных кристаллосольватных фаз. Тогда возникает вопрос, почему сохраняется та взаимная укладка молекул ПБО, которая сформировалась в кристаллосольвате. Наш расчет показал, что энергия упаковки молекул ПБО в экспериментально определенной структуре является

минимальной только по одному параметру – углу вращения молекулы, Параметры ячейки при этом должны быть фиксированными.

На рис. 10 показаны оба типа упаковок (“экспериментальная” и оптимальная, рассчитанная для *цис-ТРАНС*-молекул), совмещенные в проекции, ортогональной к осям молекул. Для перехода от первой структуры ко второй необходимо повернуть плоскости молекул на значительные углы ( $\approx 45^\circ$  и  $\approx 90^\circ$ ) и существенно изменить ячейку, растянув ее в одном направлении ( $\Delta 1 \approx +0.08$  нм) и сжав в другом ( $\Delta 2 \approx -0.1$  нм). Продольные сдвиги молекул относительно друг друга для двух структур отличаются незначительно. Изменения в структуре полимерного кристалла при условии сохранения кристаллического состояния возможны только за счет движений мелкомасштабных кинетических единиц. В случае ПБО – это гетероциклы и фениленовые циклы.

Как известно из литературы для других жесткоцепных полимеров с циклическими фрагментами [24, 25] и как показывают наши оценки для ПБО, структурные перестройки для таких полимеров требуют преодоления аномально высоких барьеров. Очень детально проблема подвижности (вращательной и поступательной) циклических фрагментов (гетероциклов и фениленовых циклов) в кристаллической структуре была изучена в работе [25] на примере гетероциклического полимера – полиимида ПМ, строение которого аналогично строению ПБО, а параметры кристаллической ячейки ПМ ( $a = 0.596$  нм,  $b = 0.466$  нм) даже несколько превышают по величине параметры ПБО. В этой работе изучали динамику крутиль-

ных колебаний циклических фрагментов в кристаллической решетке. В частности, анализировали влияние локальных флуктуаций плотности (в результате изменения кристаллографических параметров *a* и *b*) на молекулярную подвижность.

Было показано, что в бездефектной кристаллической решетке вращательные движения циклических фрагментов сильно заторможены. Максимальные амплитуды колебаний в бездефектной решетке, осуществляемые без значительных стерических препятствий, достигают 20° для фенила и только 10° для гетероцикла. Увеличение амплитуд колебаний всего на несколько градусов сопровождается резким повышением энергетических затрат (более 100 кДж/моль). Учет возможности кооперативных движений не приводит к сколько-нибудь заметному изменению амплитуды тепловых колебаний циклических фрагментов и снижению барьеров вращения, превышающих 300 кДж/моль. В работе [25] также были оценены энергетические затраты на деформацию кристаллической решетки. Показано, что амплитуды трансляционных колебаний при 300–500 К в бездефектной решетке составляют всего 0.001 нм. При таких незначительных флуктуациях плотности амплитуды тепловых крутильных колебаний оказываются существенно ограниченными. Это свидетельствует о том, что циклические фрагменты в кристаллических областях настолько сильно зажаты, что энергетические затраты, требуемые на деформацию для осуществления перехода от экспериментально установленной кристаллической структуры ПБО к оптимальной, должны быть сравнимы с энергией активации термической деструкции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cohen Y., Adams W.W.* // *Polymer*. 1996. V. 37. № 13. P. 2767.
2. *Wolfe J.F., Loo B.M., Arnold F.E.* // *Macromolecules*. 1981. V. 14. № 4. P. 915.
3. *Won Choe E., Sang Nim Kim* // *Macromolecules*. 1981. V. 14. № 4. P. 920.
4. *Fratini A.V., Adams W.W.* // *American Crystal Association Abstract*. 1985. V. 13. P. 72.
5. *Minter J.R., Shimamura K., Thomas E.L.* // *J. Mater. Sci*. 1981. V. 16. P. 3303.
6. *Tashiro K., Nishimura H., Kobayashi M.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 25. P. 8188.
7. *Adams W.W., Kumar S., Martin D.C., Shimamura K.* // *Polym. Commun*. 1989. V. 30. № 9. P. 285.
8. *Takahashi Y.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 13. P. 4010.
9. *Krause S.J., Haddock T.B., Vezie D.L., Lennert P.G., Hwang W.F., Price G.E., Helminiak T.E., O'Brian J.F., Adams W.W.* // *Polymer*. 1988. V. 29. № 9. P. 1354.
10. *Martin D.C.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 20. P. 5171.
11. *Davies F.J., Eichhorn S.J., Riekel C., Yong R.G.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 10. P. 4693.
12. *Martin D.C., Thomas E.L.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 1989. V. 134. P. 415.
13. *Fratini A.V., Lenhart P.G., Resch T.J., Adams W.W.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 1989. V. 134. P. 431.
14. *Martin D.C., Thomas E.L.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 9. P. 2450.
15. *Tashiro K., Yoshino J., Kitagawa T., Murase H., Yabuki K.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5430.
16. *Tashiro K., Hama H., Yoshino J.-I., Abe Y., Kitagawa T., Yabuki K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys*. 2001. V. 39. № 4. P. 1296.
17. *Socci E.R., Farmer B.J., Adams W.W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys*. 1993. V. 31. P. 1075.
18. *Милевская И.С., Лукашева Н.В., Баклагина Ю.Г.* // *Высокомолек. соед. А*. 1992. Т. 34. № 10. P. 99.
19. *Lukasheva N.V., Mosell T., Sariban A., Brickmann J.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 4. P. 1286.
20. *Bhaumik D., Welsh W.J., Jaffe H.H., Mark J.E.* // *Macromolecules*. 1981. V. 14. № 2. P. 961.
21. *Farmer B.L., Dudis D.S., Adams W.W.* // *Polymer*. 1994. V. 35. № 17. P. 3745.
22. *Farmer B.L., Chapman B.R., Dudis D.S., Adams W.W.* // *Polymer*. 1993. V. 34. P. 1588.
23. *Лукашева Н.В., Даринский А.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 2. С. 279.
24. *Козлович Н.Н., Готлиб Ю.Я., Милевская И.С., Берикетов А.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 1989. Т. 31. № 11. С. 2288.
25. *Козлович Н.Н., Берикетов А.С., Давыдов Г.А., Лукашева Н.В., Милевская И.С., Готлиб Ю.Я.* // *Высокомолек. соед. А*. 1990. Т. 32. № 9. С. 1989.

УДК 541(64+49):532.72

## ИНВЕРСИЯ ЗАРЯДА ДЕНДРИМЕРОВ В КОМПЛЕКСАХ С ЛИНЕЙНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ В РАСТВОРАХ С НИЗКИМ ЗНАЧЕНИЕМ pH<sup>1</sup>

© 2009 г. С. В. Ларин\*, С. В. Люлин\*, А. В. Люлин\*. \*\*, А. А. Даринский\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\* Dutch Polymer Institute and Department of Applied Physics, Technische Universiteit Eindhoven  
P.O. Box 513 5600 MB Eindhoven, the Netherlands

Поступила в редакцию 18.02.2008 г.

Принята в печать 24.11.2008 г.

С помощью метода броуновской динамики изучены комплексы полностью ионизированных дендримеров третьей генерации с противоположно заряженными линейными полиэлектролитными цепями. Использована свободносочлененная модель дендримера и линейной цепи. Электростатические взаимодействия рассмотрены в приближении Дебая–Хюккеля с радиусом Дебая, превышающим размеры дендримера. Показано, что в данных системах наблюдается явление инверсии заряда, причем степень инверсии выше, чем в аналогичных комплексах с дендримерами, у которых заряжены только терминальные группы. Получена немонотонная зависимость количества адсорбированных на дендримере звеньев цепи от длины цепи, качественно согласующаяся с предсказаниями теории Nguyen и Shklovskii для комплекса сферического макроиона с противоположно заряженной линейной цепью. Эта немонотонность также проявляется в ряде структурных свойств комплексов. Обнаружено, что при образовании комплекса цепь существенно проникает внутрь дендримера

### ВВЕДЕНИЕ

Дендримеры – относительно новый класс полимеров, обладающих уникальной архитектурой и монодисперсностью, отличающимися их от других полимеров. Эти свойства позволяют использовать дендримеры, в частности, в качестве наноконтейнеров при транспорте лекарственных препаратов и генов [1–4]. В таких системах между молекулой–“хозяином” (дендримером) и молекулой–“гостем” образуются комплексы, которые часто стабилизируются за счет электростатических взаимодействий [5, 6]. Для управления процессом доставки препаратов к целевым органам и тканям, а также контроля над освобождением переносимых веществ необходимо глубокое понимание физико-химических свойств такого рода комплексов.

В предыдущих работах [7, 8] авторами рассматривалась модель комплекса, образованного дендримером с ионизированными терминальными группами и противоположно заряженной полиэлектролитной цепочкой. Моделирование проводили с использованием метода броуновской ди-

намики. Одним из наиболее интересных результатов было установление явления инверсии заряда дендримера, заключающегося в том, что величина адсорбированного дендримером заряда заметно превышала величину, необходимую для его нейтрализации. Для других типов макроионов эффект инверсии заряда достаточно хорошо известен и активно исследуется в настоящее время теоретически [9–11] и экспериментально [12–14].

Явление инверсии заряда имеет важное значение при транспорте генов и лекарственных препаратов, оказывая влияние на проникновение наноконтейнеров через поверхность клеточной мембраны. Например, для проникновения в клетку комплекс наноконтейнера и ДНК должен иметь положительный заряд, так как поверхность клеточных мембран имеет отрицательный заряд. Теория этого явления для комплекса, состоящего из гибкой полиэлектролитной цепи и жесткой противоположно заряженной сферы, была построена в работах T.T. Nguyen и V.I. Shklovskii [9]. Явление связывалось с корреляционными эффектами, т.е. цепь упорядоченным образом располагалась на сфере, образуя некий аналог решетки Вигнера.

Полученные в работах [7, 8] методом броуновской динамики зависимости количества адсорбированной на дендримере цепи от ее длины находятся в качественном согласии с теорией Nguyen

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00565), фонда INTAS (грант 05-109-4111) и фонда Магнуса (грант 2008к33).

E-mail: selarin@macro.ru (Ларин Сергей Владимирович).

и Shklovskii. В соответствии с предсказаниями теории зависимость количества адсорбированных на дендримере мономерных звеньев цепи от ее полной длины имеет немонотонный характер: при относительно небольшой длине количество адсорбированных звеньев растет практически линейно, но при дальнейшем увеличении длины оно уменьшается. Однако в отличие от теории, предсказывающей резкое уменьшение числа адсорбированных звеньев в узкой области длины цепи, для комплекса с дендримером эта область оказалась размытой, а значение длины цепи, при которой начиналось снижение, было сдвинуто к большим значениям по сравнению с теорией [7, 8].

Существуют дендримеры, в которых в зависимости от условий среды могут ионизироваться не только терминальные группы, но и группы, находящиеся внутри дендримера. К дендримерам, обладающим такой способностью, относятся полиамидамин компаний “Aldrich Chemical Company” и “Dendritech” и полипропиленимин или Астрамол® компаний “Aldrich” и “DSM Fine Chemicals”. В этих полимерах в водном растворе в зависимости от pH среды могут быть ионизированы как поверхностные аминогруппы (при нейтральных pH), так и аминогруппы, расположенные в местах разветвлений (при низких pH) [15, 16].

В работе В.А. Кабанова с сотр. [17] было экспериментально изучено образование интерполимерных комплексов между полипропиленимином и несколькими линейными полиэлектролитами: полиакриловой кислотой, полиакрилатом натрия, полисульфонатом натрия, когда все аминогруппы были заряжены. Показано, что при образовании комплексов все заряженные группы дендримера участвуют в образовании ионных пар, т.е. являются доступными для заряженных групп полиэлектролитной цепи, и полиэлектролитная цепь проникает внутрь дендримера.

В связи с этим представляет интерес теоретическое исследование комплексов полиэлектролитных цепей с дендримерами, у которых заряжены не только терминальные, но и внутренние звенья. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

## МОДЕЛЬ

В работе использовали модели заряженного дендримера и противоположно заряженной линейной цепи, которые состоят из “бусин”, соединенных жесткими связями длины  $l$ . Ядро дендримера и его группы предполагаются трехфункциональными. Общее количество мономеров  $N$ , входящих в дендример генерации  $g$  (генерации дендримера нумеруются с нуля) с длиной спейсе-

ра между точками ветвления  $s$ , может быть рассчитано по формуле

$$N = 3s(2^{g+1} - 1) + 1$$

Мы рассматривали случай  $s = 1$ . Все  $N$  групп дендримера, включая центральную, несли одинаковый заряд  $+e$ . Данный случай соответствует, например, полному протонированию всех аминогрупп полиамидамина при низких значениях pH ( $\sim 4$ ) [15, 16].

Линейную цепь представляли в виде последовательности  $N_{ch}$  мономеров, соединенных между собой жесткими связями длины  $l$ . Каждый мономер цепи заряжен отрицательно и имеет заряд  $-e$ .

В системе учитывали взаимодействия трех типов: объемные, электростатические и гидродинамические.

Объемные взаимодействия между  $i$ -м и  $j$ -м мономерными звеньями, не связанными между собой валентными связями, описываются с помощью потенциала

$$\tilde{U}_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^{12} \right], & r_{ij} \leq r_{cut}, \\ 0, & r_{ij} > r_{cut} \end{cases} \quad (1)$$

в котором  $r_{ij}$  — расстояние между звеньями,  $r_{cut}$  — радиус обрезки потенциала;  $r_{cut} = 2.5\sigma$ . Потенциал (1) получен из потенциала Леннарда–Джонса удалением слагаемого, ответственного за притяжение, и соответствует атермическому растворителю. При расчетах использовали параметры потенциала  $\sigma = 0.8l$  и  $\epsilon_{LJ} = 0.3k_B T$ . Потенциал (1) с теми же параметрами применяли и в предыдущих работах [7, 8, 18–20].

Взаимодействие каждого  $j$ -го заряженного звена с остальными зарядами, находящимися в системе, описывается потенциалом Дебая–Хюккеля

$$\frac{U_j^C}{k_B T} = \lambda_B \sum_i \frac{\exp(-r_{ij}/r_D)}{r_{ij}}, \quad (2)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между зарядами,  $\lambda_B$  — длина Бьеррума, характеризующая силу кулоновских взаимодействий в среде с диэлектрической постоянной  $\tilde{\epsilon}$

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\tilde{\epsilon}k_B T}$$

При комнатной температуре в воде значение  $\lambda_B \approx 7.14 \text{ \AA}$ , что близко к длине сегмента обычного гибкоцепного полимера. Как и в предыдущей работе, мы приняли  $\lambda_B = l$ . Радиус Дебая  $r_D$  в уравнении (2) характеризует степень экранирова-

ния электростатических взаимодействий из-за присутствия в растворе противоионов соли:

$$r_D = \left( 4\pi\lambda_B \sum_i z_i^2 c_i \right)^{-1/2}$$

В этом уравнении  $c_i$  – концентрация  $i$ -го иона,  $z_i$  – его валентность. В настоящей работе  $r_D = 8.96l$ , что соответствует концентрации ионов в растворе 2.2 ммоль/л при комнатной температуре. Это же значение использовалось нами ранее в других работах [7, 8, 18–20].

В реальных системах в растворе, где образуется комплекс, присутствуют и контрионы, возникающие при диссоциации групп в дендримере и в полимерной цепи. До образования комплекса контрионы могут конденсироваться внутри дендримера или вблизи цепи [21]. Однако при образовании комплекса энтропийно более выгодным является уход контрионов в раствор. Поэтому при моделировании комплекса контрионы можно не учитывать, особенно если раствор разбавленный. Наша модель соответствует именно случаю разбавленного раствора.

Следует отметить, что теория инверсии заряда при образовании комплекса между заряженной сферой и гибкой полиэлектролитной цепью [9], с которой мы сравниваем полученные результаты, также построена без учета противоионов.

Возможность использования приближения Дебая–Хюккеля предполагает, что раствор электронейтрален и ионы распределены по объему раствора случайно. Хотя в исследованных системах локально раствор в окрестностях комплекса не является электронейтральным в силу удаления противоионов, тем не менее распределение ионов фонового электролита остается случайным. В силу разбавленности раствора и малой концентрации противоионов основной вклад в величину радиуса Дебая вносят именно ионы соли.

Моделирование проводили методом броуновской динамики, в котором движение всех частиц системы описывается уравнениями Ланжевена. В этом случае взаимодействия между частицами полимеров учитываются явно, а взаимодействия с растворителем – через силы трения и случайные броуновские толчки.

Кроме того, при моделировании также принимаются во внимание гидродинамические взаимодействия, которые вводятся с помощью тензора Rotne–Prager–Yamakawa [22–24].

Траекторию рассчитывали с помощью конечно-разностной схемы, построенной на уравнении Ermak–McCammon [18, 19, 23–27], которую использовали и в предыдущих работах при моделировании как отдельных заряженных и нейтральных дендримеров, так и при исследова-

нии комплексов с дендримерами. Выражение для общей силы  $\mathbf{F}_j^0$ , действующей на  $j$ -тое звено в системе, записывается в данном случае следующим образом:

$$\mathbf{F}_j^0 = -\sum_{k=1}^N \mu_k \left( \frac{\partial v_k}{\partial \mathbf{r}_j} \right)_{r^0} - \partial \tilde{U}_{LJ} / \partial \mathbf{r}_j^0 - \partial U_j^C / \partial \mathbf{r}_j^0$$

Здесь  $v_k = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k)^2 - l^2 = 0$  – уравнение  $k$ -й жесткой связи,  $\mu_j$  – соответствующий множитель Лагранжа,  $\mathbf{r}_j^0$  – радиус-вектор  $j$ -го звена перед началом очередного шага времени  $\Delta t$ .

Для сохранения фиксированного значения длин связей, как и в работах [7, 8], применяли алгоритм SHAKE [28] с толерантностью  $2 \times 10^{-6}$ .

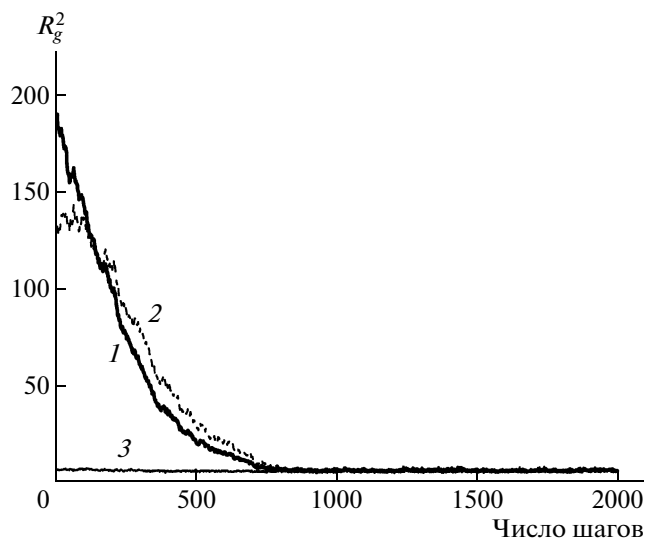
Единицами измерения длины, энергии, времени и заряда служили величины  $l$ ,  $k_B T$ ,  $\zeta l^2 / k_B T$  ( $\zeta$  – коэффициент трения мономеров дендримера и цепи) и  $e$  соответственно. Безразмерный шаг интегрирования  $\Delta t = 10^{-4}$ . Такое значение  $\Delta t$  выбрано для того, чтобы за это время смещение звеньев составляло не более 10% длины связи.

Для генерирования начальных конфигураций, как и ранее, использовали процедуру, предложенную в работе [29]. Первая генерация дендримера ( $g = 0$ ) создается присоединением трех звеньев к центральному звену, расположенному в начале координат, вдоль осей координатной системы. Последующие генерации создаются прибавлением двух звеньев к каждому концевому звену предыдущей генерации. Новое звено считается присоединенным, если расстояние от него до любого из уже имеющихся в системе звеньев  $r \geq r_c = 0.8\sigma$ . Если в течение 1000 попыток новое звено присоединить не удастся, генерирование системы начинается заново.

После того как создание начальной конфигурации дендримера успешно завершается, в систему добавляется линейная цепь. Для этого определяют максимальные координаты дендримера  $x_{max}$ ,  $y_{max}$ ,  $z_{max}$  и первое звено цепи помещают в координаты  $x_{max} + 1$ ,  $y_{max}$ ,  $z_{max}$ . Затем от первого звена строится цепь требуемой длины планарной вытянутой конфигурации с валентным углом  $\theta = 90^\circ$ .

После построения начальной конфигурации систему приводили в равновесие в течение семи–девяти серий расчетов по  $2 \times 10^6$  шагов. После уравнивания системы выполняли семь основных серий с таким же количеством шагов, по которым и рассчитывали равновесные характеристики комплексов и их частей. Как и в предыдущих



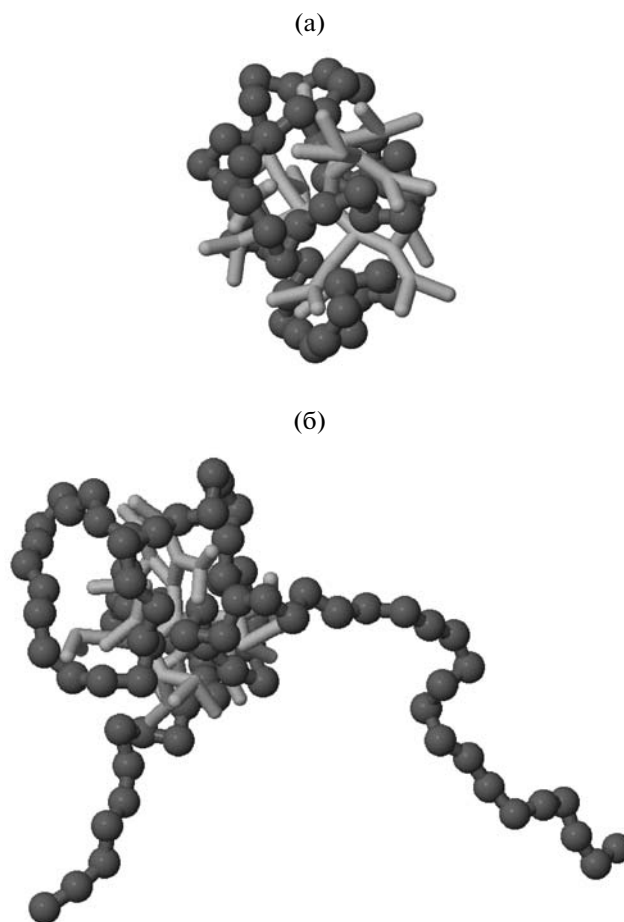


**Рис. 1.** Мгновенные значения квадрата радиуса инерции для комплекса полностью заряженного дендримера генерации  $g = 3$  с цепью длины  $N_{ch} = 48$  (1), цепи в комплексе (2) и дендримера в комплексе (3) в процессе эквilibрации.

работах [7, 8], равновесие считалось достигнутым, когда квадраты радиусов инерции дендримера, цепи и их комплекса переставали существенно изменяться и наблюдались только их флуктуации около среднего значения (рис. 1). Различные характеристики комплекса и его компонентов в дальнейшем усредняли по времени.

Время достижения равновесия при образовании комплекса определяется характерным временем релаксации цепи, которое быстро растет с увеличением длины цепи. Для наблюдения эффекта инверсии необходимо рассматривать цепи с числом заряженных звеньев, существенно превышающим число заряженных групп в дендримере. Это ограничивает возможности моделирования комплексов с дендримерами больших генераций  $g$ , поскольку, согласно формуле (1), число звеньев в дендримере растет экспоненциально с увеличением  $g$ .

Основные результаты в настоящей работе были получены для комплексов с дендримером генерации  $g = 3$  ( $N = 46$ ). Заряд цепи был равен или превышал заряд дендримера ( $46 \leq N_{ch} \leq 90$ ). Дендримеры третьей генерации представляют особый интерес для изучения, поскольку, как было показано в работе [30], токсичность дендримеров растет с увеличением их генерации. Дендримеры третьей генерации оказываются в таком случае наиболее приемлемыми транспортными агентами для переноса генов.



**Рис. 2.** Мгновенные конфигурации комплексов полностью заряженного дендримера генерации  $g = 3$  с полиэлектролитными цепями длины  $N_{ch} = 48$  (а) и 80 (б). Светло-серые палочки – дендример, темно-серые шарики – звенья цепи.

## СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

На рис. 2 приведены мгновенные конфигурации исследованных систем с цепями разной длины. Видно, что комплекс между дендримером и линейной полиэлектролитной цепью действительно образуется, причем цепочка существенно проникает вглубь дендримера. В комплексах с цепями большой длины существуют “хвосты” – концевые участки цепи, не адсорбированные на дендримере.

Чтобы охарактеризовать структуру сформированных комплексов, были рассчитаны среднеквадратичные радиусы инерции комплекса и его компонентов, размеры цепи в комплексе, радиальная функция распределения плотности мономеров и интегральная функция распределения заряда внутри комплекса.

Результаты, полученные для комплексов полностью заряженных дендримеров генерации  $g = 3$  с полиэлектролитными цепочками различ-

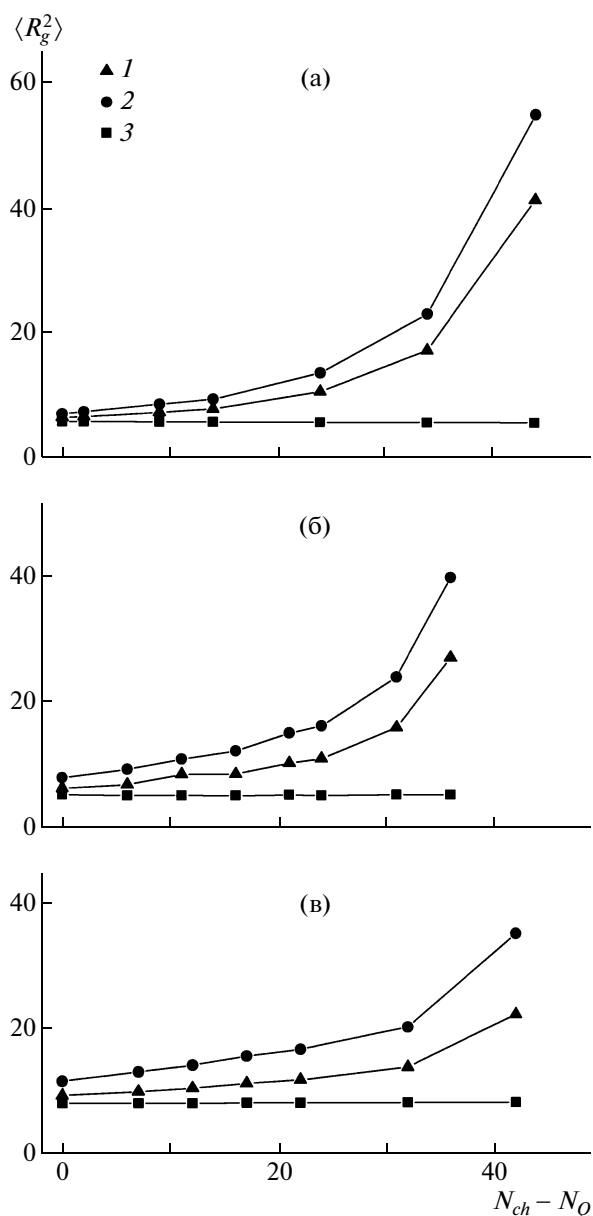


Рис. 3. Среднеквадратичный радиус инерции комплекса (1), цепи (2) и дендримера (3) как функция избыточной длины цепи для комплексов А (а), В (б) и С (в).

ной длины (для краткости в дальнейшем – комплексов А), сравнивали с аналогичными результатами для комплексов с полиэлектролитными цепочками дендримеров генерации  $g = 3$  с заряженными только терминальными группами (в дальнейшем – комплексов В) и комплексов дендримеров генерации  $g = 4$  с заряженными терминальными группами (комплексов С). Выбор комплексов С для сравнения связан с тем, что в них полное число зарядов на дендримере близко к рассматриваемому случаю. Данные для комплек-

сов В и С были получены в предыдущих работах [7, 8].

#### Средний квадрат радиуса инерции

На рис. 3 представлены зависимости среднеквадратичных радиусов инерции  $\langle R_g^2 \rangle$  комплексов и их компонентов от избыточной длины цепи  $N_{ch} - N_Q$ , где  $N_Q$  – количество звеньев цепи, необходимое для нейтрализации дендримера. Избыточная длина цепи показывает, насколько длина цепи больше минимально необходимой для нейтрализации длины.

Во всех рассмотренных комплексах средний квадрат радиуса инерции для дендримера не зависел от длины цепи полиэлектролита в комплексе. Этот эффект наблюдался и ранее для дендримеров в комплексах В и С [7, 8]. Он связан с сильной адсорбцией цепи на дендримере и экранированием электростатических взаимодействий внутри дендримера адсорбированной цепью, которые оказывают основное влияние на размер дендримера.

Средний квадрат радиуса инерции дендримера в комплексах А несколько превышает аналогичную характеристику для дендримеров в комплексах В, имеющих ту же генерацию ( $g = 3$ ), но с заряженными только терминальными группами. Это явление связано с дополнительным кулоновским отталкиванием, возникающим из-за наличия заряда у внутренних групп дендримера, и с проникновением звеньев цепи между звеньями дендримера, что приводит к набуханию последнего.

Такой вывод подтверждается результатами специального численного эксперимента, заключавшегося в моделировании поведения сформированного комплекса при “отключении” электростатических взаимодействий. После “отключения” электростатических взаимодействий в системе, но до того момента как цепочка выходит из дендримера, среднеквадратичный радиус инерции дендримера несколько уменьшается, но остается выше, чем  $\langle R_g^2 \rangle$  одиночного нейтрального дендримера генерации 3. И лишь после того как полиэлектролитная цепь вышла из дендримера, его  $\langle R_g^2 \rangle$  еще несколько уменьшается и принимает значение, равное среднеквадратичному радиусу инерции одиночного незаряженного дендримера аналогичной конфигурации.

Зависимости  $\langle R_g^2 \rangle$  линейных цепей от длины цепи в комплексах с различными дендримерами приведены на рис. 4. Среднеквадратичный радиус инерции цепей увеличивается с ростом  $N_{ch} - N_Q$ ,

причем наблюдается два режима роста: медленный при малых избыточных длинах цепи и более быстрый в конце.

Для всех рассматриваемых комплексов начальная часть кривой с меньшим наклоном соответствует режиму полной адсорбции цепи на дендримере. В связи с меньшими размерами дендримера в комплексе и проникновением групп цепи внутрь дендримера при небольших размерах цепи она упаковывается достаточно компактно. Однако с ростом длины цепи все большая ее часть оказывается неадсорбированной: образуется вытянутый “хвост”, увеличивающийся с ростом длины цепи. Рост длины “хвоста” приводит к повышению среднего квадрата радиуса инерции цепи. Обратим внимание на то, что среднеквадратичный радиус инерции цепей в комплексе при большой длине цепи минимален в комплексах С. Это означает, что при одинаковой длине цепи длина “хвоста” в комплексах А оказывается больше, чем в комплексах С. Такой результат соответствует меньшей степени перезарядки в комплексах А по сравнению с комплексами С. Подробно данные по инверсии заряда в изученных комплексах будут обсуждены ниже.

Из сравнения размеров цепей в комплексах А и В (рис. 4, кривые 1 и 2) видно, что в начальной области размеры цепей близки, хотя они содержат разное число звеньев. Это связано с проникновением цепей внутрь дендримера в комплексах А, что приводит к меньшей величине среднеквадратичного радиуса инерции цепей, более длинных, чем в комплексах В.

#### Радиальная функция распределения плотности звеньев

Как и в предыдущих работах [7, 8], для изучения распределения мономеров дендримера и цепи внутри комплекса использовали радиальную функцию распределения плотности  $\rho(r)$ . Для ее расчета пространство делится на сферические слои с общим центром, который находится в центре масс комплекса. Затем определяется среднее число звеньев в каждом слое  $\langle n(r) \rangle$  и рассчитывается радиальная функция распределения плотности звеньев  $\rho(r)$ :

$$\rho(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r}$$

( $\Delta r$  — толщина слоя).

На рис. 5 показаны радиальные функции распределения плотности всех звеньев в комплексе и отдельно звеньев дендримера и цепи в комплексе. Видно, что при образовании комплекса функции  $\rho(r)$  для мономеров в дендримере и линейной це-

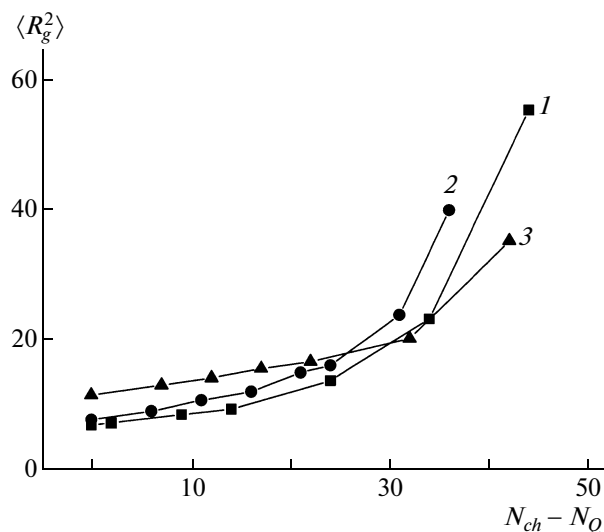


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции линейной цепи в комплексах А (1), В (2) и С (3) от избыточной длины цепи.

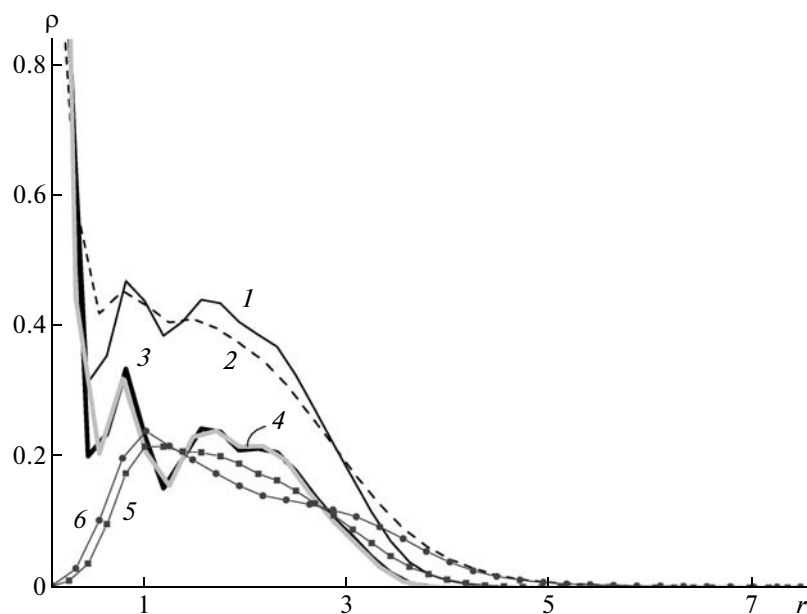
пи сильно перекрываются, т.е. линейная цепь проникает внутрь дендримера.

Структура дендримера в комплексе, как и его размер, не зависит от длины цепи, с которой образован комплекс, радиальная функция плотности распределения звеньев дендримера остается практически неизменной для комплексов с цепями разной длины (рис. 5, кривые 3 и 4).

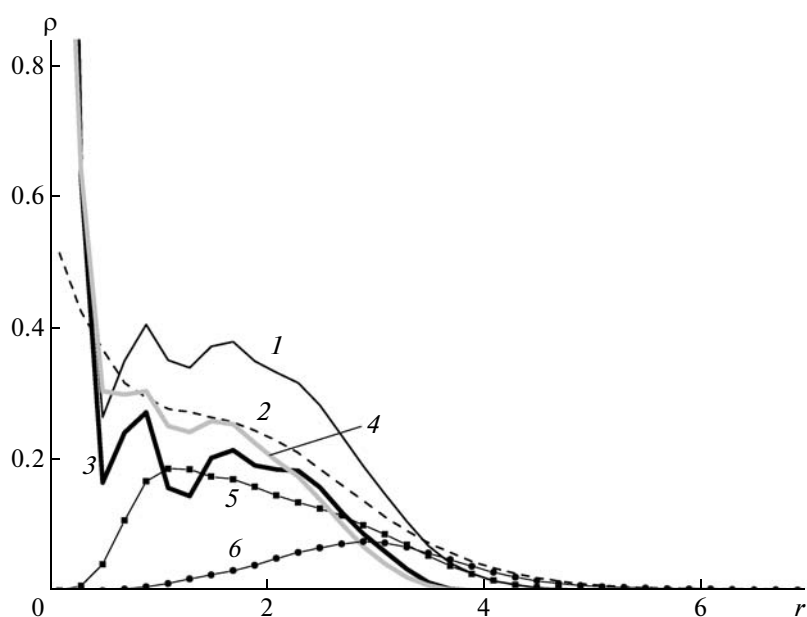
Из-за того что звенья дендримера соединены между собой жесткими связями, мономеры нулевой генерации преимущественно располагаются от центрального звена на расстоянии, равном примерно длине связи. В связи с этим вблизи  $r = 1$  функция  $\rho(r)$  имеет максимум.

В отличие от комплексов полностью заряженных дендримеров в комплексах дендримеров с заряженными только терминальными группами максимум функции  $\rho(r)$  для звеньев цепи находился в области, где плотность звеньев дендримера в комплексе была невысокой (рис. 6), т.е. звенья цепи в основном располагались у внешних групп дендримера.

Была рассчитана также радиальная функция распределения терминальных групп дендримера в комплексе, которую сравнили с аналогичной характеристикой нейтрального дендримера генерации  $g = 3$  и комплексов В (рис. 7). В рассматриваемом случае терминальные группы значительно сдвинуты к внешней части дендримера, что связано с проникновением внутрь дендримера звеньев полиэлектролитной цепи. Это приводит к уменьшению свободного объема внутри дендримера и препятствует “заворачиванию” терминальных групп во внутреннее пространство дендримера.



**Рис. 5.** Радиальная функция распределения плотности звеньев в комплексах А: 1, 2 – звенья всего комплекса; 3, 4 – звенья дендримера; 5, 6 – звенья цепи.  $N_{ch} = 48$  (1, 3, 5) и 70 (2, 4, 6).



**Рис. 6.** Сравнение радиальных функций распределения плотности звеньев внутри комплексов А (1, 3, 5) и комплексов В (2, 4, 6) с цепями длиной  $N_{ch} = 55$ . 1, 2 – звенья всего комплекса; 3, 4 – звенья дендримера; 5, 6 – звенья цепи.

Для дендримеров в комплексах А радиальная функция распределения плотности терминальных групп не зависит от длины цепи полиэлектролита, с которой образован комплекс. Поскольку от длины цепи не зависит и радиальная функция распределения плотности звеньев дендримера, можно утверждать, что структура полностью заряженного дендримера в комплексе с по-

лиэлектролитной цепью остается постоянной независимо от длины цепи.

*Интегральная функция распределения заряда внутри комплекса*

Зависимость общего заряда комплекса  $Q_{tot}(r)$ , находящегося внутри сферы радиуса  $r$  с центром в

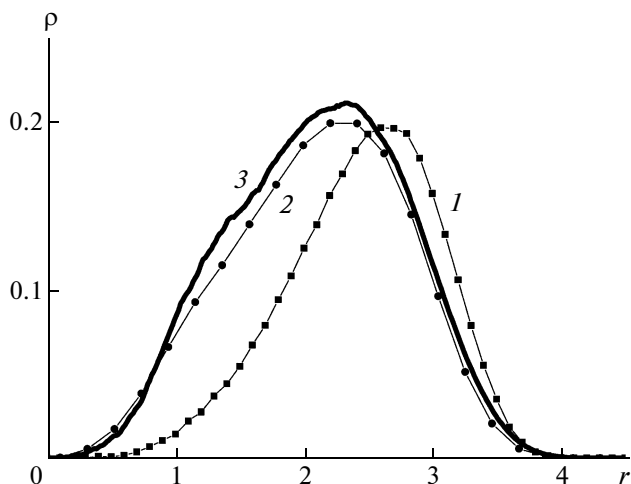


Рис. 7. Радиальная функция плотности распределения терминальных групп для дендримера в комплексе А (1), для дендримера в комплексе В (2), а также для нейтрального дендримера поколения  $g = 3$  (3). Данные для дендримеров в комплексах приведены для комплексов с цепями длины  $N_{ch} = 60$ .

центре масс комплекса, от расстояния  $r$  представлена на рис. 8. Эта функция является интегральной характеристикой изучаемых комплексов.

В начале величина  $Q_{tot}(r)$  положительна, т.е. цепь не полностью компенсирует заряд дендримера. В указанной области на графике  $Q_{tot}(r)$  наблюдается два максимума. Наличие первого максимума связано с наличием у дендримера плотного “ядра”, образованного звеньями нулевой генерации, куда

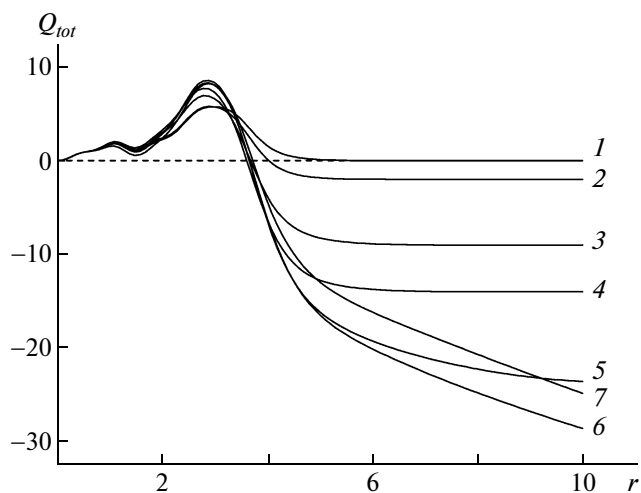


Рис. 8. Суммарный заряд  $Q_{tot}(r)$  внутри сферы радиуса  $r$  в комплексе с полностью заряженным дендримером поколения  $g = 3$  с  $N_{ch} = 46$  (1), 48 (2), 55 (3), 60 (4), 70 (5), 80 (6) и 90 (7).

из-за стерических препятствий не могут проникнуть звенья цепи. Снижение заряда после первого максимума означает, что в слое от первого максимума до минимума плотность звеньев цепи превышает плотность звеньев дендримера. Действительно, на рис. 4 видно, что существует область, где  $\rho(r)$  для цепи больше, чем для дендримера. Далее плотность звеньев цепи вновь становится меньше плотности звеньев дендримера и заряд цепи не компенсирует заряда дендримера, что приводит к росту  $Q_{tot}(r)$ . Поскольку различие в плотности увеличивается с ростом длины цепи, и второй максимум также увеличивается с ростом цепи. Такой же максимум наблюдается и у комплексов В и С.

### ЯВЛЕНИЕ ИНВЕРСИИ ЗАРЯДА

Для определения количества звеньев цепи, адсорбированных на дендримере, использовали два критерия адсорбции. Первый – так называемый “локальный” критерий адсорбции, введенный авторами в предыдущих работах [7, 8]. Адсорбированным считалось звено цепи, находящееся от звена дендримера на расстоянии, меньшем некоего расстояния  $r_c$ . С учетом собственного размера звена было взято  $r_c = l + \sigma = 1.8l$ . Избыточное по сравнению с количеством звеньев, необходимых для нейтрализации дендримера  $N_Q$ , количество адсорбированных звеньев цепи  $N_{ads} - N_Q$  показана

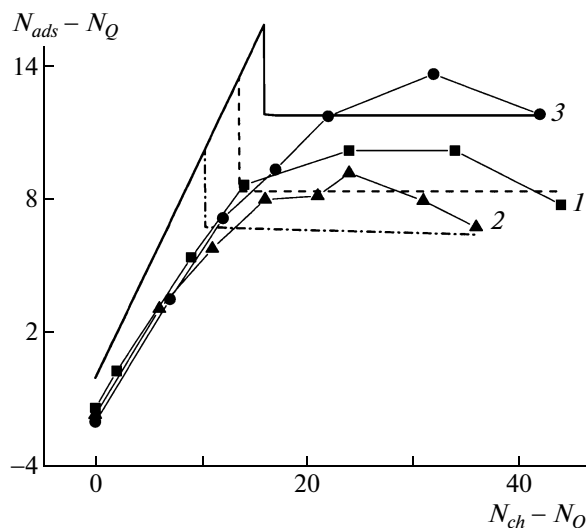


Рис. 9. Зависимость избыточного числа адсорбированных на дендримере звеньев цепи от избыточной длины цепи в комплексах А (1), В (2) и С (3). Линии – теоретически рассчитанные зависимости для комплексов А, В и С.

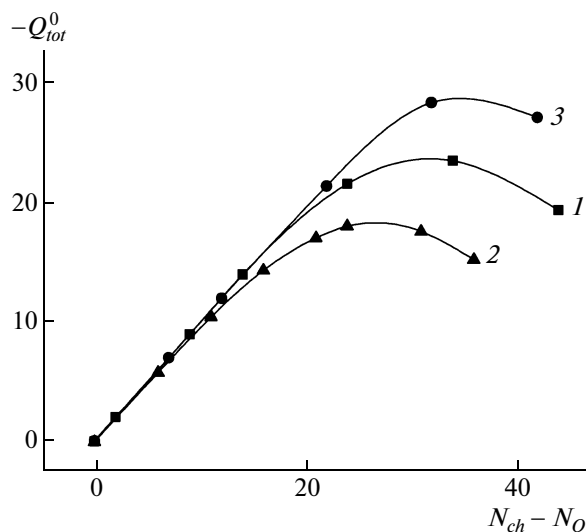


Рис. 10. Зависимость величины  $Q_{tot}^0$  от избыточной длины цепи  $N_{ch} - N_Q$  в комплексах А (1), В (2) и С (3).

но на рис. 9 в зависимости от избыточной длины цепи  $N_{ch} - N_Q$ .

В качестве другого критерия адсорбции использовали величину  $Q_{tot}^0$  — значение  $Q_{tot}(r)$  при  $r$ , соответствующем радиусу, на котором значение  $Q_{tot}(r)$  для нейтрального комплекса становится равным нулю (рис. 10) [8].

На рисунках видно, что и в исследуемом случае, независимо от выбора критерия, наблюдается явление перезарядки, т.е. на дендримере адсорбируется больше звеньев полиэлектролитной цепи, чем необходимо для его нейтрализации. При этом зависимость числа звеньев, адсорбированных на дендримере, от длины цепи имеет немонотонный характер, но снижению их количества предшествует участок, где адсорбция практически не зависит от длины цепи.

Для комплексов В была также рассчитана энергия притяжения между звеньями цепи и заряженными группами в дендримере:

$$E_{attr} = \lambda_B \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{ch}} \frac{e^{-r_{ij}/r_D}}{r_{ij}}$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -й и  $j$ -й частицами. Суммирование идет по всем звеньям дендримера и полиэлектролитной цепочки. Зависимость энергии притяжения от избыточной длины цепи показана на рис. 11. Аналогично зависимостям, представленным на рис. 9 и 10, энергия притяжения также немонотонно зависит от избыточной длины цепи и имеет минимум. Аналогичный результат был получен для комплексов В и С [31].

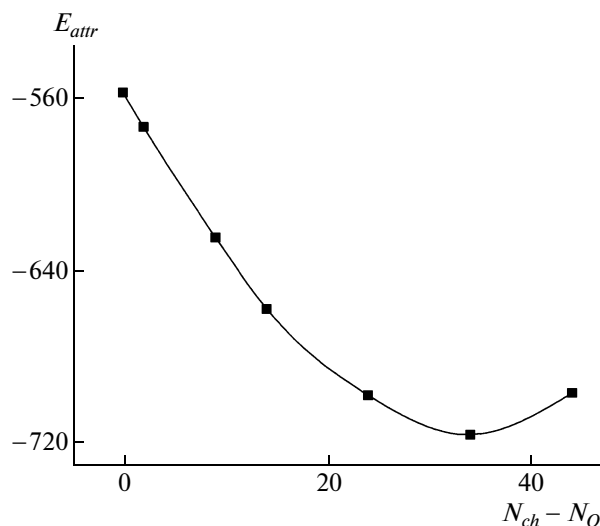


Рис. 11. Зависимость энергии притяжения в комплексах А от избыточной длины цепи.

В зависимости  $E_{attr}$  от длины цепи в комплексе можно выделить три участка. На первом  $E_{attr}$  линейно снижается, при этом наблюдается практически полная адсорбция звеньев цепи на дендримере. По мере увеличения длины цепи  $E_{attr}$  перестает линейно зависеть от нее, что сопровождается образованием в системе “хвоста” из неадсорбированных на дендримере звеньев цепи. После того, как при большой длине цепи  $E_{attr}$  проходит через минимум, количество адсорбированных на дендримере звеньев начинает снижаться. Такое поведение энергии полностью согласуется с зависимостью числа адсорбированных звеньев от длины цепи (рис. 9).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение с изученными ранее комплексами дендримеров генерации  $g = 3$  с заряженными только терминальными группами (комплексы В) показывает, что число избыточно адсорбированных звеньев цепи в случае полностью заряженного дендримера больше. Однако число избыточно адсорбированных звеньев цепи в комплексах А меньше, чем в комплексах С. Дендримеры в комплексах С имеют на терминальных группах заряд, практически равный заряду дендримеров, рассматриваемых в этой работе, но больший радиус. В то же время дендримеры в комплексах А и В имеют близкие размеры.

Как упоминалось ранее, в работе [9] была развита теория, описывающая явление инверсии заряда в комплексах, образованных заряженной непроницаемой сферой и линейной полиэлектро-

литной цепью. В соответствии с этой теорией на зависимости количества адсорбированных на сфере звеньев цепи от длины цепи имеются два участка (рис. 9). Начальный участок соответствует полной адсорбции цепи на сфере и представляет собой прямую с углом наклона, равным  $45^\circ$ . При некоторой критической длине цепи  $N_c$  происходит фазовый переход, сопровождающийся образованием неадсорбированного “хвоста” и резким уменьшением количества звеньев адсорбированной на сфере цепи  $N_{ads}$ . При дальнейшем увеличении длины цепи после фазового перехода количество звеньев адсорбированной цепи практически не меняется, достигая при  $N_{ch} \rightarrow \infty$  величины  $N_{ads,\infty}$ . Для  $N_c$  и  $N_{ads,\infty}$  в работе [9] были получены соотношения

$$N_c \approx N_Q + R \ln(N_Q/R) + R \sqrt{\ln(N_Q/R)} \sqrt{\ln \ln(N_Q/R)} \quad (3)$$

$$N_{ads,\infty} \approx N_Q + R \ln(N_Q/R) \quad (4)$$

Здесь  $N_Q$  — это длина цепи, необходимой для нейтрализации шара, а  $R$  — радиус этого шара.

Для вычисления теоретических зависимостей для рассматриваемых нами комплексов дендримеров в уравнения (3) и (4) подставляли параметры промоделированных систем. В качестве радиуса заряженной сферы принимали радиус дендримера, вычислявшийся по формуле  $R = \sqrt{5/3} \langle R_g^2 \rangle$ , где  $\langle R_g^2 \rangle$  — среднеквадратичный радиус инерции дендримера в комплексе. Величину  $N_Q$  принимали равной заряду дендримера, причем при расчетах для комплекса А мы полагали, что весь заряд распределен на поверхности эквивалентной сферы.

Результаты теоретических расчетов представлены на рис. 9. Видно, что данные, полученные при моделировании, качественно согласуются с предсказаниями теории: как и в теории, максимальная перезарядка наблюдается для комплекса С, затем следуют комплекс А и комплекс В.

Несмотря на это качественное согласие, возникает вопрос: каким образом внутренние заряженные звенья дендримера усиливают избыточную адсорбцию полиэлектролита на нем. В использованной теории для непроницаемой сферы предполагается, что все заряды находятся на ее поверхности. Это, несомненно, слишком сильное допущение для комплексов А. В реальности, по-видимому, действуют два эффекта: с одной стороны, терминальные группы смещаются к поверхности дендримера (рис. 7), с другой стороны, с ростом длины цепи все большая ее часть “втягивается” внутрь дендримера (рис. 5), т.е. происхо-

дит усиление не только поверхностной, но и объемной адсорбции. Для ее учета необходимо, конечно, дальнейшее развитие теории.

Авторы благодарят Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН и Петродворцовый телекоммуникационный центр Санкт-Петербургского государственного университета за вычислительные ресурсы, предоставленные для выполнения данной работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henry C.M. // Chem. Eng News. 2002. V. 80. № 34. P. 39.
2. Neerman M.F., Zhang W., Parrish A.R., Simanek E.E. // Int. J. Pharmaceutics. 2004. V. 281. № 1. P. 129.
3. Wada K., Arima H., Tsutsumi T., Chinara Y., Hattori K., Hirayama F., Uekama K. // J. Control. Release. 2005. V. 104. № 2. P. 397.
4. Kihara F., Arima H., Tsutsumi T., Hirayama F., Uekama K. // Bioconj. Chem. 2002. V. 13. № 6. P. 1211.
5. Bielinska A.U., Chen C., Johnson J., Baker J.R. // Bioconj. Chem. 1999. V. 10. № 5. P. 843.
6. Chen W., Turro N.J., Tomalia D.A. // Langmuir. 2000. V. 16. № 1. P. 15.
7. Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V. // Macromolecules. 2005. V. 38. 9. P. 3990.
8. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А., Emri I. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 2022.
9. Nguyen T.T., Shklovskii B.I. // Physica. A. 2001. V. 293. № 3–4. P. 324.
10. Messina R., González-Tovar E., Lozada-Cassou M., Holm C. // Europhys. Lett. B. 2002. V. 60. № 3. P. 383.
11. Potemkin I.I. // Europhys. Lett. 2004. V. 68. № 4. P. 487.
12. Radeva T. // Colloids Surf. A. 2002. V. 209. № 2–3. P. 219.
13. Martín-Molina A., Quesada-Pérez M., Galisteo-González F., Hidalgo-Álvarez R. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 9. P. 4183.
14. Holappa S., Kantonen L., Andersson T., Winnik F., Tenhu H. // Langmuir. 2005. V. 21. № 24. P. 11431.
15. van Duijvenbode R.C., Borkovec M., Koper J.M. // Polymer. 1998. V. 39. № 12. P. 2657.
16. Lee I., Athey B.D., Wetzel A.W., Meixner W., Baker J.R. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 11. P. 4510.
17. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
18. Lyulin S.V., Evers L.J., van der Schoot P., Darinskii A.A., Lyulin A.V., Michels M.A.J. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 8. P. 3049.
19. Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V., Michels M.A.J. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 12. P. 4676.
20. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 330.

21. *Gurtovenko A.A., Lyulin S.V., Karttunen M., Vattulainen I.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 9. P. 094904.
22. *Rotne J., Prager S.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. № 11. P. 4831.
23. *Lyulin A.V., Davies G.R., Adolf D.B.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 9. P. 3294.
24. *Lyulin A.V., Adolf D.B., Davies G.R.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 11. P. 3783.
25. *Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 2. С. 321.
26. *Ertak D.L., McCammon J.A.* // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. № 4. P. 1352.
27. *Allen M.P., Tildesley D.J.* *Computer Simulations of Liquids.* Oxford: Clarendon Press, 1987.
28. *Ryckaert J.-P., Bellemans A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 30. № 1. P. 123.
29. *Murat M., Grest G.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 4. P. 1278.
30. *Zhang X.-Q., Wang X.-L., Huang S.-W., Zhuo R.-X., Liu Z.-L., Mao H.-Q., Leong K.W.* // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. № 1. P. 341.
31. *Lyulin S.V., Darinskii A.A., Lyulin A.V.* // *Phys. Rev. E*. 2008. V. 78. № 4. P. 041801-1.



# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2009, том 51, № 4, с. 677–684

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.979.733

### РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОРФИРИНОВ Fe(III) И Co(III)<sup>1</sup>

© 2009 г. Р. М. Исламова\*, Ю. И. Пузин\*, И. А. Ионова\*, С. А. Сырбу\*\*,  
О. И. Койфман\*\*, Ю. Б. Монаков\*

\*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

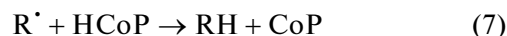
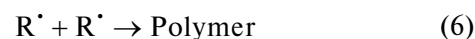
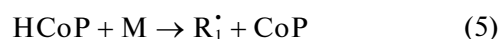
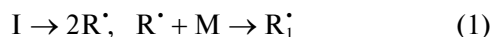
\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153460 Иваново, пр. Фридриха Энгельса, 7

Поступила в редакцию 29.04.2008 г.

Принята в печать 12.11.2008 г.

Исследована радикальная полимеризация ММА в присутствии хлорсодержащих комплексов 5,10,15,20-тетраakis-(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина и 5,10,15,20-тетраakis-(3'-бутоксифенил)порфирина Fe(III), а также в присутствии ацетатного комплекса 5,10,15,20-тетраakis-(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина Co(III). Изучены кинетические закономерности процесса и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров, предложен возможный механизм полимеризации.

Радикальная полимеризация в режиме “живых” цепей в последние годы стала одним из важнейших направлений получения полимерных материалов. Разработанные подходы позволяют эффективно управлять процессом на стадиях инициирования, роста и обрыва цепи, а также синтезировать полимеры с улучшенными свойствами. Использование металлокомплексов порфиринов в контролируемой радикальной полимеризации представляет несомненный интерес [1–10]. Так, ранее на основе кобальтпорфиринов при полимеризации метакрилатов были открыты такие реакции, как каталитическая передача цепи на мономер и каталитическое ингибирование [1–4]. Согласно “гидридной” теории катализа, разработанной Б.Р. Смирновым, первичным актом является взаимодействие кобальтпорфирина (CoP) и радикала с образованием аддукта:



Здесь I – инициатор, M – мономер, RCoP – аддукт макрорадикала с кобальтпорфирином, HCoP – гидрид кобальтпорфирина, R(=) – полимерная цепь с ненасыщенным концевым звеном, RH – насыщенная полимерная цепь.

Образующийся гидрид HCoP может взаимодействовать с мономером (реакция (5)) или макрорадикалом (реакция (7)). Реакция (5) приводит к каталитической передаче цепи, а (7) – к каталитическому ингибированию.

В.В. Wayland и М. Fryd установили, что кобальтовый комплекс тетраметилпорфирина инициирует полимеризацию акрилатов с образованием гомополимеров и блок-сополимеров [6, 7]. При этом наблюдаются линейное увеличение среднечисленной ММ с конверсией мономера и невы-

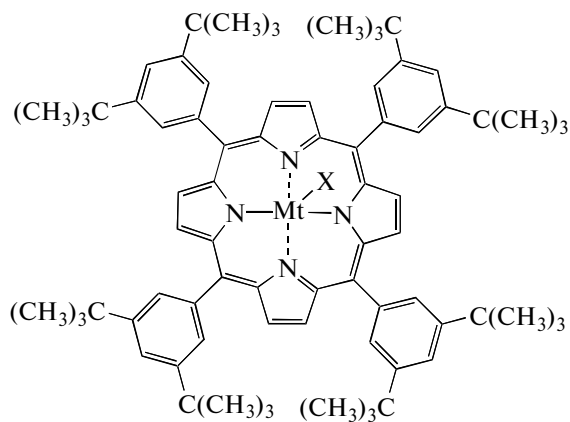
<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12043-офи) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-2186.2008.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

сокие значения коэффициентов полидисперсности. В связи с этим механизм полимеризации в присутствии кобальтпорфиринов был пересмотрен в пользу Stable Free Radical Polymerization (SFRP), который перекликается с теорией, предложенной Б.Р. Смирновым [4].

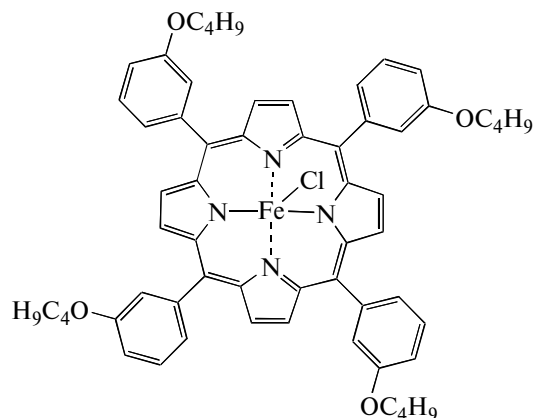
Димер октаэтилпорфирина Rh(II) также использован в качестве катализаторов для регулирования полимеризации акриловых эфиров, инициированной УФ-облучением [8]. Авторы, как и в случае кобальтовых комплексов, полагают, что возможно образование гидрида родия, но он настолько нестабилен, что зафиксировать его не удается. В работах [9, 10] показано, что комплексы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина Al(III) с метильным, пропанэтилатным и енолятным экстралигандами под действием УФ-облучения эффективно инициируют “живую” полимеризацию метакрилатов и акрилатов.

Таким образом, на сегодняшний день изучено относительно небольшое число металлопорфиринов, ограниченное в основном комплексами кобальта, родия и алюминия, которые позволяют проводить радикальную полимеризацию в контролируемом режиме. Цель настоящей работы – исследование радикальной полимеризации MMA, инициированной ДАК или пероксидом бензоила, в присутствии хлорсодержащих комплексов 5,10,15,20-тетракис-(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина Fe(III) (А) и 5,10,15,20-тетракис-(3'-бутоксифенил)порфирина Fe(III) (Б), отличающихся заместителями в фенильном кольце, а также в присутствии ацетатного комплекса 5,10,15,20-тетракис-(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина Co(III) (В). Предложенные металлокомплексы порфиринов впервые использованы в радикальной полимеризации MMA:



А, В

Mt – Fe(III), X – Cl (А) и Mt – Co(III), X – OCOCH<sub>3</sub> (В).



Б

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали от стабилизатора встряхиванием с 5–10%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили CaCl<sub>2</sub> и дважды перегоняли в вакууме. Пероксид бензоила и ДАК трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Металлопорфирины получали и очищали по методике [11].

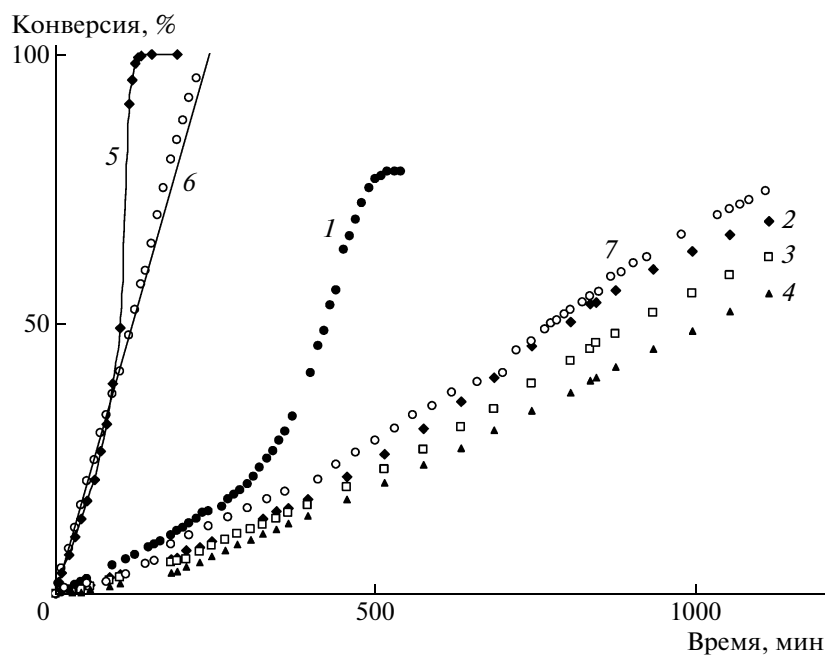
Кинетику полимеризации в массе изучали dilatометрическим методом [12]; температуру поддерживали с точностью ±0,1°C.

ММ определяли методом ГПХ. Анализ проводили на жидкостном хроматографе “Waters GPC 2000 System”. Элюент ТГФ, скорость потока 0,5 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование комплексов порфиринов Fe(III) при полимеризации MMA в массе, инициированной ДАК, позволяет проводить процесс без гель-эффекта при 60 и 80°C (рис. 1). Последовательное повышение концентрации добавки способствует снижению общей скорости полимеризации, как и большинство из известных на сегодняшний день регуляторов контролируемой радикальной полимеризации [13].

Скорость полимеризации в присутствии бутоксильного порфирина выше, чем в случае *трет*-бутильного. Очевидно, это связано с особенностями электронного и пространственного строения заместителей в фенильном кольце. Бутоксильная группа обладает большей донорной способностью и, следовательно, может способствовать более быстрому распаду аддуктов порфирина и радикалов роста, чем *трет*-бутильная группа [14]. Кроме того, может сказываться и тот факт, что в комплексе А содержатся два заместителя, а не один, как в случае Б. Однако



**Рис. 1.** Зависимость конверсии ММА от времени полимеризации при 60 (1–4, 7) и 80°C (5, 6) в присутствии ДАК и порфиринов А (1–6) и Б (7). [ДАК] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л; [порфирин А] = 0 (1, 5),  $0.5 \times 10^{-3}$  (2),  $1.0 \times 10^{-3}$  (3, 6) и  $2.0 \times 10^{-3}$  моль/л (4); [порфирин Б] =  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л (7).

влияние *трет*-бутильного и бутоксильного порфиринов на полимеризацию принципиально не отличается.

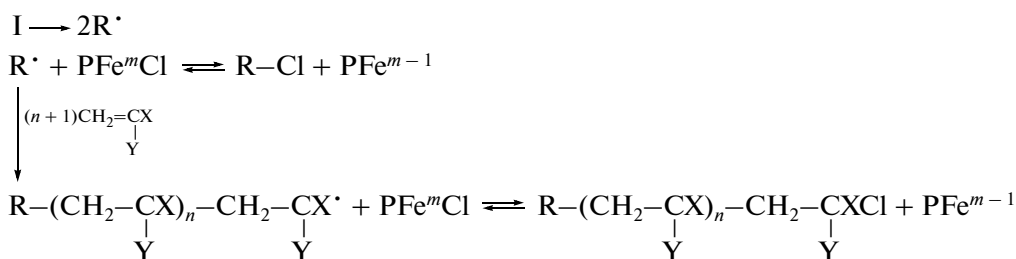
В присутствии железохлорпорфиринов А и Б происходит понижение ММ образующихся полимеров по сравнению с образцами, синтезированными на основе только ДАК. При использовании бутоксипорфирина ММ немного меньше, чем в случае *трет*-бутильного, что согласуется с полученными кинетическими данными: чем больше скорость полимеризации, тем меньше ММ (рис. 2а).

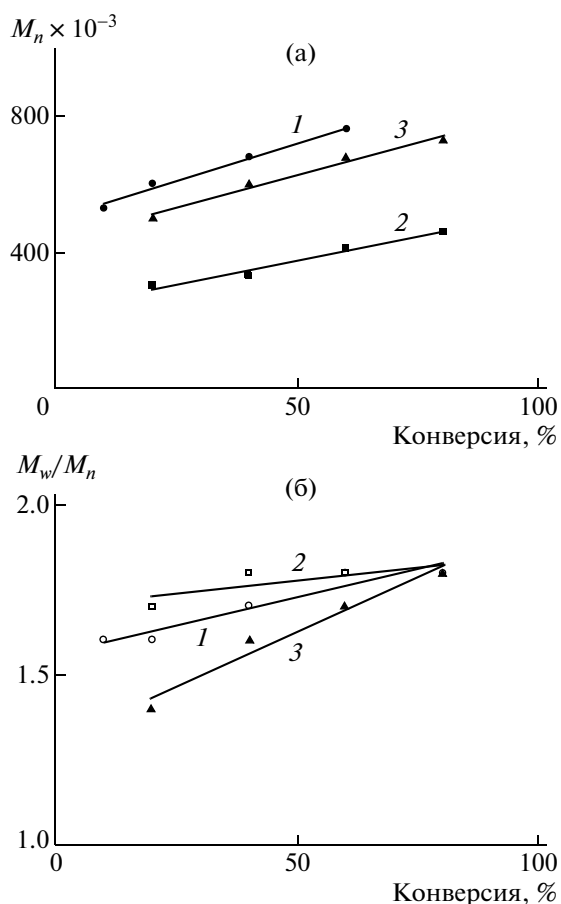
Среднечисленная ММ полимеров, синтезированных в присутствии ДАК и железохлорпорфиринов А и Б при разной температуре, начиная с 10%-ной конверсии линейно зависит от конверсии мономера (рис. 2а). Коэффициенты полидисперсности практически не меняются в ходе полимеризации и составляют 1.4–1.8 (рис. 2б), что превышает характерные для классических “жи-

вых” систем значения  $M_w/M_n = 1.1–1.3$  [15, 16]. Относительно высокие ММ и полидисперсность обусловлены, очевидно, образованием наряду с “живыми” и “мертвыми” макромолекул вследствие протекания квадратичного обрыва макро-радикалов.

На рис. 3 представлены ГПХ-кривые ПММА, полученного в присутствии порфирина А при разной температуре. Видно, что кривые унимодальны и с ростом конверсии сдвигаются в область более высоких ММ. Аналогичные зависимости наблюдаются и для системы порфирин Б–ДАК.

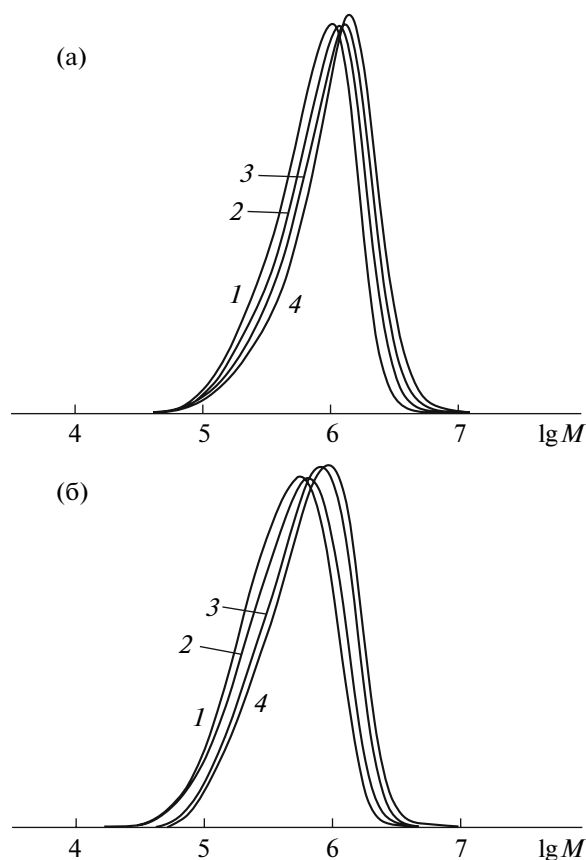
На основании этих данных можно заключить, что полимеризация ММА, инициированная ДАК в присутствии железохлорпорфиринов, проявляет черты “живого” процесса [15, 16]. “Оживление” макромолекул, вероятно, может происходить по механизму обратимого переноса атома:





**Рис. 2.** Зависимость от конверсии мономера  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) ПММА, полученного в присутствии ДАК и порфиринов А (1, 2) и Б (3). [Порфирин А] = [порфирин Б] = [ДАК] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л.  $T = 60$  (1, 3) и  $80^\circ\text{C}$  (2).

При использовании в качестве инициатора пероксида бензоила в присутствии соединений А и Б при  $60^\circ\text{C}$  максимальная конверсия мономера составила 15% (рис. 4). С ростом содержания порфирина Б полимеризация практически прекращается. Даже при увеличении температуры до  $80^\circ\text{C}$  и нагревании в течение нескольких суток выход ПММА не превышает 20%. Как отмечали авторы [15], если инициатором служит пероксид бензоила, возможны некоторые отклонения от “живого” механизма полимеризации, связанные с комплексообразованием металлосодержащего соединения и пероксида бензоила. Такого рода комплексы с переносом заряда были зафиксированы спектральными методами для металлоценов (ферроцен, титаноцендихлорид) [17, 18]. В работе [17] показано формирование тройного комплекса ферроцен–пероксид бензоила–цирконоцендихлорид. Полученные нами результаты свидетельствуют о комплексообразовании железопорфирина и пероксидного инициатора, которое при-

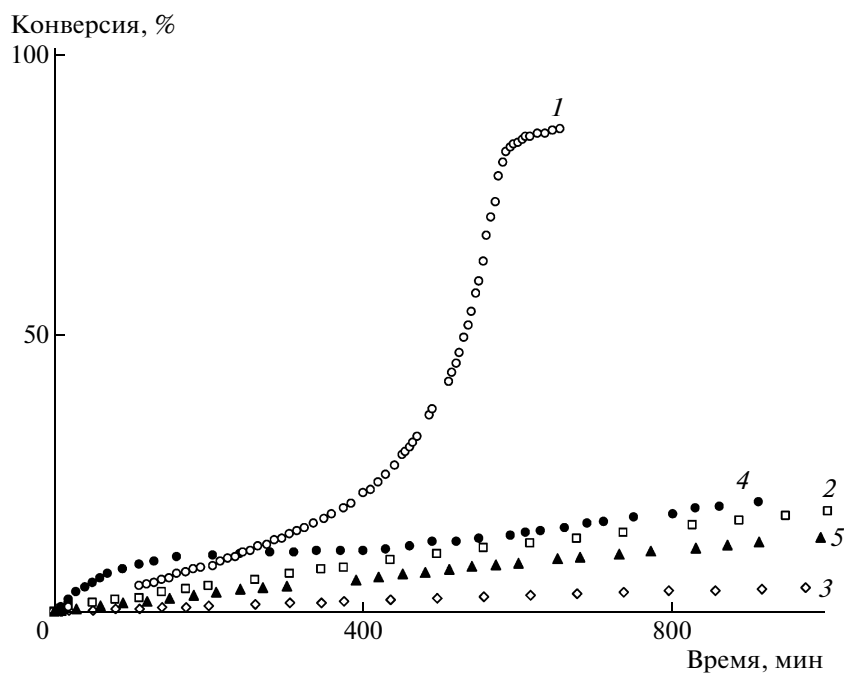


**Рис. 3.** ГПХ-кривые ПММА, полученного в присутствии порфирина А и ДАК при  $60$  (а) и  $80^\circ\text{C}$  (б). [Порфирин А] = [ДАК] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л. Конверсия мономера, %: а – 10 (1), 20 (2), 40 (3) и 60 (4); б – 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80 (4).

водит к появлению неактивных в полимеризации продуктов.

При полимеризации ММА в массе, инициированной пероксидом бензоила в присутствии кобальтпорфирина В, начальная скорость полимеризации  $w_0$  увеличивается, а молекулярная масса ПММА резко падает с повышением концентрации добавки ( $(0.25-1.0) \times 10^{-3}$  моль/л) во всем исследованном интервале температур (табл. 1). При содержании кобальтпорфирина  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л образуются низкомолекулярные продукты. Как было показано в работах [1–4], ММ понижается в результате реакций передачи цепи на мономер, которые катализирует кобальтпорфирин.

С увеличением температуры  $w_0$  закономерно возрастает, а ММ уменьшается (табл. 1). Рассчитанная по температурным зависимостям эффективная энергия активации составила  $53 \pm 5$  кДж/моль, что ниже, чем в случае инициирования только пероксидом бензоила ( $80 \pm 5$  кДж/моль). Очевидно, уменьшается энергия активации инициирования,



**Рис. 4.** Зависимость конверсии ММА от времени полимеризации при 60 (1–3, 5) и 80°C (4) в присутствии пероксида бензоила и порфиринов А и Б. [Пероксид бензоила] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л; [порфирин А] = 0 (1),  $1.0 \times 10^{-3}$  (2, 4) и  $2.0 \times 10^{-3}$  моль/л (3); [порфирин Б] =  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л (5).

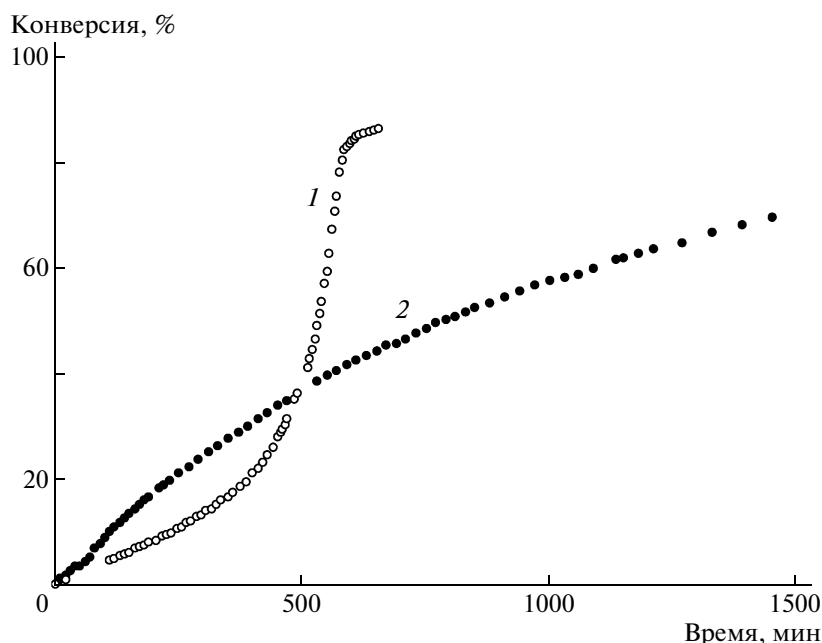
поскольку энергия активации роста и обрыва цепей незначительна.

Полимеризация ММА, инициированная пероксидом бензоила в присутствии порфирина В, до глубоких конверсий мономера протекает без гелевого эффекта (рис. 5). При этом добавление кобальтпорфирина в полимеризационную систему приводит вначале к повышению скорости процесса, а затем к ее понижению. Ранее в работах [4, 19] отмечено, что пероксидные соединения могут

вызывать “отравление” кобальтпорфиринов как катализаторов передачи цепи. Исследования проводили преимущественно на кобальтовом комплексе тетраметилового эфира гематопорфирина. При использовании порфирина В “отравление” катализатора не наблюдается, что подтверждают такие данные, как понижение эффекта автоускорения полимеризации, уменьшение ММ синтезируемого ПММА и увеличение начальной скорости процесса [19]. Это может быть связано с на-

**Таблица 1.** Кинетические параметры процесса и молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного в присутствии пероксида бензоила и кобальтпорфирина В при разной температуре ([пероксид бензоила] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л, конверсия мономера 5–7%)

$T, ^\circ\text{C}$	[Порфирин В] $\times 10^3$ , моль/л	$w_0 \times 10^3$ , моль/(л мин)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
60	0	4.0	1960	980	2.0
	0.25	8.0	1200	500	2.3
	0.50	8.3	100	35	3.0
	1.0	9.2	Низкомолекулярные продукты		
45	0	1.1	2500	1150	2.0
	0.25	1.9	1360	680	2.0
	1.0	3.1	Низкомолекулярные продукты		
30	0	0.3	3300	1760	2.0
	0.25	0.6	1800	820	2.2
	0.50	0.9	430	120	3.6



**Рис. 5.** Зависимость конверсии MMA от времени полимеризации в присутствии пероксида бензоила и порфирина В. [Пероксид бензоила] =  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л, [порфирин В] = 0 (1),  $0.5 \times 10^{-3}$  моль/л (2).  $T = 60^\circ\text{C}$ .

личием нескольких параллельных процессов, протекающих в полимеризационной системе, которые рассмотрены ниже.

Изучение молекулярно-массовых характеристик ПММА, синтезированного на основе пероксида бензоила и кобальтпорфирина, показало, что среднечисленная ММ линейно возрастает с конверсией мономера во всем исследованном диапазоне концентраций порфирина, а значения

**Таблица 2.** Зависимость молекулярно-массовых характеристик ПММА, синтезированного в присутствии пероксида бензоила и порфирина В при  $60^\circ\text{C}$ , от конверсии ([пероксид бензоила] =  $1 \times 10^{-3}$  моль/л)

[Порфирин В] $\times 10^3$ , моль/л	Конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
0.25	3	1200	500	2.4
	8	1450	620	2.3
	10	1600	720	2.2
	20	2200	870	2.5
	40	2400	880	2.7
	60	2600	900	2.9
0.50	3	100	35	2.9
	8	115	40	2.9
	10	120	40	3.0
	20	140	60	2.3
	60	165	75	2.2

коэффициентов полидисперсности составили 2.0–3.0 (табл. 2). Кривые ГПХ полимеров, полученных при содержании кобальтпорфирина  $0.25 \times 10^{-3}$  моль/л, имеют унимодальный вид и уширяются на более высоких степенях превращения мономера (рис. 6а), тогда как ММР полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии  $0.50 \times 10^{-3}$  моль/л кобальтпорфирина, имеет бимодальный вид и в ходе полимеризации сужается (рис. 6б). Очевидно, при концентрации кобальтпорфирина  $0.5 \times 10^{-3}$  моль/л и выше его влияние на молекулярные характеристики получаемых полимеров усиливается.

Интересной особенностью ПММА, синтезированного на основе кобальтпорфирина, является увеличение содержания синдиотактических последовательностей в полимерной цепи (табл. 3). Стереохимический анализ триадного состава макроцепей показал, что содержание синдиотактических фрагментов в присутствии соединения В возрастает на ~8%. Аналогичные результаты были получены при использовании некоторых металлоценовых [18, 20] и азотсодержащих [21] соединений.

Ранее с помощью разработанного для ионно-координационной полимеризации математического анализа кривых ММР с использованием метода регуляризации А.Н. Тихонова было рассчитано распределение центров роста цепи по кинетической неоднородности и показано, что в процессе образования макроцепей могут участвовать два типа активных центров — свободные ра-

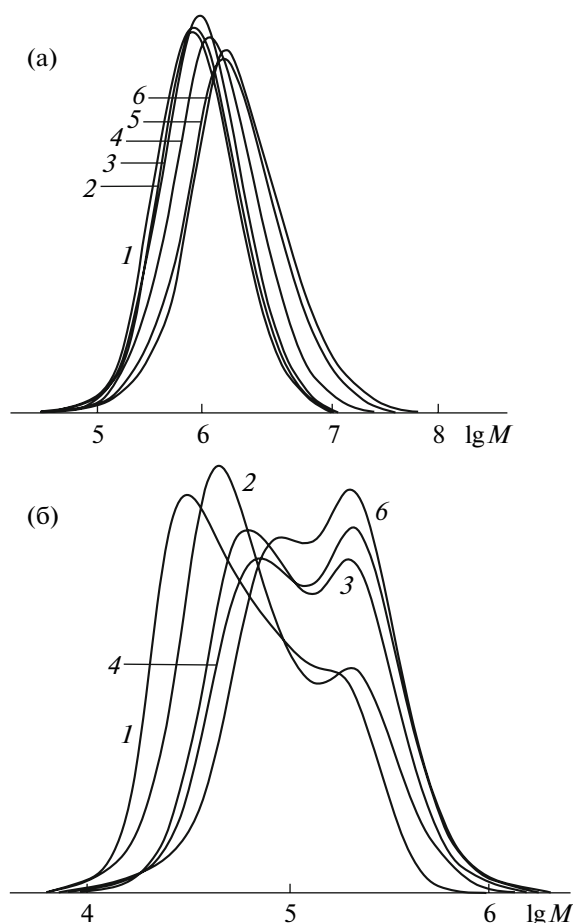


Рис. 6. ГПХ-кривые ПММА, полученного в присутствии пероксида бензоила и порфирина В при 60°C. Конверсия мономера 3 (1), 8 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5), 60% (6). [Пероксид бензоила] =  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л, [порфирин В] =  $0.25 \times 10^{-3}$  (а) и  $0.50 \times 10^{-3}$  моль/л (б).

дикалы и координационно связанные с молекулой кобальтпорфирина [22]. Именно присутствие последних приводит к бимодальности кривых ММР и повышению содержания синдиотактических структур, обеспечивая энергетически более

Таблица 3. Микроструктура ПММА, полученного в присутствии пероксида бензоила и порфирина В при разной температуре ([пероксид бензоила] =  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л, конверсия мономера 5–7%)

[Порфирин В] $\times 10^3$ , моль/л	$T$ , °C	Содержание триад, %		
		синдио-	гетеро-	изо-
0	60	56	42	2
1.0	60	64	33	3
0	45	62	36	2
1.0	45	66	31	3
0	30	65	33	2
1.0	30	68	30	2

выгодный режим присоединения молекул мономера к растущему макрорадикалу. Понижение эффективной энергии активации процесса, вероятно, обусловлено каталитическим влиянием кобальтпорфирина на распад пероксида бензоила за счет их комплексообразования на начальных стадиях превращения мономера.

Таким образом, можно заключить, что при полимеризации ММА, инициированной ДАК, в присутствии железохлорпорфиринов наблюдаются признаки “живого” роста цепей. Влияние порфиринов с бутоксибензильными и трет-бутилфенильными заместителями на процесс полимеризации практически одинаковое. При инициировании полимеризации ММА пероксидом бензоила исследованные порфирины ингибируют процесс, что может быть обусловлено комплексообразованием металлосодержащего и пероксидного соединений, которое приводит к формированию продуктов, неактивных в реакции полимеризации. При использовании кобальтпорфирина в сочетании с пероксидным инициатором наиболее вероятным представляется комплексно-радикальный механизм процесса, осложненный реакциями передачи цепи на мономер. Кроме того, нельзя исключать и обычную радикальную полимеризацию, которая также вносит свой вклад в общую картину процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов Б.Р., Бельговский И.М., Пономарев Г.В., Марченко А.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 127.
- Смирнов Б.Р., Плотников В.Д., Озерковский Б.В., Рошупкин В.П., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2588.
- Смирнов Б.Р., Пуцаева Л.М., Плотников В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 37. № 11. С. 2378.
- Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985.
- Монаков Ю.Б., Койфман О.И., Исламова Р.М., Нарстединова Р.Н., Агеева Т.А. // Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2007. Т. 5. С. 293.
- Wayland B.B., Poszmik G., Mukerjee S. L. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 17. P. 7943.
- Lu Zh., Fryd M., Wayland B. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 8. P. 2686.
- Wayland B.B., Poszmik G., Fryd M. // Organometallics. 1992. V. 11. № 11. P. 3534.
- Kuroki M., Aida T., Inoue S. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 15. P. 4737.
- Hosokawa Y., Kuroki M., Aida T., Inoue S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 4. P. 824.
- Smith K.M. Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam; London; New York: Elsevier, 1975.
- Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: Наука, 1964.
- Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Королев Г.В., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1042.

14. *Fischer H., Kramer A., Sylvain R.A. Marque, Nesvadba P.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 24. P. 9974.
15. *Matyjaszewski K., Xia J.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
16. *Kamigato M., Ando T., Sawamoto M.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
17. *Исламова Р.М., Садыкова Г.Р., Пузин Ю.И., Спирихин Л.В., Крайкин В.А., Монаков Ю.Б.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2008. Т. 50. № 5. С. 938.
18. *Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Муслухов Р.Р., Колесов С.В.* // *Докл. РАН.* 2002. Т. 386. № 1. С. 69.
19. *Плисс Е.М., Мачтин В.А., Смирнов Б.Р., Могилевич М.М., Ржевская Н.Н., Миронычев В.Е.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1983. Т. 25. № 4. С. 260.
20. *Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A.* // *J. Eur. Polym.* 2001. V. 37. № 9. P. 1801.
21. *Пузин Ю.И., Галинурова Э.И., Кузнецов С.И., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 10. С. 1752.
22. *Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Койфман О.И., Монаков Ю.Б.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 49. № 8. С. 24.



УДК 541(64+127):539.199:547.538.141

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ДИВИНИЛСУЛЬФИДОМ И СТРУКТУРЫ ОБРАЗУЮЩИХСЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

© 2009 г. Е. И. Бирюкова\*, С. В. Амосова\*, С. А. Живетьева\*,  
Е. Д. Бедошвили\*\*, Е. В. Лихошвай\*\*

\*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

\*\*Лимнологический институт Сибирского отделения  
Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 26.11.2007 г.  
Принята в печать 23.10.2008 г.

Изучена кинетика радикальной сополимеризации стирола с дивинилсульфидом в присутствии инициатора N,N'-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфида. Показано, что скорость полимеризации уменьшается с увеличением концентрации инициатора. Методами электронной микроскопии исследована структура сополимеров, выделенных по ходу полимеризации, и, для сравнения, сополимеров, полученных при иницировании ДАК. Выявлены особенности изменения морфологии полимерной фазы по ходу процесса, заключающиеся в самоорганизации вторичной надмолекулярной структуры в сфериды диаметром 0.1–10 мкм. Стадии формирования полимерных частиц различной структуры представлены в виде схемы морфогенеза.

Вопросы регулирования макроструктуры полимеров в синтезе являются фундаментальными в химии высокомолекулярных соединений. Трехмерные сшитые полимеры используются без дальнейшей переработки, и их надмолекулярная структура в отличие от линейных полимеров не претерпевает радикальных перестроек при эксплуатации. В связи с этим особую важность приобретает контролируемый синтез трехмерной структуры полимеров непосредственно во время полимеризации. Один из путей решения данной проблемы связан с активно развиваемой в последние годы концепцией контролируемой радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей, в которой рост макроцепей может осуществляться по реакциям обратимого ингибирования [1], в том числе с использованием серосодержащих инициаторов [2, 3]. Исследование полимеризации в присутствии тиоинициаторов, содержащих в своем составе мостик S–S, показало, что их фото- и термораспад происходит как по связям S–S, так и одновременно по двум связям S–S и C–S [4–7] с образованием S-центрированных стабильных радикалов, необходимых для осуществления полимеризации, механизм которой подробно описан в работах [8–10].

Нами исследована полимеризация стирола в присутствии производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты, в том числе N,N'-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфида (ВТДС); показано, что реакция протекает в режиме “живого” процесса, характеризуется последовательным ростом молекулярной массы ПС с конверсией и отствием гелевого эффекта [11, 12].

Исследована сополимеризация стирола с дивинилсульфидом (ДВС), инициированная термораспадом ВТДС ( $\text{CH}_2=\text{CHOCN}_2\text{CH}_2\text{NHC(S)S-SC(S)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ ), и сделаны предположения о реализации “живого” радикального механизма при формировании макромолекул [13, 14]. Найден ряд закономерностей и особенностей сополимеризации:

– ДВС не полимеризуется в присутствии ВТДС и вовлекается в сополимеризацию активной макромолекулой ПС в момент освобождения растущего макрорадикала до обратимой реакции его взаимодействия с дитиильным радикалом;

– реакция протекает в псевдостационарном режиме, на что указывает постоянство скорости тепловыделения до конверсии 65%, затем наблюдается гелевый эффект;

– спектральный анализ формирования трехмерной структуры показал, что при исходном содержании ДВС менее 10 мол. % вероятность цик-

E-mail: bir@irioc.irk.ru (Бирюкова Елена Ивановна).

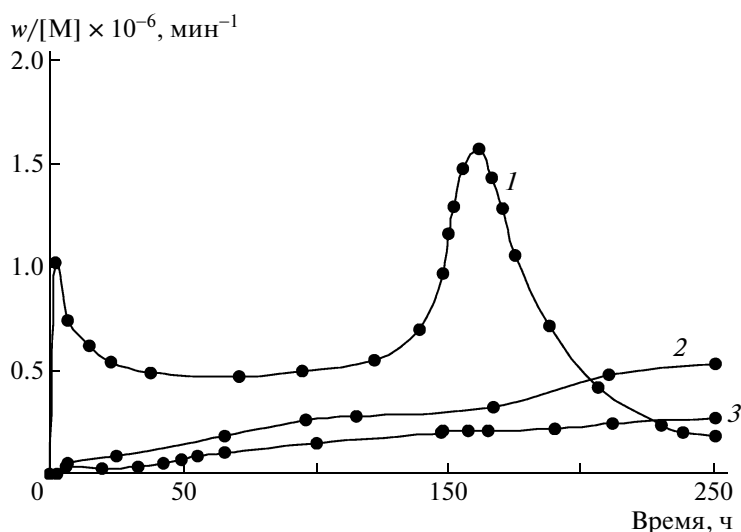


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации стирола с ДВС, инициированной ВТДС, в массе при 343 К. Исходное соотношение мономеров стирол : ДВС = 90 : 10 мол. %, [ВТДС] = 0.01 (1), 0.05 (2) и 0.1 (3).

лизации боковых винилтиогрупп по механизму внутримолекулярного сшивания сведена до минимума, и винилтиогруппы участвуют в реакции сшивания между цепями полимера;

– сополимеризация протекает без образования макрогеля и единого каркаса полимерного тела даже на глубокой стадии реакции, что позволяет получать сополимеры в виде гранул без использования растворителей.

Формирование трехмерных структур сополимеров стирола с ДВС без сшивания по реакционному объему предоставляет возможность исследовать изменение структуры сополимеров, выделенных по ходу полимеризации. Цель настоящей работы – изучение кинетики сополимеризации стирола с ДВС и структуры образовавшихся макромолекул методами микрокалориметрии и электронной микроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДВС и ВТДС синтезировали по ранее описанным методикам [15, 16]. В опытах использовали только свежеперегранные мономеры.

Кинетику трехмерной полимеризации исследовали при 343 К на изотермическом микрокалориметре МКДП-2 в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения с применением прецизионного преобразователя сигналов “Теркон” и расчетных программ, предоставленных Обществом с ограниченной ответственностью “Термэкс-П” (Томск). Радикальная полимеризация ДВС сопровождается циклизацией, и выход полидивинилсульфида составляет не более чем 50% [17], поэтому мольную теплоту сополимеризации невозможно рассчитать как аддитивную сумму моль-

ных теплот гомополимеризации сомономеров [18]. Мольная теплота сополимеризации определена путем прямых калориметрических измерений количества выделенной теплоты в многократных опытах по сополимеризации стирола с ДВС, инициированной ДАК. Известно, что теплота сополимеризации является функцией исходных составов мономеров, поэтому измерение количества выделенной теплоты проводили при соотношении стирол : ДВС = 90 : 10 мол. % [19]. Для расчетов конверсии сополимеров и приведенной скорости полимеризации использовали значение мольной теплоты  $Q = 76.26$  кДж/моль.

Синтез и анализ сополимеров проводили по ранее описанной методике [13].

Образцы сополимеров (порошки) для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) помещали на столики, напыляли золотом в установке SDC 004 (“Balzers”, Лихтенштейн) и изучали на приборе “Phillips SEM 525M” (Голландия).

Для трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) к порошку сополимера добавляли воду или спирт, полученную суспензию наносили на медные сетки с формваровой подложкой. Образцы исследовали на приборе “Leo 906E” (“Zeiss”, Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости приведенной скорости сополимеризации ( $w/[M]$  – отнесенной к текущей концентрации мономеров) стирола с ДВС от времени реакции при концентрации инициатора (ВТДС) 0.01, 0.05 и 0.1 моль/л. При увеличении концентрации инициатора существенно изменяется форма кинетических кри-

**Таблица 1.** Сополимеризация стирола с ДВС в присутствии ВТДС (соотношение мономеров стирол : ДВС = 90 : 10 мол. %, в массе.  $T = 343$  К)

Опыт, №	Продолжительность реакции, ч	Выход, %	Содержание S в сополимере, %	Содержание ДВС в сополимере, мол. %	Винилтиогруппы, участвующие в сшивании, %
1	24	10.1	2.43	6.63	82.15
2	48	10.5	2.99	8.19	82.41
3	99	18.9	2.78	7.60	88.21
4	147	57.2	3.08	8.44	85.22
5	168	92.2	2.36	6.44	81.03
6	24	5.9	6.00	17.37	60.21
7	48	6.1	5.54	16.83	78.75
8	72	10.4	5.35	14.85	70.50
9	99	12.6	4.76	13.17	—
10	141	18.9	4.06	11.18	73.27
11	147	23.8	4.20	11.58	75.31
12	168	25.1	4.11	11.33	70.32
13	171	25.3	3.83	10.54	71.46
14	195	28.6	3.54	9.72	71.84
15	147	6.1	7.82	21.02	67.18
16	168	11.0	8.55	23.87	67.20
17	171	11.1	6.94	19.44	78.66
18	195	12.0	7.64	21.49	78.90
19	216	12.7	7.07	19.82	82.65
20	221	12.8	6.70	18.74	89.59

Примечание. [ВТДС] = 0.01 (опыты 1–5), 0.05 (опыты 6–14) и 0.1 моль/л (опыты 15–20).

вых и наблюдается относительное понижение общей скорости полимеризации.

Кинетика полимеризации стирола с ДВС при концентрации ВТДС 0.01 моль/л в начальный период (до 50 ч) характеризуется понижением скорости (рис. 1, кривая 1). При продолжительности реакции 160 ч наблюдается гель-эффект, выраженный максимумом на кинетической кривой при конверсии более 65%.

На кинетических кривых при больших значениях концентрации ВТДС (рис. 1, кривые 2, 3) нет максимумов, и происходит плавное увеличение скорости, что соответствует реакции в псевдостационарном режиме. При наибольшей концентрации инициатора (0.1 моль/л) полимеризация протекает с наименьшей скоростью.

Как показано нами ранее, ДВС не полимеризуется в присутствии ВТДС [13], и, учитывая его небольшое количество в исходной мономерной смеси, можно оценить влияние концентрации инициатора в исследуемой системе на примере полимеризации стирола. При рассмотрении закономерностей радикальной полимеризации стирола в присутствии бифункциональных ини-

фертеров (в том числе N,N,N',N'-тетраэтилтиурамдисульфида) было установлено, что значение порядка полимеризации по концентрациям инициатора отличается от величины 0.5, характерной для традиционных процессов радикальной полимеризации, и скорость процесса является функцией концентрации бифункционального инициатора [20, 21].

Для исследования морфологии сополимеров синтезированы образцы в условиях проведения кинетических опытов. В табл. 1 представлены данные о выходе и составе сополимеров стирола с ДВС, полученных при разных концентрациях ВТДС, в зависимости от продолжительности реакции.

Оказалось, что повышение концентрации инициатора уменьшает выход сополимеров. Так, например, при равной продолжительности реакции (147 ч) выход сополимера при концентрации ВТДС 0.01 моль/л составляет 57.2%, при 0.05 моль/л – 23.8%, а при 0.1 моль/л – 6.1% (табл. 1).

Реакционная смесь при концентрации ВТДС 0.01 моль/л остается квазигомогенной при продолжительности реакции до 147 ч, затем происхо-

дит самовыделение полимера (подобно выпадению кристаллов из насыщенных растворов), что на кинетической кривой соответствует увеличению приведенной скорости реакции (рис. 1, кривая 1) и началу гель-эффекта. При концентрации ВТДС 0.05 и 0.1 моль/л в исследуемом временном промежутке эффект выпадения полимеров из реакционной среды не наблюдается, а монотонное изменение формы кинетических кривых (без максимумов) свидетельствует об отсутствии гель-эффекта (рис. 1, кривые 2, 3).

По данным элементного анализа, при концентрации ВТДС 0.01 моль/л вхождение ДВС в состав сополимеров не превышает исходного содержания ДВС (табл. 1). При больших концентрациях ВТДС в реакционной смеси и соответственно меньших скоростях сополимеризации (рис. 1) содержание звеньев ДВС в составе сополимеров увеличивается (до ~ 24 мол. % в опыте 16). Все выделенные сополимеры по данным ИК-спектрокопии характеризуются интенсивным взаимодействием по боковым винилтиогруппам (табл. 1).

Исследование образцов сополимеров, отобранных в процессе сополимеризации, методами СЭМ и ТЭМ выявило различные типы структур.

В опытах при концентрации ВТДС 0.01 моль/л выделенные сополимеры, по данным СЭМ, имеют структуру без индивидуальных составляющих частиц (монолитную) уже при продолжительности реакции 24 ч.

Наиболее интересными для исследования развития структур сополимеров стирола с ДВС оказались опыты с наименьшей скоростью полимеризации (рис. 1, кривая 3), в которых наиболее четко прослеживается изменение структур макромолекул (рис. 2а–2о) с увеличением продолжительности реакции. На начальных стадиях конверсии (6.1%, опыт 15) методом ТЭМ нами зафиксированы первичные надмолекулярные структуры макромолекул в виде микрогеля (зерен с густосетчатой структурой) и редкой сетки, состоящей из проходных цепей (рис. 2а, 2б). С ростом конверсии зерна микрогеля увеличиваются в размере и приобретают сферическую форму с  $d = 0.1–10$  мкм (рис. 2в–2д), на их поверхности методом ТЭМ можно наблюдать первичные цепочечные надмолекулярные структуры (рис. 2в).

В дальнейшем происходит слияние сфероидов разного размера (например, сфероиды с диаметром 1.5 и 2.3 мкм на рис. 2е). При увеличении продолжительности реакции (табл. 1, опыты 18–20) зафиксировано формирование более сложных структур различного типа (рис. 2ж–2о).

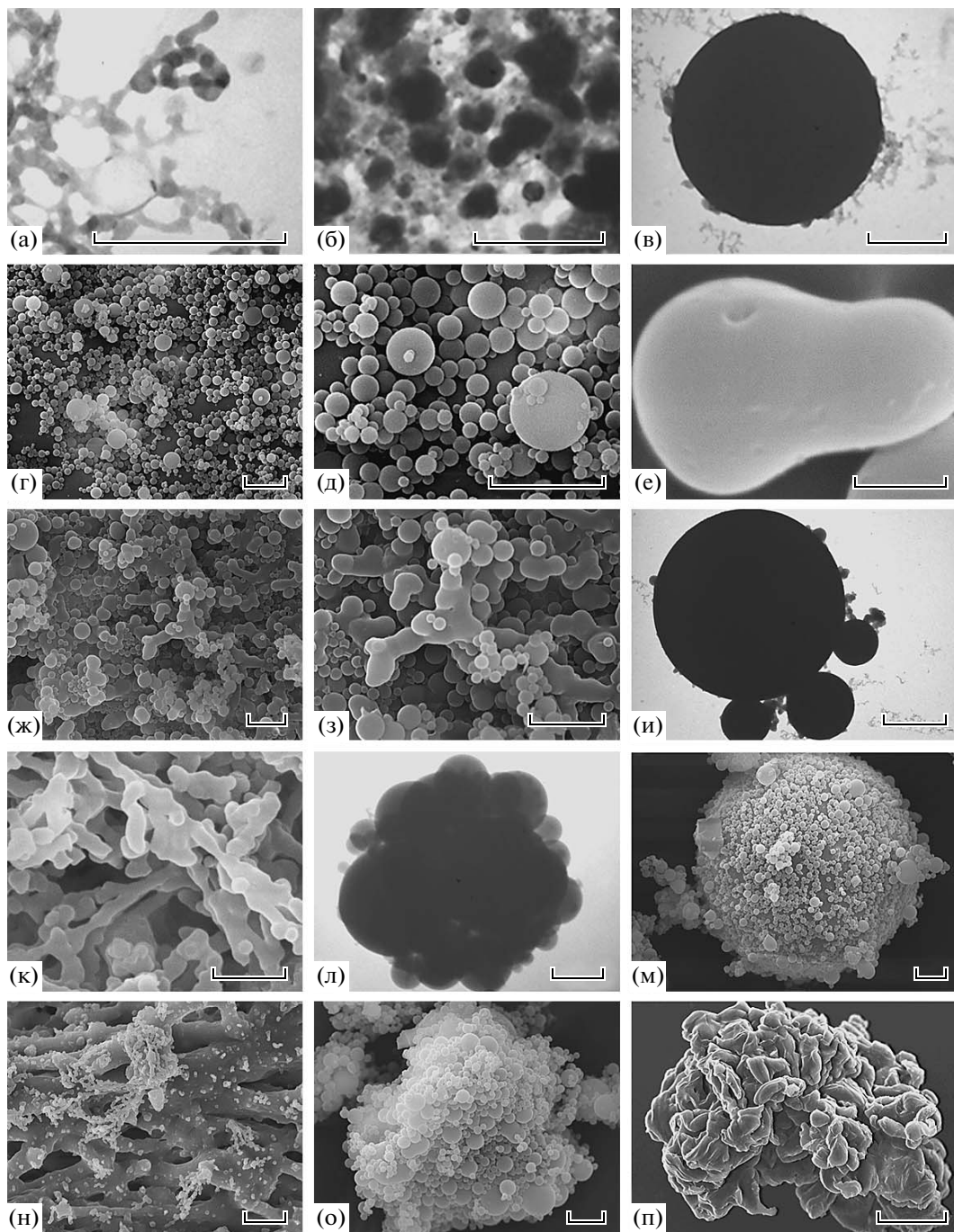
На рис. 2ж и 2з показано формирование цепочек с большим количеством исходных сфер и разнообразием форм. Может происходить формирование электронно-плотных (по данным ТЭМ) крупных частиц путем “поглощения” сферами

большого размера с  $d = 6$  мкм сфер меньшего размера с  $d = 0.08–2.0$  мкм и их слияние (рис. 2и) или объединение сфероидов в агрегаты (рис. 2л,  $d = 1$  мкм).

В образцах сополимеров (опыты 19 и 20) обнаружено, что все формы объединения сфероидов получили дальнейшее развитие. Цепочечные структуры укрупняются, появляются ориентированные и взаимно переплетенные структуры (рис. 2к, 2н). Агрегаты, состоящие из микросфер меньшего размера (рис. 2л), увеличиваются до  $d = 60–80$  мкм (рис. 2о). Развитие структур, представленных на рис. 2и, приводит к формированию полимерных частиц ( $d = 0.08$  мкм) с сохранением сферической формы (рис. 2м). При детальном рассмотрении поверхность такой структуры гладкая, но на ней адсорбированы сфероиды меньшего размера ( $d = 1–8$  мкм).

На рис. 3 схематично изображен “морфогенез” сополимеров стирола с ДВС. Условно можно выделить стадии формирования полимерных частиц по увеличению размеров и продолжительности реакции.

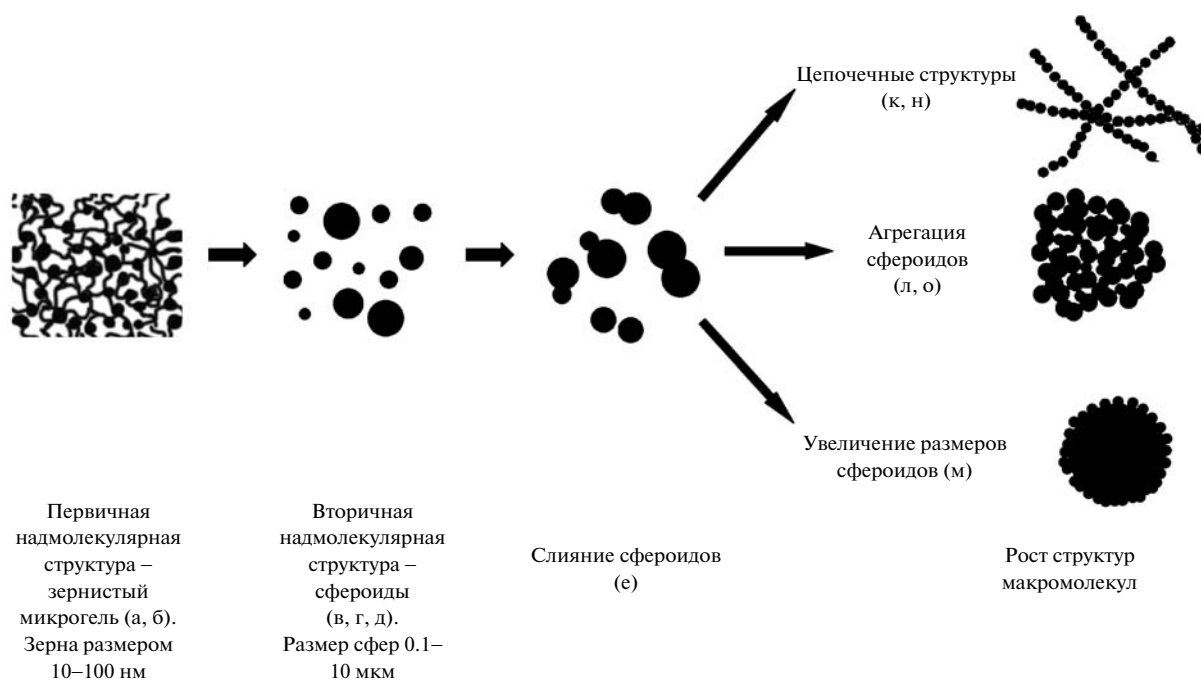
Согласно микрогетерогенной теории трехмерной радикальной полимеризации, реакционная система практически с самого начала полимеризации теряет гомогенность и распадается на дискретные микрореакторы надмолекулярных размеров ( $d = 10–100$  нм), образовавшиеся при агрегации и частичном сшивании первичных полимерных цепей в виде частиц микрогеля [22]. Наличие микрогеля с зернами нанометрового размера (рис. 2а, 2б) на начальных стадиях полимеризации свидетельствует о том, что рост макромолекул в этот период идентичен микрогетерогенному росту макромолекул по цепному механизму. Вторичной надмолекулярной структурой сополимеров (вторая стадия) являются моносфероиды ( $d = 0.1–10$  мкм), которые появляются в результате превращения первичной зернистой надмолекулярной структуры макромолекул. Микрогель первичной надмолекулярной структуры не превращается в макрогель с повышением конверсии, что можно объяснить вырождением цепного механизма полиприсоединения в ступенчатый, характерный для “живой” радикальной полимеризации [23]. Эффект изменения механизма радикального полиприсоединения на начальной стадии реакции наблюдается на кинетической кривой в виде уменьшения приведенной скорости полимеризации с дальнейшим квазистационарным участком, который можно ассоциировать со ступенчатым механизмом роста макромолекул (рис. 1, кривая 1). Кинетические кривые сополимеризации стирола с ДВС при больших значениях концентрации инициатора не имеют ярко выраженных участков изменения приведенной скорости полимеризации, но эффект изменения механизма полиприсоединения отражен в стадиях структурообразования при



**Рис. 2.** Структура сополимеров стирола с ДВС, синтезированных в присутствии  $[VTDC] = 0.1$  моль/л по данным сканирующей электронной и трансмиссионной электронной микроскопии. Опыты 15 (а, б), 16 (в, г, д), 17 (е), 18 (ж, з, и), 19 (к, л), 20 (м, н, о) и 5 (п) (по табл. 1). Масштаб линеек 500 (а) и 200 нм (б, л), 1 (в, е), 10 (г, д, ж, з, м, о), 2 (и, к) и 20 мкм (н), 0.1 мм (п).

превращении первичной зернистой надмолекулярной структуры макромолекул нанометрового размера в сфероиды микронных размеров. Эти частицы являются исходными элементами структур сополимеров, формирующимися с ростом конверсии. Разброс размеров сфероидов ( $d = 0.1$ –

10 мкм) и различные формы их соединения определяют разнообразие развития морфологии сополимеров стирола с ДВС. Анализ большого массива экспериментальных данных, полученных в параллельных опытах по синтезу сополимеров стирола с ДВС (табл. 1, рис. 2), позволяет сделать вывод о



**Рис. 3.** Схема морфогенеза сополимеров стирола с ДВС, синтезированных в присутствии [ВТДС] = 0.1 моль/л. Обозначения те же, что и на рис. 2.

преимущественном образовании трех морфологических типов сополимеров: цепочечные ориентированные взаимно переплетенные структуры, агрегаты сфероидов и крупные сфероиды.

Размер зерен микрогеля в трехмерной радикальной полимеризации по теории микрогетерогенности не должен превышать  $\sim 100$  нм [22]. Нами выделены полимерные частицы в виде монодисперсных сфероидов с  $d = 0.1–10$  мкм (рис. 2г, 2д) и показана возможность роста надмолекулярных структур макромолекул до  $d = 0.08$  мм с сохранением сферической формы (рис. 2м). Перечисленные особенности формирования сополимеров и отсутствие сшивания по реакционному объему на всех стадиях реакции свидетельствуют о протекании не сеточной трехмерной полимеризации, которая может быть использована для

синтеза гиперразветвленных полимеров при расчете и изменении кинетических параметров реакции [24].

Формирование структуры сополимеров стирола с ДВС в присутствии ВТДС на нано- и микроуровнях, проявляющееся в самоорганизации сфероидов, позволяет говорить об аналогии в “живых” и “неживых” системах не только на уровне элементарных актов синтеза макромолекул. Существенные различия в свойствах конечных продуктов, в частности высокая композиционная однородность биополимеров, недостижимая при радикальной полимеризации, стираются на макроуровне при контролируемом синтезе в условиях реализации “живого” радикального механизма. Так, конечный продукт сополимеризации стирола с ДВС (опыт 5) представляет со-

**Таблица 2.** Сополимеризация стирола с ДВС, инициированная ДАК (соотношение мономеров стирол : ДВС = 90 : 10 мол. %, в массе.  $T = 343$  К)

Опыт, №	[ДАК], моль/л	Выход, %	Элементный состав сополимера, %			Содержание звеньев ДВС в сополимере, мол. %
			С	Н	S	
21	0.01	1.8	87.66	8.15	2.08	5.66
22	0.01	3.0	87.83	7.85	2.40	6.54
23	0.05	4.8	87.56	8.15	2.08	5.66
24	0.05	6.9	88.56	8.23	2.20	5.99
25	0.1	7.2	88.48	7.78	2.41	6.57
26	0.1	8.2	87.29	8.62	3.03	8.23

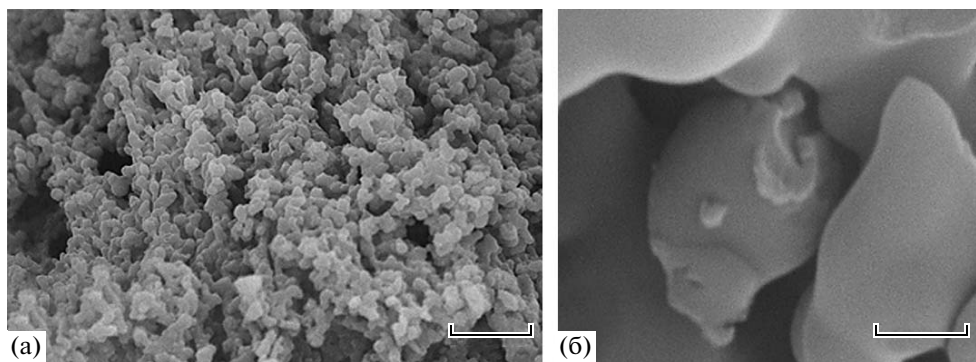


Рис. 4. Структура сополимеров стирола с ДВС, синтезированных в присутствии ДАК (табл. 2, опыт 21), по данным СЭМ. Масштаб линеек 10 (а) и 1 мкм (б).

бой, по данным СЭМ (рис. 2п), сложно организованную структуру диаметром от 0.4 мм подобно природным кораллам.

Проведено сравнительное исследование структур сополимеров стирола с ДВС, полученных при иницировании классическим радикальным инициатором (ДАК). Известно, что кинетика этой сополимеризации в присутствии ДАК характеризуется гелем-эффектом при начальных конверсиях [13], т.е. сопровождается резким ростом скорости, и наблюдается образование полимерной сетки по всему реакционному объему. Конечными продуктами данной реакции являются сополимеры в виде монолитных блоков. Для получения сополимеров с невысокими степенями превращения, необходимых для исследования методом СЭМ, продолжительность реакции составляла 20 и 30 мин (табл. 2) при концентрации ДАК 0.01, 0.05 и 0.1 моль/л. Состав сополимеров, синтезированных в этих условиях, характеризуется невысоким содержанием ДВС по сравнению с сополимерами, полученными в присутствии инициатора (табл. 1). Это можно объяснить протеканием неконтролируемой цепной реакции в присутствии ДАК в противоположность полимеризации в присутствии инициатора [13].

По данным СЭМ, у выделенных сополимеров не обнаружено частиц полимерного тела в виде правильных сфероидов, а зарегистрировано образование сплошной сшитой структуры (рис. 4).

Таким образом, “живая” трехмерная радикальная полимеризация имеет признаки как ступенчатой, так и обычной трехмерной полимеризации и приводит к формированию разнообразной структуры продуктов, регулирование которой можно осуществлять путем изменения кинетических параметров реакции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 48. № 9. С. 1689.
2. Otsu T., Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 75.
3. Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.С., Кучанов С.И., Голубев В.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2167.
4. Barton A.F., Bevington J.C. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 433.
5. Sato T., Abe M., Otsu T. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. S. 1165.
6. Sato T., Abe M., Otsu T. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. S. 1951.
7. Голубев В.Б., Заремский М.Ю., Мельников С.М., Оленин А.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 320.
8. Kysela G., Staudner E. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 4. P. 543.
9. Кучанов С. И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 199.
10. Королев В.Г., Бакова Г.М., Березин М.П., Марченко А.П., Махонина О.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 33.
11. Анциферова Л.И., Амосова С.В., Торяшинова Д.-С.Д., Ковыряко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 24.
12. Амосова С.В., Анциферова Л.И., Бирюкова Е.И., Кустова С.А., Вакульская Т.И., Торяшинова Д.-С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 7. С. 1262.
13. Амосова С.В., Бирюкова Е.И., Бродская Э.И., Живетьева С.А., Громкова Р.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 484.
14. Бирюкова Е.И., Амосова С.В., Живетьева С.А. // Тез. докл. Всерос. конфер. “Полимеры в XXI веке”. Улан-Удэ, 2005. С. 14.
15. Trofimov V.A., Amosova S.V. Pat. 3887623 USA. 1975.

16. Амосова С.В., Иванова Н.И., Андреева Е.И., Яшнова П.М., Беленький С.М., Алферова В.А., Копылова Е.А., Монова В.И., Пронченко Т.С., Рожкова Н.Г., Никитенко Т.К., Плетнева Т.Г. А.с. 1781211 СССР // Б.И. 1992. № 46. С. 97.
17. Трофимов Б.А., Амосова С.В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск: Наука, 1983.
18. Йоши Р. Полимеризация виниловых мономеров. М.: Химия, 1973.
19. Савадзе Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
20. Бениска И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1790.
21. Черникова Е.В. // Дис. ...канд. хим. наук. М.: МГУ, 1997.
22. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
23. Королев Г.В., Бубнова М.Л. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357.
24. Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 347.



УДК 541.64:547.995.12

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ СИСТЕМ ХИТОЗАН–ПОЛИЭТИЛЕН МАЛЕИНИЗАЦИЕЙ ОБОИХ КОМПОНЕНТОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. Т. А. Аكوпова, Л. В. Владимиров, В. А. Жорин, А. Н. Зеленецкий

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

Поступила в редакцию 30.10.2007 г.

Принята в печать 12.08.2008 г.

Методом твердофазного синтеза (наковальни Бриджмена, опытно-промышленный экструдер) получен хитозан, N-ацелированный малеиновым ангидридом. Показано, что в отличие от синтеза в гомогенных условиях твердофазное ацелирование сопровождается реакцией имидизации образовавшейся амидокислоты, а также реакцией по двойным связям, приводя, таким образом, к производным янтарного ангидрида. Путем одновременного или последовательного взаимодействия хитозана, модифицированного малеиновым ангидридом, с модифицированным или не модифицированным малеиновым ангидридом ПЭ получены композиционные материалы хитозан–полиэтилен, сочетающие ценные медико-биохимические особенности хитозана с более высокими механическими характеристиками полиолефинового компонента. Исследованные композиты представляют интерес как устойчивые в агрессивных средах амфифильные сорбенты, а также для придания изделиям из ПЭ антимикробных свойств и способности к биоразложению.

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей является разработка методов синтеза новых бифильных систем полисахаридов с синтетическими полимерами. Такие системы отличаются высокой сорбционной активностью, способностью пленко- и волокнообразования из нейтральных водных и органических сред. Они перспективны для использования в биомедицине, в процессах фильтрации, ионного обмена, устойчивы к действию тепла и окислителей и способны к биоразложению. В настоящее время гетерополимерные функциональные материалы широко используют как защитные и лиофилизирующие покрытия, полупроницаемые мембраны, физические гели. Интерес к этим материалам неуклонно растет в связи с развитием нанотехнологий создания композиционных полимерных материалов, включающих стабилизацию наночастиц металлов в полимерных матрицах [1, 2]. Особое внимание в последние годы уделяется созданию нанокомпозитов на основе биополимеров, в том числе хитозана, поскольку помимо присущих ему способности к биоразложению и биосовместимости он может образовывать разно-

образные химические связи с неорганическими компонентами композиционных материалов.

Работы по созданию привитых систем хитозан–полиолефины были предприняты с целью повышения биосовместимости изделий из ПЭ и ПП, а также для придания им антимикробных свойств [3, 4]. Модификация затрагивала лишь поверхность полиолефиновой матрицы, которую предварительно окисляли плазменными методами или радиационным воздействием и прививали акриловую кислоту в качестве интермедианта для иммобилизации хитозановых цепей. В целом проблемами создания композиционных материалов на основе полисахаридов и полиолефинов являются плохая растворимость обоих полимерных компонентов и невозможность их совместной переработки из расплава. Во всех случаях требуется предварительная функционализация химически инертных полиолефинов. Также необходимо искать методы активации полисахаридов и принципиально новые подходы к получению композитных систем. Ранее была показана возможность твердофазной модификации полиолефинов полярными мономерами в условиях сдвигового деформирования. Модификация достигается за счет прививки ненасыщенных карбоновых кислот или ангидридов. При этом процесс не сопровождается деструкцией таких полиолефинов, как ПЭ или ПП. Механические характеристики модифицированных полиолефинов не отличаются от таковых у исходных полимеров, а адгезионное

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00812а); программ фундаментальных исследований Президиума РАН 8П и 12П; гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-2467.2008.3).

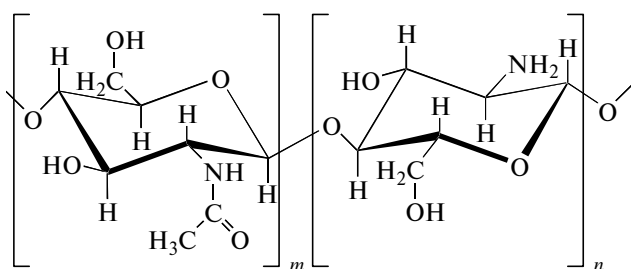
E-mail: anzel@ispm.ru (Зеленецкий Александр Николаевич).

сродство ко многим полярным веществам, в том числе и к полисахаридам, резко возрастает [5, 6].

Механизмы жидкофазного ацилирования хитозана ангидридами различных 1,2-дикарбоновых кислот и последующих реакций циклизации твердых амидокислот с образованием имидных производных хитозана подробно изучены ранее [7]. Также была показана возможность твердофазного ацилирования хитозана, в том числе с помощью малеиновой и янтарной кислот и их ангидридов [8]. Задача настоящей работы – исследование взаимодействия хитозана с полиэтиленом в условиях твердофазного синтеза посредством малеинизации обоих компонентов с образованием бифильной системы привитого сополимера, сохраняющей как ценные адсорбционные и медико-биохимические особенности хитозана, так и высокие механические характеристики полиолефинового компонента.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали хитозан из хитина панцирей краба, полученный нами по твердофазной методике [9], следующей структуры:



Процесс проводили в полупромышленном двухшнековом экструдере (“Verstoff”, Германия) с диаметром шнеков 40 мм и контролируемым нагревом зон. ММ хитозана, определенная по методике [10], равна  $6 \times 10^4$ ; степень ацетилирования, по данным потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии, составляет 0.08–0.10.

ПЭНП марки 16803-070 с индексом расплава 7 г/10 мин и  $T_{пл} = 108^\circ\text{C}$  измельчали в порошок со средним размером частиц 20 мкм методом высокотемпературного измельчения, инициированного сдвиговым напряжением (так называемое упруго-деформационное измельчение [11]) в описанном выше экструдере. Молекулярные характеристики ПЭНП после измельчения:  $M_w = 22.0 \times 10^4$ ,  $M_n = 1.3 \times 10^4$  ( $M_w/M_n = 17$ ). Данные ММР получены методом ГПХ на хроматографе фирмы “Waters” в *o*-дихлорбензоле при  $140^\circ\text{C}$  и концентрации растворов 0.05 мас. %.

Малеиновый ангидрид (МА) (для синтеза) фирмы “Meck” с чистотой более 99% и  $T_{пл} = 51–53^\circ\text{C}$  применяли без дополнительной очистки.

Совместное деформирование МА и хитозана при мольном соотношении МА : моль-звено хитозана, равном 0.4, проводили на наковальнях Бриджмена при давлении 2 и 4 ГПа и угле поворота наковален  $500^\circ$ , тройную смесь МА–хитозан–ПЭНП (измельченный) в массовом соотношении 0.2 : 0.4 : 0.4 деформировали при давлении 4 ГПа и угле поворота наковален  $500^\circ$ .

Деформирование хитозана с ПЭ в экструдере проводили в присутствии МА (3–5 мас. %) при температуре обработки  $60^\circ\text{C}$ . Также для совмещения полимеров в экструдере использовали ПЭНП, предварительно модифицированный МА по методике [5], с содержанием привитого мономера 0.5 мол.%;  $M_w = 12.0 \times 10^4$ ,  $M_n = 2.4 \times 10^4$  ( $M_w/M_n = 5$ ). Данные ММР получили по указанной выше методике ГПХ для измельченного ПЭНП.

Эталонные образцы жидкофазного ацилирования хитозана малеиновым и янтарным ангидридами, обладающие степенью замещения, близкой к единице, а также продукты их термической циклизации в твердом состоянии были любезно предоставлены проф. Нобуо Сакаири (Университет Хоккайдо, Саппоро, Япония). Методика приготовления этих образцов описана в работах [7, 12].

ИК-спектры снимали на спектрометре “Bio-Rad (Digilab) FTS-40” при разрешении  $4 \text{ см}^{-1}$ . Спектры регистрировали и обрабатывали с помощью пакета программ Win-IR версия 4 (“Bio-Rad, Digilab Division”). Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Спектры всех исследованных хитозансодержащих продуктов нормированы с использованием в качестве внутреннего стандарта составной полосы валентных колебаний C–O пиранозного цикла  $1075 \text{ см}^{-1}$  [13].

Рентгенограммы в больших углах рассеяния регистрировали на дифрактометре D8 фирмы “Bruker” с фокусирующим германиевым кристаллом-монохроматором на первичном пучке ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с вращением образца методом съемки “на просвет” в диапазоне углов рассеяния  $2\theta = 5^\circ–100^\circ$ . Исследовали образцы в виде порошков, помещенных в кювету с окошками из тонкого аморфного ПЭТФ.

Литьевые образцы получали с помощью микросмесителя “DACA Instruments 2000” (США), объем смесительной камеры  $4 \text{ см}^3$ , скорость вращения шнеков 80 об/мин, температура экструзии  $160^\circ\text{C}$ . Образцы формовали с помощью микроинжектора “DACA Instruments”.

Механические испытания литьевых образцов композитов ПЭ–хитозан проводили на универсальной разрывной машине AG-E (“Shimadzu”, Япония) при скорости растяжения 5 мм/мин.

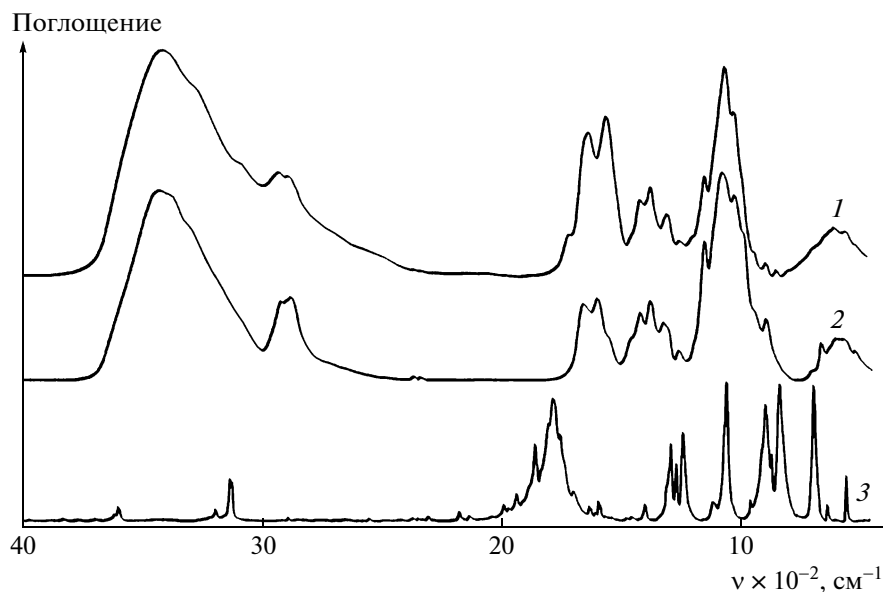


Рис. 1. ИК-Фурье спектры продукта реакции хитозана и МА, полученного на наковальнях Бриджмена (1), и исходных хитозана (2) и МА (3).

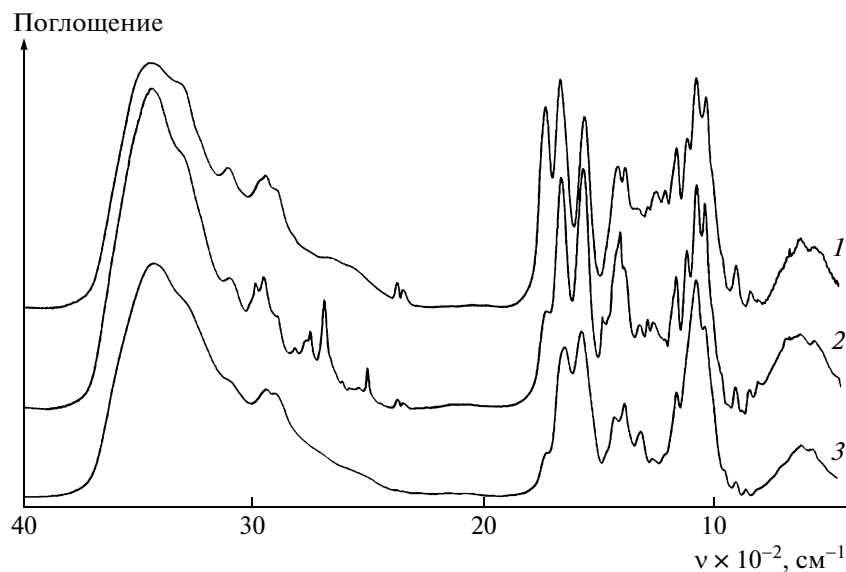
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение ИК-спектра продукта реакции хитозана и МА на наковальнях Бриджмена при давлении 2 ГПа (рис. 1, кривая 1) со спектрами исходных веществ показывает, что в спектре продукта полностью исчезают полосы ангидридных групп при 1843, 1774  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{O}=\text{C}$ -групп МА, происходящих в фазе и в противофазе. Исчезает также полоса внеплоскостных деформационных колебаний  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  при 689  $\text{см}^{-1}$  [14]. Кроме того, в спектре продукта отсутствуют полосы валентных (1663  $\text{см}^{-1}$ ) и внеплоскостных деформационных (850  $\text{см}^{-1}$ ) колебаний двойных связей. Две интенсивные полосы 1650 и 1566  $\text{см}^{-1}$  однозначно указывают на образование вторичного амида (полосы Амид I и Амид II соответственно). Интенсивность полосы Амид II по сравнению с полосой Амид I выше, чем обычно наблюдают у амидов, для спектров которых характерно соотношение интенсивностей полос Амид I : Амид II = 1.5–2.0 [15]. Присутствие слабого поглощения карбоксильных групп при 1717  $\text{см}^{-1}$  показывает, что спектр относится, скорее всего, к соли амидокислоты. Увеличение интенсивности полосы Амид II обусловлено наложением широкой полосы антисимметричных валентных колебаний  $\text{COO}^-$  в области 1560  $\text{см}^{-1}$ . Хитозан – амин относительно слабый, и наряду с карбоксилатом в ацилированном полимере присутствуют также свободные карбоксильные группы.

На рис. 2 сопоставлены спектры амидокислот, полученных гомогенным и твердофазным синтезом. Как отмечено выше, в спектре 3 продукта

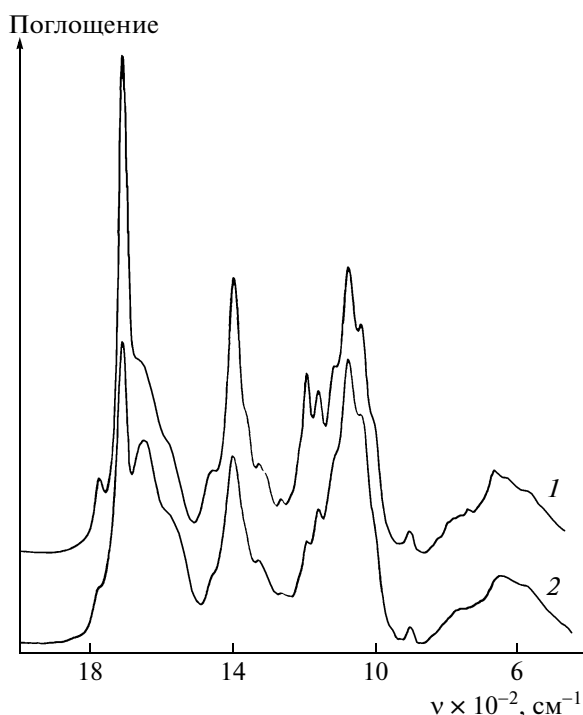
ацилирования хитозана при пластическом деформировании отсутствуют полосы двойных связей, принадлежавших МА. Данный факт свидетельствует о наличии побочных реакций двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ . Сравнение со спектром продукта реакции хитозана и янтарного ангидрида (ЯА) по схеме гомогенного синтеза [7, 12] (спектр 1) это подтверждает. Образец для сравнения получен истощиваемым ацилированием аминогрупп хитозана при эквимольном соотношении ЯА : осново-моль хитозана (конверсия аминогрупп близка к 100%). Спектр этой амидокислоты содержит полосу валентных колебаний  $\text{O}=\text{C}$  карбоксильных групп при 1722  $\text{см}^{-1}$  с интенсивностью, сопоставимой с интенсивностью полос Амид I и Амид II. Однако спектр образца 3 продукта твердофазного синтеза похож скорее на спектр соли амидокислоты (спектр 2), полученной из хитозана и ЯА с триэтиламинном (ТЭА). Такое соответствие логично, поскольку в твердофазной реакции было израсходовано лишь 40% аминогрупп хитозана. Оставшиеся аминогруппы образуют с карбоксильными группами амидокислоты соли. Именно это взаимодействие заставляет менять рН водной среды с кислой (уксусная кислота) на щелочную при гомогенном ацилировании хитозана ангидридами, когда достигнуто 50%-ное замещение аминогрупп. При росте содержания карбоксильных групп продукт образуют гель за счет межцепных солевых связей.

Спектры продуктов имидизации амидокислот из гомогенного и твердофазного синтезов (при 190°C в течение 5 ч) имеют поразительное сходство (рис. 3). Кривая 1 представляет собой спектр



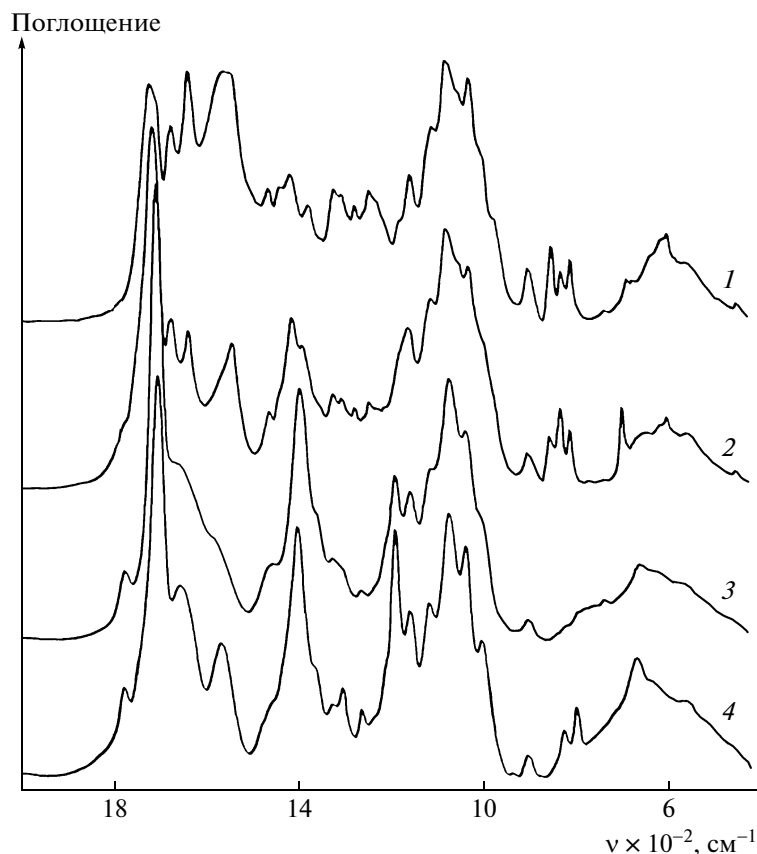
**Рис. 2.** ИК-спектры амидокислот: 1 – продукт ацилирования хитозана ЯА по схеме гомогенного синтеза; 2 – соль амидокислоты, полученной из хитозана и ЯА с триэтиламином; 3 – продукт твердофазного синтеза.

имида на основе амидокислоты, полученной гомогенным исчерпывающим ацилированием аминогрупп хитозана ЯА и термически обработанной после добавления ТЭА (эквимольное количество



**Рис. 3.** ИК-спектры продуктов термической (190°C, 5 ч) циклизации амидокислот: 1 – полностью ацилированный янтарным ангидридом хитозан в присутствии ТЭА; 2 – продукт реакции хитозана и МА, полученный на наковальнях Бриджмена при давлении 4 ГПа.

третичного амина по отношению к содержанию карбоксильных групп); кривая 2 – спектр имидизованного продукта реакции хитозана и МА на наковальнях при 4 ГПа и угле поворота 500°. Полоса 1772 см<sup>-1</sup> отвечает колебаниям карбонильных групп имидного цикла, происходящих в фазе, а полоса 1710 см<sup>-1</sup> – колебаниям карбонильных групп в противофазе [16–18]. Для перевода в имид амидокислоты в виде твердых порошков подвергали нагреванию в запаянных ампулах, продутых аргоном. Условия, необходимые для достижения предельных конверсий амидокислот в имиды, установлены после изучения кинетики процесса при 130, 160 и 190°C [7, 12]. Достижимые конверсии амидокислоты в имид у ацилированного хитозана на основе МА составляют 40–45%, у амидокислоты из ЯА – 15%. Лишь соли амидокислот с ТЭА превращались в имиды с высоким выходом (около 80%). При этом, однако, в продукте реакции с МА исчезали двойные связи С=С. Авторы [7] предположили, что причина исчезновения двойных связей – нуклеофильное присоединение по ним. Большинство аминогрупп в результате ацилирования превращены в амидные, поэтому можно предположить, что в реакции присоединения участвуют гидроксильные группы полисахарида, активированные третичным амином по механизму основного катализа [19]. Спектры, представленные на рис. 3, нормированы к одинаковой интенсивности полосы пиримидинового цикла при 1075 см<sup>-1</sup>. Их различие указывает на полноту ацилирования аминогрупп в исходных амидокислотах. Образец продуктов



**Рис. 4.** ИК-спектры продуктов ацилирования хитозана, полученных гомогенным жидкофазным синтезом: 1 – амидокислота из МА и хитозана; 2 – продукт термической циклизации образца 1; 3 – продукт термической циклизации образца 1 в присутствии ТЭА; 4 – продукт термической циклизации амидокислоты из ЯА и хитозана в присутствии ТЭА.

гомогенного синтеза ацилирован по аминогруппам количественно, а образец твердофазного синтеза, в соответствии с исходным соотношением компонентов, – не более чем на 40%.

Анализ спектров продуктов ацилирования хитозана малеиновым и янтарным ангидридами гомогенным жидкофазным синтезом и продуктов их термической циклизации (рис. 4) помогает понять совокупность процессов, протекающих при твердофазном синтезе. Кривая 1 представляет спектр амидокислоты из МА. Полоса Амид I маскируется наложением двух полос: сопряженной с двойной связью карбоксильной группы  $\nu_{C=O}$  при  $1670\text{ см}^{-1}$  и полосой  $1634\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний открытой формы связи  $C=C$ . Полоса  $1555\text{ см}^{-1}$  соответствует поглощению Амид II. Полоса  $1716\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям связи  $O=C$  в карбоксильной группе. Полоса  $900\text{ см}^{-1}$  отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям связи  $O-H$  ( $COOH$ ). Сохраняются полосы деформационных колебаний связи  $C=C$  нециклической

формы, характерной для малеиновой группы  $RNHC(=O)C(=O)OH$  при  $850\text{ см}^{-1}$ .

Спектр 2 принадлежит продукту термической циклизации указанной амидокислоты из МА и содержит полосу валентных колебаний нециклических связей  $C=C$  при  $1634\text{ см}^{-1}$ , полосы имидного цикла: имид II ( $C-N-C$  с моментом перехода вдоль направления цепи) при  $1410\text{ см}^{-1}$ ; имид III ( $C-N-C$  с моментом перехода в трансверсальном направлении) при  $1160\text{ см}^{-1}$  [16], а также полосу внеплоскостных скелетных колебаний малеимидного цикла  $697\text{ см}^{-1}$  [20]. Кроме того, на сохранение ненасыщенных связей при термической циклизации показывает наличие полос  $850$  и  $830\text{ см}^{-1}$  деформационных внеплоскостных колебаний  $=C-N$ . Эти полосы отвечают колебаниям нециклических и циклических структур соответственно. Оценка степени циклизации по интенсивности полос имида дает около 40% конверсии амидокарбоксильных групп. Спектр 3 показывает 80%-ный выход имида из той же амидокислоты, нейтрализованной ТЭА. В этом спектре интенсивность полосы

имид II выше, чем в спектре 2, ее смещение с 1411 до 1393  $\text{см}^{-1}$  обусловлено иным окружением [16–18]. Спектр 4, принадлежащий продукту циклизации нейтрализованной триэтиламиноаминокислоты из ЯА, как и спектр 3, имеет по сравнению со спектрами 1 и 2 дополнительные полосы 820 и 794  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие маятниковым колебаниям групп  $\text{CH}_2$ .

Применение ТЭА для повышения степени циклизации аминокислот различной структуры – нередкая практика. В качестве примера сошлемся на работу [21], в которой описана термическая имидизация ароматических полиаминокислот в виде солей с ТЭА. Однако механизм превращения таких солей неясен. Карбоксилат-ион не реагирует с нуклеофильным центром при замещении, так как несет избыточный отрицательный заряд. Нуклеофильной атаке со стороны атома азота амидной группы подвергается только протонированная, хотя бы в форме водородной связи, карбоксильная группа [22, 23]. В равновесии соль-свободная кислота имидизация исчерпывает только свободную кислоту. Роль третичного амина – не дать вступить в реакцию амидным группам соседних звеньев и звеньев других макромолекул и активизировать амид к циклизации за счет водородной связи  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}\cdots\text{NR}_3$ , увеличивающей электронную плотность на атоме азота амидной группы, или за счет нуклеофильного катализа [22–24].

Предположение о перехватывающем межмолекулярные водородные связи действию третичного амина подтверждается и данными работы [7]. Показано, что аминокислоты – продукты ацилирования хитозана МА, ЯА и малоновым ангидридом, не полностью циклизуются в отсутствие третичного амина: выход имида падает в ряду МА, ЯА и малоновый ангидрид. В то же время продукты гомогенного ацилирования фталевым ангидридом количественно циклизуются в твердом состоянии и в отсутствие третичного амина. Итак, соль задает конформацию боковой группы, благоприятную для циклизации, так как перехватывает (с точностью до соотношения констант равновесия) межмолекулярные или межзвенные Н-связи карбоксильных групп амидными и аминными группами других молекул и звеньев. Карбоксильная группа в той или иной степени связана с аминогруппами хитозана, и из-за этого вместо циклизации в имид  $-\text{C}(=\text{O})\text{NRC}(=\text{O})-$  образуется нециклический диамид  $\text{RNHC}(=\text{O})\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}$ , где R – остатки хитозана, принадлежащие разным или одной цепям. Поглощение открытой формы малеимида (диациламида) наблюдается в спектре продукта циклизации, несмотря на крайне жесткие условия обработки. Межцепному или межзвенному повторному амидированию способствует развернутая *транс*-конформация амидокарбоксильного

фрагмента. Карбоксильная группа связана межмолекулярной водородной или ионной связью (при недостатке ацилирующего агента) с “чужим” амином или амидом. Склонность боковых фрагментов аминокислот – остатков малеинового ангидрида, к образованию наряду с имидными циклами развернутых нециклических форм диамидов отмечали при сшивании малеинизированного ПЭ алифатическими диаминами при 150°C. При этом выход 1,2-диаминокарбонильных групп по сравнению с имидными циклами относительно велик – почти 50% [25].

Как следует из данных рис. 3, выход имидных групп при термической циклизации продукта твердофазного синтеза необычайно высок и достигает количественного при расчете на исходные амидокарбоксильные группы. Столь высокая способность к циклизации отличается от рассмотренного выше поведения аналогичных продуктов гомогенного синтеза. Можно предположить, что это связано с начальной упаковкой элементов боковых групп макромолекул в твердом состоянии. При деформации твердого тела под давлением свободный объем полимерной системы минимален, несмотря на его флуктуации [26]. Поэтому боковые группы полисахарида стремятся занять минимальный объем, и свернутая конформация с внутримолекулярной водородной связью  $\text{COOH}\cdots\text{NH}$  или  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}-$  наиболее удовлетворяет перечисленным условиям. О том, насколько данное условие соблюдается, свидетельствует легкость реакции термического превращения исследованной системы по сравнению с имидизацией в продуктах гомогенного синтеза.

Зависимость выхода продуктов ацилирования от давления подтверждает предположение о влиянии степени сжатия на упаковку боковых цепей. Как показывает рис. 5, с ростом давления увеличивается выход имида после совместного деформирования хитозана и МА на наковальнях. В спектре 1 продукта деформирования при 4 ГПа полосы имида значительно интенсивнее, чем у продукта, полученного при давлении 2 ГПа при той же величине угла поворота наковален (спектр 2). Сравнение с полосой внутреннего стандарта дает выход имида 5–7%.

Согласно представленным на рис. 4 спектрам продуктов гомогенного синтеза, в нейтрализованном триэтиламинопродукте реакции МА с хитозаном после термической обработки исчезают двойные связи. Возможная причина – нуклеофильное присоединение по этим связям гидроксильных групп полисахарида, активированных

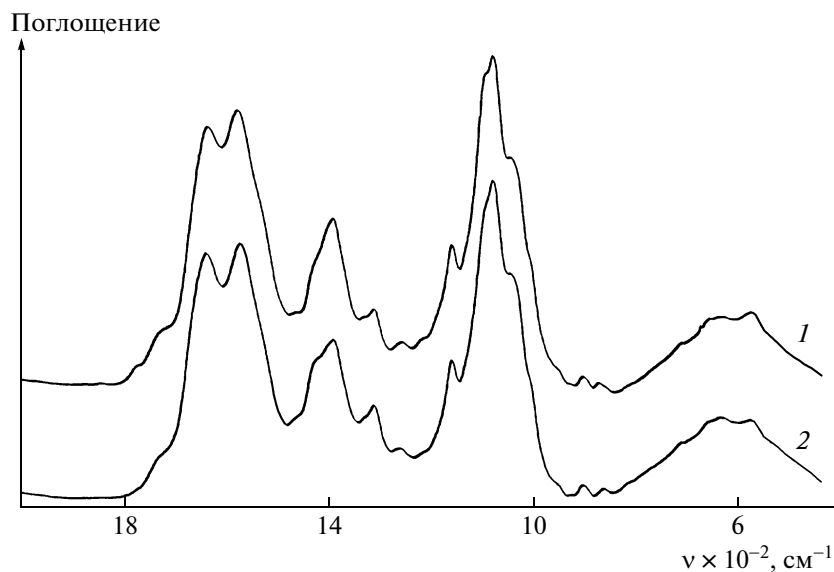
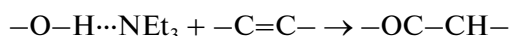


Рис. 5. ИК-спектры продуктов реакции хитозана и МА, полученных на наковальнях Бриджмена при давлении 4 (1) и 2 ГПа (2).

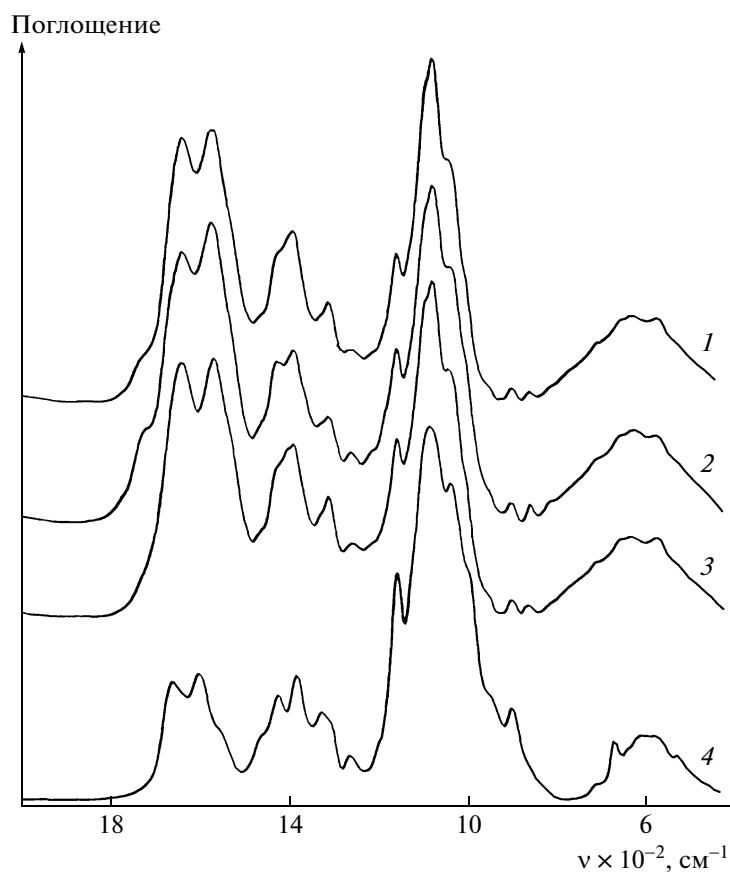
третичным амином по механизму основного катализа [19]:



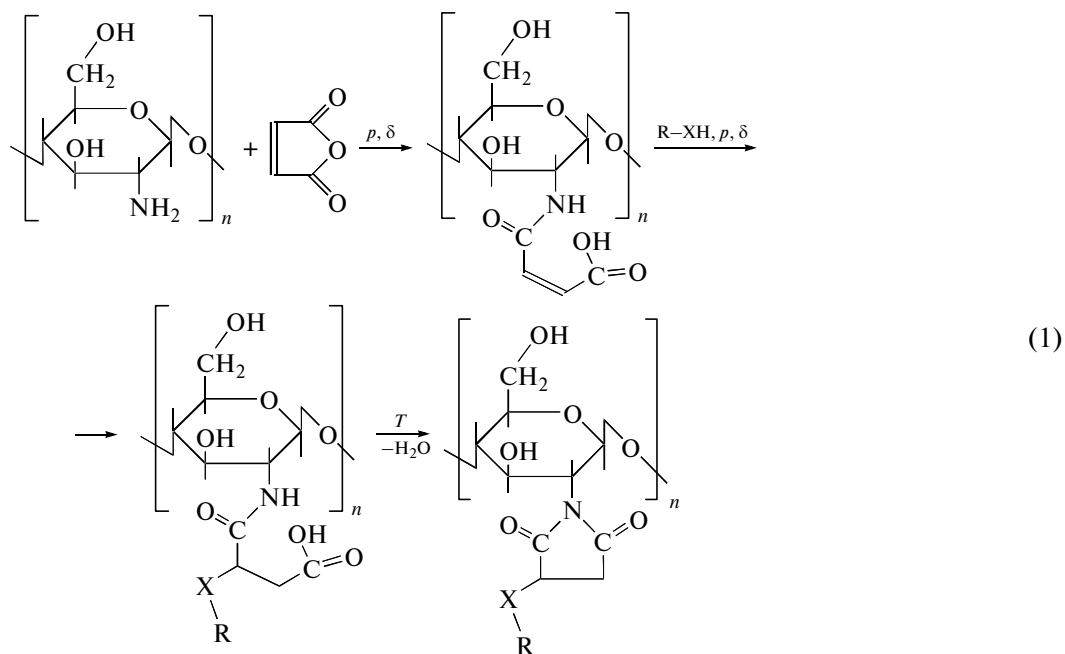
Такую реакцию часто неоправданно называют реакцией Михаэля. Ее эффективно используют для получения вторичных аминов хитозана действием на него производных акриловой кислоты в слабых кислых водных средах [27, 28]. Давление и связанная с ним пластическая деформация обладают свойством активировать функциональные группы [29]. Например, ранее нами было показано [30], что и в условиях деформирования в твердом состоянии хитозан реагирует с акриламидом по этому механизму. При деформировании под высоким давлением реакция нуклеофильного присоединения амидной группы к двойной связи протекает параллельно с полимеризацией акриламида и приводит к образованию поли-β-аланина [31]. В жидких средах при действии сильных оснований акриламид образует исключительно поли-β-аланин (полипропиолактан) [32]. Двойная связь малеиновой кислоты и ее производных намного более электрофильна, чем двойная связь производных акриловой кислоты. Присоединение к ней аминогруппы и гидроксильных групп может протекать на всех стадиях, и ацилирования аминогруппы хитозана, и циклизации амидокислоты в условиях пластического деформирования под высоким давлением. Как видно из сравнительных спектроскопических данных, эта реакция идет уже при ацилировании, и дефицит двойных связей мы наблюдаем независимо от вклада реакции имидизации.

Анализ фракций продуктов твердофазных реакций показывает (рис. 6), что не растворимая в разбавленной уксусной кислоте фракция (спектр 2) содержит полосы поглощения имидного цикла, которые отсутствуют в растворимом продукте (спектр 3). Исходный нефракционированный полимер представлен на рисунке спектром 1. Сравнение полос поглощения исходного продукта и его фракций указывает на то, что в обеих фракциях содержатся карбоксилатные группы, проявляющиеся в виде полос антисимметричных и симметричных валентных колебаний  $\text{COO}^-$ , причем интенсивность первой очень высока (ср. со спектром 4 исходного хитозана). Таким образом, продукт ацилирования не является полностью сшитым полимером. У фракции, содержащей больше имидизированных звеньев, понижается количество карбоксильных групп. При этом гидрофобность системы увеличивается.

Итак, общая система реакций МА и хитозана в условиях пластического деформирования под давлением описывается приведенной ниже схемой (1), в которой целевые реакции ацилирования и имидизации протекают параллельно с реакциями нуклеофильного присоединения к двойным связям фрагмента малеиновой кислоты. Такое заключение вытекает из сравнения с результатами [7] гомогенного синтеза и последующей термической обработки его продуктов, на всех стадиях превращения хитозана.



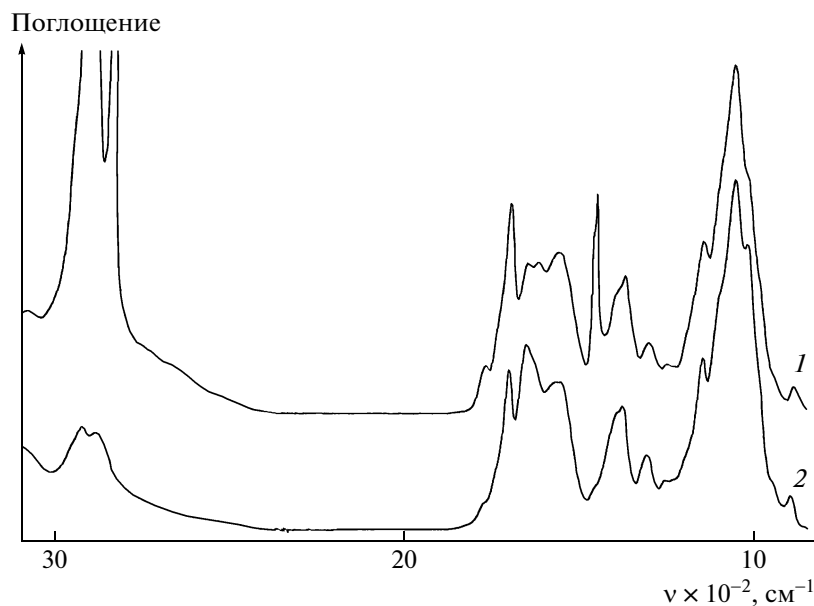
**Рис. 6.** ИК-спектры продуктов совместного деформирования на наковальнях Бриджмена хитозана и МА при давлении 4 ГПа (1), не растворимой в водной уксусной кислоте фракции образца 1 (2), растворимой фракции образца 1 (3), исходного хитозана (4).



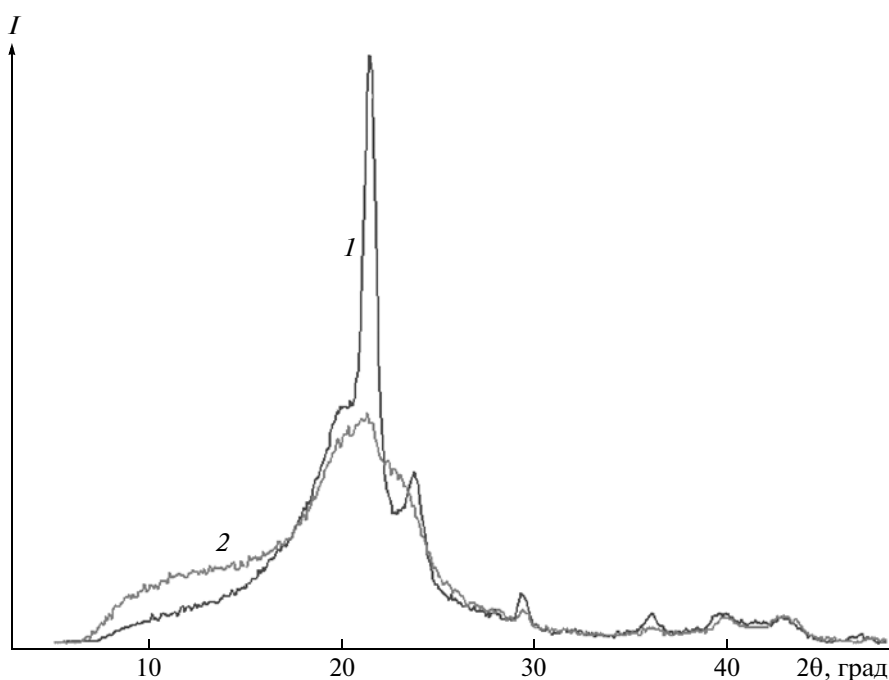
(X = NH, O;  $p$  – давление,  $T$  – температура,  $\delta$  – сдвиговая деформация).

Совместное деформирование МА, хитозана и ПЭ проводили при 4 ГПа. Продукты, полученные





**Рис. 7.** ИК-спектры продуктов взаимодействия МА со смесью хитозана и ПЭ в равном массовом соотношении (1) и с хитозаном (2). Содержание МА 20 мас. %, наковальни Бриджмена, давление 4 ГПа. Образцы дополнительно прогреты при 130°C в течение 5 ч.



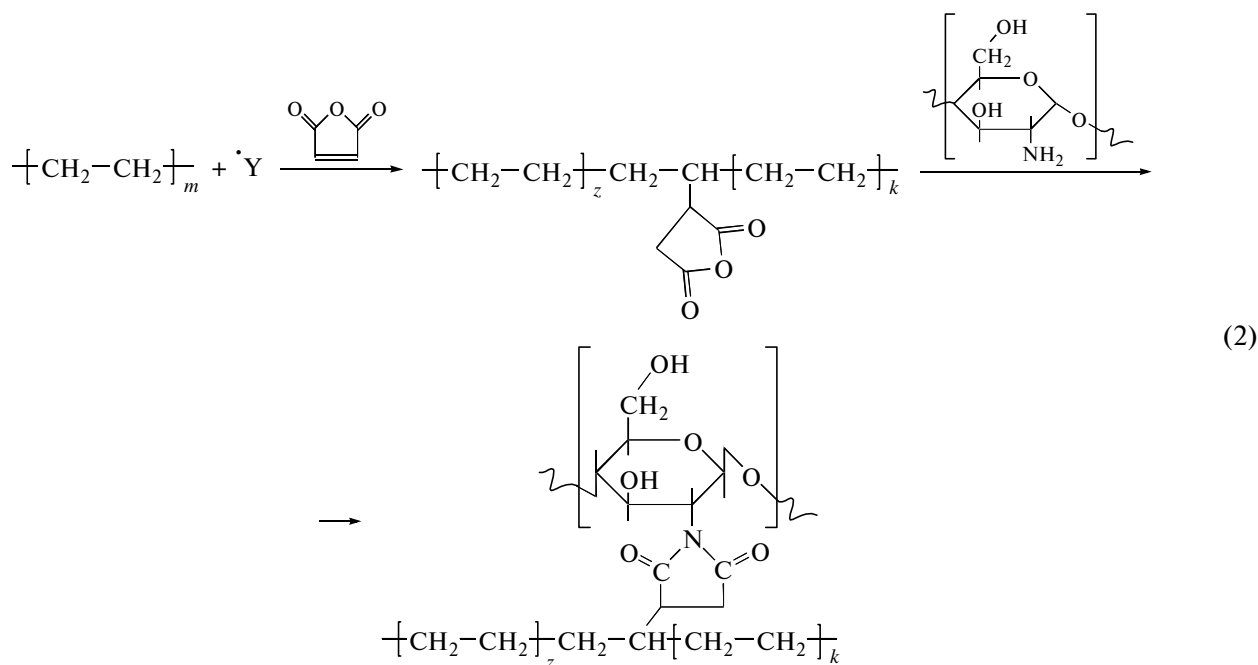
**Рис. 8.** Дифрактограммы смеси ПЭ с хитозаном в равном массовом соотношении после деформирования в экструдере (1) и на наковальнях Бриджмена при давлении 4 ГПа (2).

в присутствии ПЭ, содержат больше имидных групп, и интенсивность полос имида при 1775 и 1715  $\text{см}^{-1}$  в спектрах этих образцов выше. Спектр продуктов реакций в смеси полимеров содержит и характерные полосы валентных колебаний  $\text{CH}_2$ : антисимметричных при 2920 и симметричных

при 2850  $\text{см}^{-1}$ ; деформационных ножничных колебаний той же группы в области 1470–1460 и маятниковых колебаний в области 730–720  $\text{см}^{-1}$  ПЭ. Форма контура полос и идентичность их положения на всех спектрах показывают отсутствие каких-либо деструкционных и прочих изменений в

структуре обоих полимеров. После прогревания продуктов, полученных на наковальнях, при 130°C в течение 5 ч эффект влияния ПЭ на выход реакции имидизации выражен еще более отчетливо (рис. 7, спектр 1).

Можно предположить, что взаимодействие с ПЭ протекает на обеих стадиях: ацилирования и имидизации (схема (1)), при этом сам ПЭ в таких условиях, как известно, дает продукты радикального присоединения механорадикалов и МА, например:



Механизмы реакций, протекающих при механохимической модификации полиолефинов малеиновым ангидридом и малеиновой кислотой, подробно разобраны в работе [5]. Данные продукты также взаимодействуют с хитозаном. Возможно, что их замыканию в имидный цикл способствует огромный гидрофобный заместитель в виде цепи ПЭ, разрушающий межмолекулярную упаковку макромолекул хитозана.

На рис. 8 приведены дифрактограммы смеси ПЭ с хитозаном в равном массовом соотношении после деформирования в экструдере и на наковальнях Бриджмена. Даже после снятия напряжения компоненты образца после обработки на наковальнях не восстанавливают своей кристаллической структуры. При пластическом течении под давлением структурным изменениям подвергаются как кристаллические, так и аморфные фазы полимеров. Добавление второго компонента при пластическом деформировании способствует интенсивному уменьшению размера гетерофаз вплоть до наноразмерного состояния. Активация функциональных групп способствует количественным химическим превращениям [29, 33, 34]. Таким образом, в нашем случае хитозан распределяется в гидрофобной среде ПЭ. Логично, что при этом внутримолеку-

лярные реакции дают больший вклад. То, что кристаллическая структура даже ПЭ, не говоря уже о кристаллах хитозана, не восстанавливается после снятия давления, свидетельствует о сильном взаимодействии компонентов смеси, скорее всего, химическом.

Как стадию технологического освоения синтеза амфифильных систем на основе ПЭ и хитозана, обработку хитозана с ПЭ проводили и в опытно-промышленном экструдере в присутствии МА при 60°C. Также для совмещения компонентов использовали предварительно малеинизированный ПЭ. Массовое содержание хитозана в смесях составляло 10–50%. Использовали значительно меньшее количество МА (3–5 мас. %). Тем не менее 15–20% продуктов, полученных после соэкструзии, не растворялось ни в *n*-ксилоле, ни в разбавленной уксусной кислоте. При погрешности экстракции 4–5% этот результат означает наличие прививки в выбранных условиях проведения эксперимента. В разбавленной уксусной кислоте полученные в присутствии МА композиты образуют в отличие от немодифицированных смесей стабильную суспензию с однородным распределением ПЭ. Поливом суспензий продукта, содержащих 50% хитозана (концентрация 2% в 2%-ной уксусной кислоте), сформованы пленки, облада-

ющие, по данным оптической микроскопии, микрогетерогенной структурой, где непрерывной фазой является хитозан. Литьем с помощью двухшнекового микросмесителя получены композиты, состоящие из ПЭ-матрицы, наполненной хитозаном. Композиционные литьевые материалы с содержанием хитозана 30 мас. % имеют следующие механические характеристики: модуль упругости при растяжении 290.0 МПа, предельное напряжение при разрыве 14.7 МПа, относительное удлинение 14.7%. Модификация композита добавлением в смесь МА (3 мас. %) повышает предельное удлинение на 30%, сохраняя прочностные характеристики.

Таким образом, методом твердофазного синтеза на наковальнях Бриджмена и в опытно-промышленном экструдере синтезирован N-ацилированный МА хитозан. Показано, что в отличие от синтеза, протекающего в гомогенных условиях, твердофазное N-ацилирование сопровождается реакцией циклизации образующейся амидокислоты, а также реакцией по двойным связям, приводящей к производным ЯА.

Путем одновременного или последовательно взаимодействия в условиях твердофазного синтеза хитозана с ПЭ через реакции малеинизации обоих компонентов получены композитные системы, содержащие привитые сополимеры хитозан–ПЭ. Рассмотрены особенности реакций ацилирования в таких системах. Показано, что модификация МА (3 мас. %, опытно-промышленный экструдер) приводит к улучшенной совместимости компонентов, а также к более высоким механическим характеристикам композита по сравнению с немодифицированными смесями полимеров. Исследованные композиты представляют интерес как устойчивые в агрессивных средах амфифильные сорбенты, матрицы для стабилизации наночастиц различной природы, для создания материалов биомедицинского назначения, обладающих улучшенной по сравнению с ПЭ биосовместимостью и антимикробными свойствами.

Авторы выражают признательность проф. Нобуо Сакаири (Университет Хоккайдо, Саппоро, Япония) за предоставление полностью замещенных N-карбоксияцилированных производных хитозана, полученных в его лаборатории методом гомогенного синтеза. Авторы также благодарны А.С. Кечекьяну (ИСПМ РАН) за помощь в проведении механических испытаний образцов и обсуждение полученных результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Е., Демченко О.В., Момот Л.Н., Пермякова Н.М., Сыромятников В.Г., Куницкая Л.Р. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 8. С. 877.
2. Jenkins D., Hudson S. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 11. P. 3245.
3. Qu X., Wirsén A., Olander B., Albertsson A.-C. // Polym. Bull. 2001. V. 46. № 2–3. P. 223.
4. Tyan Y.-C., Liao J.-D., Lin S.-P. // J. Mater. Sci., Materials in Medicine. 2003. V. 14. № 9. P. 775.
5. Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д., Волков В.П., Артемьева Н.Ю., Егорова Н.А., Никольская В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 798.
6. Зеленецкий А.Н., Волков В.П., Сизова М.Д., Дубникова И.Л., Егорова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1055.
7. Satoh T., Vladimirov L., Johmen M., Sakairi N. // Chem. Lett. 2003. V. 32. № 4. P. 318.
8. Rogovina S.Z., Vikhoreva G.A., Akopova T.A., Gorbacheva I.N. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. № 5. P. 616.
9. Вихорева Г.А., Чернышенко А.О., Акопова Т.А., Зеленецкий С.Н., Зеленецкий А.Н. // Хим. технология. 2003. № 5. С. 18.
10. Gamzazade A.I., Shlimak V.M., Sklar A.M., Shtykova E.V., Pavlova S.-S.A., Rogozhin S.V. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 8. P. 420.
11. Вольфсон С.А., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 6. С. 1040.
12. Satoh T. Synthesis of Chitosan Derivatives with Highly Structural Regularities through Multi-Step Modifications. Thesis. Sapporo: Hokkaido Univ., 2003.
13. Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Arguelles-Monal W., Desbrieres J., Rinaudo M. // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3569.
14. Gaboury S.R., Urban M.W. // Langmuir. 1993. № 9. P. 3225.
15. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
16. Ishida H., Wellinghoff S.T., Baer E., Koenig J.L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 826.
17. Vladimirov L. // Recent Advances in Polyimides / Ed. by R. Yokota, M. Hasegawa. Tokyo: Raytech, 1997.
18. Ishida H., Huang M.T. // Spectrochim. Acta. A. 1995. V. 51. № 3. P. 319.
19. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991.
20. Parker S.F. // Spectrochim. Acta. A. 2006. V. 63. № 3. P. 544.
21. Facinelli J., Gardner S., Dong L., Sensenich C., Davis R., Riffle J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 23. P. 7342.
22. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ. Киев: Наукова думка, 1984.
23. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.

24. Швец В.Ф. // Соросовский образовательный журн. 1996. № 6. С. 33.
25. Colbeaux A., Fenouillot F., Gerard J.-F., Taha M., Wautier H. // Polym. Int. 2005. V. 54. № 4. P. 692.
26. Сандитов Б.Д., Сангадиев С.Ш., Сандитов Д.С. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2129.
27. Sashiwa H., Yamamori N., Ichinose Y., Sunamoto J., Aiba S. // Biomacromolecules. 2003. V. 4. № 5. P. 1250.
28. Sashiwa H., Shigemasa Y., Roy R. // Chem. Lett. 2000. V. 29. No. 8. P. 862.
29. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
30. Zelenetskii A.N. // Proc. European Polymer Congress. Moscow, 2005. P. 62.
31. Чистотина Н.П., Жаров А.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. № 5. С. 1197.
32. Громов В.Ф. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 1. С. 93.
33. Бутягин П.Ю. // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 3. С. 311.
34. Бутягин П.Ю. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 581.

УДК 541.64:532.13:547.1'128

## ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАМЕТОКСИСИЛАНА<sup>1</sup>

© 2009 г. Ю. О. Кирилина, И. В. Бакеева, Н. А. Булычев, В. П. Зубов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 17.04.2008 г.

Принята в печать 05.11.2008 г.

Методом капиллярной вискозиметрии изучена начальная стадия гелеобразования органо-неорганических гибридных гидрогелей на основе поли-N-винилпирролидона и продуктов гидролитической поликонденсации тетраметоксисилана. Возникновение прочных связей между молекулами полимера и частицами кремнезема в водной среде было подтверждено методом электрокинетической звуковой амплитуды. Показано влияние ММ поли-N-винилпирролидона, концентраций исходных компонентов, а также их суммарного количества на время начала гелеобразования в системах поли-N-винилпирролидон–вода–тетраметоксисилан. Предложена общая схема для формирования трехмерной сетки в этих системах в условиях взаимного проникновения клубков поли-N-винилпирролидона, согласно которой узлами сетки становятся наночастицы общей формулы  $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ , связывающие макромолекулы поли-N-винилпирролидона за счет образования водородных связей между водородом силанольных групп органосиланов и кислородом карбонильных групп поли-N-винилпирролидона.

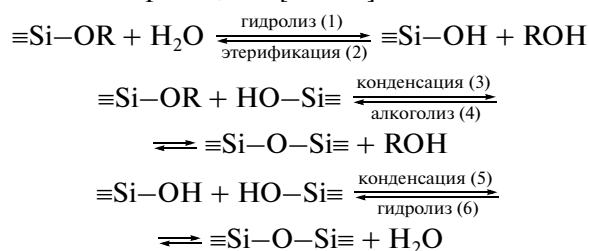
### ВВЕДЕНИЕ

Уже более пятидесяти лет гидрогели используются во многих областях науки (химии, биологии), производства (биотехнологии, пищевой и фармацевтической промышленности, сельском хозяйстве, строительстве), медицины [1–5]. Возможность получения гидрогелей с различной морфологией и свойствами (например, способность к иммобилизации растворителя или иных веществ в значительных объемах, их удержание, а если необходимо, и пролонгированное выделение) наряду с сохранением любой первоначальной формы обеспечивает им столь широкое применение.

Известные способы получения гидрогелей, как и вообще полимерных гелей, основаны на образовании трехмерной сетки за счет ковалентных или ионных связей между макромолекулами. Сшивание полимерных цепей между собой в пространственный каркас также возможно при участии водородных или координационных связей, сил Ван-дер-Ваальса, гидрофобных взаимодействий. Недавно было показано, что сшивающими агентами макромолекул могут быть наночастицы различной химической природы [6–11]. Такие

системы, где непрерывная фаза – органический полимер, а дискретная фаза – неорганические наночастицы, называют гибридными материалами, в которых компоненты взаимодействуют на молекулярном уровне.

Одним из методов получения неорганических наночастиц является золь-гель-технология. Неорганические наночастицы в рамках этой технологии могут быть синтезированы по одному из способов с использованием прекурсоров (предшественников), которыми являются алкоколяты или другие производные Ti, Si, Al, Zr, Zn, Sr, Ge [12]. Процесс получения заключается в протекании гидролиза молекул прекурсора и последующих реакций поликонденсации образующихся продуктов. Золь-гель-переход в случае алкоксипроизводных кремния соответствует следующим химическим реакциям [13–16]:



Таким образом, молекулы и частицы, образующиеся по ходу процесса, являются продуктами указанных выше реакций. С начала и до конца

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке двустороннего проекта РФФИ-Фландрия (код проекта 05-03-34825-МФ\_a).

E-mail: kirilinaulia@yandex.ru (Кирилина Юлия Олеговна).

Таблица 1. Характеристики образцов ПВП

ПВП	Марка	Фирма-производитель	$M_w^* \times 10^3$	$[\eta]$ , дл/г	$M_\eta^{**} \times 10^3$
1	K-12	“Merck”	55	—	—
2	K-30	“ISP”	60	0.22	43
3	K-60	“Fluka”	160	0.46	123
4	K-60	“ISP”	400	0.90	320
5	K-90	“ISP”	1300	2.00	1002

\* Данные фирмы-производителя.

\*\* Определено в настоящей работе.

синтеза в реакционной системе одновременно присутствуют олигомерные и полимерные молекулы ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), которые могут содержать боковые группы  $\equiv\text{Si}-\text{OR}$  и  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ .

Гибридные материалы, полученные при проведении золь-гель-реакций в водном растворе полимера, будем называть органо-неорганическими гибридными гидрогелями (ОНГГ). Ранее сообщали о возможности формирования гомогенных, оптически прозрачных и эластичных ОНГГ на основе органических полимеров поли-N-винилкапролактама [6], поли-N-винилпирролидона [8], поливинилового спирта [9, 10], поли-N-изопропилакриламида [11], полиакриловой кислоты [7, 17] и алкоксипроизводных кремния. Наноразмерные частицы — продукты гидролитической поликонденсации органосиланов общей формулы  $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$  являлись “сшивателями” в таких структурах.

Мягкие условия формирования, отсутствие токсических реагентов и излучений высокой энергии в сочетании с благоприятными физическими свойствами позволяют считать ОНГГ новыми материалами, перспективными для применения в биологии, медицине [1, 2, 4], косметологии [8], а также в электронных устройствах [18]. Однако структура, морфология и граничные условия формирования ОНГГ исследованы мало. Известно [19], что реологический метод является весьма информативным для получения данных об изменениях, происходящих в ходе гелеобразования. В настоящей работе начальная стадия формирования ОНГГ на примере системы ПВП—вода—тетраметоксисилан была изучена методом капиллярной вискозиметрии. Для исследования взаимодействия частиц кремнезема с ПВП использован метод электровзвучивания кинетической амплитуды [20, 21].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики поли-N-винилпирролидона (ПВП) приведены в табл. 1. Значения  $M_\eta$  расчи-

тывали по уравнению  $[\eta] = KM_\eta^\alpha$ , где  $K = 1.4 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.7$  для водных растворов ПВП при 25°C [22].

Тетраметоксисилан (ТМОС) (“Merck”, Германия) очищали перегонкой при атмосферном давлении, отбирая основную фракцию с  $T_{\text{кип}} = 121-122^\circ\text{C}$  и  $n_D^{20} = 1.3680$ .

Аэросил А-380 (“Degussa AG”) со средним размером частиц 380 нм использовали без дополнительной обработки.

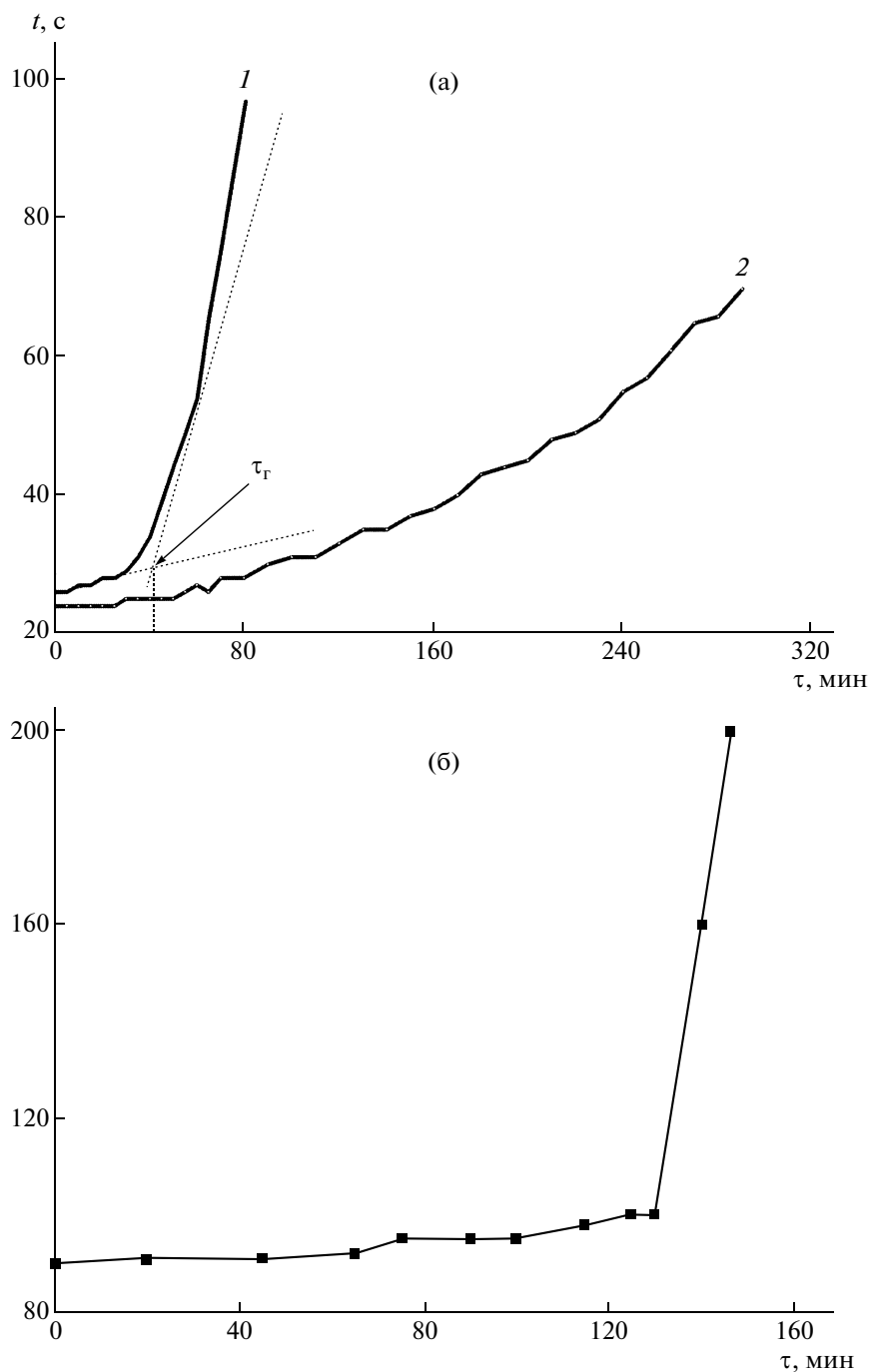
Для приготовления водных растворов применяли дистиллированную воду.

Исходные двухкомпонентные системы вода—ТМОС и трехкомпонентные ПВП—вода—ТМОС получали прибавлением расчетных количеств ТМОС к воде или к растворам ПВП. Сразу же начинали перемешивать реакционную массу двухкомпонентных и трехкомпонентных систем на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 10 и 2 мин соответственно до визуальной гомогенизации. После этого массу, в которой продолжают процессы гидролиза и поликонденсации кремнийсодержащего компонента, заливали в вискозиметр.

Мольные соотношения вода : ТМОС изменяли в интервале от 20 : 1 до 200 : 1, а ПВП : ТМОС (осново-моль полимера/моль ТМОС) от 1 : 0.1 до 1 : 1, что составляло 4.2–18.5 и 0.4–8.0 мас. % ТМОС в общей смеси для двухкомпонентных и трехкомпонентных систем соответственно. Избыток воды относительно ТМОС (мольное соотношение  $\text{H}_2\text{O} : \text{ТМОС} \geq 4 : 1$ ) исходно создавался во всех изученных системах.

В дальнейшем, несмотря на происходящий золь-гель-процесс превращений ТМОС, а значит, и исчерпание молекул прекурсора (ТМОС), для удобства обсуждения полученных результатов изучаемые реакционные массы будем обозначать как вода—ТМОС и ПВП—вода—ТМОС и указывать исходную концентрацию компонентов.

Все измерения времен истечения различных реакционных масс проводили с помощью вискозиметра Уббелюде. Характеристическую вязкость растворов ПВП рассчитывали согласно принятой



**Рис. 1.** Реокинетические кривые реакционной массы: а – мольное соотношение вода : ТМОС = 50 : 1 (1) и 120 : 1 (2); б – мольное соотношение ПВП-2 : вода : ТМОС = 2.6 : 55 : 1.0.

методике [23]. Значение температуры в термостате контролировали с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

По графикам зависимости времени истечения  $t = f(\tau)$ , где  $\tau$  – время, измеренное от момента смешения компонентов или систем, определяли время начала гелеобразования  $\tau_g$  как точку изменения времени истечения исследуемой смеси. Для этого к линейным участкам графика  $t = f(\tau)$  проводили касательные, точку их пересечения экс-

траполировали на ось абсцисс (рис. 1). Полученные значения  $\tau_g$  в дальнейшем использовали для интерпретации процессов структурообразования в исследуемых системах.

Метод электрокинетической звуковой амплитуды использовали для исследования взаимодействия частиц кремнезема с ПВП. Метод основан на измерении интенсивности звуковых волн, излучаемых частицами, движущимися в пере-

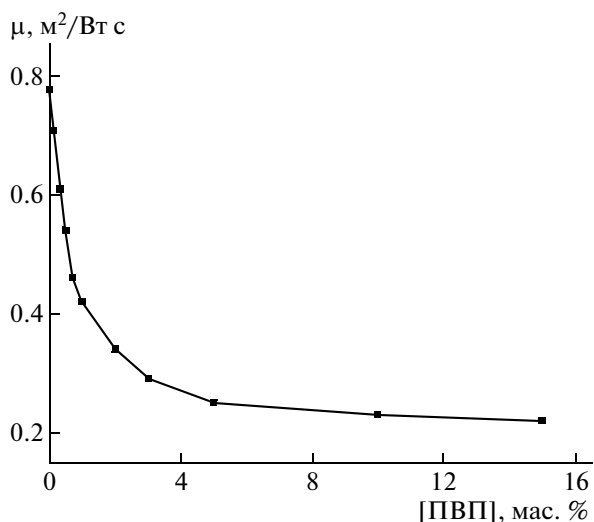


Рис. 2. Зависимость динамической подвижности частиц аэросила от концентрации ПВП-1.

менном электрическом поле высокой частоты. Он позволяет определить  $\xi$ -потенциал поверхности частиц и их динамическую подвижность  $\mu$  (м<sup>2</sup>/Вт с), которая характеризует толщину поверхностного слоя адсорбата [24–29]. Динамическая подвижность частиц является приведенной величиной, не зависящей от свойств дисперсионной фазы и дисперсионной среды. Она связана с  $\xi$ -потенциалом зависимостью [24]

$$\mu_D = \frac{2\varepsilon\xi}{3\eta} G \left( \frac{\omega r^2}{\nu} \right) [1 + f(\lambda, \omega)],$$

где  $r$  — радиус частицы,  $\eta$  — вязкость,  $\varepsilon$  — электропроводность,  $\nu$  — кинематическая вязкость дисперсионной среды. Безразмерная величина  $\lambda$  — параметр, характеризующий электропроводность поверхности частиц. Функция  $[1 + f(\lambda, \omega)]$  пропорциональна тангенциальной составляющей электрического поля на поверхности частиц,  $G(r)$  — коэффициент инерции частиц при движении в осциллирующем электрическом поле. Погрешность измерений  $\xi$ -потенциала и динамической подвижности равна инструментальным погрешностям прибора и не превышает 1%.

Толщину адсорбционного слоя рассчитывали по формуле  $h = \frac{V_{\text{ПВП}}}{S_q}$ , где  $S_q$  — суммарная площадь поверхности частиц сферической формы;  $V_{\text{ПВП}}$  — объем ПВП, адсорбированного на частицах.  $\xi$ -Потенциал частиц измеряли на приборе “Accoustosizer-2” (“Colloidal Dynamics”, Австралия) при частоте переменного электрического поля 1 МГц. Водные дисперсии аэросила с концентрацией 1 мас. % получали диспергированием его частиц в воде с помощью лабораторной мешалки (700 об/мин в течение 10 мин). После

определения  $\xi$ -потенциала немодифицированных частиц к дисперсии добавляли ПВП.

Физико-механические характеристики ОНГГ (относительную деформацию  $\varepsilon$  и напряжение  $\sigma$  при разрыве) измеряли на динамометре Поляни. Модуль упругости  $E$  рассчитывали по стандартному уравнению [30].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительными опытами было установлено, что при проведении гидролитической поликонденсации ТМОС в водных растворах ПВП могут образовываться прозрачные эластичные механически прочные ОНГГ, содержащие до 98 мас. % воды. Получить такие ОНГГ представляется возможным только в определенном интервале ММ и концентраций ПВП, а также соотношений компонентов реакционной массы ПВП–вода–ТМОС. В других случаях даже при длительном выдерживании системы ПВП–вода–ТМОС в условиях постоянных величин температуры (22°C) и количества воды вязкость смеси заметно не меняется. Очевидно, что гелеобразование в данных системах должно быть обусловлено возникновением устойчивых связей между кремнийсодержащими частицами и цепями ПВП, а формирование протяженной трехмерной сетки возможно при сочетании ряда граничных условий, определение которых и было целью работы.

Особенность изучаемой трехкомпонентной системы ПВП–вода–ТМОС — изменение состояния от двухфазной жидкости в момент смешения компонентов до твердого однородного геля, что является следствием течения многих параллельных процессов: золь-гель-реакций ТМОС, появления продуктов гидролитической поликонденсации и их роста, адсорбции ПВП на частицах  $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ , возникновения межмакромолекулярных связей, способствующих структурообразованию в системе. В связи с изложенным выше связывание молекул ПВП с кремнийсодержащими частицами — это необходимое условие для образования устойчивого ОНГГ, выдерживающего многократные циклы сорбции–десорбции растворителя без потери первоначальных механических свойств и формы.

Непосредственное доказательство образования прочных физических связей в водных растворах между частицами кремнезема и молекулами ПВП было получено в настоящей работе с использованием метода электрокинетической звуковой амплитуды на модельной системе ПВП–аэросил–вода. На рис. 2 представлена зависимость динамической подвижности частиц аэросила А-380 от концентрации ПВП-1 в водной дисперсии. Видно, что при введении возрастающих количеств ПВП-1 величина  $\mu$  заметно понижается (почти в 3 раза при увеличе-



нии концентрации ПВП-1 от 0 до 3 мас. %) и достигает предельного (минимального) значения при относительной концентрации полимера ~5 мас. %. Начиная с этой концентрации полимера значения  $\mu$  существенно не изменяются; так, повышение концентрации ПВП-1 в 3 раза в объеме дисперсии практически не сказывается на ее величине. Одновременно с этим до достижения концентрации ПВП-1, равной 5 мас. %, показатель преломления дисперсионной среды не отличался от показателя дистиллированной воды. При превышении данной концентрации в дисперсионной среде фиксировали присутствие “свободных” макромолекул ПВП.

Изменения значений динамической мобильности частиц по мере увеличения концентрации ПВП-1 позволили судить о процессе адсорбции полимера на поверхности частиц аэросила. Понижение величины  $\mu$  указывает на адсорбционное связывание молекул неионогенного полимера ПВП-1 с поверхностью частиц аэросила; чем больше полимера адсорбируется, тем тяжелее они становятся, и их движение замедляется. Полностью сформированному адсорбционному слою на графике соответствует часть кривой в области, где  $\mu$  остается неизменной с ростом концентрации полимера. Толщина адсорбционного слоя, рассчитанная в предположении о сферической форме частиц аэросила, составляет 2 нм, что свидетельствует о сильной адсорбции цепей полимера на поверхности частиц кремнезема.

В работе [31] также отмечен факт необратимой адсорбции ПВП на частицах аэросила в водных дисперсиях за счет образования водородных связей между силанольными группами кремнезема и фрагментами макромолекул полимера. Природа и строение водородных связей между группами  $\text{HO}-\text{Si}\equiv$  макропористых кремнеземных сорбентов и ПВП были подробно изучены в работах [31, 32]. Установлено, что в результате появления водородных связей исчезает узкая ИК-полоса при  $3750\text{ см}^{-1}$ , характеризующая свободные силанольные группы, и появляется широкая полоса при  $3350\text{ см}^{-1}$  силанольных групп, принимающих участие в водородном связывании. Атом азота в N-замещенных пирролидоновых циклах ПВП не участвует в образовании водородных связей, поскольку характеризуется очень низкими электронодонорными свойствами и стерически экранирован. Возникновение водородных связей между кислородом карбонильных ( $\text{C}=\text{O}$ ) групп ПВП и группами  $\text{HO}-\text{Si}\equiv$  кремневых частиц теоретически должно ослаблять электронное экранирование атома углерода, что подтвердил сдвиг пика  $\text{C}=\text{O}$  в низкую область в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  от 179.155 к 181.465 м. д. [33].

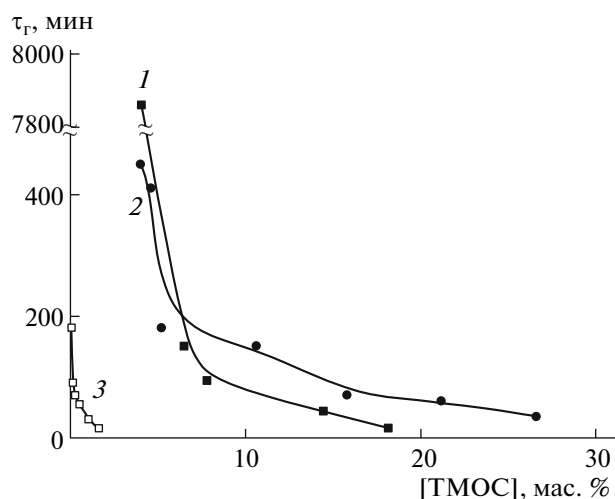


Рис. 3. Зависимость  $\tau_g$  двухкомпонентных и трехкомпонентных систем от концентрации ТМОС: 1 — [ПВП] = 0; 2 — [ПВП-2] = 20; 3 — [ПВП-4] = 4 мас. %.

Совокупность сведений убедительно доказывает, что кремнеземные частицы, в частности аэросил, содержащие поверхностные силанольные группы, могут связывать в водных растворах фрагменты различных макромолекул ПВП за счет образования водородных связей. В системах, исследованных в настоящей работе, продукты золь-гель-превращений ТМОС (олигомеры и полимеры кремниевой кислоты вплоть до образующихся частичек  $\text{SiO}_2$ , которые растут, связываются в разветвленные цепочки, а затем во фрагменты сетки) на всех стадиях процесса содержат силанольные группы. Очевидно, что эти продукты имеют не меньшее сродство к молекулам ПВП, чем частицы аэросила. Следовательно, необходимое условие образования ОНГГ реализуется в изучаемых системах.

Как указано выше, гидролиз ТМОС и последующая конденсация его продуктов в воде могут привести к образованию гелей поликремниевой кислоты и в отсутствие ПВП. Зависимости времени начала гелеобразования от концентрации ТМОС в смеси приведены на рис. 3. Как видно, через определенное время, нелинейно зависящее от количества ТМОС, вязкость в двухкомпонентных системах начинает расти и, в конечном итоге, во всех исследованных системах вода—ТМОС образуются гели кремнезема, иммобилизующие всю жидкую фазу. Время начала гелеобразования в таких системах, определенное по данным реологических измерений, составляет от 5 дней до 15 мин для изученного интервала концентраций ТМОС (4.2–18.5 мас. %) (рис. 3, кривая 1).

Известно, что сетка силикагеля образуется из дискретных частиц, когда у них есть возможность связываться вместе в цепочки, а затем соединять-

ся в точках ветвления [15]. Полученные данные показывают (рис. 3, кривая 1), что при концентрациях ТМОС больше или меньше  $\sim 7$  мас. % в исходной смеси происходит разительная смена доминирующего процесса. При превышении концентрации 7 мас. % процессы агрегации и гелеобразования, по-видимому, начинаются сразу же вслед за образованием самых маленьких дискретных частиц, что и отражается на величинах времен истечения смесей (значения  $\tau_r$  в этом интервале концентраций ТМОС колеблются от 10 до 100 мин). Напротив, при количествах ТМОС, меньших указанного значения, процесс гелеобразования сильно заторможен. Проведя оценочный расчет доли образующегося кремнезема в смеси вода–ТМОС с минимально вводимым количеством ТМОС, равным 4.2 мас. %, получаем величину  $\sim 0.8$  об. % кремнезема. Известно [15], что гелеобразование в золях кремнезема наступает тогда, когда “фаза геля” охватывает примерно половину всего кремнезема, а объемная доля частиц достигает значения 0.5. Для изученного интервала концентраций ТМОС в двухкомпонентных системах эти условия соблюдаются.

Синтез кремнезема в водно-полимерной среде сильно отличается от подобных золь-гель-реакций, протекающих только в водной [7, 33] или спиртовой средах [33], независимо от наличия и типа катализатора ( $H^+$  или  $OH^-$ ). Условия проведения таких превращений непосредственно влияют на свойства и микроструктуру образующихся продуктов конденсации и гибридных материалов. Важными параметрами являются природа полимера и соотношения компонентов смеси органический полимер–вода– $Si(OR)_4$ . При избытке воды ПВП не должен оказывать влияние на скорость реакций гидролиза ТМОС в выбранных условиях проведения эксперимента, но может влиять на размер образующихся частиц кремнезема и их способность к агрегации. Значимое воздействие ПВП на эти процессы в аналогичной системе ПВП–вода–тетраэтоксисилан было отмечено лишь в условиях недостатка воды, что выражалось в понижении скорости гидролиза и конденсации, уменьшении размера и сужении распределения частиц  $SiO_2$  [33]. Авторы объясняют этот эффект уменьшением доли “свободной”, более активной воды, за счет связывания ее с молекулами ПВП.

Зависимости времен начала гелеобразования систем ПВП-2–вода–ТМОС и ПВП-4–вода–ТМОС от концентрации ТМОС представлены на рис. 3 (кривые 2 и 3). Внешний вид этих зависимостей сохраняется независимо от ММ и концентрации ПВП и подобен системе вода–ТМОС (кривая 1). Это позволяет говорить о схожести процессов структурообразования в сравниваемых системах, хотя абсолютные величины  $\tau_r$  сильно

различаются и зависят от указанных характеристик полимера. Можно было ожидать, что водородные связи, образующиеся между фрагментами макромолекул ПВП и силоксановыми цепями, становясь дополнительными точками ветвления в системах, будут приводить к успешному гелеобразованию во всем объеме реакционной массы.

В присутствии низкомолекулярного полимера (ПВП-2) зависимость (рис. 3, кривая 2) получена при высокой концентрации ПВП в смеси, равной 20 мас. %. Однако значения  $\tau_r$  близки к данным, приведенным на кривой 1, что указывает на отсутствие ощутимого влияния низкомолекулярного ПВП на граничные условия золь-гель-превращения. При гидролизе ТМОС даже в таких высококонцентрированных по полимеру системах видно, что последний оказывает незначительное влияние на образование протяженной трехмерной сетки.

При переходе к растворам высокомолекулярного ПВП-4 картина существенно меняется. При сохранении нелинейной зависимости  $\tau_r$  от концентрации ТМОС время начала гелеобразования резко уменьшается, несмотря на значительно меньшие концентрации ПВП (4 мас. %). Это однозначно указывает на роль высокомолекулярных макромолекул ПВП в формировании сетки ОНГГ, тем более что для ее образования требуется небольшое количество ТМОС. В данном случае можно говорить о существовании некоторого порогового значения концентрации ТМОС; дальнейшее (“избыточное”) увеличение содержания прекурсора в исходной смеси будет приводить лишь к упрочнению каркаса сетки, образованию более жестких непрозрачных гелей и крупных (порядка 0.1–1.5 мкм) частиц кремнезема, не участвующих непосредственно в процессе формирования сетки ОНГГ. Такого рода частицы (фактически это частицы наполнителя) были обнаружены и изучены для системы ПВП–вода–ТМОС в работе [34].

Принципиальные различия между силикагелями и ОНГГ наблюдаются в физико-механических свойствах гелей. Если силикагели представляют собой опалесцирующие, практически не обладающие эластическими свойствами материалы, то гели, полученные из тройной системы, напротив являются прозрачными, высокоэластическими материалами. Некоторые характеристики полученных ОНГГ приведены в табл. 2. Видно, что образующиеся ОНГГ по своим физико-механическим свойствам сопоставимы с химически сшитыми гидрогелями на основе N-винилпирролидона [35, 36].

Данные по изменению времен течения различных реакционных масс ПВП–вода–ТМОС от суммарной концентрации гелеобразующих компонентов обобщены и приведены на рис. 4. Зави-

симости имеют вид кривых, закономерно сдвигающихся в область меньших концентраций гелеобразующих компонентов с ростом ММ полимера. Следовательно, с повышением ММ полимера для достижения одного и того же уровня структурообразования требуется меньшее количество гелеобразующих компонентов. Характер всех обсуждаемых кривых (рис. 4) также аналогичен зависимости изменения времени начала гелеобразования от концентрации ТМОС, представленной на рис. 3 кривой 1, что свидетельствует об участии макромолекул как  $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ , так и ПВП в формировании трехмерных сеток ОНГГ.

Время начала гелеобразования существенно падает с увеличением как концентраций гелеобразующих компонентов, так и молекулярной массы ПВП. Для всех изученных систем после определенного времени инкубации (от 10 мин до 6 ч) вязкость растет, что связано с началом гелеобразования. Завершение процесса, т.е. формирование эластичного ОНГГ, способного к обратимым многократным деформациям, наблюдается лишь после нескольких суток (от 2 до 6) выдерживания реакционной массы в изотермических условиях.

Последний этап исследований заключался в нахождении параметров реакционной массы, достаточных для образования протяженной трехмерной сетки ОНГГ. Поскольку гелеобразование является результатом многих происходящих одновременно довольно продолжительных процессов, для определения “критических” условий гелеобразования полученные зависимости (рис. 4, кривые 1–4) экстраполировали на  $\tau_r \rightarrow \infty$ .

Значения величин  $c_r$  для систем с ПВП разной ММ, оцененных таким образом, приведены на

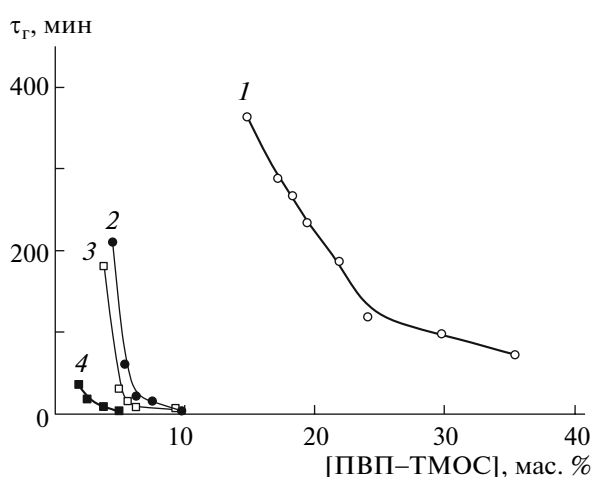


Рис. 4. Зависимость  $\tau_r$  от суммарной концентрации гелеобразующих компонентов и молекулярной массы ПВП-2 (1), ПВП-3 (2), ПВП-4 (3) и ПВП-5 (4) при мольном соотношении ПВП : ТМОС = 1.0 : 0.2 для систем ПВП–вода–ТМОС.

Таблица 2. Влияние состава смеси ПВП-5–вода–ТМОС на физико-механические свойства ОНГГ

Исходная концентрация водного раствора ПВП-5, мас. %	Концентрация ТМОС, мас. %	$\sigma$ , кПа	$L$ , %	$E$ , кПа
5	6.8	3.3	310	4.0
	3.4	0.9	553	1.0
10	13.7	28.5	380	9.2
	6.8	18.5	750	4.0

Таблица 3. Значения  $c_{кр}^*$  и  $c_r$  для систем ПВП–вода–ТМОС

ПВП	$c_{кр}^*$ , мас. %	$c_r^a$ , мас. %
2	4.5	12.0
3	2.2	4.0
4	1.1	3.0
5	0.5	1.5

<sup>a</sup> В системах ПВП–вода–ТМОС мольное соотношение ТМОС : ПВП = 0.2.

рис. 5 и в табл. 3, где для сравнения даны значения концентраций, соответствующих границе перехода от разбавленного к полуразбавленному раствору

ПВП, рассчитанные по формуле  $c_{кр}^* \approx 1 / [\eta]$ , где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость образцов ПВП в воде (см. Экспериментальную часть). Величина

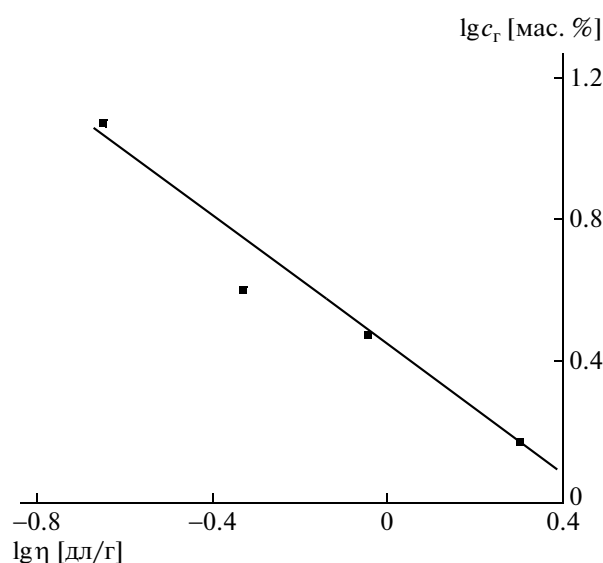


Рис. 5. Зависимость  $c_r$  от значений характеристической вязкости растворов ПВП.

$c_{кр}^*$  соответствует концентрации полимера данной ММ, при которой весь объем раствора заполнен соприкасающимися, но пока еще не взаимопроникающими полимерными клубками. Следует помнить, что все значения  $c_r$  были определены при мольном соотношении ТМОС : ПВП = 0.2, и, следовательно, рост или понижение концентрации гелеобразующих компонентов будет приводить к изменению величины  $c_r$  в противоположных направлениях.

Видно, что величины  $c_{кр}^*$  и  $c_r$  независимо от молекулярной массы ПВП хорошо коррелируют между собой в соответствии с равенством  $c_r \approx 3c_{кр}^*$ , т.е. зависимость  $\lg c_r$  от  $\lg[\eta]$  носит линейный характер с тангенсом наклона, близким к единице (рис. 5). Иными словами, гелеобразование становится возможным при концентрации органического полимера выше  $c_{кр}^*$ . Эта закономерность соблюдается в системах ПВП–вода–ТМОС в широком интервале ММ полимера при фиксированном мольном отношении ПВП : ТМОС = 1.0 : 0.2. Необходимо подчеркнуть, что получить ОНГГ с указанными выше свойствами при доле продуктов гидролитической поликонденсации в реакционной массе менее 1 об. % можно лишь используя ПВП с  $M > 15 \times 10^4$ .

Полученные результаты позволяют предложить схему процесса гелеобразования в системе ПВП–вода–ТМОС. Переход к полуразбавленному раствору ПВП при  $c > c_{кр}^*$  соответствует началу взаимного проникновения клубков и означает, что макромолекулы оказываются связанными топологическими зацеплениями друг с другом по всему объему раствора. Формирование гибридной трехмерной сетки в данных условиях будет основано на прочном связывании (“сшивке”) между собой фрагментов разных макромолекул ПВП образующимися продуктами гидролитической поликонденсации.

В области концентрации полимера ниже  $c_{кр}^*$  связывание фрагментов макромолекул ПВП с частицами тоже происходит, но образование протяженной межмолекулярной сетки не наблюдается. В этом случае макромолекулы ПВП существуют отдельно друг от друга, межмолекулярных контактов у клубков ПВП нет, следовательно, оказываются нарушенными условия для объединения областей образующихся микрогелей в общую сетку геля.

Выражаем благодарность проф. С.Д. Eisenbach (Университет г. Штутгарта, Германия) за оказанную помощь в проведении экспериментов с помощью метода электрокинетической звуковой амплитуды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wichterle O.* // Soft Contact Lenses / Ed. by M. Ruben. New York: Wiley, 1978.
2. *Biorelated Polymers and Gels* / Ed. by T. Okano. San Diego: Acad. Press, 1998.
3. *Филиппова О.Е.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
4. *Kopecek Jindrich, Yang Jiuyan* // Polym. Int. 2007. V. 56. P. 1078.
5. *Галаев И.Ю.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
6. *Loos Wouter, Verbrugge Sam, Du Prez Filip E., Bakeeva Irena V., Zubov Vitali P.* // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. P. 98.
7. *Аверочкина И.А., Паписов И.М., Матвиенко В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. №. 12. С. 1986.
8. *Зубов В.П., Пашкин И.И., Богачев В.Ю., Богданец Л.И., Кириенко А.И., Савельев В.С., Семёнова Г.К., Шевчук И.В., Бакеева И.В.* Пат. 2198685 Россия. 2003.
9. *Lozinsku Vladimir I., Bakeeva Irina V., Presnyak Elena P., Damshkaln Lilija G., Zubov Vitaly P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. P. 2689.
10. *Xu Yao, Li Zhihong, Fan Wenhao, Wu Dong, Sun Yuhan, Rong Lixia, Dong Baozhong* // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 225. P. 116.
11. *Van Durme Kurt, Van Mele Bruno, Loos Wouter, Du Prez Filip E.* // Polymer. 2005. V. 46. № 23. P. 9851.
12. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
13. *Hench L.L., West J.K.* // Chem. Soc. Rev. 1990. V. 90. № 1. P. 33.
14. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science. New York: Acad. Press, 1990.
15. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1.
16. *Химич Н.Н., Вензель Б.И., Дроздова И.А., Контелова Л.А.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 7. С. 1125.
17. *Nakanishi Kazuki, Soga Naohiro* // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 139. P. 1.
18. *Althues H., Henle J., Kaskel S.* // Chem. Soc. Rev. 2007. № 36. P. 1454.
19. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
20. *Maier H., Baker J.A., Berg J.C.* // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 119. P. 512.
21. *Rider P.F., O'Brien R.W.* // J. Fluid Mech. 1993. V. 257. P. 607.
22. *Кириш Ю.Э.* Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
23. *Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л.* Определение молекулярных весов полимеров. М.: Химия, 1964.
24. *Еременко Б.В., Баранчук Н.Д., Малышева М.Л.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 4. С. 678.
25. *Заев Е.Е.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 7. С. 175.

26. Szajdzinska-Pietek E., Maldonado R., Kevan L., Jones R.R.M., Coleman M.J., *Am J.* // Chem. Soc. Rev. 1985. V. 107. P. 784.
27. Szajdzinska-Pietek E., Maldonado R., Kevan L., Jones R.R.M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1126.
28. Kevan L., Baglioni P. // Pure Appl. Chem. 1990. V. 62. P. 275.
29. Gorski N., Kalus J. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 4390.
30. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007.
31. Гузенко Н.В., Пахлов Е.М., Липковская Н.А., Воронин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 12. С. 1957.
32. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Turov V.V., Pakhovchishin S.V., Pakhlov E.M., Guzenko N.V., Leboda R., Skubiszewska-Zikba J., Janusz W., Chibowski S., Chibowski E., Chuiko A.A. // Colloids. Surf. A. 2004. V. 233. P. 63.
33. Xu Yao, Wu Dong, Sun Yuhan, Chen Wenxue, Yuan Hanzhen, Deng Feng, Wu Zhonghua // Colloids. Surf. A. 2007. V. 305. P. 97.
34. Кулагина Г.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2007.
35. Стародубцев С.Г., Бойко О.К., Павлова Н.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 1. С. 67.
36. Стародубцев С.Г., Бойко О.К., Павлова Н.Р., Рябина В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 830.

УДК 541.64:539(2+3)

## О СТРУКТУРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. В. И. Иржак

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 21.01.2008 г.  
Принята в печать 09.10.2008 г.

Обсуждается вопрос о структурной характеристике сверхразветвленных полимеров. Показана недостаточность существующих подходов, описывающих структуру полимера с помощью таких параметров, как степень ветвления  $DB$  и среднее число ветвлений  $ANB$ . Предложено использовать для характеристики структуры функцию распределения по степени ветвления и в качестве количественной меры ширины распределения отношение  $\bar{D}_w / \bar{D}_n$ . На примере поликонденсации мономера типа  $AB_2$  показано, как в ходе процесса меняется эта величина наряду с другими структурными параметрами.

Исследование процессов синтеза и свойств сверхразветвленных полимеров – сравнительно новая и быстро прогрессирующая область науки о полимерах [1–7]. Это обусловлено тем, что получение сверхразветвленных полимеров может быть осуществлено стандартными методами полимерной химии и технологии: поликонденсацией мономеров типа  $AB_n$  ( $n \geq 2$ ) [5–7], трехмерной сополимеризацией в присутствии агентов передачи цепи [8, 9], “живой” трехмерной сополимеризацией [10, 11], циклотримеризацией диалкинов и диизоцианатов [12–15]. Благодаря относительной простоте синтеза сверхразветвленные полимеры успешно конкурируют с дендримерами в различных областях применения (см. библиографию в работах [1, 2]): наноконтейнеры, несущие целевые вещества с целью использования в медицине, электронике, смазочных маслах; пластики и композиты с целью снижения вязкости при переработке и хрупкости материалов; полимерные сенсоры и т.п.

Если топологическая структура регулярных дендримеров в силу особенностей ступенчатого синтеза исчерпывающе описывается числом поколений и функциональностью звеньев, то о структуре сверхразветвленных полимеров этого сказать нельзя. Процесс синтеза сверхразветвленных полимеров носит статистический характер и, следовательно, характеризуя структуру сверхразветвленных полимеров, необходимо учитывать наличие распределения по структурным параметрам.

Рассмотрим ситуацию на примере поликонденсации мономера типа  $AB_2$ , поскольку это, во-первых, самый популярный и технологически ре-

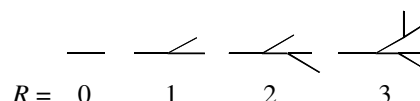
ализованный процесс [1], а во-вторых, наиболее просто анализируемая система.

Аргументом в пользу необходимости учета распределения по структурным параметрам служат результаты, полученные еще Flory [16], согласно которым при поликонденсации полимеров  $AB_n$  образуются полимеры с широким ММР. Что касается других топологических характеристик, то, по мнению авторов работы [17], “основным недостатком при систематическом исследовании зависимости структура–свойство сверхразветвленных полимеров в настоящее время является отсутствие контроля за ММ, ММР и степенью ветвления”.

В работе [18] было предложено характеризовать топологическую структуру сверхразветвленных полимеров степенью разветвления  $DB$ , равной отношению действительного числа направлений роста, дающих начало новым ответвлениям (продолжение ветвления цепи), к максимально возможному их числу

$$DB = \frac{R}{R_{max}}$$

где  $R$  – параметр ветвления, равный количеству ответвлений от линейной структуры,  $R = 0$  для линейного полимера, 1 при одном ответвлении и т.д.:

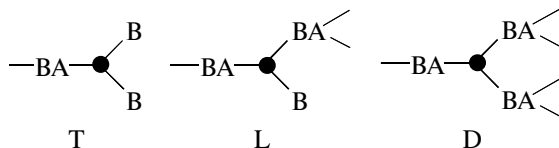


В работе [18] показано, что для полимеров на основе  $AB_2$

$$DB = \frac{2D}{2D + L}, \quad (1)$$

E-mail: irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исакович).

где  $D$  и  $L$  – число разветвляющих и линейных звеньев. Строение таких звеньев, а также конечного звена  $T$  представлено ниже.



Очевидно, что величина  $DB$  характеризует молекулу определенного строения или систему, состоящую из идентичных молекул, и не может быть использована для описания систем, включающих в себя молекулы с неодинаковой структурой. Для такого случая авторы [18] предлагают пользоваться как структурным параметром средним числом ветвей  $ANB$ :

$$ANB = \frac{D}{D + L}$$

Но этот параметр также не отражает статистический характер продуктов поликонденсации.

В работе [19] помимо  $DB$  полимер был охарактеризован величиной параметра, предложенного J.M.J. Frechet [20],  $DB_F = (T + D)/(T + D + L)$ . Представление о топологии дает также концентрация диад  $d-d$ ,  $d-l$ ,  $d-t$ ,  $l-l$ ,  $l-t$ , кинетический расчет которых был выполнен в работе [21]. Н. Galina с соавторами провели кинетический анализ процесса [22], однако они ограничились исследованием ММР и  $DB$ . Наша цель – получить представление о функциях распределения макромолекул по структурным параметрам.

Учет особенностей структуры сверхразветвленных полимеров выполним следующим образом.

Между числом разнотипных звеньев имеется связь

$$\begin{aligned} d &= t - 1 \\ m &= d + l + t = 2t + l - 1, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $d$ ,  $l$  и  $t$  – число разветвляющих, линейных и конечных звеньев в молекуле, состоящей суммарно из  $m$  звеньев. Поэтому, если  $R(l, t)$  – концентрация молекул данного строения (с заданным количеством линейных и конечных звеньев), то с учетом формулы (2) общее число макромолекул можно записать как

$$N = \sum_{l,t} R(l, t),$$

а среднее число соответствующих звеньев как

$$\bar{L}_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} lR(l, t), \quad \bar{T}_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} tR(l, t)$$

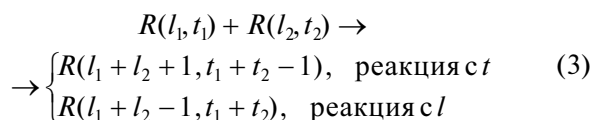
$$\bar{D}_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} (t - 1)R(l, t) = \bar{T}_n - 1$$

Среднечисленный размер макромолекулы имеет вид  $\bar{P}_n = \frac{1}{N} \sum_{l,t} (2t + l - 1)R(l, t) = 2\bar{T}_n + \bar{L}_n - 1$ .

Средневесовые значения структурных параметров определяют формулы

$$\begin{aligned} \bar{L}_w &= \frac{\sum_{l,t} l^2 R(l, t)}{\sum_{l,t} lR(l, t)}, \quad \bar{T}_w = \frac{\sum_{l,t} t^2 R(l, t)}{\sum_{l,t} tR(l, t)}, \quad \bar{D}_w = \frac{\sum_{l,t} t^2 R(l, t) - 2\sum_{l,t} tR(l, t) + N}{\sum_{l,t} tR(l, t) - N} \\ \bar{P}_w &= \frac{4\sum_{l,t} t^2 R(l, t) + 4\sum_{l,t} ltR(l, t) + \sum_{l,t} l^2 R(l, t) + N - 4T - 2L}{2\sum_{l,t} tR(l, t) + \sum_{l,t} lR(l, t) - N} \end{aligned}$$

Изменение всех структурных параметров в ходе процесса (реагируют между собой группы А и В) определяется реакциями



В общем случае кинетику приведенных реакций следует характеризовать по крайней мере четырьмя константами скорости, две из которых учитывают изначально различающуюся реакционную способность, скажем,  $B_1$  и  $B_2$ , терминаль-

ных функциональных групп, а две другие – реакционную способность этих же групп в составе  $l$ -звеньев, т.е. фактически эффект замещения: изменение величины кинетических констант, если одна из групп прореагировала (образование  $l$ -звена). В настоящей работе рассмотрена система только с двумя кинетическими константами  $k_1$  и  $k_2$ , первая из которых относится к реакциям конечных  $t$ -групп с одинаковой реакционной способностью, а вторая характеризует реакционную способность  $l$ -групп, причем их величины могут отличаться друг от друга из-за возможности эффекта замещения. При этом руководствовались

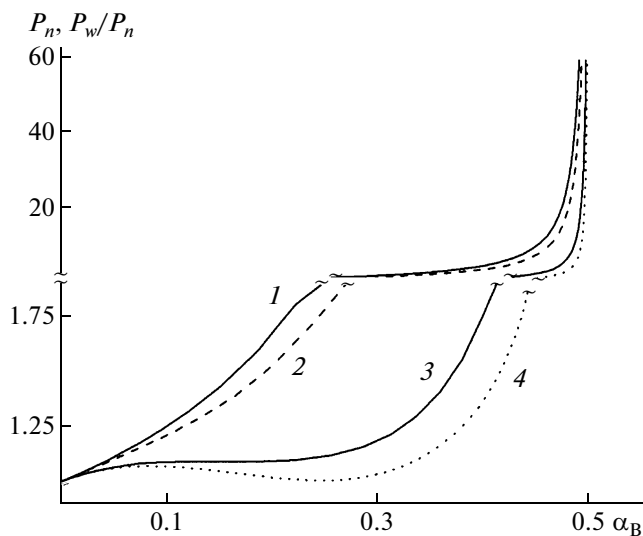


Рис. 1. Изменение параметров ММР в ходе реакции  $\bar{P}_n$  (1),  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$  (2–4).  $k_2/k_1 = 10$  (2), 1 (3) и 0.1 (4).

следующим качественным соображением. Неравная реакционная способность терминальных функциональных групп меняет их качественный состав, но существенно не влияет на соотношение концевых и линейных звеньев. В то же время эффект замещения должен кардинально изменить топологическую структуру сверхразветвленного полимера.

Согласно схеме (3), получаем бесконечную систему кинетических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dR(0,1)}{dt} &= -R(0,1)(2k_1N + k_2L + 2k_1T) \\ \frac{dR(l,t)}{dt} &= -R(l,t)(k_2L + 2k_1T + \\ &+ R(2k_1t + k_2l)) + 2k_1 \sum_{l_1=0}^l \sum_{t_1=1}^t R(l_1, t_1) \times \\ &\times ((t - t_1 + 1)R(l - l_1 - 1, t - t_1 + 1)) + \\ &+ k_2 \sum_{l_1=0}^l \sum_{t_1=1}^t R(l_1, t_1)((l - l_1 + 1)R(l - l_1 + 1, t - t_1)) \end{aligned} \quad (4)$$

с начальными условиями  $R(0, 1) = N_0$ ,  $R(l, t) = 0$  для  $l, t = 1, 2, \dots$

Здесь и далее использованы обозначения  $L \equiv \sum_{l,t} lR(l,t)$ ,  $T \equiv \sum_{l,t} tR(l,t)$ .

Решать систему (4) удобно в свернутом виде, используя производящую функцию  $\Phi(s, p) = \sum_{l,t} s^l p^t R(l,t)$ , где произвольные переменные  $s$  и  $p$  относятся к  $l$ - и  $t$ -звеньям соответственно. Та-

ким образом, простой подстановкой вместо бесконечной системы (4) получаем единственное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial t} &= -\Phi(s, p)(2k_1T + k_2L) - \\ &- N(2k_1p\Phi_p + k_2s\Phi_s) + \Phi(s, p)(2k_1s\Phi_p + k_2\Phi_s), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\Phi_s \equiv \frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial s}$ ,  $\Phi_p \equiv \frac{\partial \Phi(s, p)}{\partial p}$ .

Поскольку решить уравнение в частных производных (5), особенно с произвольным значением кинетических констант  $k_1$  и  $k_2$ , не представляется возможным, последовательным дифференцированием (5) по переменным  $s$  и  $p$  с последующим приравнением их к единице получим следующую систему уравнений для моментов производящей функции:

$$\Phi(1,1) = N, \quad \Phi_s(1,1) = L, \quad \Phi_p(1,1) = T$$

$$\Phi_{ss} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s^2} = \sum_{l,t} l^2 R(l,t) - L$$

$$\Phi_{sp} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial s \partial p} = \sum_{l,t} lt R(l,t)$$

$$\Phi_{pp} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} = \sum_{l,t} t^2 R(l,t) - T$$

$$\frac{dN}{dt} = -N(2k_1T + k_2L)$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_2LN + 2k_1TN$$

$$\frac{dT}{dt} = -2k_1TN$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{ss}}{dt} &= -2k_2\Phi_{ss}N + 4k_1\Phi_{sp}N + \\ &+ 2L(2k_1T + 2k_1\Phi_{ps} + k_2\Phi_{ss}) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{d\Phi_{sp}}{dt} = -(2k_1 + k_2)\Phi_{sp}N + 2k_1\Phi_{pp}N +$$

$$+ T(2k_1\Phi_{sp} + k_2\Phi_{ss}) + L(2k_1\Phi_{pp} + k_2\Phi_{sp}) + 2k_1T^2$$

$$\frac{d\Phi_{pp}}{dt} = -4k_1\Phi_{pp}N + 2T(2k_1\Phi_{pp} + k_2\Phi_{sp})$$

с начальными значениями  $N = N_0$ ,  $L = 0$ ,  $T = N_0$ ,  $\Phi_{ss} = 0$ ,  $\Phi_{sp} = 0$ ,  $\Phi_{pp} = 0$ .

Глубина превращения по В-группам  $\alpha_B = \alpha_A/2$ , где  $\alpha_A$  — конверсия по группам А. При этом число цепей  $N/N_0 = 1 - \alpha_A$ . Следовательно, среднечис-



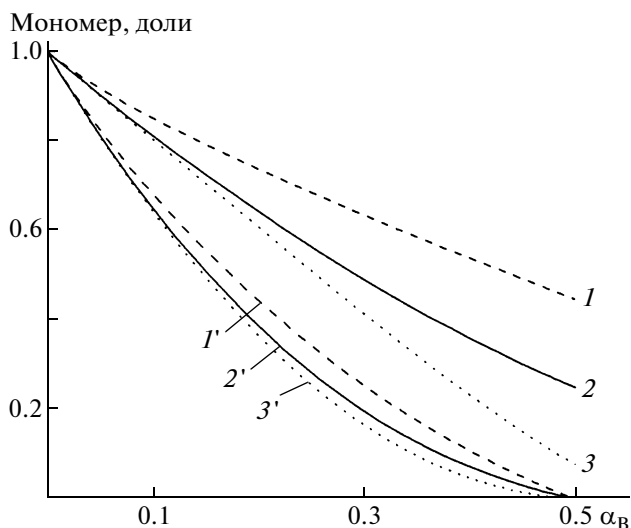


Рис. 2. Изменение концентрации мономера в ходе реакции: 1–3 – численная доля, 1'–3' – массовая доля.  $k_2/k_1 = 10$  (1, 1'), 1 (2, 2') и 0.1 (3, 3').

ленная степень полимеризации  $\bar{P}_n = (1 - 2\alpha_B)^{-1}$  вне зависимости от кинетических условий. Вместе с тем среднemasовая степень полимеризации и соответственно параметр ширины ММР  $\gamma = \bar{P}_w / \bar{P}_n$  существенно зависят от соотношения кинетических констант  $k_1$  и  $k_2$ . Как видно из рис. 1, при малом значении  $k_2$ , т.е. когда реагируют преимущественно концевые функциональные группы (отрицательный эффект замещения), ширина ММР растет уже при малых конверсиях,  $\gamma \rightarrow 2$  (показан-

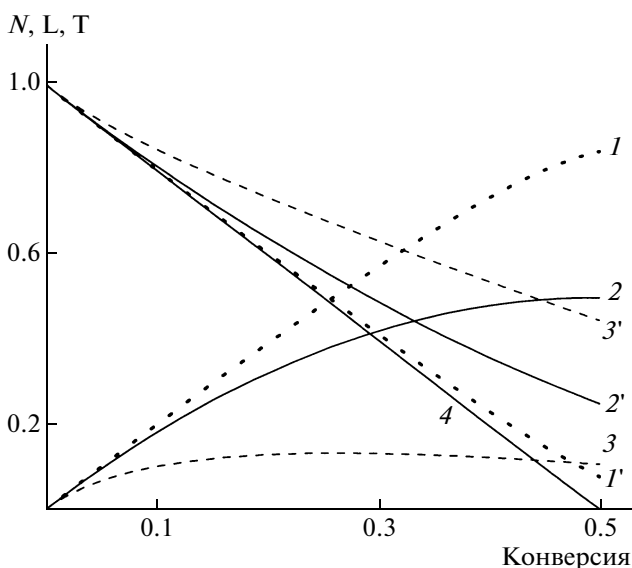


Рис. 3. Изменение в ходе реакции общего относительного содержания в системе звеньев L (1–3) и T (1'–3'); 4 – общее число молекул N. D = T – N. Все величины отнесены к начальному числу молекул мономера  $N_0$ .  $k_2/k_1 = 0.1$  (1, 1'), 1 (2, 2') и 10 (3, 3').

ный на графике разрыв функции от 1.9 до 2.0). Заметим, что степень полимеризации также близка к двум. При больших значениях  $k_2$ , т.е. при условии достаточной реакционной способности функциональных групп, принадлежащих серединным l-звеньям (положительный эффект замещения или его отсутствие), заметный рост величины  $\gamma$  наблюдается при больших глубинах превращения.

Характеризуя ММР, следует отметить, что хотя массовая доля мономера  $R(0, 1)/N_0$  в ходе реакции стремится к нулю, численная доля  $R(0, 1)/N$  даже в конце процесса значительна и тем выше, чем больше  $k_2$  (рис. 2).

Общая относительная (отнесенная к  $N_0$ ) концентрация концевых звеньев в системе убывает с конверсией тем больше, чем меньше отношение  $k_2/k_1$  (рис. 3). Заметим, что мономер  $R(0, 1)$  характеризуется наличием t-звена, т.е. исходная концентрация звеньев t равна единице. При обратном соотношении даже в конце реакции общее содержание t-звеньев в системе довольно велико. Величина отношения констант  $k_2/k_1$  сказывается на характере накопления l-звеньев. Когда это отношение мало, концентрация l-звеньев растет с глубиной превращения почти линейно, тогда как при большом значении  $k_2/k_1$  она довольно быстро достигает некоторой предельной величины и в дальнейшем слабо убывает.

Поскольку  $D = T - N$ , на рис. 3 видно, что при низком значении  $k_2/k_1$  общая концентрация d-звеньев незначительна и увеличивается с ростом отношения констант второго и первого присо-

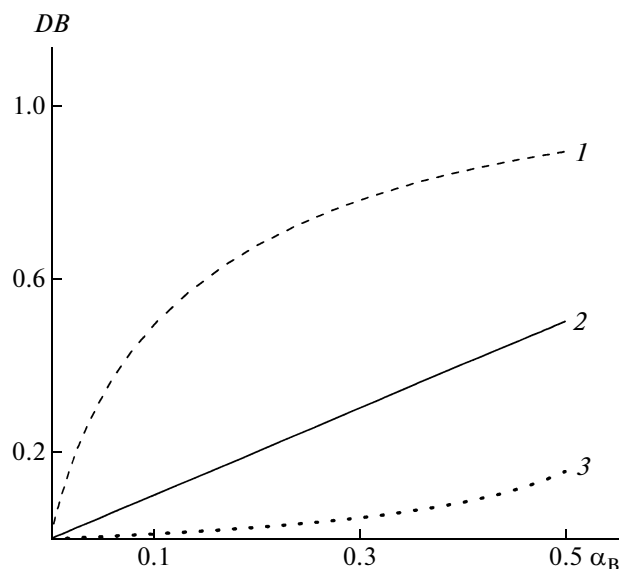


Рис. 4. Изменение в ходе реакции параметра DB.  $k_2/k_1 = 10$  (1), 1 (2) и 0.1 (3).

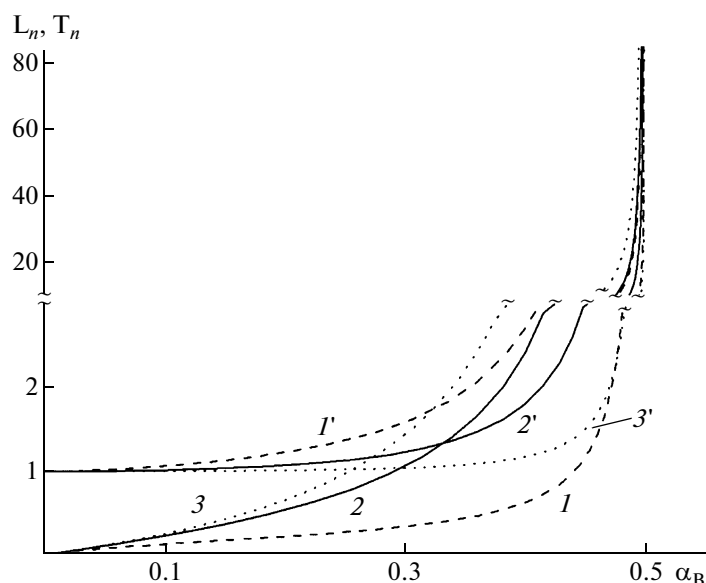


Рис. 5. Изменение в ходе реакции структурных характеристик макромолекул: серединные (линейные) (1–3) и концевые звенья (1'–3').  $k_2/k_1 = 10$  (1, 1'), 1 (2, 2') и 0.1 (3, 3').

единения. Данные, приведенные на рис. 3, дают возможность рассчитать параметр  $DB$  по формуле (1) [18]. Кривые  $DB(\alpha_B)$  приведены на рис. 4. Как видно, положительный эффект замещения позволяет получить высокие значения параметра  $DB$ , тогда как при малых  $k_2/k_1$   $DB$  невелико. Хотя по этому параметру сверхразветвленные полимеры могут быть сравнимы с дендримерами, для которых  $DB = 1$ , они имеют существенные отличия вследствие присущего им широкого распределения по массе и структуре.

На рис. 5 показано, как в процессе поликонденсации меняется в макромолекулах среднее содержание реакционноспособных звеньев – линейных и концевых. При низком значении  $k_2$   $l$ -звенья быстро накапливаются, а количество  $t$ -звеньев до самых глубоких конверсий остается на уровне одного звена на молекулу. Высокое значение  $k_2$  приводит, естественно, к обратному эффекту: относительно медленному накоплению  $l$ -звеньев вследствие их расхода и более быстрому накоплению в структуре макромолекул  $t$ -звеньев.

Среднечисленная степень ветвления  $\bar{D}_n$ , как видно из данных, представленных на рис. 6, слабо растет с глубиной превращения, особенно при малом значении  $k_2$ . Вместе с тем параметр ширины распределения  $\bar{D}_w / \bar{D}_n$  меняется в широких пределах. Обращает на себя внимание необычный, но вполне объяснимый, экстремальный вид зависимости этого параметра от конверсии. Дело в том, что при  $\alpha = 0$   $\bar{D}_n \rightarrow 0$ , а  $\bar{D}_w \rightarrow 1$  ( $\bar{D}_w(0) =$

$= \lambda_2/\lambda_1 = 0/0 = \lambda'_2/\lambda'_1 \neq 0$ , где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – первый и второй моменты распределения, а  $\lambda'_1$  и  $\lambda'_2$  – соответствующие производные). Минимальная величина  $\bar{D}_w / \bar{D}_n \approx 6.8$  и очень слабо зависит от соотношения кинетических констант (в третьем знаке). Но положение точки минимума по оси конверсий заметно смещается в сторону больших значений  $\alpha_B$  с падением величины  $k_2$ .

По-видимому, именно широкое распределение по ММ и степени ветвления вынудило прибегнуть на практике к поиску особых технологических приемов проведения поликонденсации, например применение постепенного дозирования реагента [17, 23].

Очевидно, что наличие широкого распределения сверхразветвленных полимеров по структурным параметрам делает не очень информативным использование такой характеристики, как  $DB$ . К сожалению, используемые в настоящее время методы ЯМР-спектроскопии [24, 25] позволяют в лучшем случае определить общую концентрацию точек ветвления и, учитывая  $\bar{P}_p$  найти величину  $ANB$ . Для оценки ММР, по-видимому, возможно использовать арсенал разработанных методов.

Для анализа топологической структуры с учетом функции распределения перспективными, видимо, являются релаксационные методы [26]. Но чтобы их применять, необходимо провести специальные теоретические и экспериментальные исследования. Обнадеживающим обстоятельством является то, что релаксационные свойства сверхразветвленных полимеров обусловлены

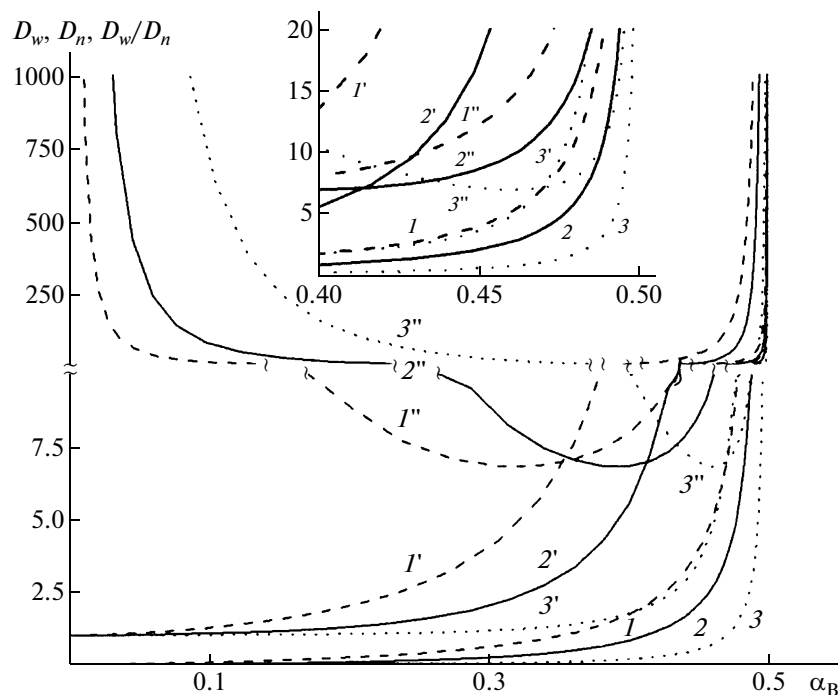


Рис. 6. Изменение в ходе реакции характеристик ветвления макромолекул:  $\bar{D}_n$  (1–3),  $\bar{D}_w$  (1'–3'),  $\bar{D}_w/\bar{D}_n$  (1''–3'').  $k_2/k_1 = 10$  (1, 1', 1''), 1 (2, 2', 2''), 0.1 (3, 3', 3''). На вставке показана детализация изменений при больших глубинах превращения.

не межмолекулярным взаимодействием типа зацеплений, а внутримолекулярными перестройками, т.е. непосредственно с их топологической (и не только, поскольку определенную роль играет внутренняя вязкость) структурой. В этом направлении заметные шаги сделаны в работах Готлиба [27–29], правда, в отношении топологически более простых систем – дендримеров.

Автор выражает благодарность Я.И. Эстрину за полезные обсуждения результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Бубнова М.Л. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357.
2. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб: Химиздат, 2006.
3. Jikei M., Kakimoto M. // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 8. P. 1233.
4. Hult A.H., Johansson H., Malmstrom E. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 1.
5. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1665.
6. Yates C.R., Hayes W. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1257.
7. Gao C., Yan D. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
8. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.
9. Baudry R., Sherrington D.C. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 4. P. 1455.
10. Wang W., Zheng Y., Roberts E., Duxbury C.J., Ding L., Irvine D.J., Howdle S.M. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 20. P. 7184.
11. Vo C.-D., Rosselgong J., Armes S.P., Billingham N.C. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 20. P. 7119.
12. Peng H., Zheng R., Dong H., Jia D., Tang B.Z. // Chin. J. Polym. Sci. 2005. V. 23. № 1. P. 1.
13. Peng H., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // Polymer. 2005. V. 46. № 15. P. 5746.
14. Häussler M., Dong H., Lam J.W.Y., Zheng R., Qin A., Tang B.Z. // Chin. J. Polym. Sci. 2005. V. 23. № 6. P. 567.
15. Иржак Т.Ф., Иржак В.И., Малков Г.В., Эстрин Я.И., Бадашнина Э.П. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 91.
16. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
17. Hanselmann R., Holter D., Frey H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3790.
18. Holter D., Burgath A., Frey H. // Acta Polymerica. 1997. V. 48. № 1–2. P. 30.
19. Yan D., Zhou Z. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 3. P. 819.
20. Hawker C.J., Frechet J.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 12. P. 4583.
21. Schmaljohann D., Barratt J.G., Komber H., Voit B.I. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 17. P. 6284.

22. Galina H., Lechowicz J.B., Walczak M. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 3253.
23. Bharathi P., Moore J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 14. P. 3391.
24. Bolton D.H., Wooley K.L. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 5. P. 1890.
25. Shanmugam T., Raghavan A., Sultan Nasar A. // *J. Macromol. Sci. A*. 2006. V. 43. № 9. P. 1387.
26. Иржак В.И. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 10. С. 1018.
27. Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 2. С. 2205.
28. Готлиб Ю.Я., Неелов А.И. // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2003. Т. 45. № 10. С. 1668.
29. Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А. // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2004. Т. 46. № 8. С. 1344.

---

Сдано в набор 05.12.2008 г.

Подписано к печати 13.02.2009 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 22.0

Усл. кр.-отт. 4.7 тыс.

Уч.-изд. л. 22.3

Бум. л. 11.0

Тираж 209 экз.

Зак. 100

---

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

---

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90  
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"  
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 5, с. 723–746

ЮБИЛЕЙ  
ЖУРНАЛА

УДК 541.64:539(199+3)

### РАСТЯЖЕНИЕ И СЖАТИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. М. Скворцов\*, Л. И. Клушин\*\*, Т. М. Бирштейн\*\*\*

\*Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия  
196244 Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 14

\*\*American University of Beirut, Department of Physics  
Beirut, Lebanon

\*\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

В обзоре обсуждается отклик изолированной полимерной цепи на два различных способа механического воздействия, приложенного к концам цепи. При одном способе воздействия расстояние между концами цепи меняется контролируемым образом, а измеряется возникающая флуктуирующая сила реакции; при другом способе к концам цепи прикладывается внешнее силовое поле, а измеряемым откликом системы является флуктуирующее расстояние между концами цепи. Основное внимание уделено результатам компьютерных экспериментов и теории. Показано, что при растяжении идеальной цепи, растяжении реальной цепи в хорошем растворителе и растяжении глобулы зависимости деформация–сила и сила–деформация различаются для цепей конечной длины  $L$ , однако это различие стирается по мере удлинения молекулы. При отрывании пришитой гауссовой цепи от адсорбирующей поверхности различия тоже исчезают в пределе больших  $L$ , однако в окрестности фазового перехода ряд характеристик (флуктуации, функции распределения) ведут себя совершенно по-разному при разных способах воздействия даже в термодинамическом пределе. Обсуждается пример аномальной системы – полимерной цепи, придавливаемой к плоскости небольшим поршнем, поведение которой существенно различно в сопряженных ансамблях, причем по мере увеличения системы различия становятся все более выразительными.

#### ВВЕДЕНИЕ

К наиболее впечатляющим достижениям в физике конденсированного состояния за последние десятилетия можно, несомненно, отнести появившуюся возможность экспериментально манипулировать нанообъектами. Для физики полимеров – это возможность измерять эластичность материалов на молекулярном уровне [1–3], силу связи рецептор–лиганд [4], обследовать физические свойства фундаментальных биологических объектов (ДНК, белков, молекулярных моторов)

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00402а и 08-03-00336а) и фонда NWO-РФФИ 047.017.026.

E-mail: birshtein@imc.macro.ru (Бирштейн Татьяна Максимовна), astarling@yandex.ru (Скворцов Александр Михайлович).

[5–10], определять диссипацию энергии за счет трения при направленном движении одной макромолекулы на твердой поверхности [11] и т.д. В настоящее время имеется целый арсенал экспериментальных методов, включающий в себя АСМ, магнитную левитацию, фотонную микроскопию, оптические пинцеты и другие [12, 13].

В результате удалось измерить силы, необходимые для расплетания молекул ДНК за концы [14–15] – они оказались порядка 10–15 пН, определить величину специфических сил взаимодействия между молекулами антиген–антитело [16], наблюдать конформационные переходы в полисахаридах [17] и переходы при обратимом складывании молекул белков [18], а также многое другое.

К настоящему времени наиболее подробно изучены зависимости сила–растяжение для отдельных полимерных цепей [3, 19–22]. Такие за-

висимости, характеризующие отклик макромолекулы на внешнее силовое воздействие, экспериментально получены для ряда синтетических полимеров (как для незаряженных полимеров, так и для полиэлектролитов), биополимеров (полимеразы, протеогликанов, ксантана), для человеческого сперматозоида и т.д. Успехи в этой области позволяют говорить о формировании новой науки — наномеханики полимеров.

При экспериментальных исследованиях растяжения отдельных макромолекул с помощью АСМ один конец макромолекулы жестко связывали с поверхностью твердого субстрата, а другой фиксировали на поверхности щупа (“иглы”). Щуп медленно отодвигали от поверхности, измеряя возникающую силу растяжения как функцию расстояния [19–22]. При этом создавали такие условия, чтобы растягиваемый полимерный клубок не адсорбировался ни на поверхности субстрата, ни на поверхности щупа.

Аналогичную методику недавно стали применять для измерения сил, возникающих при отрывании адсорбированных макромолекул от плоской подложки [23–27]. Подложкой служили поверхности слюды, металлов или поверхность, модифицированная пришитыми олигомерами, а полимером — полиакриловые кислоты разной ММ. Оказалось, что при отдираании полимерной цепи от адсорбирующей поверхности (по мере удалении щупа) растягивающая сила остается постоянной, пока все звенья не окажутся в оторванном состоянии. Величина силы составляла 50–80 пН в зависимости от типа субстрата.

При исследовании зависимостей сила–деформация методом АСМ обычно измеряется среднее значение растягивающей силы, а контролирующим параметром является высота  $Z_0$  оконечности щупа над поверхностью субстрата. АСМ имеет и другой режим работы, в котором фиксируется величина приложенной силы, а положение щупа подстраивается и соответственно измеряется. Сопоставление этих двух режимов в принципе могло бы открыть уникальную возможность проверки одного из фундаментальных принципов статистической механики — принципа эквивалентности различных статистических ансамблей в термодинамическом пределе.

К сожалению, в настоящее время механизм подстройки равновесного положения щупа в режиме постоянной силы осуществляется с помощью электронной схемы с петлей обратной связи, что существенно подавляет влияние тепловых флуктуаций. Тем не менее бурное развитие экспериментальных методик позволяет ожидать, что сопоставление различных статистических ансамблей будет вскоре реализовано экспериментально. В частности, метод фотонной микроскопии дает возможность уже сейчас измерять трехмерные профили распределения таких флуктуации

[27]. Постановка подобных экспериментов представляется наиболее актуальной для изолированных макромолекул, в которых эффекты неэквивалентности ансамблей должны быть особенно заметны. Обсуждение данного вопроса и составляет один из основных предметов настоящего обзора. Поясним подробнее, что представляет собой принцип эквивалентности.

Как известно, диаграммы состояний различных систем (например, диаграммы состояний газ–жидкость) выглядят совершенно по-разному в координатах давление  $P$ –температура  $T$  и объем  $V$ –температура  $T$ . Однако уравнения состояния, т.е. связь между давлением, температурой и объемом, в термодинамическом пределе оказываются одинаковыми в разных ансамблях. Это собственно и составляет содержание теоремы об эквивалентности ансамблей. Обсуждение эквивалентности ансамблей фигурирует в учебниках достаточно широко (см., например, работу [28]) и различие между ансамблями обычно описывается как различие между характером флуктуаций в разных ансамблях. В качестве математической теоремы утверждение об эквивалентности приводится только в специальной литературе [29] и гарантирует совпадение уравнений состояния для широкого класса систем, состоящих из неразличимых частиц, взаимодействующих посредством достаточно короткодействующих потенциалов, убывающих до нуля на бесконечности. Фактически все известные низкомолекулярные системы, с которыми имеет дело молекулярная физика, попадают в этот класс. Принцип (или теорема) эквивалентности ансамблей сформулирован не только для обычных состояний термодинамических систем, но и включает в себя специальные области фазовых переходов.

В то же время изолированная макромолекула, состоящая из  $N$  мономеров, связанных в линейную цепь, не принадлежит к данному классу, поскольку потенциал, описывающий необратимую связь мономеров в цепь, не убывает на бесконечности. Потенциал действует избирательно только между парами звеньев, являющимися ближайшими соседями вдоль по цепи (переставить различные мономеры вдоль цепи невозможно). Таким образом, априори нет оснований ожидать выполнения принципа эквивалентности для изолированной макромолекулы в термодинамическом пределе. Термодинамический предел в этом случае должен пониматься как предел  $N \rightarrow \infty$  для числа мономеров в одной макромолекуле.

Тем не менее, как будет продемонстрировано далее, связь между растяжением и силой, которая представляет собой пример уравнения состояния для макромолекулы, оказывается одинаковой в двух ансамблях в пределе  $N \rightarrow \infty$ . Более того, как мы уви-

дим, различие уравнений состояния (в пределе  $N \rightarrow \infty$ ) хотя и существует, но является скорее исключением, чем правилом.

Сопоставление поведения низкомолекулярных систем в сопряженных ансамблях при разных способах воздействия до настоящего времени представляло учебный или чисто академический интерес, поскольку, согласно статистической механике, возможные различия могут проявляться только в малых системах, а эксперименты обычно проводят с кристаллическими или жидкими объектами, содержащими огромное число атомов (порядка числа Авогадро). В отличие от этого отдельные макромолекулы, даже достаточно большой ММ, содержат порядка  $10^2$ – $10^4$  сегментов, в связи с чем эффекты конечности системы становятся весьма значительными. Именно благодаря тому, что макромолекула существует как малая термодинамическая система, появляется возможность экспериментально работать с ней в точке фазового перехода, что оказывается практически важным и используется, например, в методе критической хроматографии [30]. Отметим, что для полимерных клубков в разбавленных растворах характерны аномально большие флуктуации их размеров, в то время как для низкомолекулярных систем такая ситуация возникает крайне редко и сигнализирует о приближении системы к точке фазового перехода второго рода [31].

Специфика макромолекулы как малой термодинамической системы позволяет ожидать возможной неэквивалентности ансамблей для достаточно больших (но конечных) полимерных молекул в разбавленных растворах, в экспериментально наблюдаемой области ММ. Даже если такая неэквивалентность исчезает в термодинамическом пределе, достижение этого предела экспериментально может оказаться весьма затруднительно, а иногда и невозможно. Более того, как мы покажем ниже, некоторые характеристики отдельной макромолекулы ведут себя совершенно по-разному при различных способах механического воздействия даже в термодинамическом пределе.

Сравнение поведения незаряженной гибкоцепной изолированной макромолекулы при разных способах воздействия на нее мы начнем с простейших ситуаций, в которых макромолекула не претерпевает фазового перехода. Сначала мы рассмотрим растяжение за концы изолированной идеальной полимерной цепи при увеличении расстояния между ее концами и под действием постоянной приложенной силы, т.е. в двух сопряженных ансамблях. Затем покажем, к каким изменениям приводит наличие внутримолекулярных объемных эффектов в макромолекуле. Далее представим зависимости деформация–сила и сила–деформация при растяжении идеальной цепи, пришитой к инертной

плоскости и к поверхности в критических условиях адсорбции. В следующем разделе на примере двух систем мы покажем, как выглядит фазовый переход первого рода в сопряженных ансамблях. Одной системой будет служить классическая система пар–жидкость, а второй – идеальная цепь, пришитая одним концом к адсорбирующей плоскости и отрываемая от этой плоскости за свободный конец. Будет продемонстрирована достаточно полная аналогия между этими, казалось бы, столь разными системами. Используя строгую аналитическую теорию адсорбции гауссовой цепи при наличии внешней силы, мы покажем зависимости деформация–сила и сила–деформация в сопряженных ансамблях для макромолекул различной длины. Мы представим ряд характеристик полимерной системы, которые всегда ведут себя по-разному при различных способах механического воздействия. Далее рассмотрено разрушение полимерной глобулы при увеличении расстояния между концами и под действием приложенной растягивающей силы. Используя простую модель глобулы и результаты численного моделирования, мы продемонстрируем сходство и различие перехода глобула–растянутая цепь в разных ансамблях. Следующий раздел посвящен аномальному фазовому переходу, который претерпевает полимерная цепь, придавливаемая к плоскости небольшим поршнем. Для гауссовой цепи имеется строгая аналитическая теория, из которой следует, что зависимости деформация–сила и сила–деформация существенно разные, причем эти различия не уменьшаются по мере увеличения системы, а напротив, становятся все более выразительными. Данный случай является примером существования системы, в которой неэквивалентность ансамблей сохраняется даже в термодинамическом пределе.

В ряде разделов настоящей статьи мы ограничились рассмотрением поведения идеальных гауссовых цепей, поскольку для них можно явным образом провести все вычисления и проверить основные постулаты статистической механики. Хотя рассмотрение равновесных свойств идеальных систем относят к наиболее традиционным вопросам статистической физики, их изучение важно, поскольку идеальные системы представляют как бы эталоны, с которыми можно сравнивать более сложные и реалистичные системы.

Отметим, что в мире нанобъектов типичные расстояния составляют несколько нанометров, а силы имеют порядок нескольких десятков пиконьютонов. Соответственно интервал энергий лежит в пределах 50–100  $kT$ .

### РАСТЯЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В $Z$ - И $f$ -АНСАМБЛЯХ

В этом разделе мы рассмотрим классическую задачу о растяжении за концы незаряженной, гибкоцепной макромолекулы в двух сопряженных ансамблях. В одном ансамбле растяжение осуществляется путем увеличения расстояния между концами ( $Z$ -ансамбль), в другом — под действием внешнего силового поля ( $f$ -ансамбль). Сначала мы кратко обсудим поведение идеальной цепи, а затем представим теорию растяжения реальной цепи с объемными эффектами в хорошем растворителе. После этого мы рассмотрим растяжение идеальной цепи, пришитой одним концом к инертной (отталкивающей) плоскости. В заключение этого раздела покажем, как происходит растяжение цепи, пришитой к слабо адсорбирующей плоскости, в условиях критической адсорбции. Основным результатом данного раздела можно сформулировать следующим образом: для изолированных идеальных цепей эквивалентность  $Z$ - и  $f$ -ансамблей выполняется всегда. Во всех остальных случаях для цепей конечной длины имеются различия, которые уменьшаются по мере удлинения цепи.

#### *Растяжение гауссовой цепи*

Закрепим один конец цепи в начале координат. В случае идеальной цепи, распределение положения другого конца по  $Z$ -координате имеет вид гауссовой функции:

$$W_Z = a(2\sqrt{\pi}R)^{-1} \exp\left(-\frac{Z^2}{4R^2}\right), \quad (1)$$

где  $R^2 = Na^2/6$  есть средний квадрат радиуса инерции гауссовой цепи. Свободная энергия цепи как функция положения второго конца равна

$$\beta F_Z = -\ln W_Z = A + \frac{Z^2}{4R^2} \quad (2)$$

Здесь, как обычно, мы ввели  $\beta = 1/kT$ .

Если второй конец закреплен в точке с координатой  $Z$ , то возникает средняя сила энтропийной природы, действующая на конец цепи и направленная к началу координат. Величина  $Z$ -компоненты этой силы такова:

$$\beta \langle f_Z \rangle = \frac{\partial F_Z}{\partial Z} = \frac{3Z}{Na^2} \quad (3)$$

С другой стороны, в силовом ансамбле, т.е. при наличии постоянной внешней силы  $f$ , приложенной к концу цепи в направлении  $Z$ , среднее рас-

стояние между концами цепи по  $Z$ -координате составляет

$$\langle Z_f \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} Z \exp\left(-\frac{3Z^2}{2Na^2} + \beta fZ\right) dZ}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{3Z^2}{2Na^2} + \beta fZ\right) dZ} = Na^2 \beta \frac{f}{3} \quad (4)$$

Как видно из формул (3) и (4), связь между силой и средним расстоянием между концами гауссовой цепи в силовом ансамбле (зависимость растяжение—сила) в точности совпадает с соотношением между средней силой и расстоянием между концами в  $Z$ -ансамбле (с зависимостью сила—растяжение). Таким образом, для описания растяжения идеальной цепи оба ансамбля полностью эквивалентны, независимо от числа звеньев и величины деформации цепи.

#### *Растяжение реальной цепи в хорошем растворителе*

Распределение по расстояниям между концами гибкоцепной макромолекулы с объемными взаимодействиями в хорошем растворителе постулировал М. Fisher в 1966 г. [32], уточнил J. Des Cloizeaux [33] и проверил численными расчетами Е.Г. Тимошенко [34]. Радиальное распределение для расстояния между концами  $r$  в  $d$ -мерном пространстве имеет вид

$$W_d(r) = Ar^{d-1} r^{\theta_d} \exp(-Br^{\delta_d}) \quad (5)$$

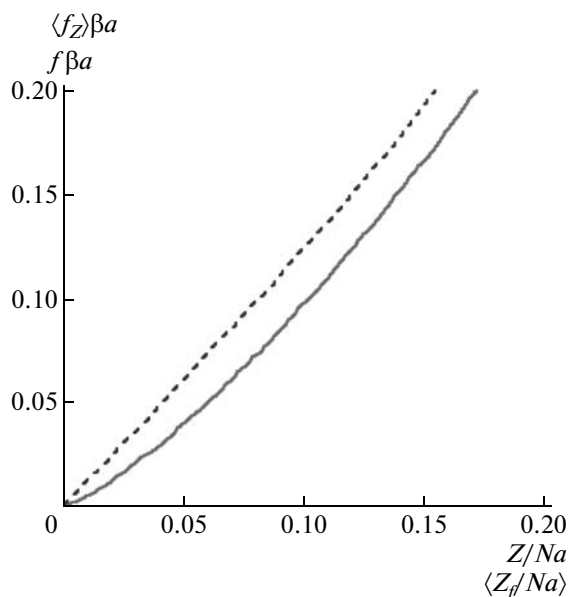
Здесь  $\delta_d = 1/(1 - \nu_d)$ ,  $\nu_d$  — показатель Флори, а показатель степени  $\theta_d = (\gamma_d - 1)/\nu_d$  связан с критическим показателем  $\gamma_d$ , который описывает молекулярно-массовую зависимость статистической суммы  $Q_N = \mu^N N^{\gamma_d - 1}$ , где  $\mu$  является эффективным координационным числом. В трехмерном пространстве ( $d = 3$ )  $\nu_3 = 0.58758(7)$  [35], а  $\gamma_3 = 1.1575(6)$  [36]. Численные коэффициенты  $A$  и  $B$  определяются из условий нормировки  $\int_0^\infty W(r) dr = 1$  и  $\int_0^\infty rW(r) dr = r_0$  ( $r_0 \sim N^{\nu_d}$  — среднее расстояние между концами), что дает  $A = 3.032r_0^{-(3+\theta)}$ ,  $B = 1.084r_0^{-\delta}$ .

Распределение по координате  $Z$  свободного конца цепи получается интегрированием объемной плотности  $W(r)/4\pi r^2$  по  $X$  и  $Y$ :

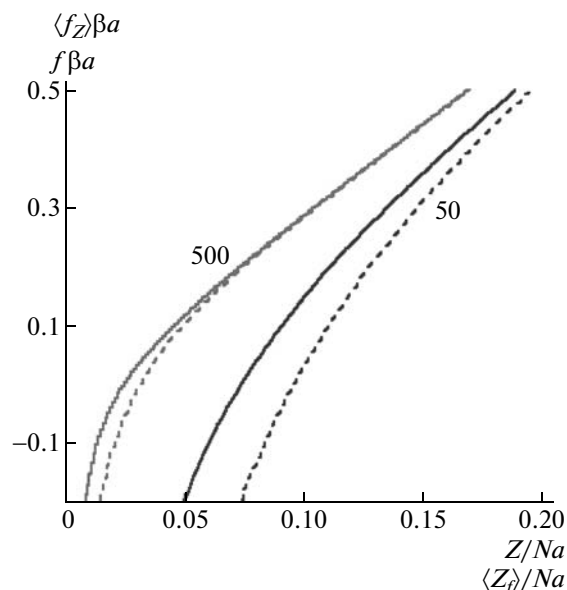
$$W(Z) = \iint \frac{W(\sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2})}{4\pi(X^2 + Y^2 + Z^2)} dXdY = \frac{A}{2\delta} B^{(\theta-2)/\delta} \Gamma\left(\frac{\theta+2}{\delta}, \frac{BZ^\delta}{r_0^\delta}\right), \quad (6)$$

где  $\Gamma(\alpha, x) = \int_x^\infty t^{\alpha-1} e^{-t} dt$  — неполная гамма-функция.





**Рис. 1.** Средняя сила  $\langle f_z \rangle \beta a$  как функция приведенного расстояния  $Z/Na$  между концами реальной цепи с объемными взаимодействиями (сплошная линия) и сила  $f \beta a$ , отложенная в зависимости от среднего расстояния  $\langle Z_f \rangle / Na$  (пунктирная). Число звеньев в цепи  $N = 50$ .



**Рис. 2.** Средняя сила  $\langle f_z \rangle \beta a$  в зависимости от  $Z/Na$  при удалении конца гауссовой цепи от отталкивающей плоскости (сплошные линии) и сила  $f \beta a$ , отложенная в зависимости от среднего расстояния конца цепи  $\langle Z_f \rangle / Na$  (пунктирные). Параметр взаимодействий звеньев цепи с плоскостью  $ca = -1$ . Цифры у кривых – число сегментов в цепи  $N$ .

Пользуясь формулой (6), легко рассчитать среднюю силу  $\langle f_z \rangle$ , действующую на концы цепи, в зависимости от расстояния между концами  $Z$  или получить среднее расстояние между концами  $\langle Z_f \rangle$  в зависимости от приложенной силы  $f$ .

На рис. 1 приведены кривые сила–растяжение и растяжение–сила для реальной короткой цепи с числом звеньев  $N = 50$  (отложены приведенное расстояние  $Z/Na$  и приведенная сила  $f \beta a$ ). В силовом ансамбле начальная область зависимости линейна, в соответствии с общей теорией. Коэффициент податливости в соотношении  $\langle Z_f \rangle = \frac{1}{k} f$  пропорционален квадрату невозмущенного размера цепи:  $1/k \sim r_0^2 \sim N^{2\nu}$ , что приводит к существенному отличию от отклика идеальной цепи с такой же ММ. Другое отличие от идеальной цепи состоит в том, что средняя сила в  $Z$ -ансамбле в области малых деформаций нелинейна и растет как  $Z^{1+\theta}$ . Это приводит к разнице между двумя ансамблями в начальной области растяжений, что заметно для коротких цепей с числом звеньев порядка нескольких десятков. Для длинных цепей с числом звеньев более тысячи ансамбли становятся практически эквивалентными.

*Растяжение гауссовой цепи, пришитой к отталкивающей плоскости*

Из строгой теории адсорбции гауссовой цепи на плоскости [37] следует, что в случае отталкива-

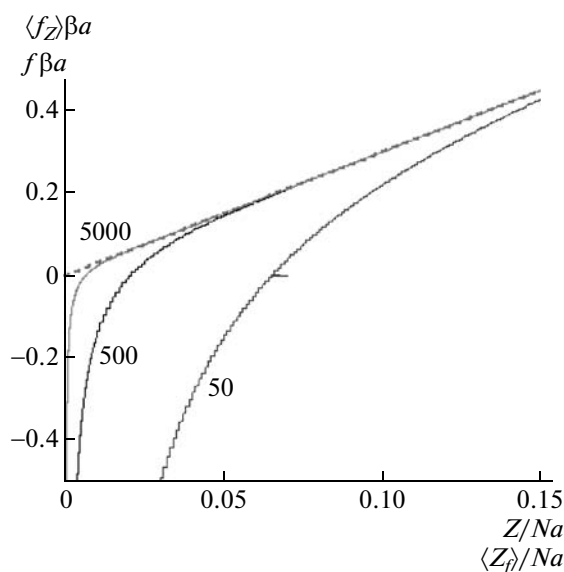
ния звеньев от плоскости распределение свободного конца цепи, пришитой к плоскости, по расстоянию  $Z$  от плоскости имеет вид

$$P(Z, c) = \frac{aZ}{2\sqrt{\pi}R^2(|c| + R + Z/2R)} \exp\left(-\frac{Z^2}{4R^2}\right) \quad (7)$$

Параметр взаимодействия  $c$  между звеном цепи и плоскостью в случае отталкивания является отрицательным; мы полагали его равным  $ca = -1$ . По мере удаления свободного конца цепи от отталкивающей плоскости средняя сила растяжения растет как

$$\beta \langle f_z \rangle = 3 \frac{Z}{Na^2} - \frac{1}{Z} + \frac{1}{Z + cNa^2/3} \quad (8)$$

Зависимость сила–растяжение в  $Z$ -ансамбле показана сплошными линиями на рис. 2. Зная распределение  $P(Z, c)$ , нетрудно рассчитать среднее расстояние между концами цепи при любой величине внешней силы, приложенной к свободному концу. Данная зависимость, т.е. кривая растяжение–сила в силовом ансамбле, показана на рис. 2 пунктиром. В области больших растяжений ( $Z \gg R$ ) влияние плоскости пропадает, и картина не отличается от поведения идеальной цепи в свободном объеме. При малых деформациях обе зависимости нелинейны, при этом сила меняет знак из-за наличия отталкивающей плоскости. По мере увеличения числа звеньев в цепи эквивалентность ансамблей выполняется все точнее.



**Рис. 3.** Средняя сила  $\langle f_z \rangle \beta a$  в зависимости от  $Z/Na$  при удалении конца гауссовой цепи от плоскости (пунктирная прямая) и сила  $\beta f a$ , отложенная в зависимости от среднего расстояния конца цепи  $\langle Z_f \rangle / Na$  (сплошные линии). Параметр адсорбционных взаимодействий отвечает критическим условиям  $c = 0$ . Цифры у кривых — число сегментов в цепи  $N$  в  $f$ -ансамбле.

#### Растяжение гауссовой цепи в критических условиях адсорбции

Как уже говорилось, значение  $c = 0$  параметра адсорбционных взаимодействий является критическим. Из строгой теории адсорбции гауссовой цепи на плоскости следует, что в критических условиях распределение свободного конца цепи по расстоянию  $Z$  от плоскости имеет вид половины гауссовой функции

$$P(Z, 0) = \begin{cases} a(\sqrt{\pi}R)^{-1} \exp\left(-\frac{Z^2}{4R^2}\right) & Z > 0 \\ 0 & Z < 0 \end{cases} \quad (9)$$

Часто пишут, что в критических условиях пришитая к плоскости гауссова цепь “не чувствует” этой плоскости [38]. В критических условиях по мере удаления от плоскости свободного конца цепи средняя сила растяжения растет линейно  $\beta \langle f_z \rangle = 3 \frac{Z}{Na^2}$  (зависимость показана на рис. 3 прямой пунктирной линией). Положение конца цепи в  $Z$ -ансамбле всегда отвечает значениям  $Z > 0$ , соответственно средняя сила всегда положительна, согласно определению (9).

С другой стороны, при наличии внешней силы, приложенной к свободному концу слабо адсорбированной цепи, т.е. в  $f$ -ансамбле, среднее расстояние между концами цепи зависит от  $f$  нелинейно:

$$\langle Z_f \rangle = 2\beta R^2 f + \frac{2R}{\sqrt{\pi}Y(-f\beta R)} \quad (10)$$

(данная зависимость показана на рис. 3 сплошными линиями). Приложенная сила может быть положительной (отрывающей) или отрицательной (прижимающей конец цепи к плоскости). Эквивалентность ансамблей достигается для асимптотически длинных цепей, однако для конечных цепей (даже довольно длинных) различие может быть весьма заметным, особенно в области слабых растяжений.

Как видно из приведенных выше примеров, полная эквивалентность зависимости сила—растяжение в  $Z$ - и  $f$ -ансамблях достигается только в том случае, когда функция распределения по координате  $Z$  в отсутствие внешней силы является гауссовой. Если функция распределения между концами отличается от гауссовой, то для цепей конечной длины зависимость сила—растяжение оказывается различной в разных ансамблях, однако это различие исчезает по мере удлинения цепи. Фактически различие между ансамблями исчезает для широкого класса функций распределения, когда свободная энергия деформации становится много больше  $kT$ . Последнее утверждение следует из общих теорем статистической механики в предположении, что свободная энергия как функция  $Z$  является выпуклой [39].

#### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ОТРЫВАНИИ АДСОРБИРОВАННОЙ ЦЕПИ ОТ ПЛОСКОСТИ В РАЗНЫХ АНСАМБЛЯХ

В этом разделе мы опишем аналогию между фазовым переходом газ—жидкость и отрыванием изолированной макромолекулы от адсорбирующей поверхности, к которой она пришита одним концом. Затем представим строгую аналитическую теорию отрывания идеальной цепи за свободный конец в двух разных ансамблях и продемонстрируем различия между ними для макромолекул конечной длины. Мы покажем, что хотя в термодинамическом пределе эти ансамбли становятся эквивалентными, в окрестности фазового перехода имеется ряд характеристик системы (флуктуации, функции распределения), которые ведут себя совершенно по-разному даже в термодинамическом пределе.

#### Аналогия между переходом газ—жидкость и отрыванием адсорбированной макромолекулы

Классическим примером фазового перехода первого рода является переход газ—жидкость [28, 31]. Этот переход можно рассматривать в  $(N, P, T)$ -ансамбле для заданного количества вещества с контролируемым давлением и температурой или в  $(N, V, T)$ -ансамбле с контролируемым объемом

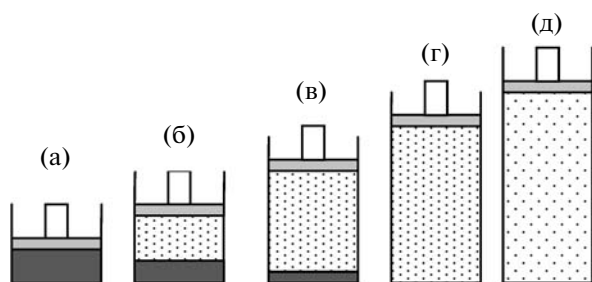


Рис. 4. Сосуществование фаз в системе пар—жидкость при постоянной температуре. Пояснения в тексте.

и температурой. Для описания фазового состояния вещества наиболее естественным является  $N, V, T$ -ансамбль, поскольку экспериментальные измерения часто производятся при фиксированном атмосферном давлении. К тому же в  $N, P, T$ -ансамбле фазовое состояние вещества однозначно определяется двумя интенсивными параметрами ( $P, T$ ) независимо от размера исследуемого образца, и свободная энергия Гиббса в этом ансамбле пропорциональна числу частиц  $N$ . Сосуществованию жидкой и газообразной фаз на  $P$ – $T$ -диаграмме отвечает определенная линия  $P^*(T)$ , заканчивающаяся критической точкой. При пересечении линии скачкообразно изменяются объем, энтропия и другие параметры. Каждой точке на линии сосуществования соответствует множество фазово-разделенных состояний с разным соотношением относительного объема фаз. Чтобы дискриминировать эти смешанные состояния, т.е. разделить их по фазовому составу, необходимо перейти в другой ансамбль —  $N, V, T$ .

Изменение объема при фиксированной температуре и числе частиц также приводит к фазовому переходу от жидкости к газу, но выглядит переход по-другому, поскольку в данном случае имеется широкая область сосуществования фаз. В  $(N, V, T)$ -ансамбле при увеличении объема  $V$  область жидкости (рис. 4а) переходит в область, где жидкость и насыщенный пар сосуществуют в равновесии друг с другом (рис. 4б, 4в). Затем при достаточно большом объеме сосуда жидкость полностью исчезает (рис. 4г), после чего пар становится ненасыщенным (рис. 4д).

Изотерма реального газа, т.е. зависимость  $P(V)$  при фиксированной температуре, имеет горизонтальный участок при  $P = P^*$ , отвечающий сосуществованию двух фаз (рис. 5а). В области сосуществования фаз доля молекул, принадлежащих жидкости, меняется линейно как функция объема (рис. 5б). Кривая бинодали, т.е. зависимость  $P^*(V)$ , ограничивающая область смешанных состояний при разной температуре, показана на рис. 5а пунктиром.

Как видно на рис. 5, в  $V$ -ансамбле фазовый переход не является скачкообразным, а “размазан”

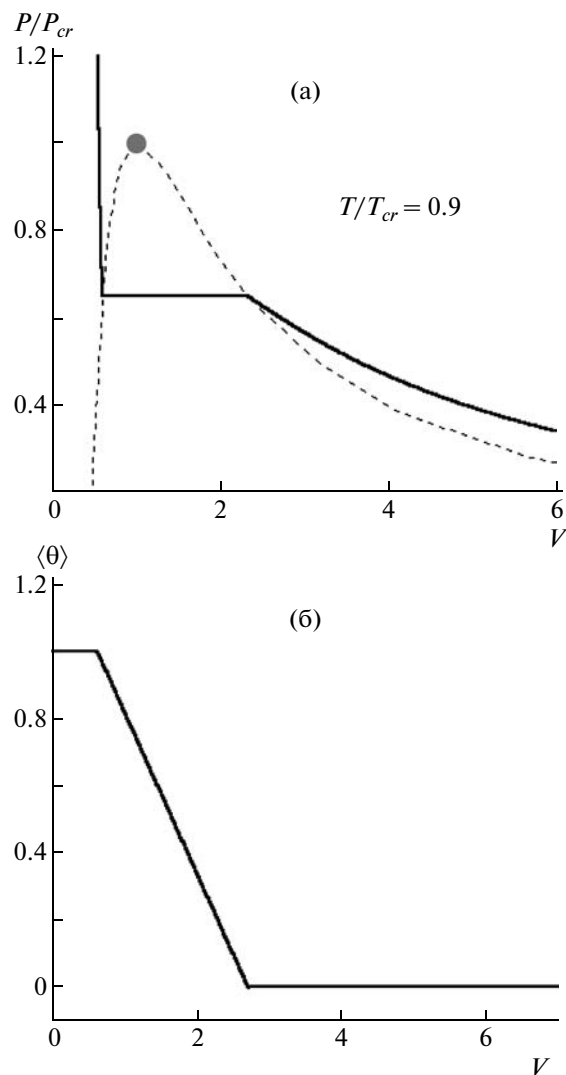
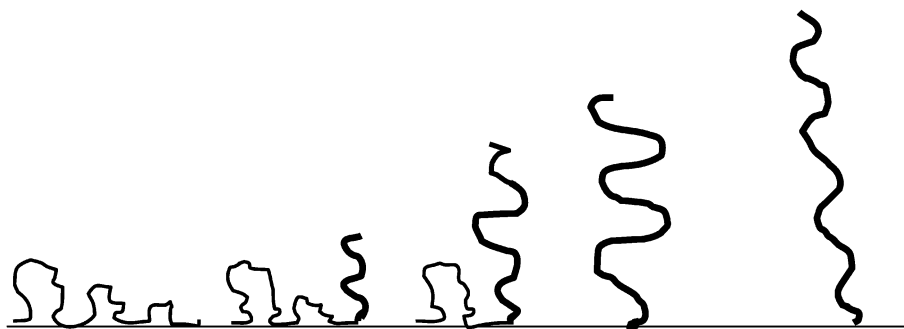


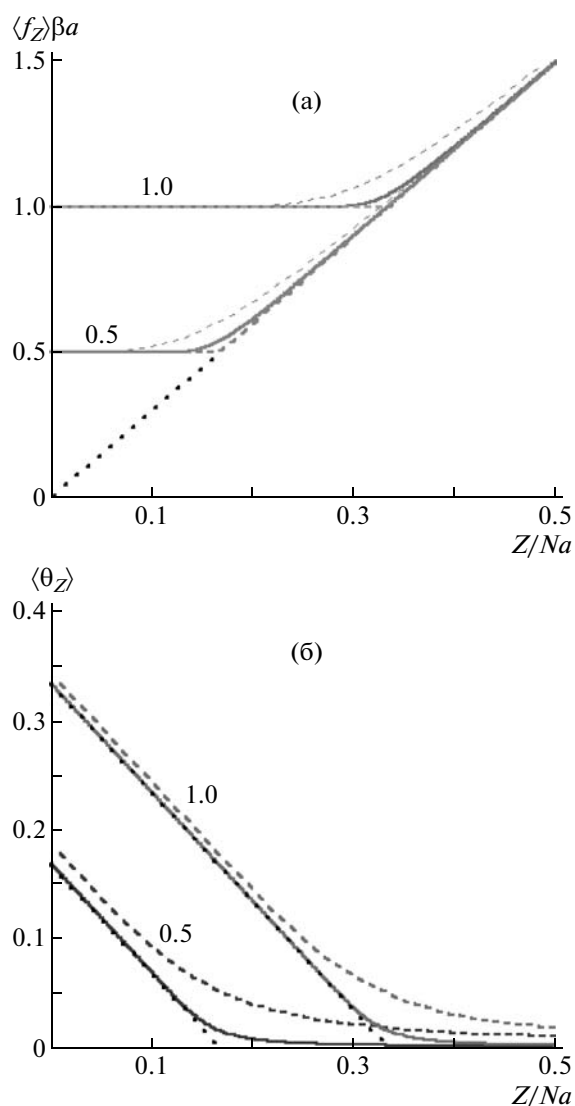
Рис. 5. Изотерма давление—объем для ван-дер-ваальсовой жидкости в приведенных координатах, отвечающих закону соответственных состояний (а), и средняя доля молекул, принадлежащих конденсированной фазе в зависимости от объема (б); температура, отнесенная к критической температуре, равна 0.9; а — плоский участок отвечает области сосуществования фаз; кривая бинодали показана пунктиром; критическая точка — кружком; б — убывающий линейный участок отвечает области сосуществования фаз.

по всей области изменения объема  $V$ , отвечающей сосуществованию фаз. Скачки, характерные для фазовых переходов первого рода, появляются только в  $P$ -ансамбле, где область сосуществования фаз сжимается в точку. Изотерма  $V(P)$  получается путем поворота (рис. 5а) и имеет скачок объема при  $P = P^*$ . При этом же давлении появляются скачки энергии и энтропии, а доля молекул, принадлежащих конденсированной фазе, скачкообразно меняется от единицы до нуля.

Обратимся теперь к изолированной гибкой макромолекуле, пришитой к адсорбирующей



**Рис. 6.** Последовательность конформаций полимерной цепи при постепенном увеличении высоты конца. Оторванные части макромолекулы (фазы) показаны жирными линиями.



**Рис. 7.** Средняя сила  $\langle f_Z \rangle \beta a$  (а) и средняя доля адсорбированных сегментов  $\langle \theta_Z \rangle$  (б) в зависимости от приведенной высоты конца цепи  $Z/Na$  при  $N = 100$  (штриховые линии) и  $1000$  (сплошные). Асимптотические зависимости (12) показаны пунктирными линиями. Цифры у кривых – параметр адсорбционных взаимодействий  $ca$ .

подложке одним концом. Адсорбированную макромолекулу можно оторвать от подложки двумя способами: либо постепенно увеличивая высоту  $Z$  непришитого конца цепи, либо прикладывая к нему некоторую отрывающую внешнюю силу  $f$ . Эти два способа отвечают двум различным статистическим ансамблям  $(N, Z, T)$  и  $(N, f, T)$ , которые для краткости мы называем  $Z$ - и  $f$ -ансамблями. Величина энергии адсорбционных взаимодействий, температура и число звеньев цепи  $N$  считаются постоянными.

На рис. 6 схематически изображена последовательность конформаций полимерной цепи при постепенном увеличении высоты оторванного конца цепи  $Z$ .

Можно увидеть аналогию между системами, изображенными на рис. 4 и 6, если адсорбированную часть макромолекулы рассматривать как конденсированную фазу, а оторванную часть – как газ. Высоту  $Z$  оторванного конца следует сопоставить объему  $V$ , а силу  $f$ , приложенную к оторванному концу, – давлению  $P$ . В обоих случаях имеется область сосуществования фаз. Для адсорбированной макромолекулы – это область значений  $Z$ , при которых в одной и той же цепи сосуществуют адсорбированная и оторванная части, которые мы называем “фазами”. Для каждой из них можно определить химический потенциал, и равновесное распределение звеньев между фазами при заданном  $Z$  отвечает условию равенства этих потенциалов. Существует и второе условие равновесия, аналогичное условию равенства давлений при сосуществовании жидкой и газовой фаз. Применительно к частично оторванной адсорбированной макромолекуле такое условие отражает равенство средних сил, приложенных к звену, находящемуся на границе фаз. При некотором расстоянии  $Z$  адсорбированная фаза полностью исчезает, и дальнейшее увеличение  $Z$  приводит только к последующему растяжению всей цепи.

Для асимптотически длинной цепи ( $N \rightarrow \infty$ ) средняя сила, действующая на конец, зафиксиро-

ванный в точке  $Z$ , остается постоянной ( $\langle f_z \rangle = f^*$ ), пока адсорбированная и оторванная фазы сосуществуют, а затем эта сила монотонно растет по мере удаления конца цепи от плоскости (рис. 7а). Средняя доля звеньев, связанных с поверхностью  $\langle \theta_z \rangle$  линейно убывает по мере увеличения  $Z$ , пока не достигает нуля (рис. 7б). На рис. 7а пунктиром показана линия бинодали (граница области существования), которая имеет вид прямой  $f^* \beta a = 3Z/Na$ . Вторая линия бинодали совпадает с осью ординат  $Z/Na = 0$ . Две линии бинодалей сходятся в критической точке  $(Z/Na)_{cr} = 0, f_{cr} = 0$ . Подробное обсуждение теории, лежащей в основе рис. 7, дано ниже. Здесь мы хотим только отметить тесную аналогию между рис. 7 и 5.

Отметим, что линейная зависимость средней силы от расстояния между концами идеальной цепи, оторванной от адсорбирующей плоскости, сохраняется вплоть до достаточно сильных растяжений  $Z/Na \approx 0.3-0.4$ , после чего надо вводить поправки на эффекты конечной растяжимости цепи.

Аналогично тому, как в  $(P, T)$ -ансамбле система жидкость—пар претерпевает скачкообразные изменения, в силовом  $f$ -ансамбле макромолекула резко меняет конформацию при достижении определенной величины внешней силы  $f = f^*$  (зависящей от параметра адсорбционных взаимодействий  $c$ ). Соответственно средняя доля адсорбированных звеньев остается постоянной при  $0 \leq f < f^*$ , после чего скачком падает до нуля.

*Теория отрывания адсорбированной идеальной цепи от плоскости*

Адсорбцию изолированной полимерной цепи на плоской твердой поверхности традиционно описывают континуальной моделью гауссовой цепи, состоящей из  $N$  сегментов длины  $a$  и прикрепленной одним концом к плоскости, благодаря чему трансляционная энтропия цепи как целого равна нулю. Случайные блуждания в  $X$ - $Y$ -плоскости не ограничены и описываются обычными гауссовыми функциями. Вероятность нахождения конца цепи в точке  $Z$  в направлении нормали (перпендикулярно к плоскости) дается выражением

$$P(Z) = a(\pi R^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{Z^2}{4R^2}\right) \times \left\{1 + \pi^{1/2} c R Y\left(\frac{Z}{2R} - cR\right)\right\}, \quad (11)$$

которое получено впервые в работе [41] (см. также работу [42]). Здесь, как и раньше, радиус инерции идеальной полимерной цепи в свободном объеме  $R = a(N/6)^{1/2}$ , а функция  $Y(x)$  определяется как  $Y(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(-x)$ , где  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$  — дополнительная функция ошибок. Величина  $P(Z)$

представляет статистическую сумму пришитой гауссовой цепи, свободный конец которой фиксирован на расстоянии  $Z$  от плоскости, поэтому свободная энергия цепи в  $Z$ -ансамбле равна  $\beta F_z = -\ln P(Z)$ .

Адсорбционный параметр  $c$  характеризует взаимодействие сегментов с поверхностью и может иметь различный знак. При  $c > 0$  макромолекула стремится выложиться на плоскости, при  $c < 0$  она десорбируется. Значение  $c = 0$  отвечает критическим условиям адсорбции. В адсорбционной области  $1/c$  имеет смысл средней толщины адсорбционного слоя. Статистический вес конфигурации цепи, имеющей  $m$  контактов с адсорбирующей плоскостью, содержит больцмановский фактор  $\exp(\beta a c m)$ . Более подробно связь между параметром  $c$  и микроскопическими параметрами взаимодействия звено—подложка обсуждается в работе [40].

Среднюю силу  $\langle f_z \rangle$ , действующую на конец цепи, фиксированный в точке  $Z$ , можно найти дифференцированием свободной энергии по  $Z$ :

$$\beta \langle f_z \rangle = \frac{\partial F_z}{\partial Z} = c + \frac{\frac{Z}{2R^2}}{1 + \sqrt{\pi} c R Y\left(\frac{Z}{2R} - cR\right)} \quad (12)$$

Среднее число контактов  $\langle m_z \rangle$  цепи с поверхностью в  $Z$ -ансамбле получается дифференцированием свободной энергии по параметру  $ca$ :

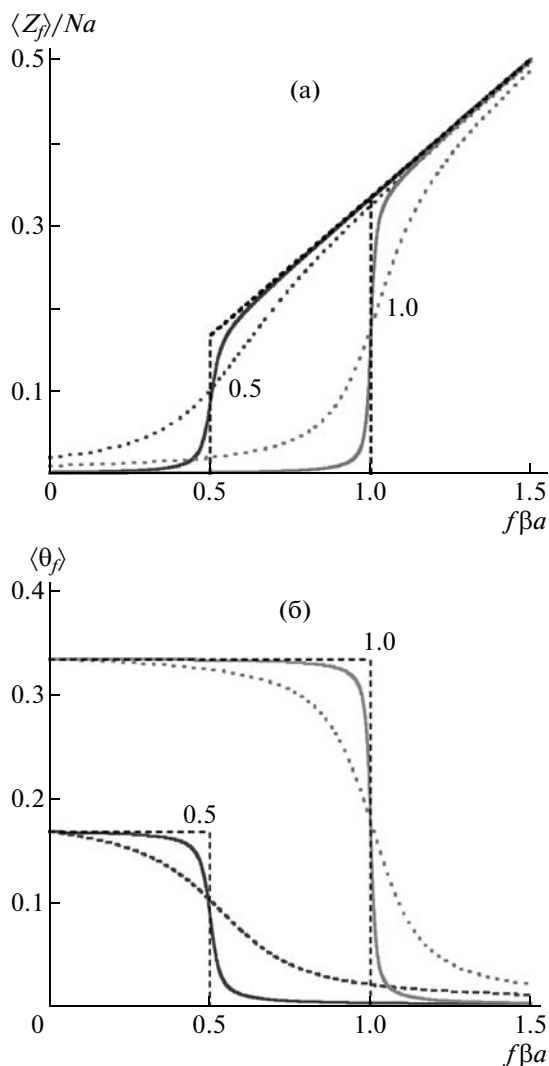
$$\langle m_z \rangle = \frac{\partial F_z}{\partial (ca)} = \frac{2cR^2 - Z}{a} + \frac{Z + (\sqrt{\pi} R) Y\left(\frac{Z}{2R} - cR\right)}{a + \sqrt{\pi} a c R Y\left(\frac{Z}{2R} - cR\right)} \quad (13)$$

Распределение по числу контактов в  $Z$ -ансамбле вычисляется по формуле [43]:

$$P_z(m) = (P(Z)^{-1}) \exp(mca) \int_0^N \exp\left(-\frac{a^2 m^2 N}{4R^2 n} - \frac{Z^2}{4R^2(N-n)}\right) [n(N-n)]^{-1/2} dn \quad (14)$$

В ансамбле с приложенной внешней силой  $f$  статистический вес всех конформаций, оканчивающихся на одной и той же высоте  $Z$ , равен  $P_f(Z) = P(Z) \exp(\beta f Z)$ . Положительные значения  $f$  соответствуют силам, отрывающим полимерную цепь от плоскости, а отрицательные — силам, прижимающим конец цепи.

Статистическая сумма адсорбированной гауссовой цепи, отрываемой внешней силой  $f$ , полу-



**Рис. 8.** Средняя приведенная высота конца цепи  $\langle Z_f \rangle / Na$  (а) и средняя доля сорбированных звеньев  $\langle \theta_f \rangle$  (б) в зависимости от приложенной силы  $f\beta a$  при  $N = 100$  (пунктирные линии) и  $1000$  (сплошные). Асимптотические зависимости (20) и (21) показаны штриховыми линиями. Цифры у кривых – параметр адсорбционных взаимодействий  $ca$ .

чается интегрированием  $P_f(Z)$  по всем положениям конца цепи [40]:

$$Q_f = \frac{cY(-cR) - \beta fY(-\beta fR)}{(c - \beta f)} \quad (15)$$

Зная свободную энергию  $\beta F_f = -\ln Q_f$  цепи в  $f$ -ансамбле, получают выражения для средней высоты свободного конца цепи

$$\begin{aligned} \langle Z_f \rangle &= \frac{\partial F_f}{\partial (\beta f)} \\ &= \frac{(2\beta^2 f^2 R^2 + 1)Y(-\beta fR) + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\beta fR}{\beta fY(-\beta fR) - cY(-cR)} - \frac{1}{\beta f - c} \end{aligned} \quad (16)$$

и для среднего числа контактов цепи с плоскостью

$$\begin{aligned} \langle m_f \rangle &= \frac{\partial F_f}{\partial (ca)} \\ &= \frac{(2c^2 R^2 + 1)Y(-cR) + \frac{2}{\sqrt{\pi}}cR}{caY(-cR) - \beta faY(-\beta fR)} - \frac{1}{ca - \beta fa} \end{aligned} \quad (17)$$

Распределение по числу контактов в  $f$ -ансамбле дается формулой

$$\begin{aligned} P_f(m) &= (Q_f)^{-1} \left( 1 + \sqrt{\pi} \beta f R Y \left( \frac{ma}{2R} - \beta f R \right) \right) \times \\ &\times \exp \left( cma - \frac{m^2 a^2}{4R^2} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

*Сопоставление двух ансамблей:  
демонстрация различного поведения*

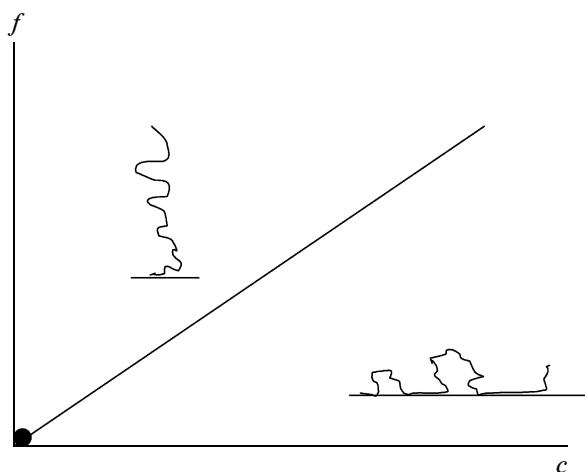
Выше были приведены точные аналитические зависимости средней силы и средней доли адсорбированных сегментов от высоты конца цепи  $Z$ . В асимптотическом пределе  $N \rightarrow \infty$  эти строгие выражения значительно упрощаются:

$$\beta a \langle f_z \rangle = \begin{cases} ca & Z / Na \leq ca / 3 \\ \frac{3Z}{Na} & Z / Na \geq ca / 3 \end{cases} \quad (19)$$

$$\langle \theta_z \rangle = \frac{\langle m_z \rangle}{N} = \begin{cases} \frac{ca}{3} - \frac{Z}{Na} & Z / Na \leq ca / 3 \\ 0 & Z / Na \geq ca / 3 \end{cases} \quad (20)$$

Асимптотические формулы достаточно хорошо описывают поведение длинных цепей, состоящих из тысячи звеньев и более (рис. 7). Для относительно коротких цепей с  $N \sim 100$  эффекты конечности системы становятся существенными и делают зависимости более плавными. Асимптотическая прямая линия  $\beta a \langle f_z \rangle = \frac{3Z}{Na}$ , показанная пунктиром на рис. 7а, ограничивает область сосуществования фаз и тем самым представляет собой линию бинодали. Она заканчивается в критической точке с координатами  $\langle f_z \rangle = 0$  и  $Z/Na = 0$ , которым соответствует критическое значение  $c = 0$ .

В отличие от конформационных превращений в  $Z$ -ансамбле, переход под действием приложенной внешней силы из адсорбированного состояния в оторванное вытянутое состояние происходит скачком (рис. 8). В силовом  $f$ -ансамбле макромолекула резко меняет конформацию при достижении определенной величины внешней силы  $f = f^*$  (зависящей от параметра адсорбционных взаимодействий  $c$ ). Это аналогично скачкообразным изменениям, которые претерпевает система жидкость–пар в  $(P, T)$ -ансамбле. Зависимость средней высоты свободного конца от



**Рис. 9.** Фазовая диаграмма адсорбирующейся макромолекулы при наличии внешней отрывающей силы и типичные конформации цепи, отвечающие разным фазам. Бикритическая точка  $c_{cr} = 0, f_{cr} = 0$  показана темным кружком.

приложенной силы  $f$  в асимптотическом пределе  $N \rightarrow \infty$  дается формулой

$$\frac{\langle Z_f \rangle}{Na} = \begin{cases} 0 & \beta f < c \\ \frac{\beta f a}{3} & \beta f > c \end{cases} \quad (21)$$

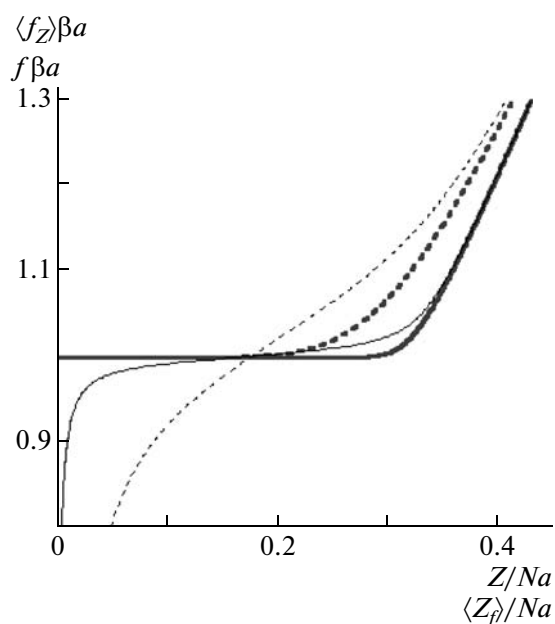
Средняя доля адсорбированных звеньев  $\langle \theta_f \rangle = ca/3$  в силовом ансамбле постоянна до точки перехода  $\beta f^* = c$ , а затем скачком обращается в нуль. Скачкообразным образом меняется и энергия адсорбции макромолекулы.

Эффекты конечности размывают эти скачки, как видно на рис. 8. Для конечных  $N$  зависимости имеют  $S$ -образный вид, характерный для переходов первого рода в конечных системах. Подобные  $S$ -образные кривые получают при моделировании самых разных систем (магнетики, спиновые стекла, бинарные сплавы [44]), и они не являются специфичными только для полимеров. Закономерное обострение кривых с ростом размера системы, как и наличие точки пересечения кривых для разных значений  $N$ , позволяет судить о фазовом характере перехода и оценивать положение точки перехода.

Фазовая диаграмма системы в силовом ансамбле, в координатах  $f$ – $c$  показана на рис. 9. Как следует из строгой аналитической теории [40], в асимптотическом пределе  $N \rightarrow \infty$  линия сосуществования описывается простым уравнением  $\beta f^* = c$ . Она ограничена бикритической точкой  $c_{crit} = 0, f_{crit} = 0$ .

*Сопоставление двух ансамблей: существование эквивалентности*

В  $Z$ -ансамбле средняя сила  $\langle f_Z \rangle$ , действующая на конец цепи, и средняя доля адсорбированных



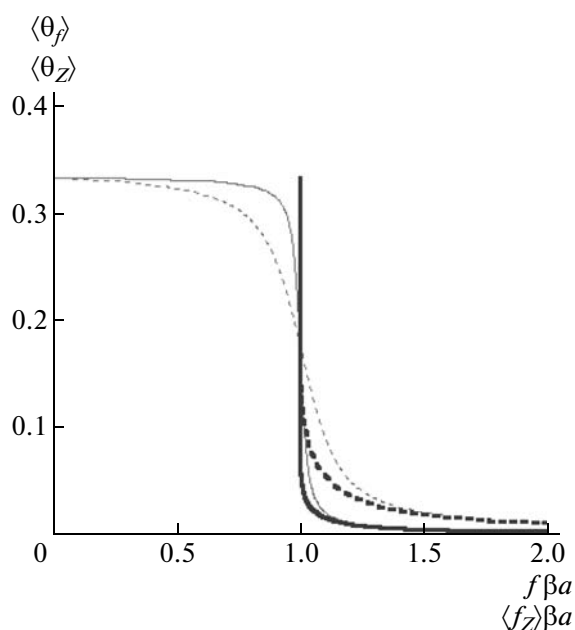
**Рис. 10.** Средняя сила  $\langle f_Z \rangle \beta a$  в зависимости от высоты конца цепи  $Z/Na$  в  $Z$ -ансамбле (полужирные линии) и сила  $f \beta a$  в зависимости от средней высоты конца  $\langle Z_f \rangle / Na$  в  $f$ -ансамбле (тонкие линии).  $N = 100$  (пунктир) и 1000 (сплошные линии).  $ca = 1$  для всех кривых.

звеньев  $\langle \theta_Z \rangle$  являются функцией положения конца цепи  $Z$ . В силовом ансамбле управляющим параметром является внешняя сила, приложенная к свободному концу цепи, и соответственно средняя доля адсорбированных звеньев  $\langle \theta_f \rangle$  как и средняя высота конца  $\langle Z_f \rangle$  является функцией  $f$ . Понятие об эквивалентности ансамблей подразумевает две вещи: во-первых, зависимости сила–деформация и деформация–сила, т.е.  $\langle f_Z \rangle$  от  $Z$  и  $f$  от  $\langle Z_f \rangle$  должны совпадать. Во-вторых, средние характеристики, такие как доля адсорбированных звеньев, должны быть одинаковыми в системе с фиксированным  $Z$  и в системе с таким же значением  $\langle Z_f \rangle$  иными словами,  $\langle \theta_Z \rangle = \langle \theta_f \rangle$  при условии  $\langle Z_f \rangle = Z$ .

Зависимости  $\langle f_Z \rangle$  от  $Z$  и  $f$  от  $\langle Z_f \rangle$  для цепей различной длины при одном и том же значении параметра адсорбционных взаимодействий  $ca = 1.0$  сопоставлены на рис. 10.

На рис. 11 представлена средняя доля контактов  $\langle \theta_f \rangle$  цепи с плоскостью в зависимости от силы  $f$  в силовом ансамбле и  $\langle \theta_Z \rangle$  от  $\langle f_Z \rangle$  в  $Z$ -ансамбле, при одинаковых значениях параметра адсорбционных взаимодействий  $ca = 1$ .

Прикладываемую силу  $f$  варьировали от нуля до двух, поэтому переход в силовом ансамбле имеет  $S$ -образную форму для цепей конечной длины. По мере увеличения  $N$  переход закономерно обостряется, сохраняя симметричность формы. В то же время средняя сила в  $Z$ -ансамбле всегда оказывалась больше единицы, в результате



**Рис. 11.** Средняя доля адсорбированных звеньев в зависимости от приложенной силы  $f\beta a$  в силовом ансамбле (тонкие линии) и в зависимости от средней силы  $\langle f_Z \rangle \beta a$  в  $Z$ -ансамбле (полужирные линии).  $ca = 1$  для всех кривых.  $N = 100$  (пунктирные линии) и 500 (сплошные).

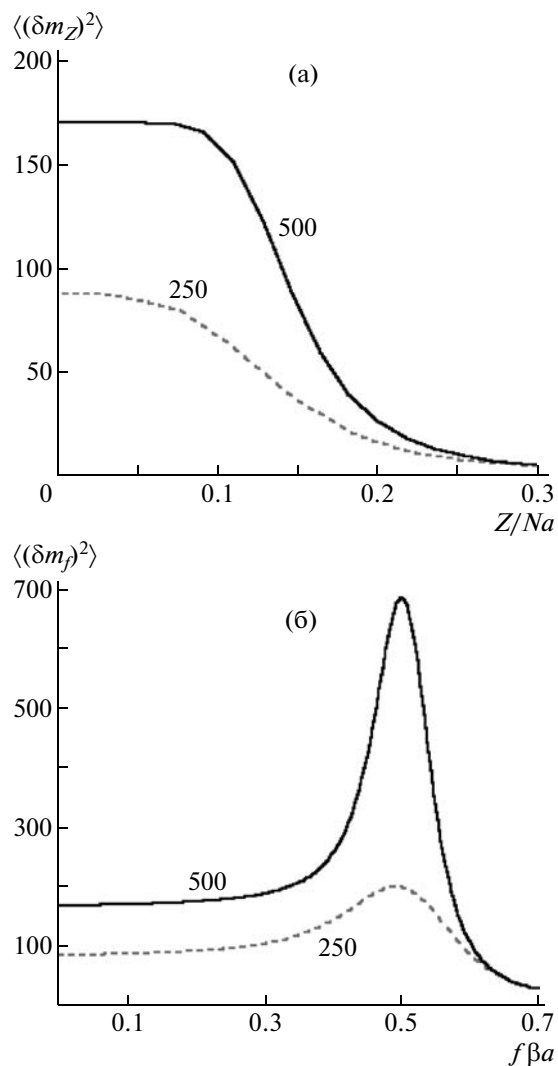
чего форма перехода получается асимметричной. При  $f \geq 1$  оба ансамбля в асимптотическом пределе  $N \rightarrow \infty$  дают совпадающие результаты.

Среднюю долю контактов  $\langle \theta_Z \rangle$  цепи с плоскостью в зависимости от высоты конца  $Z/Na$  можно сопоставить с зависимостью  $\langle \theta_f \rangle$  от  $\langle Z_f \rangle / Na$ . Оказывается, что в асимптотическом пределе  $N \rightarrow \infty$  кривые совпадают, что свидетельствует об эквивалентности ансамблей. В то же время для относительно коротких цепей с  $N = 100$  различие между поведением в двух ансамблях весьма заметно и могло бы быть обнаружено экспериментально.

Суммируя, можно сказать, что для рассматриваемой системы  $Z$ - и  $f$ -ансамбли действительно эквивалентны в термодинамическом пределе. В то же время заметные различия между ансамблями существуют для конечных цепей с типичными значениями ММ. Эти различия могут проявляться в большей или меньшей степени в зависимости от конкретной измеряемой величины.

#### Флуктуации и функции распределения в разных ансамблях

Ранее мы показали эквивалентность  $Z$ - и  $f$ -ансамблей при отрывании адсорбированной макромолекулы от плоскости. При соблюдении условия  $Z = \langle Z_f \rangle$  среднее число контактов достаточно длинной цепи с адсорбирующей поверхностью, вычисленное в разных ансамблях (или измерен-



**Рис. 12.** Флуктуации числа контактов  $\langle (\delta m_Z)^2 \rangle$  в зависимости от приведенной высоты конца цепи  $Z/Na$  в  $Z$ -ансамбле (а) и  $\langle (\delta m_f)^2 \rangle$  в зависимости от приложенной внешней силы  $f\beta a$  в  $f$ -ансамбле (б).  $ca = 0.5$  для всех кривых. Цифры у кривых – число звеньев в цепи  $N$ .

ное при соответствующих условиях), совпадает. Это утверждение справедливо и для других средних характеристик. Однако общие принципы статистической механики, вообще говоря, не предполагают совпадения в различных ансамблях более детальных характеристик. Чтобы проиллюстрировать это, мы рассмотрели флуктуации числа адсорбированных звеньев в разных ансамблях. В  $Z$ -ансамбле величина флуктуации определяется положением конца цепи  $Z$ , а в силовом ансамбле – величиной внешней силы  $f$  (рис. 12). Как видно из рис. 12, характер указанных зависимостей существенно различен. В  $Z$ -ансамбле величина флуктуации в области сосуществования фаз сначала постоянна и не зависит от высоты конца це-

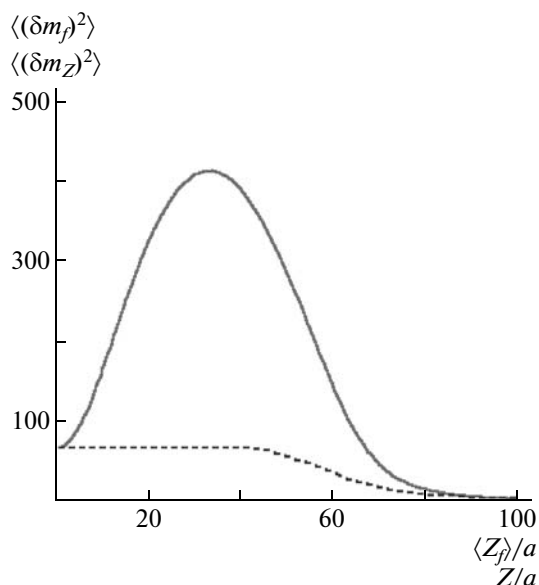


пи  $Z$ . Анализ показывает, что в данной области средний квадрат флуктуации числа контактов  $\langle(\delta m_z)^2\rangle$  пропорционален числу звеньев цепи и в асимптотическом случае дается простой формулой  $\langle(\delta m_z)^2\rangle = \langle m_z^2\rangle - \langle m_z\rangle^2 = N/3$ . Вблизи значений  $Z$ , отвечающих полному отрыву макромолекулы (т.е. исчезновению адсорбированной фазы), флуктуации резко уменьшаются.

В  $f$ -ансамбле величина флуктуаций числа контактов в начальной области малых внешних сил совпадает с начальным значением флуктуаций; в  $Z$ -ансамбле отвечает флуктуациям адсорбированной фазы. Вблизи точки перехода имеется узкая область аномально больших флуктуаций  $\langle(\delta m_f)^2\rangle \sim \sim N^2$ . Ширина области перехода  $\beta\Delta f \sim (cNa^2)^{-1}$  уменьшается с ростом размера системы, что характерно для переходов первого рода. Максимальное значение флуктуаций для асимптотически длинных цепей дается выражением  $\langle(\delta m_f)^2\rangle = (caN)^2/108$ .

Сопоставление флуктуации в двух ансамблях показано на рис. 13 в зависимости от высоты конца цепи  $Z$  или средней высоты  $\langle Z_f \rangle$ . Область аномальных флуктуаций в  $f$ -ансамбле становится широкой при пересчете сил в средние значения высоты и фактически перекрывает всю область сосуществования фаз. Отношение максимальных флуктуаций в двух ансамблях пропорционально  $N$ . Напомним, что, обсуждая аномальные флуктуации, мы имеем в виду пересечение линии фазовых переходов первого рода вдали от критической точки  $c = 0, f = 0$  (рис. 9). Применительно к переходам газ–жидкость эти флуктуации обычно не обсуждаются в литературе, поскольку экспериментально их чрезвычайно трудно наблюдать. (Флуктуации любой макроскопической величины, например полного объема, при заданных давлении и температуре на линии сосуществования фаз полностью подавлены из-за наличия таких эффектов, как сухое трение, поверхностное натяжение и пр.) Интерес к изучению подобного рода флуктуаций возник относительно недавно в связи с развитием методов компьютерного моделирования [44]. При этом число частиц в моделируемых системах достаточно велико для формирования фаз, но на много порядков меньше, чем в типичных реальных макросистемах.

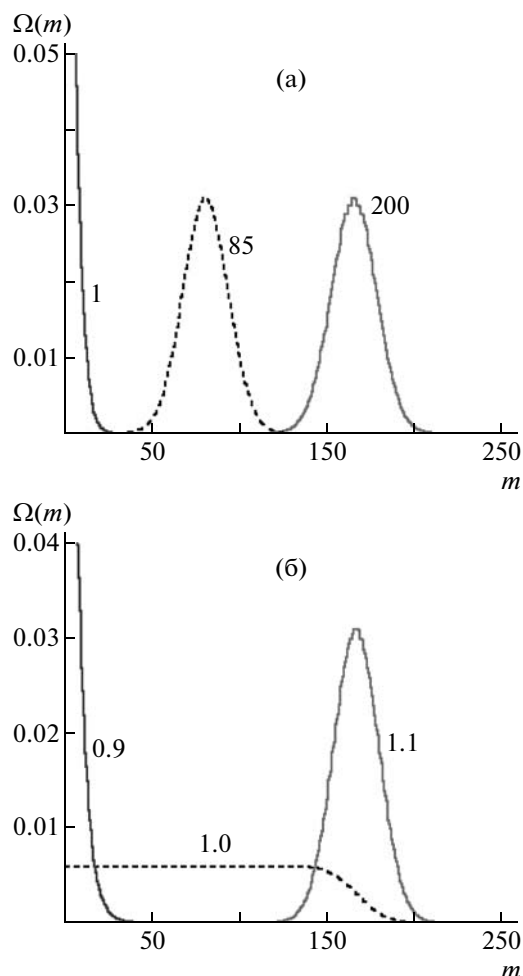
Различный характер флуктуационного поведения, естественно, определяется отличием в функциях распределения по числу контактов в разных ансамблях. На рис. 14 приведены функции распределения по числу контактов в цепи из 500 звеньев. Выбранные значения внешних параметров отвечают трем качественно различным состояниям. При  $Z = a$  (или  $\langle Z_f \rangle = a$ ) вся цепь находится в адсорбированной фазе; при  $Z = \langle Z_f \rangle = 200a$  цепь целиком оторвана от плоскости и почти не имеет контактов с нею; наконец, при  $Z = \langle Z_f \rangle = 85a$  мак-



**Рис. 13.** Флуктуации числа контактов в зависимости от высоты конца цепи  $Z/a$  или от средней высоты конца  $\langle Z_f \rangle/a$  при отрывании адсорбированной цепи в  $Z$ -ансамбле (пунктирная линия) и в  $f$ -ансамбле (сплошная),  $ca = 1, N = 200$ . Полный отрыв цепи, рассчитанный по асимптотической формуле (20), происходит при  $Z/a = 67$ .

ромолекула разделена между адсорбированной и оторванной фазами примерно пополам. Для каждого из перечисленных состояний средние значения числа контактов  $\langle m_z \rangle$  и  $\langle m_f \rangle$  в обоих ансамблях практически совпадают. Как видно на рис. 14, для чистых однофазных состояний одинаковыми оказываются и распределения по числу контактов. Однако в двухфазной области, т.е. в непосредственной близости к точке фазового перехода, распределения разительно отличаются друг от друга. В то время как в  $Z$ -ансамбле распределение близко к гауссовому и имеет ту же ширину, что и в чистой адсорбированной фазе, распределение в  $f$ -ансамбле имеет форму аномально широкого плоского плато. Причина этого заключается в следующем: в  $f$ -ансамбле в точке перехода система сильно флуктуирует: все фазово-разделенные состояния с различной длиной адсорбированной части (от полностью адсорбированных до полностью оторванных) имеют одинаковые статистические веса и реализуются с равной вероятностью.

Итак, при фазовом переходе первого рода, который сопровождает отрывание адсорбированной цепи от плоскости, средние равновесные характеристики эквивалентны в разных ансамблях (в термодинамическом пределе). В то же время флуктуации числа контактов и функции распределения по контактам в области перехода оказываются совершенно разными, и это различие обостряется по мере стремления к термодинамическому пределу.



**Рис. 14.** Распределение по числу контактов при отрывании адсорбированной цепи в  $Z$ -ансамбле (а) и в  $f$ -ансамбле (б).  $ca = 1$ ,  $N = 500$ . Кривые отвечают трем значениям  $Z/a = 1, 85$  и  $200$  для  $Z$ -ансамбля, и таким же трем значениям  $\langle Z \rangle/a$  для  $Z$ -ансамбля при  $f\beta a = 0.9, 1.0, 1.1$  соответственно.

*Заключительные замечания  
о системе жидкость—газ и адсорбированной  
полимерной цепи*

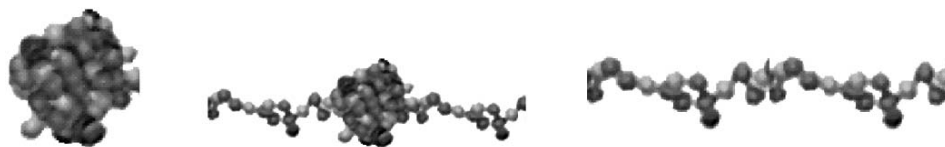
Мы достаточно подробно проследили аналогию между системой жидкость—газ и отрыванием адсорбированной полимерной цепи. Важно подчеркнуть, что такая аналогия распространяется только на равновесное поведение сравниваемых систем. Интересные отличия возникают, когда мы обращаемся к эффектам метастабильности в этих системах. Как известно [31], метастабильные состояния могут проявляться в области между линиями бинадали и спинодали. В этой области неравновесная свободная энергия как функция параметра порядка имеет два минимума.

Более глубокий минимум отвечает равновесному состоянию системы, а менее глубокий — метастабильному состоянию. Метастабильные со-

стояния перегретой жидкости или переохлажденного пара легко наблюдаются экспериментально. Их существование обусловлено значительными поверхностными эффектами, определяющими механизм появления новой фазы путем зародышеобразования. В противоположность этому границей раздела между оторванной и адсорбированной частями полимерной цепи служит одно звено. В таком случае появление границы не связано с избыточной поверхностной энергией, что устраняет необходимость зародышеобразования. В конечном итоге метастабильные состояния при отрывании полимерной молекулы внешней силой полностью отсутствуют; другими словами, линии бинадали и спинодали совпадают (см. обсуждение этого вопроса в работе [40]).

В заключение раздела ответим на естественный вопрос, почему мы проводили аналогию полимерной цепи с переходом газ—жидкость, притом, что фазовые переходы в магнетиках и бинарных смесях изучены не менее подробно. Дело в том, что естественными параметрами, определяющими фазовое состояние ферромагнетика, являются температура  $T$  и внешнее магнитное поле  $H$ . Именно в этом  $(T, H)$ -ансамбле зависимость средней намагниченности  $\langle M \rangle$  от внешнего поля при фиксированной температуре претерпевает скачок (или имеет S-образный вид в системе конечных размеров). Таким образом, магнитный момент служит аналогом объема, скачкообразно меняющегося при изотермическом изменении давления в системе газ—жидкость. Однако сопряженный  $(T, M)$ -ансамбль, который был бы аналогом  $NVT$ -ансамбля, невозможно реализовать экспериментально. Для этого нужно было бы уметь плавно менять полный магнитный момент образца при постоянной температуре в области сосуществования фаз и наблюдать за изменением среднего магнитного поля. В принципе такую ситуацию можно было бы реализовать при компьютерном моделировании, однако она требует специальных ухищрений.

Обратная ситуация возникает при изучении фазовых переходов в бинарных смесях. В данном случае область сосуществования фаз исследуют, меняя соотношение компонентов смеси, что аналогично изменению полного объема в системе газ—жидкость. Как обсуждалось выше, в таком ансамбле нет характерных скачков. Эти скачки можно было бы наблюдать в сопряженном ансамбле, однако величиной, сопряженной составу смеси, является обменный химический потенциал. Для него в настоящее время не существует удобных способов экспериментального контроля. Таким образом, единственной классической неполимерной системой, для которой оба сопряженных ансамбля являются вполне наглядными и экспериментально реализуемыми (кроме дели-



**Рис. 15.** Глобулярная цепь, растягиваемая путем увеличения расстояния  $Z$  между ее концами. Показано глобулярное состояние (слева), состояние растянутой цепи (справа) и сосуществование глобулярной и вытянутой микрофаз (в середине).

катного момента с макроскопическими флуктуациями), оказывается система газ–жидкость.

### РАСТЯЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ

В этом разделе обсуждается растяжение за концы сколлапсированной полимерной цепи в плохом растворителе, т.е. разрушение полимерной глобулы при ее растяжении. Мы покажем, что при увеличении расстояния  $Z$  между концами цепи полимерная глобула сначала деформируется, а затем образуется конформация, в которой сосуществуют две микрофазы: часть цепи находится в растянутом состоянии, а часть в глобулярном. Дальнейший рост  $Z$  приводит к своеобразному фазовому переходу из двухфазного состояния в однофазное состояние растянутой цепи. Кроме того, разрушение глобулы под действием внешней растягивающей силы происходит скачкообразно путем фазового перехода первого рода.

#### *Переход клубок–глобула*

Интерес к полимерным глобулам возник примерно 50 лет тому назад [45, 46] и был инициирован развитием молекулярной биофизики и, в частности, изучением структур глобулярных белков в водных растворах. Стабильность белковой глобулы в растворе обеспечивает баланс взаимодействий гидрофобных и гидрофильных групп [47]. Изолированная незаряженная гибкая макромолекула гомополимера в растворе коллапсирует, образуя сферическую глобулу, в условиях ниже  $\theta$ -точки, когда парные взаимодействия звеньев отвечают их притяжению. Отметим, что экспериментальное изучение глобулярных конформаций гибкоцепных гомополимеров в растворах наталкивается на заметные трудности, связанные с потерей растворимости [48, 49].

Теория перехода глобула–клубок в гомополимерах является принципиально важным разделом науки о полимерах. Такая теория, базирующаяся на аналогии между статистической физикой полимерной цепочки и квантовой механикой частицы во внешнем поле, была разработана И.М. Лифшицем и его учениками [50–52]. Авторы рассматривали состояния клубка и глобулы как две различные фазы и с помощью строгого аппарата теоретической фи-

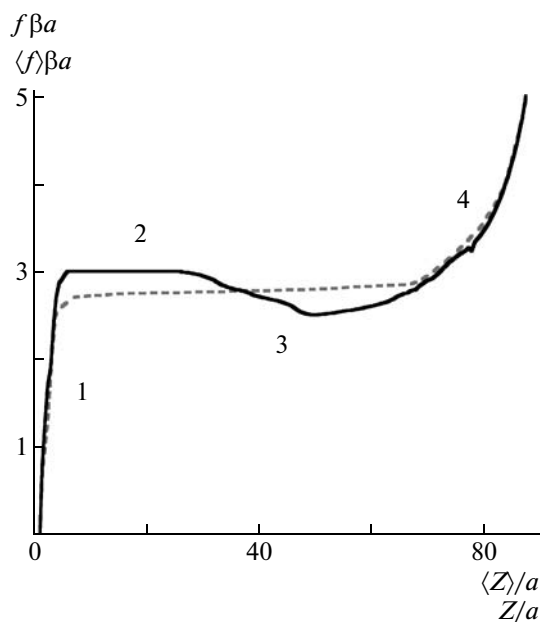
зики показали, что переход клубок–глобула в гибкоцепной молекуле гомополимера является фазовым переходом второго рода. При образовании глобулы ее плотность сначала не отличается от плотности клубка в  $\theta$ -точке, а затем непрерывно возрастает по мере удаления от нее.

Работы по теории перехода глобула–клубок [45, 46] основаны на достаточно простом подходе Флори [53] с учетом взаимодействия облака сегментов и деформации гауссовой цепи. К сожалению, в этих работах применяли неправильное выражение для энтропии деформации, так что корректные работы [54, 55] по теории перехода клубок–глобула, основанные на подходе Флори, были опубликованы лишь через 20 лет после работ [45, 46]. Результаты работ [54, 55] находятся в полном согласии с выводами работ [50–52], демонстрируя непрерывность перехода клубок–жидкая глобула в гибкой цепи.

Компьютерное моделирование методом Монте-Карло гибких цепей на простой кубической решетке показало, что переход клубок–глобула является фазовым переходом второго рода [56–58]. Кроме того, согласно недавно проведенному компьютерному моделированию с использованием решеточной модели с флуктуирующими связями [59], “жидкая” глобула может скачком превращаться в высокоупорядоченное, кристаллическое состояние. При этом разрыв между жидкой и кристаллической глобулой сокращается по мере удлинения цепи, так что в термодинамическом пределе следует (согласно работе [59]) ожидать в  $\theta$ -точке скачкообразного перехода клубок–кристаллическая глобула путем фазового перехода первого рода. Причины различного поведения этих двух моделей гибкоцепного полимера пока не вполне понятны.

#### *Компьютерное моделирование растяжения глобулы в $Z$ -ансамбле*

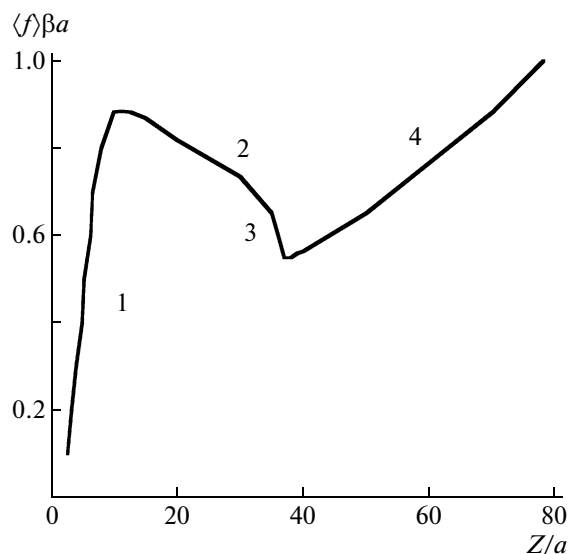
Ниже мы представим результаты компьютерного моделирования разрушения полимерной глобулы при увеличении расстояния  $Z$  между концами цепи (в  $Z$ -ансамбле). Одним из основных результатов явилась демонстрация сосуществования двух микрофаз: глобулярной и вытянутой (рис. 15).



**Рис. 16.** Зависимость средней силы от расстояния между концами в  $Z$ -ансамбле (сплошная линия) при растяжении гибкой модельной решеточной цепи в глобулярном состоянии по данным работы [60]. Пунктиром показана зависимость деформации от приложенной силы ( $f$ -ансамбль).  $N = 90$ ; энергия взаимодействия между звеньями  $\beta\epsilon = -1.5$ ; относительное отклонение от  $\theta$ -точки:  $(\epsilon - \epsilon_\theta)/\epsilon_\theta = 4.6$ . Участки 1, 2, 3 и 4 соответствуют трем фазовым состояниям, схематически представленным на рис. 15.

В работе [60] в  $Z$ -ансамбле методом Монте-Карло рассчитывали растяжение гибкой цепи из  $N = 90$  звеньев, пришитой к слабо притягивающей плоскости. Цепь моделировали случайными блужданиями на простой кубической решетке с запретом самопересечений. Энергию взаимодействия между звеньями полагали равной  $\beta\epsilon = -1.5$ , что отвечало их сильному взаимному притяжению и существованию компактной глобулы существенно ниже  $\theta$ -точки:  $\beta\epsilon_\theta \approx -0.269$  [56]. Как и раньше, мы используем обозначение  $\beta = 1/kT$ .

Зависимость средней силы от расстояния между концами показана на рис. 16. На кривой можно выделить несколько режимов растяжения: 1) область малых растяжений, где сила растет приблизительно линейно с расстоянием; 2) область постоянной силы; 3) область, где сила уменьшается с растяжением, что соответствует аномальному отрицательному модулю Юнга; 4) хорошо знакомая область растяжения полимера, в которой наличие сил притяжения или отталкивания между звеньями не играет существенной роли. Отметим, что максимальное значение  $Z/a$  на рис. 16 отвечает полностью растянутой цепи, а область сосуществования фаз (режимы 2 и 3) охватывает широкий интервал  $0.05 < Z/Na < 0.55$ .



**Рис. 17.** Зависимость средней силы от расстояния между концами при растяжении гибкой цепи в глобулярном состоянии. Расчет проведен методом самосогласованного поля [61] для цепи из  $N = 500$  звеньев при энергии взаимодействия  $\beta\chi = 0.8$ . Относительное отклонение от  $\theta$ -точки:  $(\chi - \chi_\theta)/\chi_\theta = 0.6$ . Участки 1, 2 и 4 соответствуют трем фазовым состояниям, схематически изображенным на рис. 15, участок 3 демонстрирует скачок средней силы.

Аналогичная зависимость  $\langle f \rangle$  от  $Z$ , рассчитанная численно методом самосогласованного поля для цепи длиной  $N = 500$  и параметра взаимодействия  $\chi = 0.8$  ( $\theta$ -точке соответствует  $\chi = 1/2$ ), представлена на рис. 17. Обратим внимание на отличие двух рисунков. Вместо постоянной силы (режим 2 на рис. 16) в области сосуществования фаз на рис. 17 наблюдается монотонное уменьшение силы с расстоянием, которое заканчивается скачком (режим 3 на рис. 17). Отметим также, что в отличие от рис. 16 области сосуществования фаз на рис. 17 отвечают небольшие растяжения цепи  $0.02 < Z/Na < 0.08$ . Это связано со значительно меньшим удалением от  $\theta$ -точки: в расчетах самосогласованным полем  $(\chi - \chi_\theta)/\chi_\theta = 0.6$ , а для модельной цепи на кубической решетке  $(\epsilon - \epsilon_\theta)/\epsilon_\theta = 4.6$ .

#### Теория растяжения глобулы в $Z$ -ансамбле

В первой, ставшей классической, работе по теории механического разрушения глобулы [62] растяжение глобулярной цепи происходило путем увеличения расстояния  $Z$  между ее концами. Авторы получили зависимость сила–деформация для трех областей  $Z$ . Недеформированная глобула

представлялась сферой радиуса  $r/a = \left(\frac{3N}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$ , где  $\rho$  – объемная доля (плотность) звеньев, зависящая от энергии притяжения звеньев, т.е. от удаления от  $\theta$ -точки. Заметим, что в большинстве численных расчетов энергия притяжения была такова, что плотность глобулы близка к единице. При малых деформациях сферическая глобула превращается в эллипсоид с сохранением той же плотности [62, 63] и, следовательно, объема. В этом режиме сила, препятствующая деформации, обусловлена увеличением поверхностной энергии. Следуя логике работы [62], представим площадь поверхности эллипсоида в виде

$$S = S_{\text{сф}} \left[ \frac{r}{Z} + \left(\frac{Z}{8r}\right)^{1/2} \frac{\arcsin \alpha}{\alpha} \right], \quad (22)$$

где  $S_{\text{сф}} = 4\pi r^2$  – поверхность сферической глобулы,  $Z$  – большая ось эллипсоида,  $\alpha = \left(1 - \left(\frac{2r}{Z}\right)^3\right)^{1/2}$  – параметр асимметрии эллипсоида.

При увеличении  $Z$  от величины  $2r$  поверхностная энергия сначала растет квадратично:

$$F_s \approx \frac{\sigma}{a^2} \left[ S_{\text{сф}} + \frac{2\pi}{5} (Z - 2r)^2 \right] \quad (23)$$

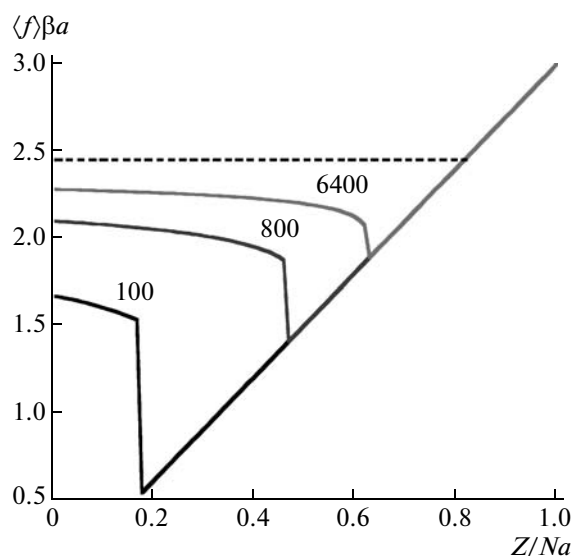
( $\sigma/a^2$  – поверхностное натяжение, т.е. избыточная свободная энергия на единицу поверхности). Данная величина определяется энергией взаимодействия звеньев и вдали от  $\theta$ -точки пропорциональна этой энергии. Соответственно средняя сила реакции  $\langle f \rangle = \partial F_s / \partial Z$  зависит линейно от деформации

$$\langle f \rangle \approx \frac{4\pi}{5} \frac{\sigma}{a^2} (Z - 2r) \quad (24)$$

Из формулы (22) следует, что, начиная с двукратного удлинения (при расстоянии между концами больше двух диаметров сферической глобулы), средняя сила реакции становится убывающей функцией  $Z$ . Такое поведение обычно сигнализирует о неустойчивости и стремлении к фазовому разделению. Например, растяжение жидкого эллипсоида, состоящего из обычной, неполимерной жидкости, приводит к его распаду на отдельные капли (это явление получило название рэлеевской неустойчивости). В макромолекуле звенья связаны в цепь, и при распаде глобулярного состояния термодинамически устойчивой становится двухфазная система, совмещающая слабо деформированный эллипсоид с вытянутым хвостом (рис. 15).

Неравновесная свободная энергия двухфазной системы: глобулы, состоящей из  $n$  звеньев, и растянутого хвоста из  $(N - n)$ -звеньев, записывается как сумма двух членов [63]:

$$\beta\Phi(Z, N | n) = \beta F_{gl}(n) + \frac{3Z^2}{2(N - n)a^2} \quad (25)$$



**Рис. 18.** Зависимость средней силы от расстояния между концами при растяжении гибкой цепи в глобулярном состоянии, рассчитанная путем численной минимизации неравновесной свободной энергии (25) для цепей различной длины  $N$  (цифры у кривых). Параметры глобулярного состояния цепи:  $-\beta\mu_0 = 1$ ,  $\sigma = 3.7$ . Участок постоянной средней силы  $\langle f_0 \rangle \beta a = \sqrt{-6\beta\mu_0} \approx 2.45$  для предельно длинной цепи  $N \rightarrow \infty$  показан пунктиром. Точка перехода для предельно длинной цепи отвечает значению  $\left(\frac{Z}{Na}\right)_0 = \left(\frac{-2\beta\mu_0}{3}\right)^{1/2} \approx 0.816$ .

Свободная энергия глобулы, отсчитанная от свободного клубка в объеме, складывается из основного объемного члена и поправочного поверхностного [64]:

$$F_{gl}(n) = -\mu_0 n + \sigma n^{2/3}, \quad (26)$$

где  $\mu_0$  зависит только от параметра взаимодействия звеньев: вдали от  $\theta$ -точки  $\mu_0$  пропорционально  $\chi$ , а вблизи  $\theta$ -точки  $\mu_0 \approx (\chi - \chi_0)^2$ . Второй член в формуле (25) представляет собой свободную энергию растяжения в приближении гауссовой цепи. Минимизируя неравновесную свободную энергию  $\Phi$  по  $n$ , получаем связь между степенью растяжения хвоста  $Z/(N - n)a$  и химическим потенциалом глобулы  $\mu_{gl} = \partial F_{gl} / \partial n$ :

$$\frac{Z}{(N - n)a} = \left(\frac{-2\beta\mu_{gl}}{3}\right)^{1/2} \quad (27)$$

Химический потенциал глобулы

$$\mu_{gl} = -\mu_0 + \frac{2}{3} \sigma n^{-1/3} \quad (28)$$

отрицателен, но по мере разрушения глобулы приближается к химическому потенциалу клубка из-за поверхностных эффектов. Соответственно

сила натяжения растянутого гауссового хвоста по мере растяжения убывает:

$$\beta\langle f \rangle = \frac{3Z}{(N-n)a^2} = a^{-1} \sqrt{6\beta[\mu_0 - 2/3(\sigma n^{-1/3})]} \quad (29)$$

Этот эффект был предсказан в работе [62] и наблюдается на рис. 16 и 17 (режим 3).

В работе [63] было показано, что неравновесная свободная энергия (25) кроме минимума, отвечающего сосуществованию двух микрофаз, может иметь еще один минимум при  $n = 0$ , что соответствует однофазному состоянию растянутой цепи и полному отсутствию глобулы. Существует некоторое критическое расстояние  $Z^*$ , начиная с которого этот однофазный минимум становится доминирующим, что приводит к скачкообразному исчезновению глобулы.

На рис. 18 показаны кривые зависимости средней силы от приведенного расстояния между концами цепи, полученные путем численной минимизации неравновесной свободной энергии (25) для цепей различной длины  $n = 100, 800$  и  $6400$  при некоторых значениях параметров глобулярного состояния:  $\beta\mu_0 = -1, \sigma = 3.7$ . Формула (25) не описывает растяжения глобулы, поэтому на рис. 18 нет режима 1, приведенного на рис. 16 и 17.

Наиболее просто выглядит поведение предельно длинной цепи  $N \rightarrow \infty$ , показанное пунктиром. Участок постоянной средней силы,  $\langle f_0 \rangle \beta a = \sqrt{-6\beta\mu_0}$  не зависящей от растяжения, отвечает сосуществованию микрофаз и продолжается до полного исчезновения глобулы при  $\left(\frac{Z}{Na}\right)_0 = \left(\frac{-2\beta\mu_0}{3}\right)^{1/2}$ ; второй участок соответствует растяжению хвоста и является линейной функцией растяжения (в гауссовом приближении). Именно такая картина приведена в работе [62]. Все отклонения от этого простого поведения связаны с эффектами конечного размера, которые для данной системы оказываются очень значительными. В частности, положение точки перехода (исчезновения глобулы) дается формулой

$$\left(\frac{Z}{Na}\right)^* \approx \left(\frac{Z}{Na}\right)_0 \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{\mu_0}\right)^{3/4} N^{-1/4}\right) \quad (30)$$

По мере уменьшения  $N$  точка перехода сдвигается в сторону меньших растяжений. В отличие от привычной картины скачкообразных переходов в конечных системах величина скачка силы в точке перехода увеличивается при уменьшении  $N$  и описывается следующим образом:

$$\Delta f \approx f_0 \left(\frac{\sigma}{3\mu_0}\right)^{3/4} N^{-1/4} \quad (31)$$

Доля звеньев в глобуле непосредственно перед разрушением равна  $n^* = \Delta f/f_0$ .

### *Растяжение глобулы под действием внешней силы*

Растяжение глобулярной цепи под действием внешней приложенной силы (в  $f$ -ансамбле) исследовано методом Монте-Карло в работах [60, 64] для гибких модельных цепей на простой кубической решетке. В работе [60] растяжение цепи с  $N = 90$  и  $\beta\varepsilon = -1.5$  исследовано также в  $Z$ -ансамбле. На рис. 16 мы сопоставили зависимости растяжение—средняя сила и среднее растяжение—сила, рассчитанные в указанной работе. Как видно, в области сосуществования микрофаз эти кривые различны, что демонстрирует неэквивалентность двух ансамблей для конечных систем. Кривая, полученная в  $Z$ -ансамбле, немонотонна и напоминает петлю Ван-дер-Ваальса, тогда как кривая в силовом ансамбле монотонна, и ее положение соответствует известному правилу Максвелла [28]. Авторы [60] не приводят данных, позволяющих прояснить вопрос об эквивалентности ансамблей в термодинамическом пределе. Тем не менее результаты предыдущего раздела позволяют нам утверждать, что в пределе  $N \rightarrow \infty$  указанные кривые совпадут.

Более детальное исследование перехода глобула—вытянутая цепь под действием внешней силы проведено в работе [64]. Показано, что в трехмерном пространстве этот переход является классическим примером переходов первого рода (в отличие от двумерного случая, где вопрос о характере перехода остается дискуссионным). В частности, в окрестности точки перехода (т.е. критического значения силы) было получено бимодальное распределение по расстоянию между концами цепи и по числу внутримолекулярных контактов. Эффекты конечности системы оказываются весьма заметными и проявляются в сдвиге точки перехода.

### СИСТЕМА С АНОМАЛЬНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ – МАКРОМОЛЕКУЛА, ПРИЖИМАЕМАЯ К ПЛОСКОСТИ НЕБОЛЬШИМ ПОРШНЕМ

Раздел посвящен аномальной системе – пришитой макромолекуле, которая придавливается к инертной плоскости небольшим поршнем (или сжимается между поршнями) и при таком сжатии претерпевает фазовый переход первого рода. Мы покажем, что в окрестности перехода поведение этой полимерной системы существенно различается в двух сопряженных ансамблях, причем различия не только не уменьшаются по мере увеличения системы, но становятся все более выраженными, сохраняясь в термодинамическом пределе.

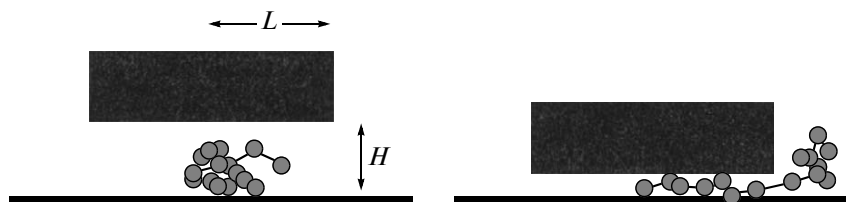


Рис. 19. Модель, используемая при описании сжатия полимерной цепи поршнем радиуса  $L$ . Слева показано слабо деформированное клубкообразное состояние цепи; справа – неоднородное состояние “цветка” с растянутым стеблем и клубковой “шапочкой”.

### Эксперименты и модель

В экспериментах по атомно-силовой спектроскопии [12, 13] полимерные цепи контурной длины 100–200 нм пришивали достаточно редко к инертной, неадсорбирующей поверхности, а затем сжимали небольшим щупом полукруглой формы. Радиус кривизны щупа  $L$  составлял порядка 20–50 нм, что превышало средний радиус инерции сжимаемой цепи  $R \sim 10$ –15 нм. В качестве модели такой системы мы будем рассматривать изолированную полимерную цепь, прижимаемую к инертной плоскости поршнем цилиндрической формы (рис. 19). Сделать щуп в виде цилиндрического поршня с плоской поверхностью в настоящее время экспериментально довольно сложно, однако модель макромолекулы, сжимаемой поршнем, содержит в себе основные физические особенности реальной системы.

Сжатие гауссовой цепи поршнем начали изучать J. Ennis и E. Sevick [65, 66], используя численные методы. Для цепи с объемными эффектами (в хорошем растворителе и  $\theta$ -растворителе) расчеты проводили методом Монте-Карло [67–70]. Численными методами изучали влияние на переход кривизны поршней [71, 72], адсорбции цепи на стенках поршня [73], сжатие звездообразной макромолекулы [74] и молекулы двублочного сополимера [75]. Аналитическое описание, основанное на скейлинговых представлениях, предложено в работах [76, 77]. Строгая аналитическая теория, описывающая равновесные и кинетические аспекты идеальной цепи, сжимаемой поршнями, построена в работах [78, 79]. Эффекты метастабильности, отрицательной сжимаемости, поведения цепи в сопряженных ансамблях описаны в работах [80–82]. Сопоставление аналитической теории сжатия цепи с объемными взаимодействиями в двумерном пространстве и расчетов методом Монте-Карло представлено в работе [83].

Оказалось, что по мере сжатия поршнем полимерная цепь внутри ограниченного объема постепенно превращается из трехмерного хаотически свернутого клубка в двумерный толстый “блин”, толщина которого монотонно уменьшается с уменьшением расстояния  $H$  между поршнем и плоскостью. Однако при достижении некоторого

критического сжатия  $H^*$  конформация цепи резко изменяется. Полимерная цепь внезапно разворачивается и, вытянувшись от места пришивки до края поршня, выбрасывает из сжатого пространства наружу значительную часть своих звеньев (рис. 19).

### Строгая аналитическая теория для гауссовой модельной цепи

Точное выражение для статистической суммы гауссовой цепи имеет вид [79]

$$Q(H, N) = Q_1 + Q_2 = \operatorname{erf}\left(\frac{L}{2R}\right) \exp\left[-\left(\frac{\pi R}{H}\right)^2\right] + \exp\left(-\frac{\pi L}{H}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{L}{2R} - \frac{\pi R}{H}\right)\right], \quad (32)$$

где  $Q_1$  – статистическая сумма цепи, заключенной в объеме под поршнем,  $Q_2$  – статистическая сумма неоднородного состояния, в котором часть звеньев находится вне поршня. Как и раньше, радиус инерции гауссовой цепи  $R = a(N/6)^{1/2}$ . Из выражения (32) следуют асимптотические ветви свободной энергии  $\beta F = -\ln Q(H, L, N)$ :

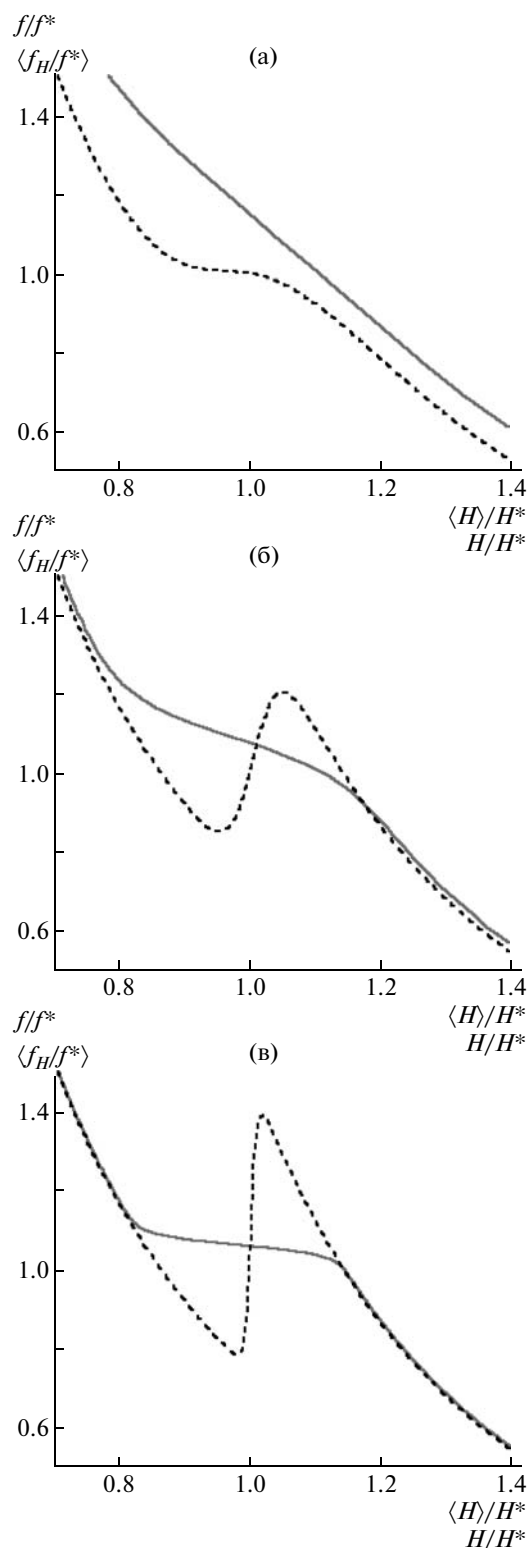
$$\beta \frac{F(H, L, N)}{N} \approx \begin{cases} \frac{\pi^2 a^2}{6H^2}, & H > H^* \\ \frac{\pi L}{HN}, & H < H^* \end{cases} \quad (33)$$

и точка фазового перехода

$$\frac{H^*}{a} = \frac{\pi Na}{6L} \quad (34)$$

Как видно из формул (33) и (34), в системе есть два экстенсивных параметра –  $N$  и  $L$ . В термодинамическом пределе оба параметра стремятся к бесконечности, а их отношение остается постоянным. При этом значение  $H^*$ , отвечающее точке перехода, имеет определенное значение, не зависящее от размера системы, что аналогично стандартному определению термодинамического предела  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $N/V = \text{const}$  для системы жидкость–газ.

Зная статистическую сумму, легко рассчитать, например, среднюю компрессионную силу  $\langle f_H \rangle$ , противодействующую сжатию. Поскольку точные формулы несколько громоздки, мы приведем только асимптотические выражения



**Рис. 20.** Зависимости деформация–сила (сплошные кривые) и сила–деформация (пунктирные кривые) в приведенных переменных при сдавливании поршнем пришитой макромолекулы в двух сопряженных ансамблях. Эффект увеличения размера системы прослеживается в серии рисунков:  $N = 100$  (а), 400 (б) и 1600 (в).  $L = 15$  (а), 60 (б) и 240 (в). Отношение радиуса поршня к контурной длине цепи  $L/Na = 0.15$  во всех случаях.

$$\frac{\beta \langle f_H \rangle}{N} \approx \begin{cases} \frac{\pi L}{H^2 N} & H < H^* \\ \frac{\pi^2 a^2}{3H^3} & H > H^* \end{cases} \quad (35)$$

Аналитическая теория позволяет получить не только различные средние равновесные характеристики сжимаемой цепи и их флуктуации, но и метастабильные состояния системы: положение спинодали, барьеры между стабильными и метастабильными состояниями и ряд других величин. Мы не останавливаемся на этих вопросах (их обсуждение см. в работах [81–83]).

Средние равновесные характеристики (33)–(35), как и статистическая сумма цепи (32), рассматривались как функции числа звеньев  $N$ , радиуса поршня  $L$  и заданной высоты  $H$  поршня над плоскостью (высота  $H$  являлась управляющим параметром). Этот  $(H, L, N)$ -ансамбль мы будем называть  $H$ -ансамблем. Сопряженным ансамблем, естественно, будет силовой  $(f, L, N)$ -ансамбль, или  $f$ -ансамбль, в котором управляющим параметром служит внешняя сила  $f$ , прижимающая поршень к плоскости и сдавливающая цепь.

Статистическая сумма  $Q_f = \int_0^\infty Q_H \exp(-fH/kT) dH$  цепи в силовом ансамбле представляет собой лаплас-преобразование от статистической суммы  $H$ -ансамбля и имеет вид

$$Q(f, L, N) \approx \frac{L^{1/4}}{2^{1/2}} \left( \frac{\pi}{f} \right)^{3/4} \exp(-2(\pi f L)^{1/2}) + N^{1/6} \frac{\pi^{3/2}}{(3f)^{2/3}} \exp\left(-\frac{N^{1/3}}{2} (3\pi f)^{2/3}\right) \quad (36)$$

Точка перехода в силовом ансамбле дается выражением

$$\beta f^* = \frac{N 16 \left( \frac{4}{3} \right)^4 \left( \frac{L}{Na} \right)^3}{a \pi} \quad (37)$$

Пользуясь формулой (28), получают равновесные характеристики системы в силовом ансамбле [80–82], в частности, среднюю высоту поршня  $\langle H_f \rangle = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta f}$  в зависимости от прижимающей силы  $f$ . Асимптотические выражения для  $\langle H_f \rangle$  даются формулами

$$\frac{\langle H_f \rangle}{a} \approx \begin{cases} \left( \frac{\pi^2 N}{3\beta f a} \right)^{1/3} & f < f^* \\ \left( \frac{\pi L}{\beta f a^2} \right)^{1/2} & f > f^* \end{cases} \quad (38)$$

При увеличении внешней придавливающей силы средняя высота поршня  $\langle H_f \rangle$  скачком уменьшается в точке перехода от  $3\pi Na^2/16L$  до  $3/4$  этого значения. Чтобы сравнить два ансамбля, на рис. 20



представлены приведенная средняя компрессионная сила  $\langle f_H \rangle / f^*$  в зависимости от приведенной высоты поршня  $H/H^*$  и приведенная сжимающая сила  $f/f^*$ , отложенная от приведенной средней высоты поршня  $\langle H \rangle / H^*$ .

Во всех случаях отношение радиуса поршня к контурной длине цепи  $L/Na$  поддерживали постоянным, а число звеньев в цепи  $N$  и радиус поршня  $L$  меняли. Для малых систем с  $N = 100$  (рис. 20а) фазовый переход настолько размыт, что в силовом ансамбле его совсем не видно. Для более длинных цепей  $N = 400$  (рис. 20б) становится возможным примерно локализовать область перехода и увидеть заметные отличия между ансамблями. Для  $N = 1600$  (как и для более длинных цепей) отчетливо наблюдаются черты фазового перехода, который проявляется совершенно по-разному в сопряженных ансамблях (рис. 20в). В  $H$ -ансамбле переход сопровождается скачкообразным изменением средней силы, и зависимость  $\langle f_H \rangle$  от  $H$  напоминает петлю Ван-дер-Ваальса. Однако в отличие от перехода жидкость–пар все точки этой петли отвечают равновесным состояниям системы, и отрицательная сжимаемость в точке перехода не связана с какими-либо метастабильностями системы. В силовом ансамбле переход имеет плоский участок постоянного значения силы в интервале  $\langle H_f \rangle$ . Таким образом, как видно из рис. 20, по мере увеличения системы различия между кривыми сила–деформация в двух сопряженных ансамблях не только не уменьшаются, но и становятся все более разительными.

#### *Заключительные замечания об аномальной системе*

Как говорилось во Введении, одним из фундаментальных положений статистической механики является теорема об эквивалентности различных статистических ансамблей в термодинамическом пределе. Описанная в этом разделе полимерная цепь, сдавливаемая небольшим поршнем, представляет собой пример, очевидно, противоречащий принципу эквивалентности ансамблей и требующий более подробного обсуждения. Согласно уравнению (24), все возможные конфигурации системы можно разбить на два класса, отвечающие двум макроскопическим состояниям, схематически изображенным на рис. 19: к первому состоянию относятся все сдавленные квазидвумерные клубкообразные конфигурации цепи, заключенные в объеме под поршнем, ко второму – конформации, состоящие из вытянутого “стебля” от точки пришивки до края поршня, и “шапочки”, представляющей собой трехмерный недеформированный клубок, находящийся за пределами поршня. Второе состояние является неоднородным и само по себе состоит из двух микрофаз. Скачкообразный переход сдав-

ленный клубок–“цветок”, описанный в данном разделе, представляет собой переход между двумя состояниями. Поскольку оба состояния по своему существу определены для макромолекулы в целом, а не для отдельных ее частей, невозможно осуществить смешанное состояние, в котором одновременно сосуществовали бы оба состояния в произвольной заданной пропорции. Это принципиально отличает рассматриваемую систему от сосуществования фаз в системе газ–жидкость (рис. 4), в частично оторванной от плоскости макромолекуле (рис. 6), а также в частично разрушенной глобуле (рис. 15).

Невозможность одновременного сосуществования двух фаз приводит к немонотонной зависимости средней силы от деформации в  $H$ -ансамбле (рис. 20). В частности, появляется интервал значений  $H$ , в котором сжимаемость системы оказывается отрицательной. Это находится в противоречии с известной теоремой статистической механики, утверждающей, что давление является монотонной функцией объема [39]. Как уже говорилось выше, предположения о характере взаимодействия, используемые при доказательстве этой теоремы, неприменимы к изолированной макромолекуле.

Возможно, у читателя возникнет вопрос: а существуют ли еще какие-либо другие системы с подобным аномальным поведением? Действительно, такие аномалии обсуждаются в литературе при сопоставлении микроканонического и канонического ансамблей для систем, в которых доминируют дальнедействующие силы [84]. На астрономических масштабах – это звездные скопления или протозвездные пылевые облака, которые управляются гравитационным взаимодействием, на микромасштабах – кварк-глюонная плазма, возникающая при высокоэнергичных столкновениях тяжелых ядер, с характерным хромодинамическим взаимодействием, обуславливающим невозможность существования свободных кварков. Отметим, что во всех случаях само существование обычного термодинамического предела является проблематичным, а экспериментальная реализация сопряженных ансамблей либо чрезвычайно затруднительна, либо просто невозможна. В отличие от этих примеров сжатие изолированной макромолекулы небольшим поршнем представляется вполне достижимым при современном уровне экспериментальной техники. Компьютерное моделирование не только равновесных, но и кинетических аспектов поведения такой системы с использованием вполне реалистичных моделей проводится в настоящее время. Недавно было показано [85], что между затаскиванием полимерной цепи в трубу и сжатием изолированной макромолекулы небольшим поршнем имеется тесная аналогия. Было продемонстрировано, что медленное затаскива-

ние длинной макромолекулы внутри узкой трубы существенно отличается от обратного процесса — “выползания” этой цепи из трубы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели растяжение за концы незаряженной, гибкоцепной макромолекулы путем увеличения расстояния между ее концами и под действием постоянной внешней силы, т.е. в двух сопряженных ансамблях. Для идеальной цепи оба ансамбля полностью эквивалентны, независимо от числа звеньев и величины деформации цепи. Для цепи конечной длины с объемными эффектами (в хорошем растворителе) зависимости деформация—сила и сила—деформация оказываются разными, однако это различие стирается по мере удлинения цепи.

При растяжении идеальной цепи, пришитой одним концом к отталкивающей или слабо притягивающей плоскости (в критических условиях), в сопряженных ансамблях имеются значительные различия для цепей конечной длины, но они исчезают в термодинамическом пределе. При отрывании от плоскости адсорбированных цепей конечной длины зависимости деформация—сила и сила—деформация в сопряженных ансамблях выглядят по-разному. В термодинамическом пределе эквивалентность ансамблей сохраняется, но поведение флуктуаций и функций распределения остается совершенно различным.

При разрушении полимерной глобулы конечных размеров кривые деформация—сила монотонны, а зависимости средней силы от деформации напоминают петлю Ван-дер-Ваальса со своеобразными особенностями, которые обусловлены эффектами конечности системы. Различие переходов глобула—растянутая цепь в разных ансамблях исследовано еще далеко не полностью.

Полимерная цепь, придавливаемая к плоскости небольшим поршнем, представляет собой аномальную систему, для которой зависимости деформация—сила и сила—деформация существенно различаются и по мере увеличения системы становятся все более выразительными. В этой системе неэквивалентность ансамблей сохраняется даже в термодинамическом пределе.

В заключение отметим, что при исследовании фазовых переходов первого рода обычно выбирается такая постановка эксперимента или такой статистический ансамбль в теории или компьютерном моделировании, при котором происходит скачкообразное изменение свойств системы, а фазово-разделенные состояния явно не наблюдаются. В приведенных выше примерах это отвечало силовому ансамблю. В данном обзоре мы хотели обратить внимание на другой, сопряженный ансамбль, в котором управляющим параметром является деформация макромолекулы и фазово-

разделенные состояния могут сосуществовать в пределах одной отдельной полимерной цепи. Мы полагаем, что постановка экспериментов и теоретических исследований в этом ансамбле окажется полезной не только для физики полимеров, но и для прояснения фундаментальных положений статистической физики. К тому же экспериментальное манипулирование нанообъектами, и, в частности, отдельными макромолекулами методом атомной силовой микроскопии отвечает именно такому ансамблю, хотя в принципе данный метод позволяет реализовать оба подхода.

### ПРИМЕЧАНИЕ

(к разделу “Растяжение полимерной глобулы”: подраздел “Переход клубок—глобула”)

После написания обзора мы обнаружили, что D.F. Parsons и D.R.M. Williams (J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 221103) исследовали переход клубок—глобула методом Ванга—Ландау, используя, в отличие от работы [59], безрешеточную модель. Было показано, что переход клубок—жидкая глобула происходит в  $\theta$ -точке (при  $T_{\text{гл}} = 1.96$ ), в то время как переход жидкая глобула—кристаллическая глобула совершается при значительно меньшей температуре ( $T_{\text{кр}} = 1.26$ ).

Детальное компьютерное моделирование перехода клубок—жидкая глобула и характеристик глобулярного состояния вблизи  $\theta$ -точки для модели гибкой цепи на простой кубической решетке в широкой области длины цепи ( $N = 20–10000$ ) предпринято в работе A.N. Rissanou, S.H. Anastasiadis и I.A. Bitsanis (J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2006. V. 44. P. 3651). Получено согласие с предсказаниями среднеполевых теорий. Отметим также экспериментальную работу K. Zhou, Y. Lu et al. (Macromolecules. 2008. V. 41. P. 8927), в которой показано, что переход клубок—глобула высокомолекулярного полиизопропилакриламида ( $M = 1.7 \times 10^7$ ) в воде при повышении температуры хорошо описывается теорией [54, 55], основанной на подходе Флори.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moy V.T., Florin E.L., Gaub H.E. // Science. 1994. V. 257. P. 266.
2. Kreuzer H.J., Grunze M. // Europhys. Lett. 2001. V. 55. P. 640.
3. Hugel T., Rief M., Seitz M., Gaub H.E., Netz R.R. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 048301.
4. Florin E.L., Moy V.T., Gaub H.E. // Science. 1994. V. 264. P. 415.
5. Smith S.B., Finzi L., Bustamante C. // Science. 1992. V. 258. P. 1122.
6. Rief M., Gautel M., Oesterhelt F., Fernandez J.M., Gaub H.E. // Science. 1997. V. 276. P. 1109.

7. *Tskhovrebova L., Trinick J., Sleep J.A., Simmons R.M.* // Nature. 1997. V. 387. P. 308.
8. *Mehta A.D., Rief M., Spudich J.A., Smith R.A., Simmons R.M.* // Science. 1999. V. 283. P. 1689.
9. *Strick T.R., Croquette V., Bensimon D.* // Nature. 2000. V. 404. P. 901.
10. *Mehta A.D., Rock R.S., Rief M., Spudich J.A., Mooseker M.S., Cheney R.E.* // Nature. 1999. V. 400. P. 590.
11. *Serr A., Netz R.R.* // Europhys. Lett. 2006. V. 73. P. 292.
12. *Hugel T., Seitz M.* // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. P. 289.
13. *Matsuoka H.* // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. P. 51.
14. *Essevaz-Roulet B., Bockelmann U., Heslot F.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1997. V. 94. P. 11935.
15. *Bockelmann U., Thomen Ph., Essevaz-Roulet B., Viasnoff V., Heslot F.* // Biophys. J. 2002. V. 82. P. 1537.
16. *Dammer U., Hegner M., Anselmetti D., Wagner P., Dreier M., Huber W., Gunterdort H.-J.* // Biophys. J. 1996. V. 70. P. 2437.
17. *Marszalek P.E., Oberhauser A.F., Pang Y.P., Fernandez J.M.* // Nature. 1998. V. 396. P. 661.
18. *Kessler M., Gottschalk K.K., Janovjak H., Muller D.J., Gaub H.E.* // J. Mol. Biol. 2006. V. 357. P. 644.
19. *Kuhner F., Erdmann M., Gaub H.E.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 21831.
20. *Neuert G., Hugel T., Netz R.R., Gaub H.E.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 789.
21. *Holland N.B., Hugel T., Neuert G., Oesterhelt D., Moroder L., Seitz M., Gaub H.E.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 2015.
22. *Kreuzer H.J., Grunze M.* // Europhys. Lett. 2001. V. 55. P. 640.
23. *Friedsam C., Gaub H.E., Netz R.R.* // Europhys. Lett. 2005. V. 72. P. 844.
24. *Kufer S.K., Puchner E.M., Gump H., Liedl T., Gaub H.E.* // Science. 2008. V. 319. P. 594.
25. *Sonnenberg L., Luo Y., Schlaad H., Seitz M., Colfen H., Gaub H.E.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 15364.
26. *Hugel H., Seitz M.* // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. P. 989.
27. *Rohrbach A., Stelzer E.H.K.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 5474.
28. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика / Пер. с англ. под ред. Д.Н. Зубарева, Ю.Л. Климантовича. М.: Мир, 1978.
29. *Рюэль Д.* Статистическая механика. Строгие результаты / Пер. с англ. И.Д. Новикова, В.М. Грецик. М.: Мир, 1971.
30. *Pash H., Trathnigg B.* // HPLC of Polymers. Berlin: Springer, 1997.
31. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
32. *Fisher M.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 616.
33. *Des Cloizeaux J., Jannink G.* // Polymers in Solutions: Their Modeling and Structure. Oxford: Clarendon, 1990.
34. *Timoshenko E.G., Kusnetsov Y.A., Connolly R.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 3905.
35. *Hsu H.P., Grassberger P.* // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 36. P. 209.
36. *Caracciolo S., Causo M.S., Pellissetto A.* // J. Phys. A. 1998. V. 32. P. 1215.
37. *Eisenriegler E.* // Random Walks in Polymer Physics, Lecture Notes in Physics. New York: Springer, 1998. V. 508.
38. *Gorbunov A.A., Skvortsov A.M.* // Adv. Coll. Interface Sci. 1995. V. 62. P. 31.
39. *Фишер М.* Природа критического состояния / Пер. с англ. М.Ш. Гитермана. М.: Мир, 1968.
40. *Клушин Л.И., Скворцов А.М., Горбунов А.А.* // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. С. 719.
41. *Lepine Y., Caille A.* // Can. J. Phys. 1978. V. 56. P. 403.
42. *Eisenriegler E., Kremer K., Binder K.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 6296.
43. *Klushin L.I., Skvortsov A.M., Gorbunov A.A.* // Phys. Rev. 1997. V. 56. P. 1511.
44. *Биндер К.* Методы Монте-Карло в статистической физике / Пер. с англ. В.Н. Новикова, К.К. Сабельфельда. М.: Мир, 1982.
45. *Stockmayer W.H.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 35. P. 54.
46. *Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е.* // Биофизика. 1965. Т. 10. С. 3.
47. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* Физика белка. М.: Книжный дом "Университет", 2002.
48. *Nakata M.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 5770.
49. *Nerger D., Eisele M., Kajiwara K.* // Polym. Bull. 1983. V. 10. P. 182.
50. *Лифшиц К.М.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. С. 2408.
51. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 683.
52. *Лифшиц К.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. С. 353.
53. *Flory P.G.* // Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
54. *Бириштейн Т.М., Прямыцын В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
55. *Birshstein T.M., Pryamitsyn V.A.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 7. P. 1554.
56. *Grassberger P.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 3682.
57. *Grassberger P., Hegger R.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 6881.
58. *Prellberg T., Owczarek A.L.* // Comp. Phys. Commun. 2002. V. 147. P. 629.

59. Rampf F., Paul W., Binder K. // Europhys. Lett. 2005. V. 70. P. 628.
60. Kravczyk J., Owczarek A.L., Prellberg T., Rehnitzer A. // J. Stat. Mech., Theory Exp. 2005. P. 05008.
61. Birshtein T.M., Charlaganov M.I., Zhulina E.B., Leermakers F.A.M. // Book of Abstrs. 5 Int. Symp. "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems", St.-Petersburg, 2005. L-005. P-056.
62. Halperin A., Zhulina E.B. // Europhys. Lett. 1991. V. 16. P. 417.
63. Cooke I.R., Williams D.R.M. // Europhys. Lett. 2003. V. 64. P. 267.
64. Grassberger P., Hsu H.P. // Phys. Rev. E. 2008. V. 65. P. 031807.
65. Haupt B.J., Ennis J., Sevick E.M. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 3886.
66. Ennis J., Sevick E.M., Williams R.M. // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. P. 6906.
67. Sevick E.M., Williams R.M. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 6841.
68. Milchev A., Yamakov V., Binder K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 2083.
69. Milchev A., Yamakov V., Binder K. // Europhys. Lett. 1999. V. 47. P. 675.
70. Jimenez J., Rajagopalan R. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 2598.
71. Williams R.M., MacKintosh F.C. // J. Phys. II. 1995. V. 9. P. 1417.
72. Abbou J., Anne A., Demaille K. // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 22664.
73. Leermakers F.A.M., Gorbunov A.A. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 8640.
74. Sevick E.M. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 5743.
75. Ennis J., Sevick E.M. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 1908.
76. Subramanian G., Williams R.M., Pincus P.A. // Europhys. Lett. 1995. V. 29. P. 285.
77. Subramanian G., Williams R.M., Pincus P.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 4045.
78. Skvortsov A.M., Klushin L.I., Leermakers F.A.M. // Europhys. Lett. 2002. V. 58. P. 292.
79. Klushin L.I., Skvortsov A.M., Leermakers F.A.M. // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. P. 061101.
80. Leermakers F.A.M., Klushin L.I., Skvortsov A.M. // J. Stat. Mech., Theory Exp. 2004. P. 10008.
81. Skvortsov A.M., Klushin L.I., Leermakers F.A.M. // Macromol. Symp. 2006. V. 237. P. 73.
82. Skvortsov A.M., Klushin L.I., Leermakers F.A.M. // J. Phys. Chem. 2007. V. 126. P. 024905.
83. Hsu H.-P., Binder K., Klushin L.I., Skvortsov A.M. // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. P. 021108.
84. Gross D.H.E. // Microcanonical Thermodynamics. Singapore: World Scientific, 2001.
85. Klushin L.I., Skvortsov A.M., Hsu H.-P., Binder K. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 5890.

УДК 541.64:532.73

## МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ГИБРИДНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПЕРФТОРИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНА<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. Р. Гасилова\*, О. Г. Захарова\*\*, А. В. Козлов\*,  
А. П. Филиппов\*, Ю. Д. Семчиков\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.  
Принята в печать 27.10.2008 г.

Изучено динамическое и статическое рассеяние света, а также капиллярная вискозиметрия в разбавленных растворах метилэтилкетона фракций продукта полимеризации метилметакрилата в присутствии сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана. Гибридный продукт получен за счет реакции передачи цепи радикалов роста метилметакрилата на пентафторфенильные группы. Методом дробного осаждения выделено восемь фракций, в том числе фракции линейно-дендритного блок-сополимера. Методом светорассеяния показано, что гибридные макромолекулы с содержанием сверхразветвленного фрагмента 15–20 мас. % образуют мицеллы в растворах.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии сверхразветвленных полимеров и дендримеров привело к появлению различных гибридных продуктов, включающих линейные и сверхразветвленные фрагменты. Результаты первого этапа развития этого направления проанализированы в обзоре [1]. Как правило, эти гибридные продукты получают методами ионной полимеризации и поликонденсации. Особое внимание в последнее время уделяется не только синтезу и изучению свойств данного класса полимеров, но и их практическому применению [2]. Основная цель этих исследований – создание методов химического конструирования макромолекул с заданным строением, направленным на решение конкретных практических задач в области медицины, оптоэлектроники, материаловедения. Особый интерес к таким объектам обусловлен наличием полостей в макромолекулах разветвленных полимеров, что уже зарекомендовало их как наноконтейнеры в процессах фазопереноса. Внимание исследователей привлекают и коллоидно-химические свойства гибридных сверхразветвленных полимеров [1]. В литературе имеется

большое количество работ по синтезу амфифильных дендритных блок-сополимеров, сочетающих гидрофильные и гидрофобные фрагменты. Особенность этих сополимеров (не растворимых или мало растворимых в воде) состоит в том, что, концентрируясь на границе раздела, они ведут себя как ПАВ – понижают поверхностное натяжение, образуя мономолекулярные слои Ленгмюра, что уже нашло применение как эффективное транспортное средство в жидкостной экстракции. Кроме того, в селективных растворителях разветвленные макромолекулы, сочетающие в себе блоки различной химической природы, способны образовывать мицеллы, размер которых легко регулируется как варьированием качества растворителя, так и длиной одного из блоков полимера.

Ранее радикальной полимеризацией нами получен блок-сополимер на основе ПММА и перфторированного полифениленгермана (ПФГ) с использованием реакции передачи цепи радикалами роста ММА на ПФГ [3]. В работе [4] изучены растворы одной из фракций ( $M_w = 1.2 \times 10^6$ ) линейно-дендритного блок-сополимера ПММА–ПФГ в диоксане, этилацетате, метилэтилкетоне и было показано, что они агрегируют во всех исследованных растворителях. Известно, что введение фтора в состав одного из блоков повышает селективность растворения и способность к мицеллообразованию [5].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32872).

E-mail: gasilova@hq.macro.ru (Гасилова Екатерина Рэмовна).

Учитывая сложный характер взаимодействия ПФГ с радикалами роста и макромолекулами ПММА, которое включает как чисто химические акты передачи цепи, сопровождающиеся разрывом связи  $\equiv\text{Ge}-\text{C}_6\text{F}_5$ , так и физические акты проникновения молекул и макромолекул ММА в сферу ПФГ [3], можно было предположить наличие в продукте блок-сополимеризации макромолекул различного строения. Поэтому представлялось целесообразным провести более глубокое фракционирование линейно-гибридного блок-сополимера ПММА–ПФГ и анализ всех фракций с использованием совокупности разрушающих и неразрушающих методов: динамическое и статическое рассеяние света (ДРС и СРС соответственно), вискозиметрия, ГПХ. Считается, что совокупность данных методов позволяет выявить ассоциативные явления в полимерном растворе [7–9].

Цель настоящей работы – изучение влияния модификации ПММА фторированными фрагментами на гидродинамику и конформацию макромолекул, а также на их способность к мицеллообразованию в растворах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер ММА сушили  $\text{CaH}_2$  и перегоняли при атмосферном давлении ( $T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$ ); для предотвращения полимеризации в ходе перегонки добавляли ингибитор.

Используемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии со стандартными методиками препаративной органической химии [10]. Исходный ПФГ получали по методике [11]. Полимеризацию ММА в присутствии 15 мас. % ПФГ проводили в ТГФ (соотношение по объему мономер–растворитель = 2 : 1) в ампулах-дилатометрах при  $60^\circ\text{C}$ . В упомянутых ранее работах [3, 4] полимеризацию проводили в массе. Мономерную смесь предварительно дегазировали трехкратным перемораживанием в вакууме. Конверсию полимера определяли гравиметрически, она составила 12%. Полученный продукт полимеризации очищали трехкратным переосаждением и сушили в вакууме до постоянной массы. ПФГ, взятый для синтеза, представлял собой смесь фракций с  $M_w = (1.2-2.0) \times 10^4$ , что соответствует второй и третьей генерациям. Свободный ПФГ после синтеза продукта полимеризации ПММА–ПФГ отделяли трехкратным переосаждением и дальнейшей экстракцией в специально подобранном растворителе (диоксане) в аппарате Сокслета, в результате чего был отделен весь непрореагировавший ПФГ (его ММ составила  $(4.8-5.7) \times 10^3$ ). Низкое значение ММ отделенного ПФГ (ММ уменьшается в 3 раза) свидетельствует о том, что в ходе радикальной полимеризации ММА в присутствии ПФГ в результате атаки

радикалов происходит деструкция сверхразветвленных макромолекул с образованием фрагментальных “осколков”. Для количественного определения состава фракций гибридного сополимера методом ИК-спектроскопии использовали калибровочные кривые механических смесей ПММА и ПФГ по полосам поглощения  $1780\text{ см}^{-1}$  (карбонильная группа) для ММА,  $1640$ ,  $1520$  и  $1650\text{ см}^{-1}$  (группа  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) и  $940\text{ см}^{-1}$  (группа  $\text{C}_6\text{F}_4$ ) для ПФГ. Было найдено, что полученный продукт полимеризации ПММА–ПФГ содержит 15 мас. % сверхразветвленного полимера. Фракционирование продукта полимеризации ПММА–ПФГ проводили методом дробного осаждения гексаном из 1%-ного раствора в хлороформе [12]; полнота осаждения 92%. Фракция, не растворившаяся в хлороформе перед фракционированием (фракция 0), также плохо растворима в МЭК, поэтому рассеяние света для нее не исследовали.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли на хроматографе “Webers” с рефрактометрическим и спектрофотометрическим ( $\lambda = 254\text{ нм}$ ) детекторами и колонками, заполненными ультрастирогелем с размером пор  $10^3$ ,  $10^5\text{ \AA}$ . В качестве растворителя использовали ТГФ, измерения выполняли при  $35^\circ\text{C}$ . Молекулярную массу рассчитывали на основе калибровки по ПММА–ПС-стандартам.

Вискозиметрические измерения и рассеяние света проводили в разбавленных растворах фракций блок-сополимера в МЭК. Вязкость растворов определяли в вискозиметре Оствальда при  $21^\circ\text{C}$ . Время истечения МЭК составляло 101.0 с. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  находили экстраполяцией к нулевому разбавлению согласно уравнению

$$\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + K_H[\eta]^2 c, \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация полимера,  $K_H$  – константа Хаггинса,  $\eta_{\text{уд}} = (t - t_s)/t_s$ .

Рассеяние света измеряли при комнатной температуре на установке фирмы “Фотокор”, снабженной блоком термостатирования и позволяющей автоматически менять угол рассеяния от  $30^\circ$  до  $140^\circ$ . Использовали гелий-неоновый лазер фирмы “Coherent” с длиной световой волны  $\lambda = 632.8\text{ нм}$ . Растворы фильтровали через тефлоновые мембранные фильтры MILLEX-LCR с диаметром пор  $0.45\text{ мкм}$ . Показатели преломления определяли на рефрактометре “Аббе” марки ИРФ-24 в видимом свете.

Молекулярную массу  $M_{\text{СРС}}$  определяли методом СРС. Проводили двойную экстраполяцию к нулевому углу рассеяния  $\theta$  и к бесконечному разбавлению. Использовали координаты Зимма

**Таблица 1.** Данные методов ИК-спектроскопии ГПХ, СРС и вискозиметрии

Фракция	Массовая доля фракции, %	$\Omega_{\text{ПФГ}}$ , мас. %	$M_{\text{ГПХ}} \times 10^{-3}$		$M_{\text{СРС}} \times 10^{-3}$	$M_{\text{СРС}}/M_{\text{ГПХ}}$	$A_2 M_{\text{СРС}}/[\eta]$	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г
			$\alpha$	$\beta$				
0	3.45	27	270	–	–	–	–	–
I	13.92	1	929	–	910	1.0	1.1	117
II	31.4	0	639	–	710	1.1	1.1	93
III	23.4	0	367	–	320	0.9	1.1	63
IV	7.56	0	252	–	260	1.0	1.1	45
V	8.05	15	157	5	560	3.5	3.4	19
VI	5.0	25	60	5	250	4.1	0.3	26
VII	7.2	22	121	5	1000	8.3	3.7	34

(уравнение (2)) или Берри (уравнение (3)); последние более пригодные для систем с большим  $A_2$ :

$$Kc/R = M_{\text{СРС}}^{-1} (1 + 2A_2c + 3A_3M_{\text{СРС}}c^2 + \dots) \times (1 + q^2 R_g^2/3) \quad (2)$$

$$(Kc/R)^{1/2} = M_{\text{СРС}}^{-1/2} (1 + A_2M_{\text{СРС}}c + \dots)(1 + q^2 R_g^2/6), \quad (3)$$

где  $R_g$  –  $z$ -среднее среднеквадратичного радиуса инерции;  $q = 4\pi n_s \sin(\theta/2)/\lambda$  – волновой вектор ( $n_s$  – показатель преломления растворителя);  $K = 4(\pi n_s v)^2/N_A \lambda^4$  – оптическая постоянная раствора ( $N_A$  – число Авогадро,  $v$  – удельный инкремент показателя преломления полимера в растворе);  $R$  – рэлеевское отношение избыточного рассеяния света (с учетом поправки на рассеивающий объем и темновой ток). Построение диаграмм Зимма и Берри проводили с помощью программы фирмы “Фотокор”.

В методе ДРС [13] измеряли автокорреляционную функцию интенсивности рассеянного света  $g^{(2)}(\tau)$ , которая трансформируется в корреляционную функцию электрического поля рассеянного света  $g^{(1)}(\tau)$ :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + A[g^{(1)}(\tau)]^2 \quad (4)$$

Функция  $g^{(1)}$  определяется подвижностью макромолекул: временем корреляции  $\tau$  (или обратной величиной – скоростью затухания  $\Gamma = 1/\tau$ ):

$$g^{(1)} = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma, \quad (5)$$

где  $G(\Gamma)$  – распределение скоростей затухания  $\Gamma$ . Время корреляции определяется средним коэффициентом самодиффузии  $D = 1/\tau q^2$  и, следовательно, размером рассеивающих частиц. Для узких распределений ( $\Delta\Gamma/\Gamma \leq 1$ ) среднюю скорость затухания  $\bar{\Gamma} = \int \Gamma G(\Gamma) d\Gamma$  рассчитывали методом кумулянтов:

$$g^{(1)}(t) = e^{-\Gamma t} [1 + \mu_2(\bar{\Gamma} t)^2/2! - \mu_3(\bar{\Gamma} t)^3/3! + \dots] \quad (6)$$

( $\mu_i = \int (\Gamma - \bar{\Gamma})^i G(\Gamma) d\Gamma$  – моменты распределения).

Первые два момента дают соответственно средние размеры и ширину распределения частиц по размерам. Для широких, в том числе и бимодальных распределений, применяли программу DynaLS, разработанную фирмой “Alango”. В этом случае функцию корреляции аппроксимировали суммой заданного числа экспонент, накладывая ограничения, обусловленные полнотой решений и плавностью распределения (последнее задается параметром связности). Обработка мономодальных распределений по методу кумулянтов и с помощью программы DynaLS приводит к удовлетворительному совпадению результатов. Гидродинамический радиус эквивалентной сферы  $R_D$  находили, пользуясь соотношением Стокса–Эйнштейна

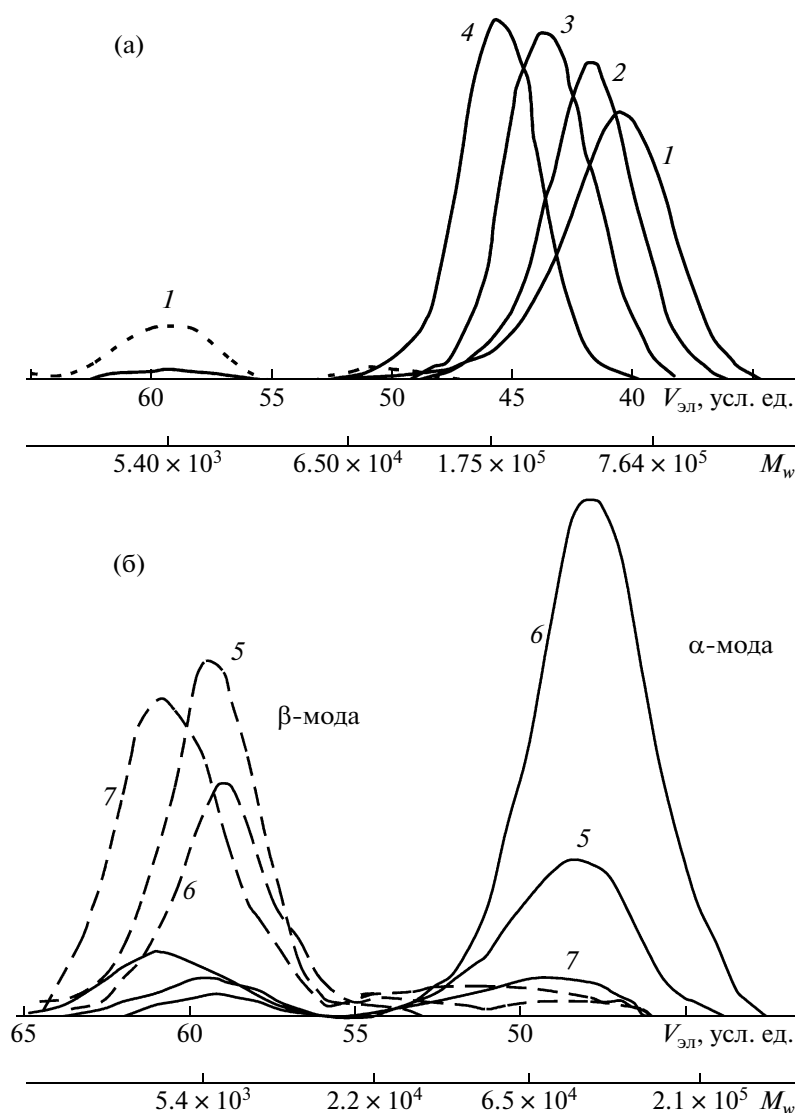
$$R_D = kT/6\pi D\eta_0, \quad (7)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $\eta_0$  – вязкость растворителя.

С целью визуализации порообразной структуры ПФГ, используя программу HyperChem, проводили молекулярное моделирование методом молекулярной динамики в периодических граничных условиях ПФГ третьей генерации (исходя из предположения регулярности структуры сверхразветвленного полимера) в растворителе ММА с использованием силового поля Amber.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики фракций (состав фракций, полученный методом ИК-спектроскопии, ММ фракций, полученные методами ГПХ ( $M_{\text{ГПХ}}$ ) и светорассеяния, а также число мод распределения) представлены в табл. 1. Содержание фторированного компонента  $\Omega$  для фракции I по данным ИК-спектроскопии не превышает 1%, фракции II–IV не содержат сверхразветвленного полимера. По этому признаку фракции могут быть отнесены к одной группе. Вторым призна-



**Рис. 1.** Данные ГПХ для фракций I–VII, полученные с использованием рефрактометрического (сплошные линии) и спектрофотометрического детекторов (штриховые): а – фракции I–IV (1–4); б – фракции V–VII (5–7).

ком является мономодальность: в случае фракций II–IV вторая мода отсутствует, в случае фракции I ею можно пренебречь.

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы всех фракций. Фракции V–VII содержат две моды (рис. 1б): преимущественно высокомолекулярную (обозначим ее  $\alpha$ ) и низкомолекулярную ( $\beta$ ). Данные ГПХ с применением УФ-детектора свидетельствуют о том, что  $\beta$ -мода отвечает полимеру, содержащему заметное количество ПФГ. В табл. 1 представлены данные по ММ фракций, измеренные методами ГПХ и СРС, также приведены ММ  $\alpha$ - и  $\beta$ -мод ГПХ. Как видно, бимодальность ММР проявляется лишь для фракций с большим содержанием фторированного компонента. Это подтверждается данными ДРС (табл. 2). Функции корреляции интенсивности

рассеянного света растворами фракций V и VII, содержащих соответственно 15 и 22 мас. % ПФГ, могут быть разложены на две моды. Фракция VI, несмотря на большое содержание ПФГ (25 мас. %), обладала мономодальным распределением гидродинамических размеров. Во фракциях I–IV со следами фторированного компонента вторая мода отсутствовала как в ГПХ, так и в ДРС. В качестве примера на рис. 2 приведено сравнение унимодального распределения фракции IV (ПММА) и бимодальных распределений фракций V и VII. Видно, что в бимодальных фракциях наряду с максимумом, расположенным вблизи ПММА-компонента, появляется дополнительный максимум в области больших размеров. Отнесем его к агрегатам. Величины  $R_D$ -агрегатов также представлены в табл. 2.



На рис. 2 по оси ординат отложена интенсивность рассеянного света, нормированная на интенсивность в максимуме ПММА-компонента. Из рисунка следует, что доля интенсивности рассеяния света агрегатами меньше, чем неагрегированных макромолекул; долю агрегатов можно оценить по величинам  $i$  в максимуме, она составляет 0.4 и 0.17 во фракциях VII и V соответственно. Известно, что в распределении интенсивностей рассеянного света сильно переоценен вклад больших рассеивателей. Пользуясь результатами, представленными на рис. 2, можно оценить массовую долю агрегатов  $m_2 = f_2 / (f_1 + f_2)$ , где

$$f_k = \frac{i_k}{(\rho R_D)^{(d_f)_k}}, \quad i_k \text{ и } (R_D)_k - \text{координаты максимумов}$$

на рис. 2,  $(d_f)_k$  – фрактальные размерности рассеивателей,  $\rho = R_g/R_D$ . Величины  $\rho$  и  $d_f$  известны для модельных систем [6]. Допустим, что для обоих максимумов распределений на рис. 2 величины  $\rho$  одинаковы и равны значениям для полидисперсных макромолекул в хорошем растворителе:  $\rho = 2$ . Приняв  $d_f = 1.7$  (гауссов клубок в хорошем растворителе) для обоих максимумов, получим грубую оценку  $m_2 = 0.03$  и  $0.57\%$  для фракций V и VII соответственно.

Переходя к результатам анализа фракций методом СРС (табл. 1), необходимо уточнить, что в растворах фракций II, V и VII диаграммы Зимма нелинейны – избыточное малоугловое рассеяние света свидетельствует о широком ММР (пример

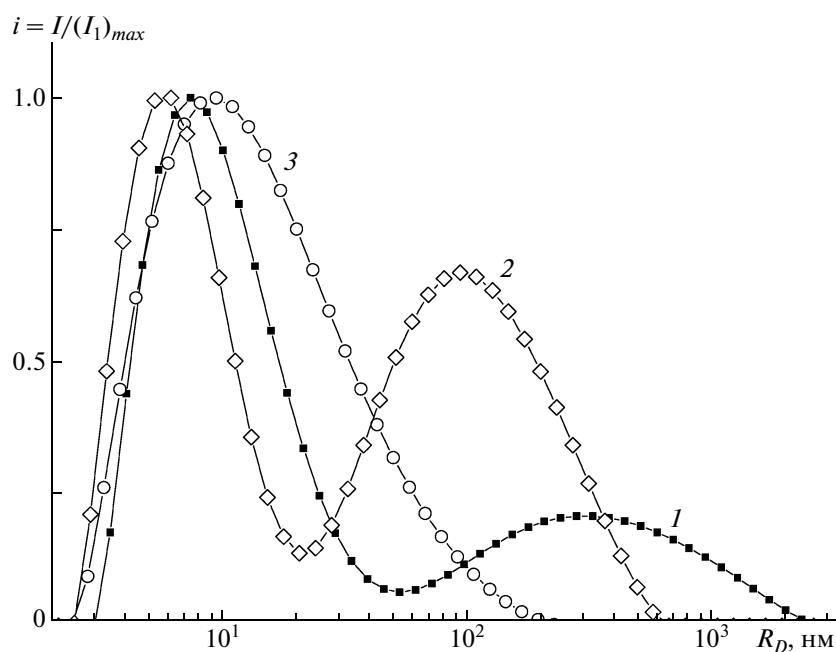
**Таблица 2.** Оценка размеров макромолекул по результатам СРС, ДРС, а также  $(R_g)_{th}$  ПММА-компонента, рассчитанные с помощью формулы (8)

Фракция	$R_g$ , нм	$(R_g)_{th}$ , нм	$R_D$ , нм
I	49	41	31
II	37	35	19
III	21	22	12
IV	35	20	14
V	58	31 (15)	105 (7)
VI	34	19 (8)	14
VII	82	43 (13)	120 (8)

Примечание. В скобках даны значения, рассчитанные для  $\alpha$ -моды ГПХ.

приведен на рис. 3а). В этом случае исключали при экстраполяции область избыточного малоуглового рассеяния. Для более узких ММР экстраполяция по Берри позволяет получить линейные диаграммы (рис. 3б). Известно [14], что при исключении начальных точек кривых (рис. 3а) методом двойной экстраполяции получают  $M_{СРС} = M_n$ . Для остальных фракций, где зависимости (2) линейны,  $M_{СРС} = M_w$  (рис. 3б). В табл. 1 приведено также отношение  $M_{СРС}/M_{ГПХ}$  для бимодальных фракций  $M_{СРС}/(M_{ГПХ})_\alpha$ .

Из табл. 1 следует, что для фракций I–IV  $M_{СРС} \approx M_{ГПХ}$ , для остальных  $M_{СРС}/(M_{ГПХ})_\alpha = 3.5–8.0$ .



**Рис. 2.** Распределение размеров рассеивателей по результатам метода ДРС: зависимости интенсивности рассеянного света, нормированной на интенсивность рассеяния в максимуме распределения ПММА-компонента, от гидродинамических размеров  $R_D$ : 1 – фракция V (15 мас. % ПФГ),  $c = 5.65$  г/л; 2 – фракция VII (22 мас. %),  $c = 1.37$  г/л; 3 – фракция IV (ПММА),  $c = 1.37$  г/л. Угол рассеяния  $90^\circ$ .

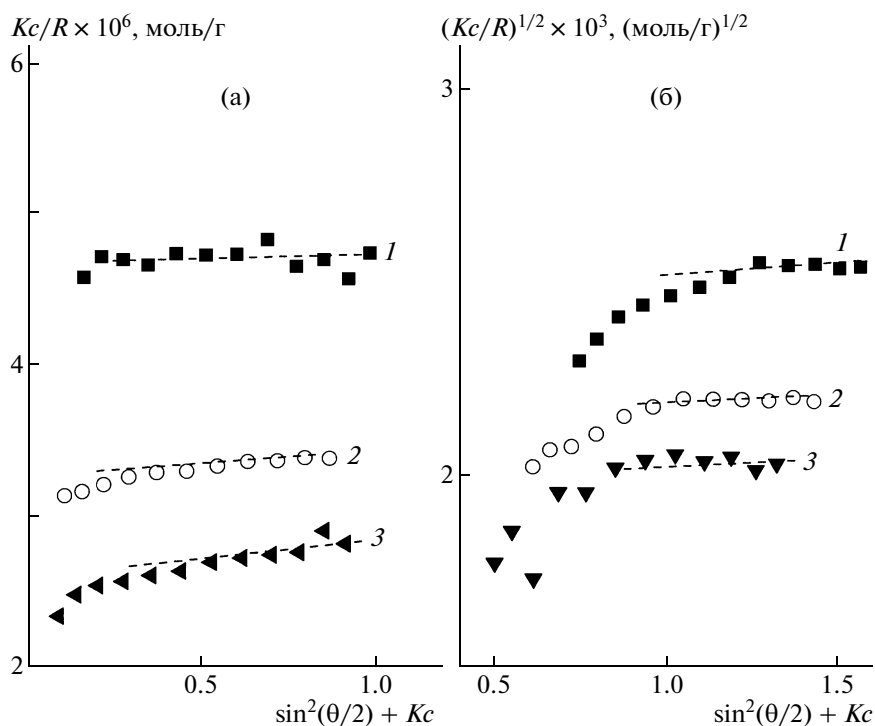


Рис. 3. Угловые и концентрационные зависимости  $Kc/R$  в разбавленных растворах в МЭК: а – фракция V при концентрации 17.5 (1), 8.6 (2) и 5.6 г/л (3); б – фракция II при концентрации 9.8 (1), 5.5 (2) и 4.3 г/л (3).

Можно предположить, что расхождение методов СРС и ГПХ для фракций V–VII вызвано тем, что в СРС наблюдаются мицеллы.

В табл. 1 также представлено отношение  $A_2M_{\text{СРС}}/[\eta]$ , часто используемое при конформационном анализе макромолекул [15]. Эта величина характеризует относительный вклад термодинамического и гидродинамического факторов. Существуют два критерия, определяющие границу  $c^*$  между разбавленным и полуразбавленным растворами (для последнего характерно перекрывание клубков): термодинамический  $c_{\text{СРС}}^* = 1/A_2M_{\text{СРС}}$  и гидродинамический  $c_{\eta}^* = 1/[\eta]$ . Отсюда  $A_2M/[\eta] = c_{\eta}^*/c_{\text{СРС}}^*$ . Известно, что для гибких линейных макромолекул  $A_2M/[\eta] = 1$ . Для твердых сфер  $A_2M/[\eta] = 1.6$ . Для растворов звездообразных макромолекул величины  $A_2M/[\eta] = 2$ , свидетельствующие о существенном превышении реальных размеров макромолекул над их гидродинамическими размерами [7]. Из табл. 1 следует, что величины  $A_2M/[\eta] = 1$  фракций I–IV соответствуют линейным макромолекулам. Однако в бимодальных фракциях V–VII величины  $A_2M/[\eta]$  аномально велики. Это может быть вызвано тем, что при течении в вискозиметре мицеллы фракций V и VII разрушаются. Низкая величина  $A_2M/[\eta]$  для фракции VI указывает на то, что МЭК является

для нее  $\theta$ -растворителем. Такой вывод может быть проверен исходя из данных вискозиметрии. На рис. 4 в координатах Марка–Куна–Хаувинка приведена теоретическая зависимость, отвечающая уравнению  $[\eta] = KM^a$  применительно к ПММА. Здесь же представлены экспериментальные зависимости, соответствующие приведенному выше уравнению: в одном случае использовали ММ, определенные динамическим методом (ГПХ), в другом статистическим (СРС). Видно, что при использовании  $M_{\text{ГПХ}}$  теоретическая и экспериментальная зависимости близки и параллельны. Для линейного ПММА показатель степени в уравнении Марка–Куна–Хаувинка ( $[\eta] \sim M^a$ ) равен 0.72. Малое отличие  $[\eta]$  сополимеров фракций I–IV от  $[\eta]$  линейного ПММА свидетельствует об отсутствии разветвленности в сополимерах [7]. Известно [15, 16], что  $[\eta]$  разветвленных полимеров меньше, чем линейных.

Альтернативный вариант построения зависимости Марка–Куна–Хаувинка для бимодальных фракций, исходящий из предположений, что агрегаты макромолекул в вискозиметре не разрушаются, и их ММ равна  $M_{\text{СРС}}$ , также представлен на рис. 4 (светлые точки). Видно, что для фракций V–VII зависимости  $[\eta]$  от  $M_{\text{СРС}}$  существенно ниже, чем для ПММА. Для мономодальных фракций светлые и темные точки практически совпадают.

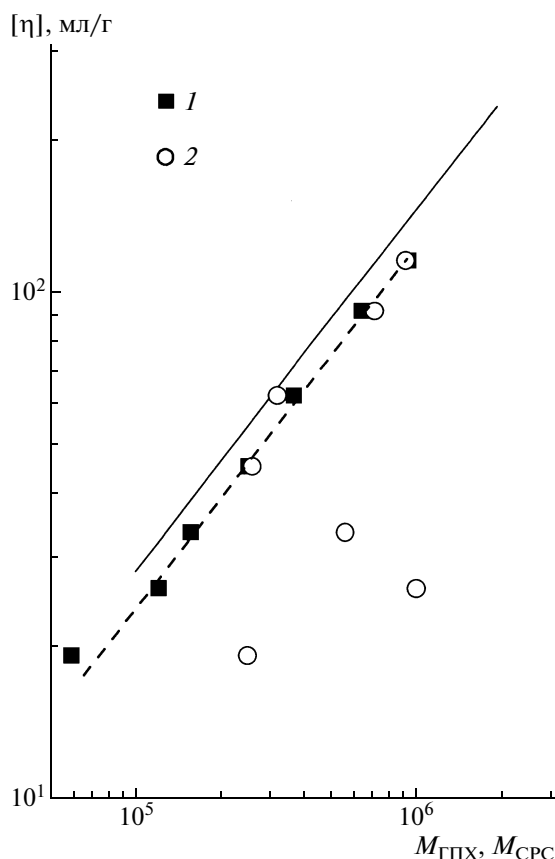


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  от  $M_{\text{ГПХ}}$  (1) и от  $M_{\text{СРС}}$  (2) для фракций I–VII. Сплошная прямая линия – расчет  $[\eta]$  по уравнению Марка–Куна–Хаувинка  $M = K[\eta]^a$  в МЭК;  $a = 0.72$ ,  $K = 7.1 \times 10^{-5}$  [15].

Определенная информация о гидродинамике и термодинамике макромолекул может быть получена из анализа констант Хаггинса. Известно [6, 15], что для полимеров в хорошем растворителе  $K_H \approx 0.5$ , а для суспензий жестких сфер  $K_H = 1$ . В работе [16] показано, что в растворах в гибридных блок-сополимерах дендримеров полибензильного эфира с линейным ПС величина  $K_H$  может оказаться выше, чем у ПС. Это происходит в том растворителе, в котором дендример набухает. В работе [16] делается предположение, что в данном случае молекулы ПС оказываются внутри дендримера. На рис. 5 представлена зависимость  $K_H$  от содержания ПФГ для различных фракций. Значение  $K_H$  исходного ПММА ( $M = 7 \times 10^5$ ), измеренное в работе [4], также показано на рис. 5. Видно, что для бимодальных фракций  $K_H$  растет с содержанием ПФГ, приближаясь к пределу для твердых сфер уже при содержании ПФГ 20 мас. %. В мономодальных фракциях  $K_H$  близко к  $K_H$  ПММА. По-видимому, аномально высокие значения  $K_H$  фракций IV–VII указывают на то, что  $K_H$  определяется присутствием твердых сфер – разветвлен-

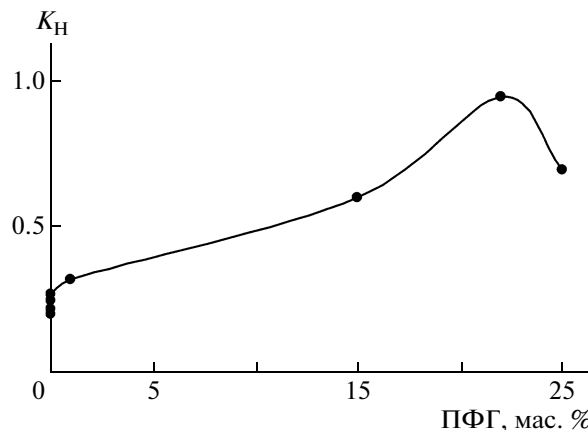


Рис. 5. Зависимость константы Хаггинса  $K_H$  от массовой доли фракций ПФГ.

ного полимера  $\beta$ -моды. Возможно, что цепи ПММА-компонента  $\beta$ -моды расположены частично внутри жесткой сферы ПФГ, что подтверждает высказанное ранее предположение о химическом и физическом проникновении макромолекул. В пользу этого могут свидетельствовать и результаты молекулярного моделирования ПФГ в “растворителе” ММА (рис. 6), по данным которого можно судить о том, что размеры полостей в макромолекуле ПФГ достаточны, чтобы там разместились мономерные звенья ПММА.

Оценим  $R_g$  мономодальных фракций и  $\alpha$ -моды бимодальных фракций. Пренебрежем малой долей фторированного компонента для фракции I. Рассчитаем теоретическое значение  $R_g$  ПММА в условиях хорошего растворителя (МЭК):

$$(R_g)_{th} = A((N)^{\varepsilon+1}/6)^{0.5}, \quad (8)$$

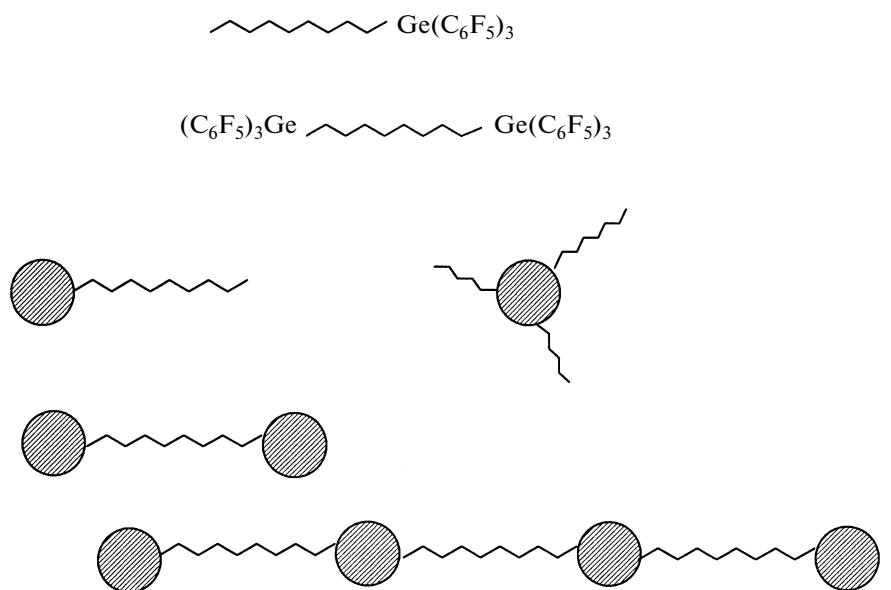
где  $\varepsilon = (2a - 1)/3$ ,  $a$  – показатель степени в уравнении Марка–Куна–Хаувинка,  $A$  – статистический сегмент Куна,  $N$  – число статистических сегментов Куна в макромолекуле ( $N = (M/M_0)/s$ , где  $M_0$  – ММ звена,  $s$  – число мономерных звеньев в сегменте Куна). Согласно работе [15], для ПММА  $A = 1.5$  нм,  $s = 6$ ; для ПММА в МЭК  $a = 0.72$ . Результаты расчета приведены в табл. 2. Величины  $(R_g)_{th}$  рассчитаны при  $M = M_{\text{СРС}}$ . Для фракций V–VII, в которых долей ПФГ-компонента пренебречь нельзя, рассчитали  $(R_g)_{th}$  только  $\alpha$ -компонента, используя  $M_{\text{ГПХ}}$   $\alpha$ -моды (в таблице эти величины представлены в скобках). Как следует из табл. 2, для фракций V–VII  $R_g > (R_g)_{th}$   $\alpha$ -моды. Для фракций I–III расчетные и экспериментальные  $R_g$  практически совпадают. При сравнении данных различных методов для фракций V и VI из табл. 1 следует, что с повышением ММ фракций возрастает  $A_2$  вследствие мицеллообразования, поскольку  $A_2$  в мицеллах характеризует

отталкивание не макромолекул, а мицелл. (Напомним, что в гомополимерах величина  $A_2$  должна уменьшаться с увеличением ММ.)

Рассмотрим соответствие мод ДРС и ГПХ для бимодальных фракций V и VII. Оценка  $R_D$   $\alpha$ -моды фракций V и VII по формуле  $(R_D)_\alpha \approx (R_g)_{th}^* / 2$  дает 7.5 и 6.5 нм соответственно. Из сравнения с экспериментальными значениями  $R_D$ , полученными методом ДРС (табл. 2), следует, что  $\alpha$ -мода ГПХ соответствует по порядку величины низкомолекулярной моде ДРС. Гидродинамический радиус порядка 100 нм, который наблюдается для этих фракций в ДРС, относится предположительно к мицеллам. Отметим, что и СРС указывает на

мицеллообразование:  $M_{СРС}/M_{ГПХ} > 1$ ;  $R_g$  фракций V–VII больше  $R_g$   $\alpha$ -моды.

Ранее было показано, что при радикальной полимеризации ММА в присутствии  $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  – соединения, моделирующего звено и терминальные группы ПФГ, имеет место передача цепи с разрывом связи  $\equiv\text{Ge}-\text{C}$  ( $C_s = 0.1$ ) [17]. Учитывая это обстоятельство, а также возможность физического и химического проникновения линейных макромолекул в сверхразветвленную структуру, можно предположить образование при полимеризации ММА в присутствии ПФГ следующих гибридных макромолекул:



где  $\bullet$  – сверхразветвленная макромолекула ПФГ,  $\sim$  – линейная цепь ПММА.

Структуры могут быть отнесены к таким фракциям.

1. Макромолекулы, содержащие линейные блоки ПММА и сверхразветвленные блоки ПФГ, образуют фракции, для которых обнаружены явные признаки мицеллообразования.

2. Макромолекулы, содержащие на концах группы  $-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  или “осколки” фрагментов сверхразветвленной макромолекулы ПФГ, составляют фракции I–IV. Согласно результатам СРС и ДРС, в разбавленных растворах этих сополимеров в МЭК агрегация не наблюдается. Макромолекулы самой низкомолекулярной фракции IV принимают вытянутые конформации ( $\rho = 2.5$ ). По-видимому, взаимодействие конечных фенилгермилльных групп изменяет расстоя-

ние между концами цепи, что приводит к деформации клубка.

3. Макромолекулы типа “ожерелье”. Ранее мы обратили внимание [3], что при полимеризации ММА в присутствии ПФГ образуется гибридный полимер существенно более высокой ММ, чем ПММА, полученный в тех же условиях (конверсия 14%), несмотря на то, что группы  $-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  активно участвуют в реакциях передачи цепи. Было предположено, что имеет место образование линейно-дендритных блок-сополимеров за счет упомянутой реакции передачи цепи и физического или химического проникновения макромолекул (макрорадикалов) в сферу ПФГ. Последнее возможно, если ММА является хорошим растворителем ПФГ, и если размер полостей ПФГ больше размера молекул ММА. Таким образом, благодаря упомянутым процессам возможно формирование линейно-дендритных структур типа “ожерелья”. По-видимому,

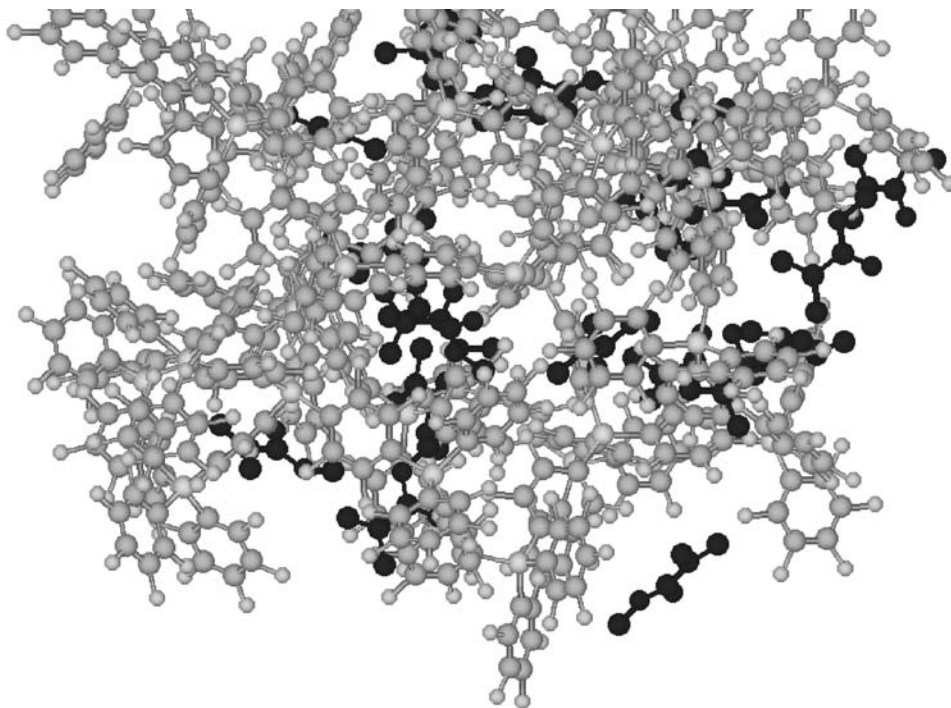
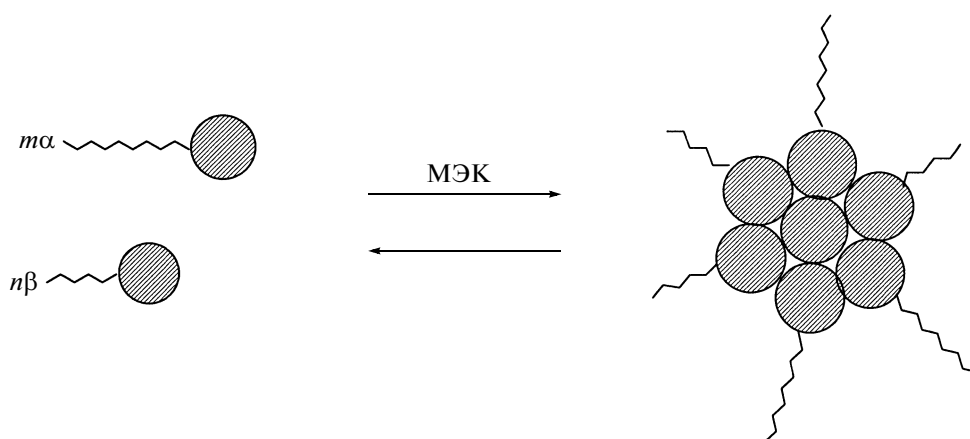


Рис. 6. Результаты молекулярного моделирования – фрагмент ПФГ (серый цвет) с “растворителем” – ММА (черный цвет), оказавшимся внутри сверхразветвленной макромолекулы ПФГ.

именно такие структуры имеют макромолекулы фракции I. Фракция I наиболее высокомолекулярная и единственная из мономодальных фракций, которая содержит следы ПФГ.

Наиболее существенный результат работы – обнаружение мицеллообразования фракций V–VII, которые содержат значительную долю ПФГ-компонента. Соответствующие гибридные макромолекулы содержат ПФГ и короткие “хвосты” ПММА. Их дифильные свойства обусловлены соизмеримым содержанием обоих компонентов в макромолекулах. Тот из них, ко-

торый имеет наименьшее сродство к растворителю (видимо, ПФГ), агрегирует с образованием мицелл, имеющих ядро ПФГ и “корону” ПММА. Эта “корона” включает и части дифильных макромолекул  $\beta$ -моды фракций с более высокомолекулярными цепями ПММА. Из рис. 1 следует, что сигнал УФ-детектора регистрируется в области достаточно высоких ММ, равных  $(2 \times 10^4) - (2.1 \times 10^5)$ . В целом процесс агрегации может быть представлен следующей схемой:



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2293.
2. Королев Г.В., Бубнова М.Л. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357.
3. Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1573.
4. Гасилова Е.Р., Коблякова М.А., Филиппов А.П., Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1673.
5. Hwang H.S., Heo J.Yo., Jeong Y.T., Jin S.-H., Cho D., Chang T., Lim Kw.T. // Polymer. 2003. V. 44. № 18. P. 5153.
6. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 115.
7. Brown R.A., Masters A.J., Price C., Yuan X.F. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by C. Booth, C. Price. Oxford: Pergamon Press, 1989. V. 2.
8. Tuzar Z., Kratochvil P. // Surface and Colloid Science / Ed. by E. Matijevic. New York: Plenum Press, 1993. V. 15.
9. Halperin A., Tirrell M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
11. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
12. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
13. Schaefer D.W., Han C.C. // Dynamic Light Scattering / Ed. by R. Pecora. New York: Plenum Press, 1985.
14. Berry G.C. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by H.F. Mark, N.M. Bikales, Ch.G. Overberger, G. Menges, J.T. Kroschwitz. New York: Wiley, 1987. V. 8.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. Jeong M., McKay M.E., Vestberg R., Hawker C.J. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 14. P. 4927.
17. Захарова О.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2005.

УДК 541(64+14+128)

## ВЛИЯНИЕ ПЛЮРОНИКОВ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. Т. М. Жиентаев\*, Н. С. Мелик-Нубаров\*, Е. А. Литманович\*,  
Н. А. Аксенова\*\*, Н. Н. Глаголев\*\*, А. Б. Соловьева\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

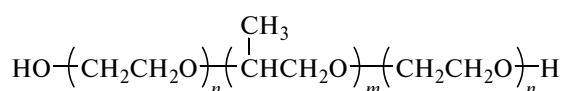
Поступила в редакцию 28.11.2007 г.

Принята в печать 11.09.2008 г.

Солюбилизация гидрофильных порфиринов – динатриевой соли 2,7,12,18-тетраметил-3,8-ди(1-метоксиэтил)-13,17-ди(2-оксикарбонил этил) порфирина (димегина) и N-метил-ди-D-глюкамино-вой соли хлорина *e<sub>6</sub>* (фотодитазина), а также водонерастворимого мезо-тетрафенилпорфирина в мицеллах плюроники (триблок сополимеров пропиленоксида и этиленоксида) приводит к увеличению фотокалитической активности порфиринов в процессе окисления L-триптофана в водно-солевом растворе. Наибольшей активностью обладают фотокатализаторы, полученные с использованием плюроники P85 и F127, содержащих 50–70% этиленоксидных звеньев. Активность тетрафенилпорфирина повышается в результате солюбилизации в 50 раз, а активность гидрофильного димегина и фотодитазина – в 1.5 и 6 раз соответственно. Рост активности тетрафенилпорфирина объясняется растворением и диссоциацией агрегатов в присутствии плюроники. Повышение активности димегина, агрегирующего в воде, также преимущественно вызвано дезагрегацией. В случае фотодитазина, не образующего агрегаты в водном растворе, и локализованного, по всей видимости, в полярной “опушке” мицелл, влияние полимера объясняется локальным концентрированием субстрата и катализатора в мицеллярной псевдофазе.

### ВВЕДЕНИЕ

Обладая амфифильным строением, блок-сополимеры этиленоксида (ЭО) и пропиленоксида (ПО) (плюроники или полосамеры) агрегируют в водном растворе с образованием мицелл, гидрофобное ядро которых состоит из звеньев ПО, а гидрофильная “опушка” – из звеньев ЭО [1, 2].



Из-за низкого значения ККМ и относительно низкой токсичности плюроники они являются чрезвычайно удачными кандидатами для формирования мицеллярных наноконтейнеров для целей контролируемой доставки лекарств [3, 4].

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и науки о материалах РАН (госконтракт 10002-251 (07/125-121/200704-032)), а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-02-00066-а) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ 5899.2006.3).

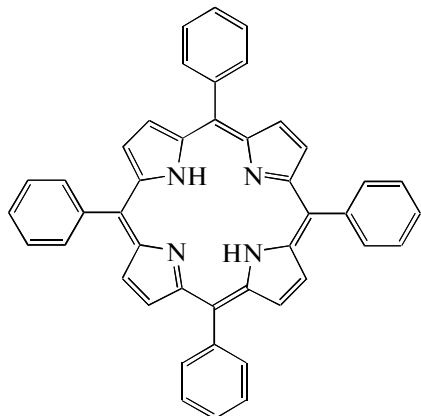
E-mail: melik.nubarov@genebee.msu.ru (Мелик-Нубаров Николай Сергеевич).

Перспективным способом лечения многих онкологических заболеваний является фотодинамическая терапия, основанная на способности порфиринов накапливаться в пораженной ткани и генерировать при фотовозбуждении синглетный кислород, который, вызывая необратимые изменения в клетках, приводит к их гибели [5]. Несмотря на ряд преимуществ фотодинамической терапии, ее широкое применение в клинике ограничено побочными эффектами порфиринов, обусловленными их заметным накоплением в нормальных тканях и преимущественно заключающимися в повышенной светочувствительности кожи пациентов в течение длительного времени [6].

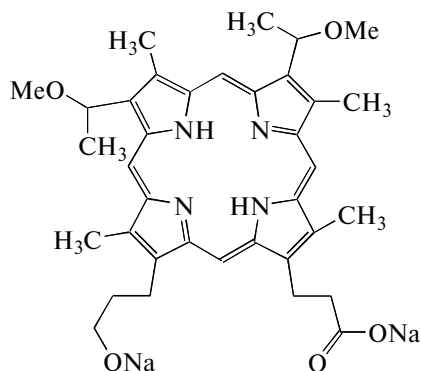
В целом ряде работ показано, что включение фотосенсибилизаторов в полимерные наноконтейнеры изменяет их распределение в организме и увеличивает биодоступность. Для этих целей используют амфифильные полиэлектролиты, способные образовывать электростатические комплексы с заряженными порфиринами [7, 8], и амфифильные сополимеры на основе полиалкиленоксидов, мицеллы которых могут солюбилизовать водонерастворимые порфирины [9–12]. Ковалентное присоединение антител к таким по-

лимерам приводит к селективному накоплению лекарства в опухолевых клетках [12].

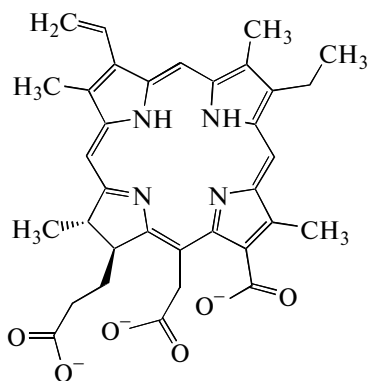
В предыдущей работе [13] мы показали, что ряд водонерастворимых порфиринов – мезо-тетрафенилпорфирин и его производные, а также производные протопорфирина IX способны эффективно солюбилизироваться в мицеллах плуроников, что сопровождается существенным повышением каталитической активности фотосенсибилизаторов. В настоящей работе мы сравнили влияние плуроников на фотокаталитическую активность мезо-тетрафенилпорфирина (ТФП)



и гидрофильных фотосенсибилизаторов динатриевой соли 2,7,12,18-тетраметил-3,8-ди(1-метоксиэтил)-13,17-ди(2-оксикарбонил этил)порфирина (ДМН)



N-метил-ди-D-глюкаминовой соли хлорина  $e_6$  (ФД)



который является фармакологическим препаратом, в настоящее время используемым в клинической практике.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие препараты плуроников L61, P85 (BASF, США), F127 и F68 (“Serva”, Германия). ТФП и L-триптофан производства “Sigma-Aldrich” (США), ДМН, синтезированный Г.В. Пономаревым в Институте биологической и медицинской химии РАНХ, и ФД производства фирмы “Вета-Гранд” (Россия). Состав и некоторые физико-химические характеристики мицелл этих полимеров приведены в табл. 1. Компоненты буферных растворов и растворители имели квалификацию ч.д.а.

Коэффициенты распределения порфиринов между фосфатно-солевым буферным раствором (состав: 0.01 моль/л  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 0.15 моль/л  $\text{NaCl}$ , рН 7.4) и мицеллами плуроников определяли, регистрируя изменения их флуоресцентных характеристик при солюбилизации, согласно описанной ранее методике [17]. Спектры флуоресценции записывали с помощью спектрофлуориметра “Hitachi 650-10S” (Япония) при 37°C.

Анизотропию флуоресценции порфиринов определяли в аналогичных условиях на том же спектрофлуориметре, оснащенный ЖК-поляризаторами, установленными на пути возбуждающего и излученного пучков. Анизотропию флуоресценции  $r$  рассчитывали как  $r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$ , где  $I_{\parallel}$

и  $I_{\perp}$  – интенсивность флуоресценции образца, измеренная при параллельной и скрещенной ориентации поляризаторов соответственно [18].

Мицеллярные растворы порфиринов готовили двумя способами. Согласно первому, растворы ДМН и ФД в фосфатно-солевом буферном растворе смешивали с растворами плуроников в том же буфере. Не растворимый в воде ТФП растворяли в ДМФА в концентрации  $1 \times 10^{-4}$  моль/л и добавляли к растворам полимеров в фосфатно-солевом буферном растворе. В отсутствие плуроника порфирин при этом давал тонкую взвесь в воде. Второй способ приготовления мицеллярных растворов состоял в смешивании 10%-ных растворов плуроников и порфиринов в хлороформе. Далее смесь упаривали на ротационном испарителе (“Heidolph”, Германия) в вакууме водоструйного насоса и получали смешанную полимерно-порфириновую пленку, из которой затем приготавливали мицеллярный раствор порфирина путем растворения полученной пленки в фосфатно-солевом буферном растворе.

Фотокаталитическую активность порфиринов измеряли, облучая растворы триптофана в фосфатно-солевом буферном растворе при помощи



Таблица 1. Состав и физико-химические характеристики мицелл плюронинов

Полимер	$M \times 10^{-3}$	$n$	$m$	ККМ, % [14]	Парциальный удельный объем, $\langle \bar{V} \rangle$ , см <sup>3</sup> /г [14]	Радиус ядра мицелл $R_C$ , нм	Гидродина- мический радиус мицеллы, $R_H$ , нм	Отношение объема "опушки" к объему ядра в мицелле, $\frac{R_H^3 - R_C^3}{R_C^3}$
L61	2.1	2	30	0.023	—	—	—	—
P85	4.5	26	40	0.003	0.9054	3.7 [15]	7.3 [15]	6.6
F127	12.6	100	65	0.03	0.8787	4.5 [1]	11 [1]	13.6
F68	8.4	76	30	0.4	0.8726	2 [16]	8 [16]	63

Примечание.  $n, m$  – степень полимеризации блоков ПЭО и ППО соответственно.

источника видимого света "NOVAFLEX" (мощность 30 Вт). Изменение степени фотоокисления триптофана во времени регистрировали по изменению интенсивности его флуоресценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 280$  нм,  $\lambda_{\text{фл}} = 360$  нм). Определяли значения эффективных констант скорости, линеаризуя зависимость интенсивности флуоресценции от времени в полулогарифмических координатах.

Размер мицелл плюроника находили методом динамического светорассеяния с помощью гониометра рассеянного лазерного света "PhotoCor" (США), оснащенного He-Ne-лазером (10 мВт, 633 нм). Автокорреляционные функции флуоресценции интенсивности рассеянного света измеряли при помощи 288-канального коррелятора "PhotoCor-SP" под углом рассеяния 90°. Математическую обработку автокорреляционных функций для получения распределения рассеивающих частиц по размерам проводили при помощи программы DynaLS.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Взаимодействие порфиринов с плюрониками

Для характеристики взаимодействия плюронинов с порфиринами использовали коэффициент распределения, определяемый как соотношение концентраций порфирина в водном растворе  $[S]_в$  и мицеллах  $[S]_м$ :

$$K_p = \frac{[S]_м}{[S]_в}$$

Коэффициент распределения – термодинамический параметр, не зависящий от концентраций порфирина и плюроника, и поэтому характеризует их взаимодействие. Расчет коэффициентов распределения проводили согласно работе [17], используя в качестве метода регистрации флуоресцентную спектроскопию.

Добавление плюронинов к водной дисперсии ТФП приводило к значительному росту интенсивности флуоресценции, причем при концен-

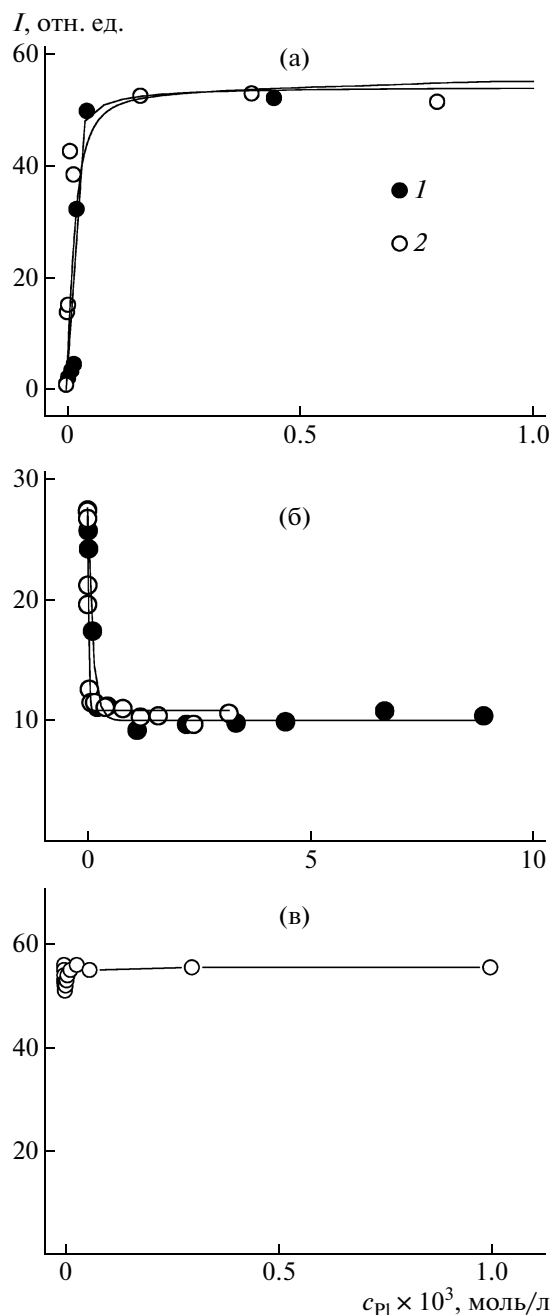
трации полимеров выше 0.01% флуоресценция переставала изменяться, выходя на плато (рис. 1а). Напротив, интенсивность флуоресценции водорастворимого ДМН уменьшалась при добавлении плюронинов, также выходя на плато при концентрациях полимеров выше 0.01% (рис. 1б). Наконец, флуоресценция ФД вообще не изменялась при добавлении плюронинов (рис. 1в). Зависимость флуоресценции ТФП и ДМН от концентрации полимера можно объяснить изменением природы их микроокружения при повышении концентрации полимерных мицелл.

Ассоциацию порфиринов с мицеллами мы подтвердили также измерениями анизотропии флуоресценции порфиринов, которая напрямую связана со свободой вращения сольобилизованной флуоресцентной молекулы. Оказалось, что анизотропия флуоресценции ДМН в водном растворе равна 0.077, а при добавлении 0.1% плюроника F127 увеличивается до 0.114. Это свидетельствует о замедлении вращения молекул ДМН. Напротив, анизотропия флуоресценции ФД в водном растворе составляла 0.080 и оставалась такой же в присутствии 0.1% плюроника F127, что указывает на неизменность скорости вращения ФД.

Наличие плато на кривых (рис. 1) свидетельствует о том, что в избытке плюроника весь вне-мицеллярный в систему порфирин переходит в мицеллярную фазу. Тогда степень сольобилизации  $\alpha$ , т.е. долю молекул порфирина, связанного с мицелла-

ми, можно рассчитать как  $\alpha = \frac{I - I_0}{I_{\text{пред}} - I_0}$ , где  $I, I_0$  и

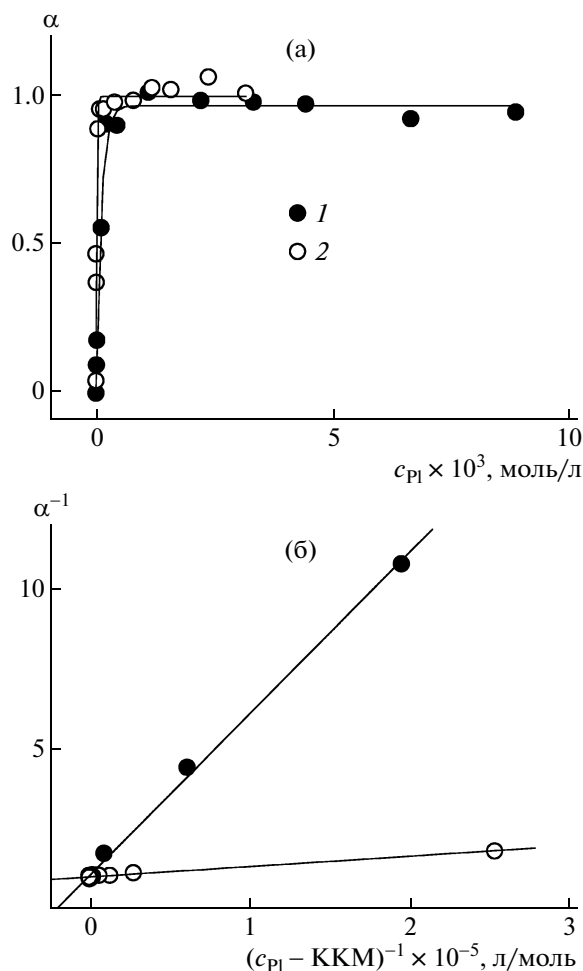
$I_{\text{пред}}$  – интенсивность флуоресценции порфирина при конкретной концентрации полимера, в отсутствие плюроника и в присутствии насыщающей концентрации полимера соответственно. Как показано на рис. 2а на примере ДМН, зависимости  $\alpha$  от концентрации плюронинов  $c_{pl}$  имеют вид гипербол и отличаются лишь начальным



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности флуоресценции ТФП (а), ДМН (б) и ФД (в) от концентрации плуроника Р85 (1) и F127 (2). Фосфатно-солевой буферный раствор, концентрация порфиринов в растворе  $1 \times 10^{-6}$  моль/л,  $37^\circ\text{C}$ . Длина волн возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 420$  (ТФП и ДМН) и  $400$  нм (ФД); длина волн испускания  $\lambda_{\text{фл}} = 600$  (ТФП и ДМН) и  $660$  нм (ФД).

наклоном. Линеаризация этих зависимостей в координатах  $\alpha^{-1} - (c_{\text{Pl}} - \text{ККМ})^{-1}$  (рис. 2б) позволяет определить коэффициент распределения по углу

$\beta$  наклона прямой как  $K_p = \frac{100}{\langle \bar{V} \rangle \text{tg} \beta M_n}$ , где  $\langle \bar{V} \rangle$  —



**Рис. 2.** Зависимость степени солюбилизации ДМН от концентрации плуроников Р85 (1) и F127 (2) (а) и линеаризация этих зависимостей в двойных обратных координатах (б). Кривые получены путем обработки данных, показанных на рис. 1б.

парциальный удельный объем полимера, известный из литературных источников (табл. 1) [17].

Коэффициенты распределения ТФП и ДМН (табл. 2) имеют порядок  $10^3 - 10^4$ , что указывает на чрезвычайно высокое сродство этих порфиринов к плуроникам. Ранее, проанализировав солюбилизацию 39 веществ в мицеллах плуроника Р85 [17], мы показали, что способность соединений образовывать водородные связи играет существенную роль в их взаимодействии с мицеллами плуроников. Полученные в настоящей работе данные хорошо согласуются с таким выводом: можно предполагать, что порфирины образуют прочные комплексы с плурониками, стабилизированные гидрофобными взаимодействиями и водородными связями между простыми эфирными группами плуроников и группами NH тетрапиррольных колец.

Как уже отмечалось (рис. 1в), добавление плюроники не влияет на флуоресценцию ФД, что косвенно указывает на отсутствие его взаимодействия с мицеллами. Причина этого может заключаться в том, что ФД содержит три карбоксильные группы, следовательно, он более гидрофилен, чем ДМН, содержащий лишь две такие группы. Вместе с тем косвенный характер флуоресцентного подхода к оценке солиubilизации ФД, использованного в настоящей работе, не позволяет однозначно отвергать возможность взаимодействия ФД с мицеллами.

#### *Влияние плюроники на фотокалалитическую активность порфиринов*

Ранее мы показали, что солиubilизация гидрофобных порфиринов в мицеллах плюроники способствует значительному увеличению их фотокалалитической активности [13]. В настоящей работе мы исследовали влияние плюроники на фотокалалитическую активность водорастворимых порфиринов – ДМН и ФД. Последний в настоящее время уже применяется в клинической практике, поэтому его исследование представляет очевидный практический интерес.

В качестве субстрата для измерения фотокалалитической активности использовали *L*-триптофан, окисление которого синглетным кислородом приводит к раскрытию индольного цикла с образованием нефлуоресцирующих продуктов [19]. Типичные кинетические кривые фотоокисления триптофана, катализируемого ТФП (рис. 3а), ДМН (рис. 3б) и ФД (рис. 3в), солиubilизованными в мицеллах плюроники Р85, линеаризуются в полулогарифмических координатах, поэтому фотокалалитическую активность порфиринов мы характеризовали константами скорости фотоокисления триптофана.

Как показано на рис. 4, добавление плюроники увеличивало фотокалалитическую активность не только гидрофобного ТФП, но и гидрофильного ФД. При этом в обоих случаях константа скорости фотоокисления плавно увеличивалась вплоть до концентрации плюроники около 0.1%. В то же время каталитическая активность ДМН при введении таких количеств плюроники изменялась очень незначительно.

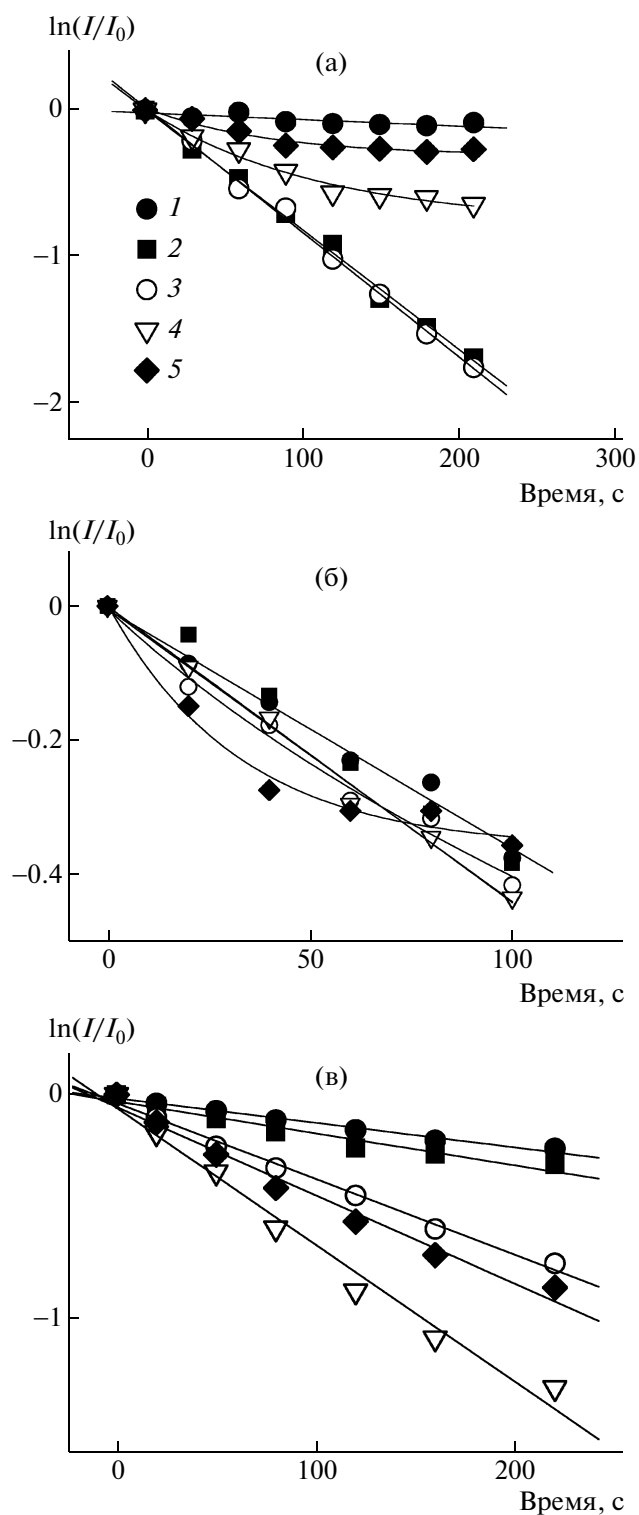
Сопоставление влияния различных плюроники на фотокалалитическую активность порфиринов показывает, что, несмотря на существенные различия в ММ, плюроник F127 ( $\text{ЭО}_{100}\text{ПО}_{65}\text{ЭО}_{100}$ ), характеризующийся значением гидрофильно-липофильного баланса, равного 22, и плюроник Р85 ( $\text{ЭО}_{26}\text{ПО}_{40}\text{ЭО}_{26}$ , гидрофильно-липофильный баланс равен 16), оказывают близкое по величине влияние на фотокалалитическую активность всех порфиринов. Значительно более гидрофобный плюроник L61

**Таблица 2.** Коэффициенты распределения порфиринов между водным раствором и мицеллами плюроники Р85 и F127

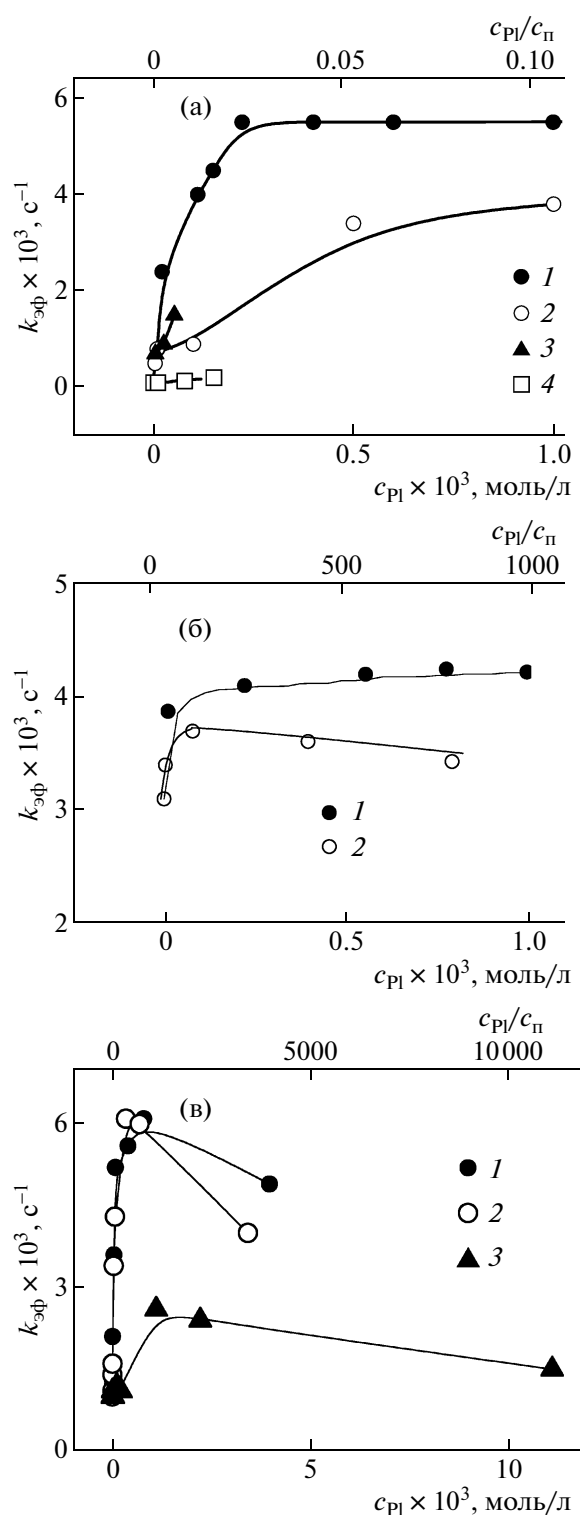
Порфирин	$K_p \times 10^{-3}$	
	Р85	F127
ТФП	$22 \pm 6$	$30 \pm 8$
ДМН	$6 \pm 1$	$17 \pm 5$

( $\text{ЭО}_2\text{ПО}_{30}\text{ЭО}_2$ , гидрофильно-липофильный баланс равен 3) (рис. 4а) и более гидрофильный плюроник F68 ( $\text{ЭО}_{76}\text{ПО}_{30}\text{ЭО}_{76}$ , гидрофильно-липофильный баланс равен 29) (рис. 4а, 4в) заметно меньше воздействовали на фотокалалитическую активность порфиринов. Таким образом, наибольшей способностью увеличивать активность порфиринов обладают плюроники, содержащие 50–70 мас. % ПЭО и характеризующиеся средним (15–20) значением гидрофильно-липофильного баланса. Более низкая, чем у плюроники Р85, способность плюроники L61 увеличивать активность ТФП, объясняется, вероятно, большим размером и гидрофобностью ассоциатов, образуемых этим полимером. Пониженная эффективность гидрофильных плюроники F127 и F68, по всей видимости, объясняется большей долей гидрофильной “опушки” мицелл, определяемой как отношение объема “опушки” к объему ядра в мицелле  $(R_H^3 - R_C^3) / R_C^3$ , где  $R_H$  – радиус гидрофильной “опушки”, а  $R_C$  – радиус гидрофобного ядра мицелл. Этот параметр для мицелл плюроники Р85 значительно меньше, чем для более гидрофильных плюроники F127 и F68 (табл. 1). Большой по толщине слой гидрофильного ПЭО на поверхности мицелл плюроники F127 и F68, по-видимому, препятствует сближению субстрата и фотокалалитизатора, снижая скорость фотоокисления.

Степень увеличения фотокалалитической активности под действием плюроники сильно различалась для разных порфиринов (рис. 4). В то время как солиubilизация ТФП приводила к повышению его фотокалалитической активности в 50–60 раз, активность ДМН возрастала при добавлении плюроники лишь на 10–15%. При этом фотокалалитическая активность ФД в аналогичных условиях увеличивалась почти в 6 раз. Поскольку влияние полимеров в столь низкой концентрации на свойства локализованного в водной фазе ФД представляется маловероятным, данные фотоокисления указывают на способность ФД взаимодействовать с мицеллами плюроники. Можно предполагать, что нечувствительность флуоресцентных характеристик ФД к присутствию плюроники объясняется его локализацией в полярной “опушке” мицелл, где он может об-



**Рис. 3.** Кинетика фотоокисления триптофана ( $5 \times 10^{-5}$  моль/л) под действием  $1 \times 10^{-6}$  моль/л ТФП (а), ДМН (б) и ФД (в) в отсутствие мицелл (1) и в присутствии плуроника P85 (2–5). а:  $c_{PI} = 0.01$  (2), 0.1 (3), 5 (4) и 8% (5); б:  $c_{PI} = 0.005$  (2), 0.1 (3), 0.5 (4) и 1% (5); в:  $c_{PI} = 0.005$  (2), 0.05 (3), 0.5 (4) и 5% (5). Фосфатно-солевой буферный раствор, 37°C.  $I$  – интенсивность флуоресценции триптофана.



**Рис. 4.** Эффективная константа скорости фотоокисления триптофана ( $5 \times 10^{-5}$  моль/л), катализируемого ТФП (а), ДМН (б) и ФД (в), в зависимости от концентрации плуроников P85 (1), F127 (2), L61 (3) и F68 (4). Концентрация фотосенсибилизаторов  $10^{-6}$  моль/л.  $c_{PI}/c_{П}$  – соотношение мольных концентраций плуроника и порфирина. Фосфатно-солевой буферный раствор, 37°C.

разовывать водородные связи с протонноакцепторными группами ПЭО.

Интересно, что хотя активность исследованных порфиринов в водном растворе сильно различалась (рис. 4, точки, соответствующие нулевой концентрации плуроника), включение порфиринов в мицеллы плуроников устраняло эти различия. Так, константы скорости фотоокисления мицеллярными формами порфиринов составляли  $0.0055 \text{ с}^{-1}$  для ТФП,  $0.0040 \text{ с}^{-1}$  для ДМН и  $0.0060 \text{ с}^{-1}$  для ФД. Ранее мы показали, что качественные изменения свойств гидрофобного ТФП наблюдаются при двукратном мольном избытке плуроника по отношению к порфирину. Результаты, представленные на рис. 4а, подтверждают этот вывод. Однако максимальная фотокаталитическая активность ФД (рис. 4в) достигается при значительно более высоком избытке плуроника (100 : 1). Наибольшая каталитическая активность ДМН также наблюдалась при высоком (20 : 1) мольном избытке плуроников (рис. 4б). Это указывает на различные механизмы повышения фотокаталитической активности гидрофобных и водорастворимых порфиринов в присутствии плуроников.

Влияние плуроников на фотокаталитическую активность порфиринов может быть следствием по крайней мере двух различных причин. Во-первых, рост фотокаталитической активности порфиринов может быть вызван эффектом мицеллярного катализа, т.е. концентрированием катализатора и субстрата в одной мицелле. Во-вторых, солюбилизация может вызывать уменьшение размеров и даже диссоциацию порфириновых агрегатов, образующихся в водной среде и стабилизированных гидрофобными и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями ароматических колец. Порфириновые агрегаты [20] обладают значительно меньшей фотокаталитической активностью, чем отдельные молекулы. В дальнейшем мы исследовали вклады обоих механизмов в фотокаталитическое окисление триптофана под действием порфиринов в присутствии плуроников.

Явления, связанные с механизмом мицеллярного катализа, наблюдали при увеличении концентрации полимера выше 1%. Характерной особенностью кинетики реакций, протекающих по такому механизму, является уменьшение скорости катализируемой реакции при высоких концентрациях ПАВ [21]. Это вызвано тем, что при увеличении концентрации ПАВ локальная концентрация реагентов в мицеллах снижается [22]. Оказалось, что скорость фотоокисления, катализируемого ФД, в присутствии трех исследованных плуроников (L61 не растворим в воде в концентрации более 0.1%) закономерно снижалась при концентрации полимеров выше 1% (рис. 3в). Кинетика фотоокисления, катализируемого ТФП (рис. 3а, кривые 4, 5) и ДМН (рис. 3б, кривая 5),

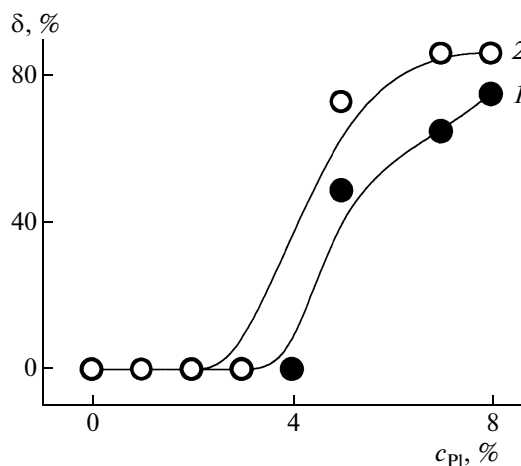
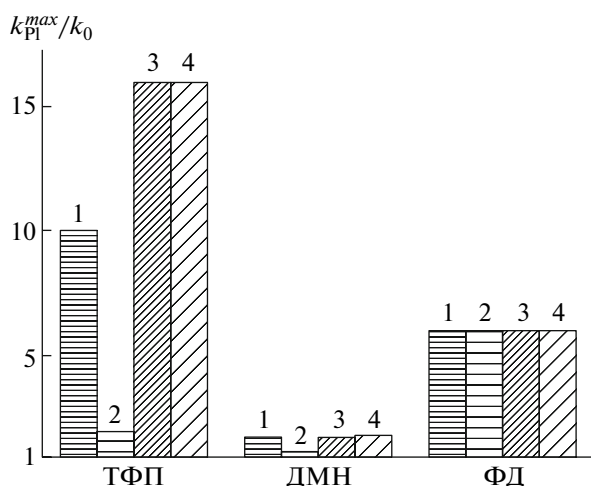


Рис. 5. Зависимость доли  $\delta$  триптофана, соответствующего медленной фазе кинетических кривых, от концентрации плуроников F127 (1) и P85 (2). Условия эксперимента указаны в подписи к рис. 3.

приобретала биэкспоненциальный характер, причем доля “медленной” составляющей  $\delta$  росла с увеличением концентрации плуроника (рис. 5).

Полученные результаты указывают на то, что фотокатализ мицеллярными формами всех трех порфиринов в значительной мере достигается за счет концентрирования субстрата и фотокатализатора в одной мицелле. Однако скорость реакции, катализируемой более гидрофобными по сравнению с ФД порфиринами ТФП и ДМН, по всей видимости, определяется медленным перераспределением фотокатализатора между мицеллами. Это может быть причиной биэкспоненциального характера кинетических кривых, получаемых при высоких концентрациях плуроника (рис. 3а, кривые 4, 5; рис. 3б, кривая 5). В таких условиях повышается доля “пустых” мицелл, не содержащих молекул порфирина. Триптофан, находящийся в мицеллах, не окисляется генерируемым синглетным кислородом, вследствие чего наблюдаемая в эксперименте скорость окисления падает. В этих условиях после израсходования триптофана, локализованного в заполненных порфирином мицеллах, фотоокисление начинает лимитироваться миграцией катализатора между мицеллами. В случае ДМН и ТФП данный процесс может быть довольно медленным, что и приводит к появлению “медленной” фазы фотоокисления. Ранее значение пространственной близости фотокатализатора и субстрата было продемонстрировано на примере фотоокисления встроенного в липидную мембрану грамицидина в присутствии сульфированных производных алюмофталоцианина [23]. В отличие от ТФП и ДМН фотодитазин, видимо, локализуется в гидрофильной области мицелл, взаимодействуя с цепями ПЭО. Это дает ему возможность быстро ми-



**Рис. 6.** Наибольшее значение константы скорости фотоокисления триптофана, катализируемой порфиринами в присутствии 0.1% плуроников P85 (1, 3) и F127 (2, 4), в зависимости от способа приготовления мицеллярного раствора: 1, 2 – смешивание водных растворов; 3, 4 – получение смешанной полимерно-порфириновой пленки с последующим ее растворением в фосфатно-солевой буферный раствор.

гировать между различными мицеллами, вследствие чего динамическое равновесие между “пустыми” и заполненными ФД мицеллами поддерживается в ходе всего кинетического эксперимента, и процесс фотоокисления при высоких концентрациях полимера описывается моноэкспоненциальной зависимостью (рис. 3в, кривые 4, 5).

Мы исследовали влияние плуроника на флуоресцентные характеристики триптофана. Оказалось, что при добавлении 1% P85 максимум флуоресценции триптофана сдвигается от 357 нм в водной среде до 354 нм. Это указывает на то, что триптофан действительно взаимодействует с мицеллами плуроника, и скорость его фотоокисления может увеличиваться вследствие сближения с порфирином в результате сольubilизации в мицеллах плуроников.

Процессы, связанные с кинетикой диссоциации агрегатов порфиринов в присутствии плуроников, можно выявить, сравнивая активность мицеллярных растворов порфиринов (рис. 4) с активностями препаратов, полученных путем смешивания компонентов в среде органического растворителя с последующим высушиванием и растворением полимерно-порфириновой пленки в водном буферном растворе. В этом случае обеспечивается равномерное смешивание порфирина и плуроника и, вследствие помещения порфирина в неполярную среду, предотвращается формирование агрегатов.

Фотокаталитическая активность таких растворов ТФП и ДМН, содержащих плуроник F127

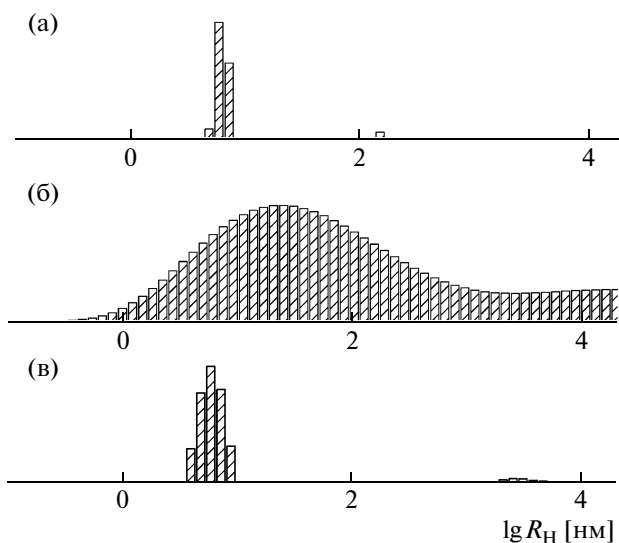
(рис. 6, серия 4), заметно выше, чем активность препаратов, приготовленных путем смешивания водных растворов (рис. 6, серия 2). Таким образом, для ТФП и ДМН можно констатировать существенный вклад дезагрегации в наблюдаемое увеличение активности порфирина в присутствии полимерного ПАВ. В то же время активность препаратов на основе плуроника P85 не зависела от способа приготовления мицеллярного раствора. По всей видимости, плуроник P85, имеющий более короткие, чем F127, гидрофильные блоки, при простом смешивании в воде способен формировать комплексы с порфиринами, близкие по своей фотокаталитической активности к тем, которые образуются путем растворения пленки.

Фотокаталитическая активность ФД в присутствии плуроников P85 и F127 не зависит от способа получения мицеллярного препарата (рис. 6). Данный результат косвенно свидетельствует о принципиальных различиях причин увеличения фотокаталитической активности ТФП и ДМН, с одной стороны, и гидрофильного ФД, с другой. Для ТФП распад порфириновых агрегатов является основной причиной повышения фотокаталитической активности в присутствии плуроников. В случае ДМН эффект мицеллярного катализа играет роль не менее существенную, чем распад агрегатов, а для ФД он является основной причиной повышения фотокаталитической активности. В дальнейшем мы применили метод динамического светорассеяния для исследования агрегации порфиринов и влияния плуроников на размер порфириновых агрегатов в водном растворе.

#### *Влияние плуроников на агрегацию порфиринов в водном растворе*

Исследование водных растворов ТФП методом динамического светорассеяния показало, что даже при концентрации  $1 \times 10^{-6}$  моль/л порфирин агрегирует с образованием крупных ассоциатов, размер которых варьируется в пределах от 200 нм до нескольких микрон (рис. 7б). Водные растворы значительно более гидрофильного ДМН также содержали агрегаты, размер которых, однако, был существенно меньшим и составлял 60 нм (рис. 8б). В отличие от указанных порфиринов ФД вообще не образовывал агрегатов в водном растворе в области концентраций  $(1 \times 10^{-6}) - (1 \times 10^{-4})$  моль/л.

Размер мицелл плуроников P85 и F127, определенный методом динамического светорассеяния, равен 7 нм (рис. 7а) и 11 нм (рис. 8а) соответственно. Увеличение концентрации плуроника вплоть до 3% не влияло на размер мицелл. Эти данные хорошо согласуются с опубликованными ранее результатами, полученными методами ма-

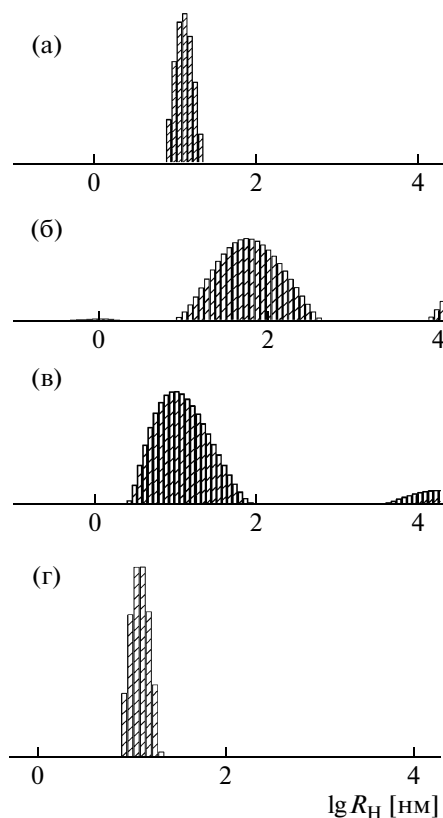


**Рис. 7.** Распределение по размерам мицелл плюрони-ка Р85 ( $3.3 \times 10^{-3}$  моль/л) (а), агрегатов ТФП в водном растворе ( $1 \times 10^{-6}$  моль/л) (б) и мицелл плюрони-ка Р85 ( $2.2 \times 10^{-3}$  моль/л), содержащих солюбилизovaný ТФП ( $1 \times 10^{-6}$  моль/л) (в). Фосфатно-солевой буферный раствор,  $37^\circ\text{C}$ .

лоуглового нейтронного рассеяния [24] и импульсного ЯМР  $^1\text{H}$  [25], согласно которым плюроник Р85 при  $37^\circ\text{C}$  формирует мицеллы с размером около 6 нм, а F127 — около 10 нм. Эти значения совпадают в пределах ошибки измерения с результатами других авторов, приведенными в табл. 1.

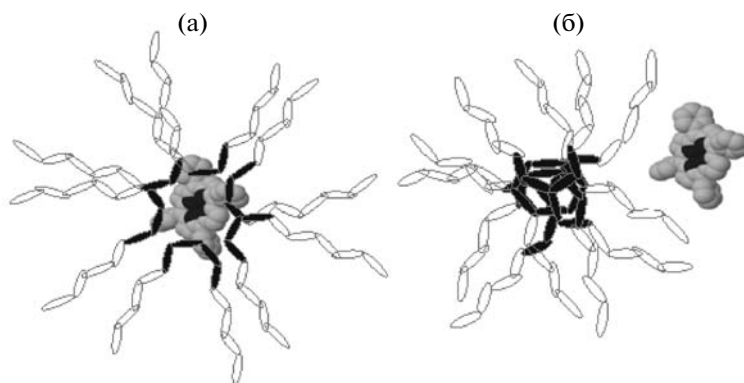
В растворах, содержащих ТФП и плюроник Р85 (рис. 7в), находятся ассоциаты со средним гидродинамическим радиусом около 10 нм, что немного больше размера мицелл данного полимера. Средний размер ассоциатов уменьшался с ростом концентрации плюрони-ка, хотя и не достигал размеров не заполненных порфирином мицелл. Сходный результат был получен и при измерении размеров частиц в растворе, содержащем  $1 \times 10^{-6}$  моль/л ДМН и 0.1% плюрони-ка F127 (рис. 8в). При этом крупные агрегаты порфиринов в растворе практически отсутствовали. В то же время солюбилизация ДМН приводила к заметному уширению распределения мицелл по размерам. Данный факт указывает на то, что и в таком случае в мицеллах солюбилизуются агрегаты порфирина, хотя и меньшего размера, чем в случае ТФП.

Размер мицелл плюрони-ка F127, взятого в концентрации 0.1%, в присутствии  $1 \times 10^{-6}$  моль/л ФД совпадает с размером мицелл плюрони-ка в отсутствие ФД (рис. 8г). Это хорошо согласуется с выдвинутым нами предположением о локализации единичных молекул ФД в гидрофильной “опушке” мицеллы.



**Рис. 8.** Распределение по размерам мицелл плюрони-ка F127 ( $7.9 \times 10^{-5}$  моль/л) (а), агрегатов ДМН в водном растворе ( $10^{-6}$  моль/л) (б), мицелл плюрони-ка в присутствии  $1 \times 10^{-6}$  моль/л ДМН (в) и мицелл плюрони-ка в присутствии  $1 \times 10^{-6}$  моль/л ФД (г). Фосфатно-солевой буферный раствор,  $37^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в настоящей работе впервые установлено, что плюроники способны солюбиловать не только гидрофобные порфирины, но и водорастворимые ФД и ДМН. Взаимодействие ФД и ДМН с полимерами приводит к увеличению их фотокаталитической активности, причем наиболее эффективными оказываются полимеры со средними значениями гидрофильно-липофильного баланса (15–20). Вызываемый плюрони-ками рост фотокаталитической активности порфиринов обусловлен, во-первых, локальным концентрированием фотокатализатора и субстрата в полимерных мицеллах и, во-вторых, распадом агрегатов порфириновых молекул, образующихся в водном растворе. Однако вклад этих механизмов в наблюдаемое в эксперименте увеличение фотокаталитической активности зависит от природы порфирина. Для ТФП наибольший вклад вносят повышение концентрации фотокатализатора в растворе и дезагрегация вследствие солюбилизации в мицеллах. Фотокаталитическая активность водорастворимого ДМН, образующего крупные агрегаты в воде, также возрастает вследствие дез-



**Рис. 9.** Гипотетическая структура мицелл плуроника, содержащих солюбилизированные агрегаты ТФП и ДМН (а) и единичные молекулы ФД (б).

агрегации. Наконец, в случае ФД, не образующего агрегаты в водном растворе и локализованного, вероятно, в полярной “опушке” мицелл, увеличение фотокаталитической активности происходит за счет локального концентрирования субстрата и катализатора в мицеллярной псевдофазе.

Каковы же причины различной чувствительности порфиринов к действию плуроника? Чрезвычайно сильное повышение фотокаталитической активности ТФП (в 50 раз), очевидно, в первую очередь связано с его растворением: в отсутствие плуроника ТФП дает лишь дисперсию, которая обладает исчезающе низкой фотокаталитической активностью. Напротив, ДМН и ФД хорошо растворимы в воде и обладают существенной фотокаталитической активностью в водном растворе. Несмотря на это, их активность все же увеличивается в присутствии мицелл плуроников, хотя и в различной степени. Если активность ДМН возрастает всего лишь на 10–50% в зависимости от природы плуроника и способа приготовления раствора, то активность ФД повышается почти в 6 раз (рис. 4в). По всей видимости, различия между ДМН и ФД обусловлены разной структурой их “комплексов” с плуроником. ДМН, вероятно, локализуется в гидрофобном ядре мицелл (рис. 9а), а ФД удерживается в гидрофильной “опушке” (рис. 9б). Можно полагать, что субстрат катализируемой порфирином реакции (триптофан) локализуется именно в этой области мицеллы, вследствие чего фотокаталитическая активность ФД увеличивается сильнее, чем активность ДМН, локализованного в гидрофобном ядре мицеллы.

Авторы выражают благодарность Г.В. Пономареву за синтез динатриевой соли 2,7,12,18-тетраметил-3,8-ди(1-метоксиэтил)-13,17-ди(2-оксикарбонил этил)порфирина, Ю.Н. Антоненко за предоставление источника света фирмы

“NOVAFLEX” и А.Е. Жирнову за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wanka G., Hoffman H., Ulbricht W. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 15. P. 4145.
2. Mortensen K., Brown W. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 16. P. 4128.
3. Kabanov A.V., Batrakova E.V., Melik-Nubarov N.S., Fedoseev N.A., Dorodnich T.Yu., Alakhov V.Yu., Chekhonin V.P., Nazarova I.R., Kabanov V.A. // *J. Contr. Release*. 1992. V. 22. № 22. P. 141.
4. Rapoport N.Y., Herron J.N., Pitt W.G., Pitina L. // *J. Control. Release*. 1999. V. 58. P. 153.
5. Миронов А.Ф. // *Успехи химии порфиринов*. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 357.
6. Соколов В.В., Странадко Е.Ф., Жаркова Н.Н., Якубовская Р.И., Филоненко Е.В., Астраханкина Т.А. // *Вопр. онкологии*. 1995. Т. 41. № 1. С. 134.
7. Iyer A.K., Greish K., Fang J., Murakami R., Maeda H. // *Biomaterials*. 2007. V. 28. № 10. P. 1871.
8. Takeuchi Y., Kurohane K., Ichikawa K., Yonezawa S., Ori H., Koishi T., Nango M., Oku N. // *Bioconjug. Chem.* 2003. V. 14. № 4. P. 790.
9. Steinbeck C.A., Hedin N., Chmelka B.F. // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 24. P. 10399.
10. Nishiyama N., Kataoka K. // *Pharmacol Ther.* 2006. V. 112. № 3. P. 630.
11. Sezgin Z., Yuksel N., Baykara T. // *Int. J. Pharm.* 2007. V. 332. № 1–2. P. 161.
12. Roby A., Erdogan S., Torchilin V.P. // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2006. V. 62. № 3. P. 235.
13. Соловьева А.Б., Мелик-Нубаров Н.С., Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Встовский Г.В., Бугрин В.С., Лузгина В.Н., Ольшевская В.А., Белкова Г.В. // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. № 1. С. 124.
14. Kozlov M.Yu., Melik-Nubarov N.S., Batrakova E.V., Kabanov A.V. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 9. P. 3305.
15. Goldmints I., von Gottberg F.K., Smith K.A., Hatton T.A. // *Langmuir*. 1997. V. 13. № 14. P. 3659.



16. Zhou Z., Chu B. J. // Colloid Interface Sci. 1988. V. 126. № 1. P. 171.
17. Бугрин В.С., Козлов М.Ю., Баскин И.И., Мелик-Нубаров Н.С. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 701.
18. Основы флуоресцентной спектроскопии / Под ред. Дж. Лаковича М.: Мир, 1986. С. 122.
19. Iesce M.R., Cermola F., Temussi F. // Current Org. Chem. 2005. V. 9. № 2. P. 109.
20. Ениколопян Н.С., Соловьева А.Б. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2289.
21. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 4. С. 787.
22. Nusselder J.J.H., De Groot T.J., Trimbos M., Engberts J.B.F.N. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. № 11. P. 2423.
23. Rokitskaya T.I., Block M., Antonenko Y.N., Kotova E.A., Pohl P. // Biophys. J. 2000. V. 78. № 5. P. 2572.
24. Mortensen K., Pedersen J.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 4. P. 805.
25. Malmsten M., Lindman B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5440.

УДК 541.64:539.2:547.538.141

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ГЕРМАНИЯ<sup>1</sup>

© 2009 г. О. Г. Захарова\*, Э. В. Тарасова\*\*, М. А. Симонова\*\*,  
Ю. Д. Семчиков\*, А. П. Филиппов\*\*

\*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 18.12.2007 г.

Принята в печать 27.10.2008 г.

Радикальной полимеризацией и активированной сополиконденсацией получены полимеры различного строения: модельный ПС с концевыми пентафторфенильными группами, линейно-дендритный перфторированный полифениленгерман – полистирол и диблок-сополимер полистирол– $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ –полистирол. Полимеры исследованы в разбавленных растворах методами ГПХ, статического и динамического светорассеяния и вискозиметрии. Показано, что присоединение к концам ПС-цепи бис-пентафторфенильной группы способствует формированию надмолекулярных структур в растворах гибридных систем. Когда фторированная группа включена в центр полимерной цепи, ассоциативных явлений не наблюдается вследствие ее экранирования молекулярным клубком.

Развитие химии полимеров сложной архитектуры привело к появлению различных гибридных макромолекулярных структур, в частности, состоящих из линейных и сверхразветвленных фрагментов различной природы. Одним из примеров таких высокомолекулярных соединений являются изученные в работах [1–4] блок-сополимеры на основе перфторированного полифениленгермана (ПФГ) и линейных полимеров акрилового и винилового рядов.

Сочетание в одной макромолекуле существенно различающихся по химической структуре и архитектуре блоков обуславливает необычные свойства таких полимеров в растворах и в массе [3]. Дифильность блоков по отношению к растворителю может приводить к самоорганизации блок-сополимеров сложной архитектуры в растворах и к формированию надмолекулярных структур. В работе [2] методами динамического и статического светорассеяния исследованы блок-сополимеры сверхразветвленного ПФГ и ПММА в метилэтилкетоне, диоксане и этилацетате. Вследствие того, что указанные растворители являются плохими для ПФГ и хорошими для

ПММА, в них происходит агрегация как самого сверхразветвленного ПФГ, так и блок-сополимеров на его основе. Степень агрегации макромолекул этих блок-сополимеров, форму и размер образующихся мицелл можно регулировать содержанием фторированного компонента и полярностью растворителя.

Исследования влияния фторированного компонента на свойства блок-сополимеров ПФГ и ПММА в растворах показали, что увеличение доли ПФГ в гибридной макромолекуле сопровождается ухудшением качества растворителя и образованием мицелл [5]. Изучены также свойства ПММА, макромолекулы которого функционализированы по концам группами  $-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Названные гибридные модельные системы также склонны к мицеллообразованию, способность к которому повышается с увеличением доли фторированного компонента, т.е. как и в случае блок-сополимеров ПФГ и ПММА.

Цель настоящей работы – изучить влияние природы блоков и архитектуры макромолекул на структурно-конформационные свойства сополимеров линейного ПС с ПФГ. Для решения этой проблемы методом радикальной полимеризации и поликонденсации получены диблок-сополимер на основе полистирола ПС– $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ –ПС, блок-сополимер ПС–ПФГ, а также исходный модельный ПС, содержащий концевую  $-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ -

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-33152, 06-03-32872 и 08-03-00421).

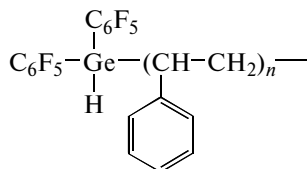
E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).

группу  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ . Молекулярные и гидродинамические характеристики синтезированных полимеров определены методами светорассеяния и вискозиметрии в разбавленных растворах в хлороформе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

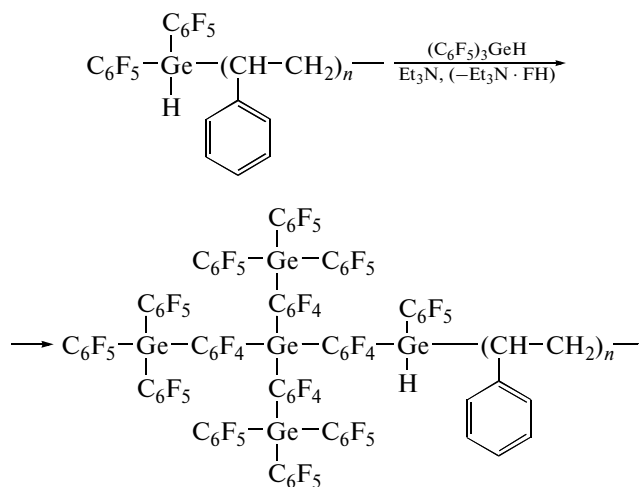
#### Синтез полимеров и блок-сополимеров

**Линейно-дендритный ПС–ПФГ.** Стирол сушили над  $\text{CaH}_2$  и перегоняли в вакууме при пониженном давлении. Используемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии со стандартными методиками препаративной органической химии [6]. Исходные германийорганические соединения  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$  и  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeH}_2$  синтезировали по методике [7]. Радикулярную полимеризацию стирола в массе проводили в присутствии  $1.07 \times 10^{-2}$  моль/л бис-(пентафторфенил)германа. В качестве инициатора использовали ДАК ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л). Конверсию контролировали dilatометрически, она составила 10%; температура синтеза  $60^\circ\text{C}$ . Полимер очищали трехкратным переосаждением метанолом из хлороформа и далее сушили до постоянной массы в вакууме при  $40^\circ\text{C}$ . В результате радикальной полимеризации стирола в присутствии бис-(пентафторфенил)германа, который выступает в качестве передатчика цепи, образуется полимер  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$  строения



Для дополнительного введения пентафторфенилгермильных групп в  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$  и получения концевых дендритных фрагментов проводили активированную триэтиламино поликонденсацию  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$  с  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$  в растворе МЭК. В 5.67 мл 5%-ного раствора  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$  (получен в присутствии  $1.07 \times 10^{-2}$  моль/л  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeH}_2$ ) добавляли 0.330 мл  $\text{Et}_3\text{N}$  и при комнатной температуре в атмосфере аргона по каплям вводили 5.67 мл 10%-ного раствора  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$ . Через 1 ч полимер высаживали метанолом и сушили в вакууме при  $40^\circ\text{C}$ . Выход составил 94%. Поскольку в результате синтеза наряду с гибридными макромолекулами может идти образование молекул сверхразветвленного ПФГ, полученный полимер отделяли от последнего на аппарате Сокслета в специально подобранном растворителе (цикло-

гексане). В результате были выделены свободный ПФГ и основная фракция гибридного линейно-дендритного  $\text{PC-ПФГ}$  с ММ, определенной методом ГПХ ( $M_w^{\text{ГПХ}} = 4.4 \times 10^4$ ):



**Диблок-сополимер  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{-PC}$ .** О возможности образования диблочных структур при полимеризации стирола за счет активного водорода путем последовательной постполимеризации свидетельствуют данные по определению относительных констант передачи цепи на  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{GeH}$  и  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeH}_2$  при полимеризации указанного мономера, которые составили 3.4 и 3.0 соответственно. Для получения диблочного  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{-PC}$  радикальную полимеризацию стирола в присутствии  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ , имеющего концевую группу  $\text{Ge-H}$  (4 мас.% по отношению к мономеру), проводили в хлороформе (соотношение мономер : растворитель = 1 : 1) до 10%-ной конверсии. Полимеры по окончании синтеза очищали трехкратным переосаждением и сушили в вакууме до постоянной массы.  $M_w^{\text{ГПХ}}$  диблок-сополимера  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{-PC}$  равна  $10.0 \times 10^4$ , а для исходного полимера  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$  эта величина составила  $4.2 \times 10^4$ .

Используя полученные значения ММ, можно оценить количество стирольных звеньев в цепях полимеров. В случае  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$  и гибридного полимера на его основе  $\text{PC-ПФГ}$  количество мономерных звеньев ПС в их макромолекулах составляет около 420, а для диблок-сополимера  $\text{PC-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{-PC}$  примерно 1000 мономерных единиц стирола.

#### Определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик

Для измерения ММ синтезированных образцов использовали два метода – ГПХ и статическое рассеяние света.

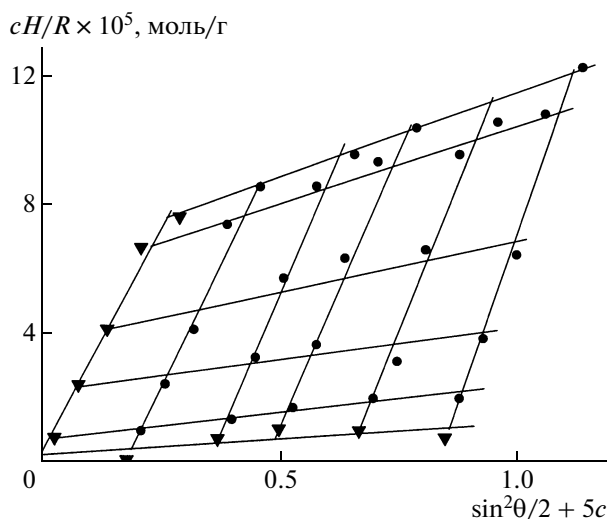


Рис. 1. Диаграмма Зимма для ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H в хлороформе.

**Гель-проникающая хроматография.** Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли при 40°C на жидкостном хроматографе “Prominence LC-20VP” (“Shimadzu”) с колонками, наполненными стирогелем с размером пор  $1 \times 10^6$  и  $1 \times 10^5$  Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр и спектрофотометр. Элюентом служил ТГФ (скорость потока 5 мл/мин) [8].

**Методы светорассеяния.** Статическое и динамическое светорассеяние изучали на установке “Photocor” (Общество с ограниченной ответственностью “АНТЕК-97”, Россия), оптическая часть которой укомплектована гониометром “Photocor”, а в качестве источника света использован He-Ne-лазер “Spectra-Physics” с длиной волны  $\lambda_0 = 632.8$  нм и мощностью  $\sim 10$  мВ. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора “Photocor-FC” с числом каналов 288. Данные обрабатывали методами кумулянтов и регуляризации Тихонова.

Значения  $M_w$  и радиуса инерции  $R_g$  определяли по методу двойной экстраполяции Зимма (рис. 1) или по методу Дебая (рис. 2) [9], используя соотношения

$$\frac{cH}{R} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{1}{3} \mathbf{q}^2 R_g^2 \right) + 2A_2 c \quad (1)$$

и

$$\frac{cH}{R_{\theta=90}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c \quad (2)$$

соответственно. Здесь оптическая постоянная

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4}, \quad (3)$$

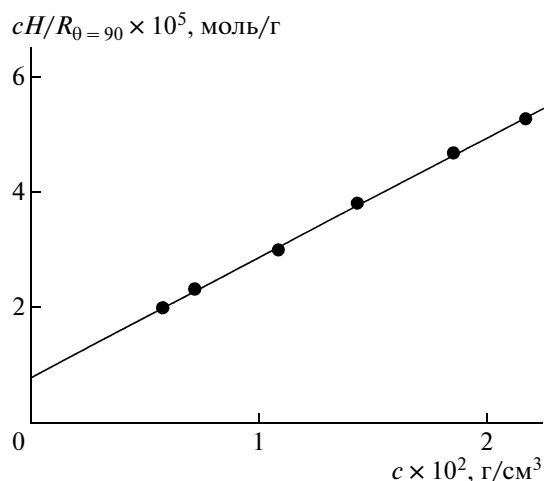


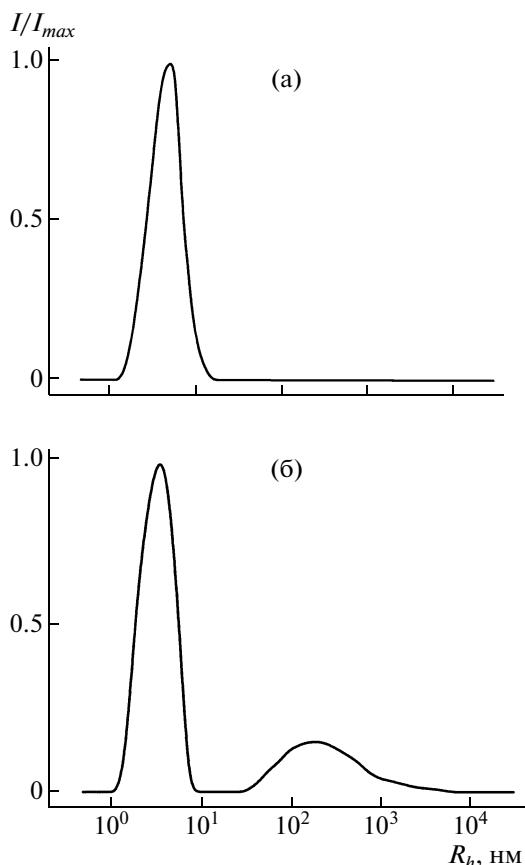
Рис. 2. Концентрационная зависимость обратной интенсивности рассеянного света  $cH/R_{\theta=90}$  для ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС в хлороформе.

$c$  – концентрация раствора,  $R$  – рэлеевское отношение избыточного рассеяния света (с учетом поправки на рассеивающий объем и темновой ток),  $A_2$  – второй вириальный коэффициент,  $\mathbf{q} = 4\pi n_0 \sin(\theta/2)/\lambda$  – волновой вектор,  $n_0$  – показатель преломления растворителя,  $N_A$  – число Авогадро,  $dn/dc$  – инкремент показателя преломления, который измеряли на рефрактометре ИРФ-23 (Россия). Диаграммы Зимма строили с помощью программы “Photocor” (“АНТЕК-97”, Россия).

Методом динамического рассеяния света для растворов ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС зафиксирована одна мода (рис. 3а), а для растворов ПС-ПФГ и ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H две моды (рис. 3б). Гидродинамические размеры частиц  $R_{\text{медл}}$ , соответствующие медленной моде, зависят от концентрации  $c$  (рис. 4). Значения радиуса  $R_{\text{быстр}}$  быстрой моды, а также гидродинамического размера частиц в растворах ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС и ПФГ не изменяются в исследованном интервале  $c$  (рис. 4).

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя 45.2 с. На рис. 5 показаны полученные для ряда образцов концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c$ . Наклон экспериментальных кривых определяет величины константы Хаггинса  $k'$ . Для исследованных образцов  $k' = 0.2-0.3$ , что типично для линейных полимеров в хороших растворителях [10].

Все опыты по светорассеянию и вискозиметрии проводили при 21.0°C. Растворителем служил хлороформ (плотность  $\rho = 1.486$  г/см<sup>3</sup>, динамическая вязкость  $\eta_0 = 0.57$  сП и  $n_0 = 1.446$ ).

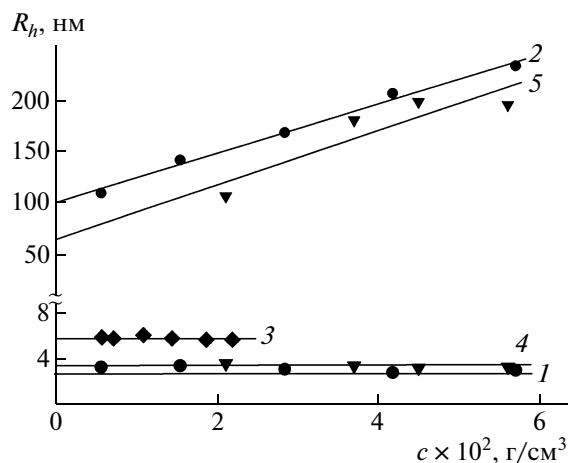


**Рис. 3.** Зависимость относительной интенсивности  $I/I_{max}$  рассеянного света от размера рассеивающих частиц  $R_h$  для раствора  $PC-Ge(C_6F_5)_2-PC$  при концентрации  $c = 0.0144 \text{ г/см}^3$  (а) и  $PC-Ge(C_6F_5)_2H$  при  $c = 0.0418 \text{ г/см}^3$  (б). ( $I$  – текущая интенсивность рассеянного света,  $I_{max}$  – максимальная интенсивность рассеянного света при данной концентрации).

Некоторые характеристики изученных полимеров представлены в таблице.

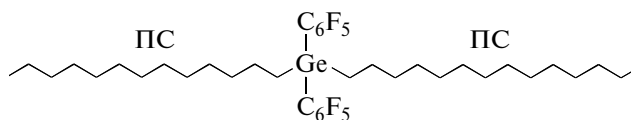
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

На рис. 6 приведены кривые ГПХ. Отчетливо видно, что в результате постполимеризации



**Рис. 4.** Зависимость гидродинамических радиусов  $R_h$  от концентрации растворов  $PC-Ge(C_6F_5)_2H$  (1, 2),  $PC-Ge(C_6F_5)_2-PC$  (3) и  $PC-ПФГ$  (4, 5). 1, 4 – быстрая мода, 2, 5 – медленная мода.

$PC-Ge(C_6F_5)_2H$  в стироле образуется диблок-сополимер за счет реакции передачи цепи. Об этом свидетельствуют смещение основной моды полимера после синтеза в область высоких ММ и мономодальность данного распределения. Следовательно, в результате синтеза образуются макромолекулы строения



Проанализируем значения  $M_w^{ГПХ}$ . Данным методом ММ сверхразветвленного ПФГ определить не удалось: нет повторяемости результатов и наблюдается большой разброс экспериментальных значений. Это понятно, поскольку применение хроматографических методов для разветвленных полимеров часто приводит к заниженным значениям ММ вследствие того, что скорость элюирования определяется гидродинамическим объемом, а не ММ [11]. Чем больше плотность

Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных полимеров

Полимер	$M_w^{ГПХ} \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_w \times 10^{-3}$	$dn/dc, \text{ см}^3/\text{г}$	$[\eta], \text{ см}^3/\text{г}$	$R_g, \text{ нм}$	$R_{\text{быстр}}, \text{ нм}$	$R_{\text{медл}}, \text{ нм}$	$A_2 \times 10^4, \text{ см}^3 \text{ моль}/\text{г}^2$
$PC-Ge(C_6F_5)_2H$	42	1.1	400	0.158	20	52	3.0	100	0.89
$PC-Ge(C_6F_5)_2-PC$	100	1.3	120	0.170	26	—	5.8	—	5.10
$PC-ПФГ$	44	1.1	180	0.158	16	61	3.3	65	0.37
$ПФГ$	—	—	12	0.156	—	—	—	—	3.20

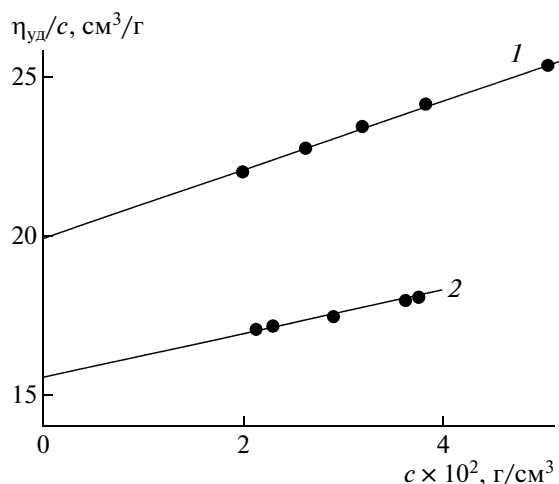


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/c$  от концентрации  $c$  растворов ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H (1) и ПС-ПФГ (2).

разветвленного полимера, тем ненадежнее получаемая величина ММ [12]. Следовательно, хроматография, обеспечивая получение ценной информации о ММР, на вопрос о значении ММ сверхразветвленного полимера часто дает только качественный ответ “больше–меньше” в ряду исследуемых фракций. Учитывая это, в настоящей работе ММ образца ПФГ определена абсолютным методом (статическое светорассеяние).

Для линейно-дендритного ПС-ПФГ, диблок-сополимера ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС и модельного соединения ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H метод ГПХ дает, по видимому, истинные значения ММ. Их величины, учитывая экспериментальную погрешность, достаточно хорошо согласуются с условиями синтеза. В частности  $M_w^{ГПХ}$  для ПС-ПФГ несколько выше, чем для ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H. Различие в значениях ММ для указанных полимеров определяется разностью в величинах ММ блоков ПФГ и звена бис-(пентафторфенил)германа. Кроме того,  $M_w^{ГПХ}$  диблок-сополимера ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС, как и можно было ожидать, в ~2 раза больше  $M_w^{ГПХ}$  для ПС-ПФГ и ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H. Об истинности значений хроматографических ММ для рассматриваемых гибридных полимеров свидетельствует и проведенное ниже рассмотрение их конформационного поведения.

Перейдем к анализу результатов, полученных методами рассеяния света. Как видно из таблицы, только для ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС наблюдается соответствие между ММ, определенными методами светорассеяния и ГПХ. Для ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H значения  $M_w$  и  $M_w^{ГПХ}$  различаются в 10 раз, а для

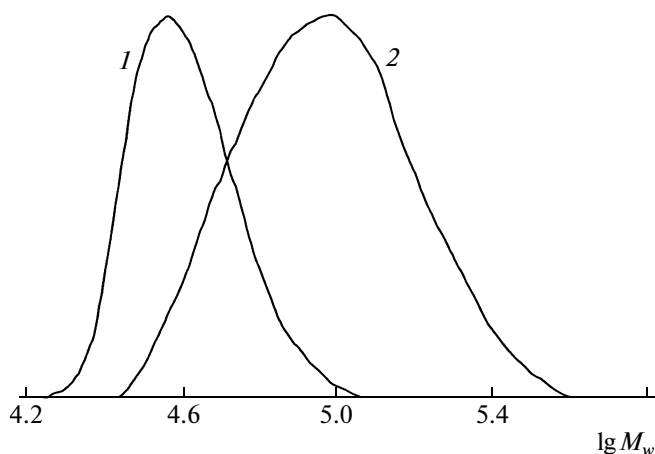


Рис. 6. Кривые ММР, полученные методом ГПХ, для ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H (1) и ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС (2).

ПС-ПФГ – в 4 раза. Понять причину такого различия помогают данные динамического светорассеяния.

Для растворов ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС характерно унимодалное распределение частиц по размерам (рис. 3а). При этом полученное значение гидродинамического радиуса  $R_h$  достаточно хорошо согласуется с величинами  $M_w$  и  $M_w^{ГПХ}$ . Действительно, используя соотношение Куна  $\langle R_g^2 \rangle = \langle h^2 \rangle / 6 = LA/6$ , можно рассчитать значение радиуса инерции  $R_g$  для макромолекул ПС с  $M = 1.0 \times 10^5$  или  $1.2 \times 10^5$  ( $\langle h^2 \rangle$  – среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи,  $L$  – ее длина в полностью вытянутой конформации,  $A$  – длина сегмента Куна). Учитывая, что для ПС  $A = 2$  нм [10], получаем  $R_g = 9.0$  нм при  $M = 1.0 \times 10^5$  и  $R_g = 9.8$  при  $M = 1.2 \times 10^5$ . Как известно, для гауссова клубка в хорошем растворителе отношение  $R_g : R_h = 1.78–2.05$ , в зависимости от полидисперсности образца [11]. Соответственно для ПС с  $M = (1.0–1.2) \times 10^5$  получаем  $R_h = 4.4–5.5$  нм. Эта величина с хорошей точностью совпадает с экспериментальным значением гидродинамического радиуса для диблочного ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС. Таким образом, можно заключить, что в растворах ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС методами ГПХ, светорассеяния и вискозиметрии фиксируется существование только одиночных изолированных макромолекул полимера, которые находятся в конформации набухшего клубка.

Иная ситуация имеет место в случае ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H и ПС-ПФГ. Для этих гибридных полимеров методом динамического светорассеяния

получено бимодальное распределение растворенных частиц по гидродинамическим размерам (рис. 3б). Можно предположить, что частицы, ответственные за быструю моду, являются изолированными макромолекулами ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H и ПС-ПФГ. В пользу такого предположения свидетельствует, во-первых, тот факт, что значения  $R_{\text{быстр}}$  находятся в достаточно хорошем соответствии с  $M_w^{\text{ГПХ}}$ : расчеты, аналогичные проведенным выше для диблочного ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС, приводят к  $R_h = 2.4-2.7$  нм для ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H и 2.5–2.8 нм для ПС-ПФГ (при этом мы учитываем вклад только линейных цепей); во-вторых, указанное предположение косвенно подтверждается отсутствием концентрационной зависимости  $R_{\text{быстр}}$  для растворов рассматриваемых полимеров (рис. 4).

Размер частиц, соответствующих медленной моде, зависит от концентрации раствора (рис. 4). Данный факт позволяет однозначно заключить, что здесь мы имеем дело с крупными ассоциативными образованиями. Их гидродинамический радиус в 20–30 раз превосходит размер изолированных молекул (таблица). Именно эти большие рассеивающие объекты вносят основной вклад при определении  $M_w$  и радиусов инерции  $R_g$  методом статического светорассеяния.

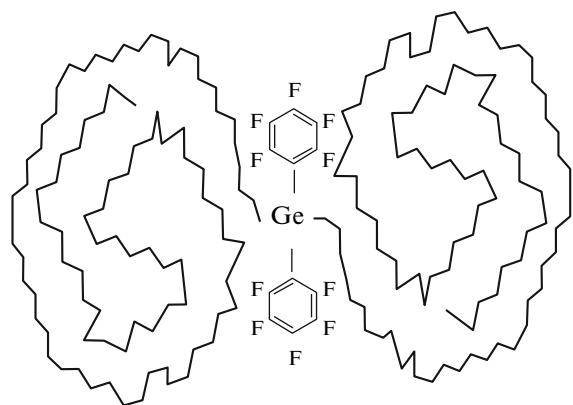
Доля ассоциатов в растворе очень мала. Ее можно грубо оценить, используя значения  $M_w^{\text{ГПХ}}$ ,  $M_w$  и  $R_{\text{медл}}$  и предполагая, что полидисперсность ассоциатов по ММ так же невысока, как и макромолекул полимеров (таблица), и что форма надмолекулярных структур близка к сферической. Оценка показывает следующее: на одну ассоциативную структуру приходится по меньшей мере 10000 и 4000 свободных макромолекул в растворах ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H и ПС-ПФГ соответственно.

Прежде чем перейти к обсуждению возможных причин возникновения ассоциатов в растворах ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H и ПС-ПФГ и их отсутствия в растворах близкого по химическому строению ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС, отметим, что о формировании надмолекулярных структур косвенно свидетельствует изменение термодинамического качества растворителя по отношению к исследованным полимерам. Величина второго вириального коэффициента  $A_2$  изменяется в ряду ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС > ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H > ПС-ПФГ.

Итак, ассоциативные структуры формируются в растворах ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H и ПС-ПФГ. Это явление можно объяснить тем, что в указанных полимерах присутствует группа -Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>n</sub>. Ее наличие существенно влияет на поведение макромолекул в растворе. В частности, в работе [5]

показано, что функционализация ПММА группами -Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> или молекулами ПФГ сопровождается ухудшением качества растворителя и мицеллообразованием. Вероятно, подобная ситуация сохраняется и для гибридных систем на основе линейного ПС.

В случае диблок-сополимера ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС группа -(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> окружена с двух сторон длинными ПС-цепями. Исходя из этого, можно предположить, что макромолекула ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС в растворе выглядит следующим образом:



т.е. группы -(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> полностью экранируются с обеих сторон массивными клубками ПС. Это, вероятно, препятствует ассоциации, и в растворах ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-ПС существуют только индивидуальные макромолекулы.

Способность к ассоциации ПС-ПФГ и ПС-Ge(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H в растворах можно объяснить тем, что, видимо, фторированные фрагменты в макромолекулах указанных полимеров могут быть расположены снаружи макромолекулярного клубка, что и способствует ассоциации за счет взаимодействия фторированных блоков, имеющих одинаковую природу.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Смирнова Н. Н., Маркин А.В., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1573.
2. Гасилова Е.Р., Коблякова М.А., Филиппов А.П., Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1673.
3. Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2293.
4. Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Каткова М.А., Бочкарев М.Н., Жерненко М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1464.
5. Gasilova E.R., Zakharova O.G., Zaitsev S.D., Filippov A.P., Semchikov Yu.D. // Proc. 6 Int. Symp. on

- Molecular Mobility and Order in Polymer Systems. St. Petersburg, 2008. P. 176.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
  7. Бочкарев Л.Н., Радьков Ю.Ф., Калинина Г.С., Бочкарев М.Н., Разуваев Г.А. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 6. С.1381.
  8. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
  9. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
  10. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
  11. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
  12. Гусев С.И., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Захарова О.Г. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 8. С. 1350.



УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПАРОВ В КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРЕ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОМ ПОЛИМЕРЕ

© 2009 г. Н. А. Белов\*, Н. А. Шереметьева\*\*, Ю. П. Ямпольский\*, А. М. Музафаров\*\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\* Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН

117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 06.02.2008 г.

Принята в печать 14.10.2008 г.

Синтезированы и с использованием метода обращенной газовой хроматографии охарактеризованы фторированные производные карбосиланового дендримера шестой генерации и сверхразветвленного полимера, имеющего ту же химическую структуру. Для различных органических веществ (*n*-алканы, ароматические углеводороды, частично фторированные и перфторированные органические соединения) определен ряд термодинамических параметров взаимодействия с указанными полимерами: коэффициенты растворимости *S*, энтальпии сорбции, парциальные мольные энтальпии смешения, параметр Флори–Хаггинса, параметр растворимости. Показано, что термодинамическое поведение паров в дендримере и сверхразветвленном полимере весьма схоже. Для дендримера и сверхразветвленного полимера продемонстрирована линейная корреляция между логарифмом *S* и  $T_{cr}^2$ , где  $T_{cr}$  – критическая температура сорбата. Значения парциальных мольных энтальпий смешения *n*-алканов для обоих полимеров не зависят от размера молекул сорбата, что типично для сорбции паров в линейных полимерах выше их температур стеклования.

### ВВЕДЕНИЕ

Дендритные полимеры с регулярной и нерегулярной структурой были предметом интенсивных исследований в связи с их различными потенциальными применениями [1–3]. Наиболее ранние работы были направлены на выяснение различий между дендримерами и сверхразветвленными полимерами [4, 5]. В частности, в качестве такого различия рассматривали степень разветвления [6, 7]. Результаты недавних исследований гидродинамического поведения достаточно длинных гомологических рядов карбосилановых дендримеров [8] и сверхразветвленных полимеров того же химического строения [9] свидетельствуют о существенных различиях в молекулярной организации в сопоставляемых системах. Если для дендримеров коэффициент  $\alpha$  в уравнении Марка–Куна–Хаувинка оказался близким к нулю, для сверхразветвленного аналога он равнялся 0.27. Этот результат показывает, что хотя в обоих случаях рассматриваются компактные частицы с геометрией, напоминающей глобулу, в первом случае, т.е. для дендримера, гораздо лучше выполняется модель жестких сфер. Несколько успешных примеров синтеза фторсодержащих производных

[10, 11] позволили провести более детальное сравнение регулярных и нерегулярных карбосилановых дендритных полимеров.

При введении фторсодержащих заместителей в дендримеры резко изменились их свойства благодаря специфическим взаимодействиям заместителей, “олеофобность” которых приводит к реорганизации молекулярной структуры, в результате чего реализуется наиболее выгодная конформация модифицированного дендримера. Можно предполагать, что наблюдаемая структурная реорганизация будет чувствительна к подвижности цепей. Различия структуры могут также отражаться в особенностях взаимодействия с разными растворителями. Недавно было показано [12], что характеристическая вязкость фторсодержащих производных карбосилановых дендримеров и сверхразветвленных полимеров с одинаковым химическим составом в зависимости от природы растворителей изменяется по-разному. В частности, гидродинамические параметры фторсодержащего дендримера слабо зависели от природы растворителя, тогда как для сверхразветвленного полимера была отмечена более резкая зависимость. Этот результат можно истолковать двояко. С одной стороны, разная подвижность цепей обоих объектов возможно приводит к различиям в конформации

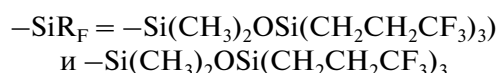
E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).

цепей для растворителей разного качества. С другой стороны, наблюдаемую вязкость можно объяснить особенностями в распределении фторсодержащих групп в частице полимера. Обсуждалась также гипотеза образования фторированного поверхностного слоя, так называемой “фторированной кожицы” дендримеров [13], что приводит к различному взаимодействию с растворителями дендримера и сверхразветвленного полимера: у последнего те же группы должны быть распределены равномерно в полимерной частице. Если оба полимера имеют одинаковый химический состав, все остальные факторы можно не учитывать.

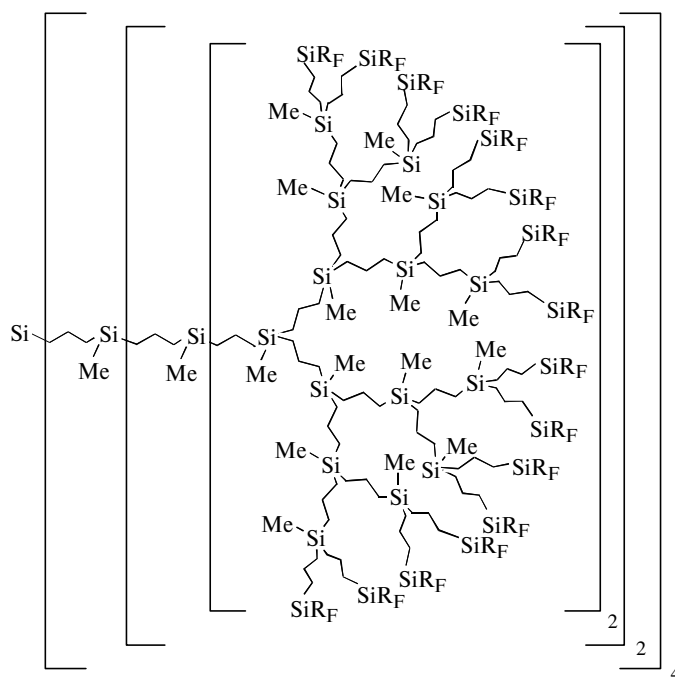
Изучение термодинамики сорбции паров можно рассматривать как классический подход для исследования особенностей взаимодействия органических веществ (в паровой фазе) с полимерами. Форма изотерм сорбции, коэффициенты растворимости, энтальпия сорбции, парциальная мольная энтальпия смешения полимера и сорбата и другие термодинамические параметры сорбции чувствительны к физическому состоянию (высокоэластическому или стеклообразному) полимера, его фазовому составу (аморфной или частично кристаллической структуре), ММ полимера, наличию и концентрации сшивок, химической структуре полимерных цепей. По сорбции газов и паров в линейных и разветвленных полимерах и сополимерах опубликовано много работ (см., на-

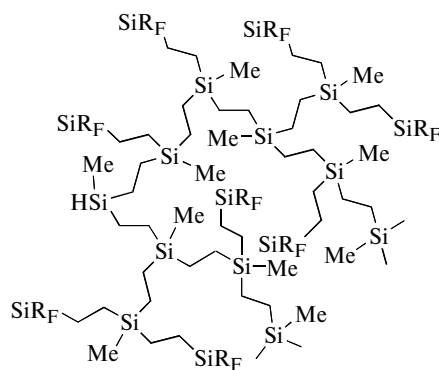
пример, работу [14]). Применение этого подхода к дендримерам и сверхразветвленным системам с фторсодержащими заместителями может оказаться полезным для выяснения причин различия в поведении указанных систем, так как позволяет исключить или подтвердить специфические взаимодействия полимер–растворитель в них. Отметим, что для дендримеров были изучены многочисленные физические и физико-химические свойства, однако очень мало известно о термодинамике сорбции. Авторам данной работы известны лишь две статьи, где методом ОГХ изучали термодинамику сорбции паров в дендримерах, а более конкретно в полипропиленминовых дендримерах различного строения, имеющих сравнительно низкую ММ (800–7000) [15, 16]. По этой причине представляло интерес сравнить термодинамику сорбции в почти не изученных дендримерах и в обычных линейных полимерах, для которых имеются весьма подробные данные по термодинамике сорбции.

Структура изученных объектов – карбосилового дендримера и сверхразветвленного поликарбосилана, где



соответственно, показана ниже.





Видно, что оба полимера содержат группы CF<sub>3</sub> в заместителях одного и того же типа.

В последние годы особенности сорбции фторуглеродов и углеводородов в перфторированных стеклообразных и высокоэластических полимерах привлекли большое внимание [17, 18]. Физическая природа сил отталкивания, возникающих между углеводородами и перфторированной матрицей, равно как и сил притяжения между фторуглеродами и фторсодержащими полимерами, все еще не получила исчерпывающего объяснения [18], в связи с чем дальнейшие исследования представляются крайне желательными, особенно с использованием частично фторированных полимеров. Это же обстоятельство обусловило и выбор сорбатов в настоящей работе: они включали углеводороды, фторуглероды и частично фторированные углеводороды. Термодинамические параметры, полученные для дендримера и сверхразветвленного полимера, были сопоставлены с параметрами для углеводородного каучука, *цис*-полипентенамера (ППМ)  $[-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2]_n-$ , изученного в данной работе, и перфторированного каучука (сополимера тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира), исследованного ранее [17].

Таким образом, основная цель настоящей работы – проведение систематического исследования термодинамики сорбции паров в высокомолекулярном дендримере и сравнение полученных параметров с данными для нерегулярного аналога этого полимера и для обычных, линейных полимеров.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ОГХ

Метод ОГХ основан на измерении времен удерживания сорбируемого (или изучаемого) ( $t_r$ ) и “несорбируемого” ( $t_a$ ) компонентов [19]. С помощью значений  $t_r$  и  $t_a$  находится приведенный чистый удерживаемый объем  $V_N$ :

$$V_N = (t_r - t_a) F_c J_2^3 \frac{273.2}{T_{col}}, \quad (1)$$

где  $F_c$  – скорость газа-носителя (см<sup>3</sup>/с),  $J_2^3$  – поправка, учитывающая падение давления газа в колонке, и  $T_{col}$  – температура эксперимента (К).

С учетом массы полимерной фазы в колонке  $w_L$  (г) может быть найден удельный удерживаемый объем  $V_g$ :

$$V_g = \frac{V_N}{w_L} \quad (2)$$

Метод ОГХ успешно используется для определения коэффициента растворимости при бесконечном разбавлении при условии достаточно малой пробы сорбата, вводимой в колонку [20]:

$$S = \frac{1}{p^0} \rho V_g \exp\left(\frac{(2B_{11} - V_1)}{RT} p_0 J_3^4\right) \quad (3)$$

Здесь  $p^0 = 1$  атм – стандартное давление, второй вириальный коэффициент  $B_{11}$  (см<sup>3</sup>/моль) и мольный объем сорбата  $V_1$  (см<sup>3</sup>/моль) учитывают неидеальность сорбата. Эти величины находятся в соответствии с рекомендациями монографии Reid и Sherwood [21]. Величина  $p_0$  (Па) – входное давление колонки, а параметр  $J_3^4$  представляет собой поправку на падение давления в колонке.

Температурная зависимость  $S$  позволяет определить энтальпию сорбции  $\Delta H_s$ :

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (4)$$

(преэкспонент  $S_0$  – коэффициент растворимости при бесконечной температуре), а также парциальную мольную энтальпию смешения  $\Delta H_m$ :

$$\Delta H_m = \Delta H_s - \Delta H_c, \quad (5)$$

где  $\Delta H_c$  – энтальпия конденсации сорбата [22]. Экспериментальные коэффициенты растворимости с использованием уравнения (4) обычно приводятся к стандартной температуре 35°C.

Еще один термодинамический параметр, который может быть найден с помощью метода ОГХ –

приведенный коэффициент активности при бесконечном разбавлении [23]:

$$\ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^\infty = \ln\left(\frac{273R}{V_g p_1^0 M_1}\right) - \frac{p_1^0}{RT}(B_{11} - V_1) \quad (6)$$

( $p_1^0$  (Па) — давление насыщенных паров сорбата при экспериментальной температуре  $T$ ,  $M_1$  — молекулярная масса сорбата). Этот приведенный параметр характеризует отклонения от идеальности в бинарной системе полимер—пар (отклонения от закона Рауля для давления паров над раствором) и может использоваться для расчета парциальных мольных термодинамических параметров при бесконечном разбавлении [23]:

$$\Delta G_m = RT \ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^\infty \quad (7a)$$

$$\Delta H_m = R \frac{\partial \ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^\infty}{\partial(1/T)} \quad (7b)$$

Парциальные термодинамические параметры являются производными соответствующих термодинамических параметров по концентрации определенного компонента, однако они характеризуют его состояние в данном полимере. Другими словами, парциальная мольная величина для какого-то компонента не является свойством только данного компонента, а отражает всю совокупность особенностей раствора данного состава [24]. В дальнейшем для краткости мы будем говорить о парциальных величинах некоторого сорбата в системе сорбат—полимер.

Параметр Флори—Хаггинса  $\chi_{12}$ , который характеризует термодинамические взаимодействия между полимером и сорбатом, также может быть найден по данным ОГХ. В условиях бесконечного разбавления и в предположении достаточно большой ММ полимера параметр  $\chi_{12}$  можно представить формулой [23]

$$\chi_{12} = \ln\left(\frac{273V_2}{p_1^0 V_g V_1}\right) - 1 - \frac{p_1^0}{RT}(B_{11} - V_1), \quad (8)$$

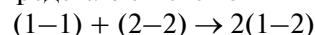
где  $v_2$  — удельный объем полимера ( $\text{см}^3/\text{г}$ ).

Исходя из модели Флори—Хаггинса и теории регулярных растворов Гильдебранда—Скэтчарда, ДиПаола—Бараньи и Гиллет [25] предложили метод для определения параметра растворимости полимера  $\delta_2$ . Уравнение

$$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}}{V_1}\right) = \left(\frac{2\delta_2}{RT}\right)\delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} \quad (9)$$

( $\delta_1$  ( $\text{Дж}/\text{см}^3$ )<sup>1/2</sup> параметр растворимости сорбата) открывает возможность нахождения параметра  $\delta_2$ .

Чтобы оценить роль каждого члена в этом уравнении, процесс растворения молекул 1 и 2 может быть представлен схемой



Здесь два контакта (1-2) появляются вместо контактов (1-1) и (2-2), реализуемых до начала процесса смешения. Важно отметить, что если представить данный процесс как химическую реакцию, то в условиях бесконечного разбавления равновесие сильно смещается вправо, т.е. к контакту (1-2). Следовательно, изменения энергии взаимодействия при смешении представляются следующим образом:

$$\Delta w_{12} = w_{11} + w_{22} - 2w_{12} \quad (10)$$

Уравнение (9) может тогда быть преобразовано к виду

$$\chi_{12} \frac{RT}{V_1} = \delta_1^2 + \delta_2^2 - 2\delta_2\delta_1 \quad (11)$$

Если предполагать, что взаимодействие компонентов 1 и 2 имеет природу дисперсионных сил, то в соответствии с работой [26] энергия взаимодействия подчиняется правилу среднего геометрического  $\Delta w_{12} = (w_{11}w_{22})^{1/2}$  или  $\Delta w_{12} = \delta_1\delta_2$ . Таким образом, параметр Флори—Хаггинса, как следует из уравнений (10) и (11), описывает энергию смешения при условии, что контакты (1-2) имеют дисперсионный характер.

Видно, что уравнение (9) позволяет определять  $\delta_2$  двумя способами. С одной стороны, параметр растворимости  $\delta_2^{int}$  может быть найден из отрезка, отсекаемого на координатной оси растворимости ( $\delta_1^2 / RT - \chi_{12} / V_1$ ) от  $\delta_1$ . В этом случае он определяет взаимодействия в массе полимера, что отвечает энергии  $w_{22}$ . Другое значение  $\delta_2^{slope}$ , находимое по углу наклона, должно характеризовать в соответствии с уравнением (10) член  $w_{12}$ , т.е. взаимодействия сорбат—полимер. Неудивительно, что для некоторых сорбатов два метода оценки  $\delta_2$  могут давать различные значения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез карбосилонового дендримера $[\text{Si}_{509}^{256}(\text{F})]$

Принципы синтеза поли{три-( $\gamma$ -трифторпропил)}карбосилонового дендримера  $[\text{Si}_{509}^{256}(\text{F})]$  и детали эксперимента были описаны ранее [27]. Его структура приведена выше. В атмосфере инертного газа к раствору карбосилонового дендримера шестой генерации с алильными группами  $[\text{Si}_{253}^{256}(\text{All})]$  в абсолютном диэтиловом эфире добавляли Pt-катализатор — комплекс 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилсилоксана с Pt(0) в растворе ксилола (3-3%Pt) (“Aldrich”) (Pt-ДВС). Затем к полученной смеси при перемешивании до-

**Таблица 1.** Состав и некоторые свойства полимеров

Полимер	Элементный анализ, % (найденно/вычислено)				$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_g$ , °C	$M_w \times 10^{-3}$	[ $\eta$ ] (25°C), дл/г	
	Si	C	H	F				ТГФ	C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>
Сверхразветвленный	$\frac{16.19}{15.58}$	$\frac{41.54}{41.04}$	$\frac{6.34}{6.21}$	$\frac{32.85}{32.73}$	—	–51	80*	0.13	0.07
Si <sub>509</sub> <sup>256</sup> (F)	$\frac{16.15}{15.90}$	$\frac{41.47}{41.58}$	$\frac{6.38}{6.36}$	$\frac{32.91}{32.89}$	1.16	–45	132**	0.02	0.03

\* ГПХ с использованием ПС-стандартов.

\*\* Расчет.

бавляли избыток 3,3-диметил-1,1,1-три(γ-трифторпропил)дисилоксана. Реакционную массу выдерживали в плотно закрытой колбе в течение 72 ч. Согласно данным ЯМР <sup>1</sup>H, конверсия составляла 80%. После этого растворитель упаривали, к реакционной смеси добавляли некоторое количество 3,3-диметил-1,1,1-три(γ-трифторпропил)дисилоксана и Pt-ДВС, выдерживали при температуре 110°C. После достижения полной конверсии аллильных групп дендримера (контроль по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H) продукт пересаждали. Чистый дендример выделяли с помощью препаративной хроматографии. Степень очистки G-7.5(F), согласно ГПХ, составляла 99.8%. Данные ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, м.д.): 0.05 (м, 756H, SiCH<sub>3</sub>); 0.20 (м, 1536H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.70 (м, 2032H, SiCH<sub>2</sub>); 0.90 (м, 1536H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 1.45 (м, 1016H, CH<sub>2</sub>); 2.10 (м, 1536H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

#### Синтез сверхразветвленного полимера

Синтез сверхразветвленного полимера с три-γ-трифторпропильными группами осуществляли следующим образом. В атмосфере инертного газа катализатор Pt-ДВС (8 мкл) добавляли к сверхразветвленному поликарбосилану (0.53 г, 0.0042 моля). Через 10 мин добавляли 3,3-диметил-1,1,1-три(γ-трифторпропил)дисилоксан (3.5 г, 0.0067 моля). Реакционную массу выдерживали в плотно закрытой колбе в течение 72 ч при 110°C. После охлаждения реакционной смеси и растворения в ТГФ полимер осаждали этанолом и сушили под вакуумом (1.2 мм рт. ст.). Выход продукта 1.93 г (89%). Данные ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, м.д.) – 0.9 (с, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.1 (м, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.58 (м, 6H, SiCH<sub>2</sub>); 0.8 (м, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>); 1.3 (м, 4H, –CH<sub>2</sub>–); 2.05 (м, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>).

В обоих синтезах использовали растворители, осушенные перегонкой над СаН<sub>2</sub>. Синтез и свойства карбосиланового дендримера [Si<sub>253</sub><sup>256</sup>(All)] подробно описаны ранее [11]. Сверхразветвленный полимер получали по известной методике и

характеризовали комплексом физико-химических методов исследования [28]. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H снимали на приборе “Bruker WP-200”. ГПХ-анализ осуществляли на хроматографе GTsP (Чехословакия), снабженном рефрактометром RIDK-102 в качестве детектора на колонках “Phenogel-75KD” при использовании ТГФ в качестве элюента. Дендример очищали на хроматографе “Staier series II” (“Аквилон”, Россия), снабженном рефрактометрическим детектором и колонкой длиной 300 мм и диаметром 21.2 мм. Сорбентом служил Phenogel, а элюентом – ТГФ. Растворители удаляли при нагревании (50°C) в вакууме (1.2 мм рт. ст.). Методом ДСК образцы исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре “Mettler-822e” при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона. Температуру стеклования определяли по середине ступени на ДСК-термограмме. Характеристическую вязкость измеряли при 25°C на вискозиметре Уббеллоде (диаметр капилляра 0.3 мм), растворители – ТГФ, гексафторбензол. Точность термостатирования ±0.1°C.

Результаты элементного анализа и некоторые свойства обоих полимеров приведены в табл. 1. Полимеры отличаются довольно низкими значениями температуры стеклования. Их характеристическая вязкость в различных растворителях – сравнительно низкая, несмотря на относительно высокую ММ.

Аморфный *цис*-полипентенамер<sup>1</sup> получали метатезисной полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла. Судя по данным ИК-спектроскопии, содержание *цис*-звеньев составляло 98%,  $M = 2.6 \times 10^5$ , температура стеклования весьма низкая (около –105°C), плотность полимера 0.86 г/см<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Образцы были любезно предоставлены К.Л. Маковецким (ИНХС РАН).

### Обращенная газовая хроматография

В качестве твердого носителя для полимерной фазы выбрали крупнопористый носитель Inerton AW с размером частиц 0.16–0.25 мм и низкой удельной поверхностью (около 0.5 м<sup>2</sup>/г); таким образом была минимизирована адсорбция на поверхности носителя. Образцы обоих полимеров наносили на Inerton AW из раствора в ТГФ с содержанием полимера 3–5 мас. %. Растворитель удаляли вначале в ротормном испарителе при комнатной температуре и слабом вакууме (водоструйный насос). Полное удаление растворителя осуществляли в вакуумном шкафу до постоянной массы. Концентрацию полимера определяли обратной экстракцией в аппарате Сокслета. Она составила  $8.2 \pm 0.1$  мас. % в случае дендримера и  $6.7 \pm 0.1$  мас. % в случае сверхразветвленного полимера. Если предполагать, что полимеры равномерно покрывают поверхность носителя и имеют ту же плотность, что и в ненанесенных образцах (около 1.16 г/см<sup>3</sup>), средняя толщина пленок полимеров в колонке равна ~150 и ~120 нм для дендримера и сверхразветвленного полимера соответственно.

Полученную твердую фазу, содержащую полимер на носителе, загружали в колонки из нержавеющей стали длиной 1.5 м с внутренним диаметром 3 мм. Перед работой колонки кондиционировали в токе гелия в течение 24 ч при 80°C. Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности в интервале 45–100°C. В ходе экспериментов температуру в испарителе поддерживали на уровне 200°C; газ-носитель гелий. Пик воздуха использовали для определения времени удерживания  $t_d$ . Давление на входе в колонку регистрировали чувствительным манометром, что позволило вводить поправки в уравнения (1) и (4); выходное давление принимали равным атмосферному.

Важным предварительным этапом исследования объемной сорбции в полимерах является установление влияния скорости газа-носителя на наблюдаемые времена удерживания для каждого сорбата при варьировании температуры. Эксперименты при наиболее низких температурах ~45°C с различными сорбатами (*n*-декан, *n*-перфтороктан, толуол, перфтортолуол) при исследовании дендримера и сверхразветвленного полимера показали, что скорость газа-носителя меньше 15 мл/мин не влияет на времена удерживания. Это означает, что при более высоких температурах диффузионные ограничения также не будут искажать результаты. В качестве среднего рабочего значения скорости газа-носителя была выбрана величина 7–9 мл/мин. В ходе исследования не было отмечено влияния величины вводимой пробы сорбата на времена удерживания. Таким образом, найденные термодинамические па-

раметры соответствовали условиям бесконечного разбавления при объемной сорбции в полимере.

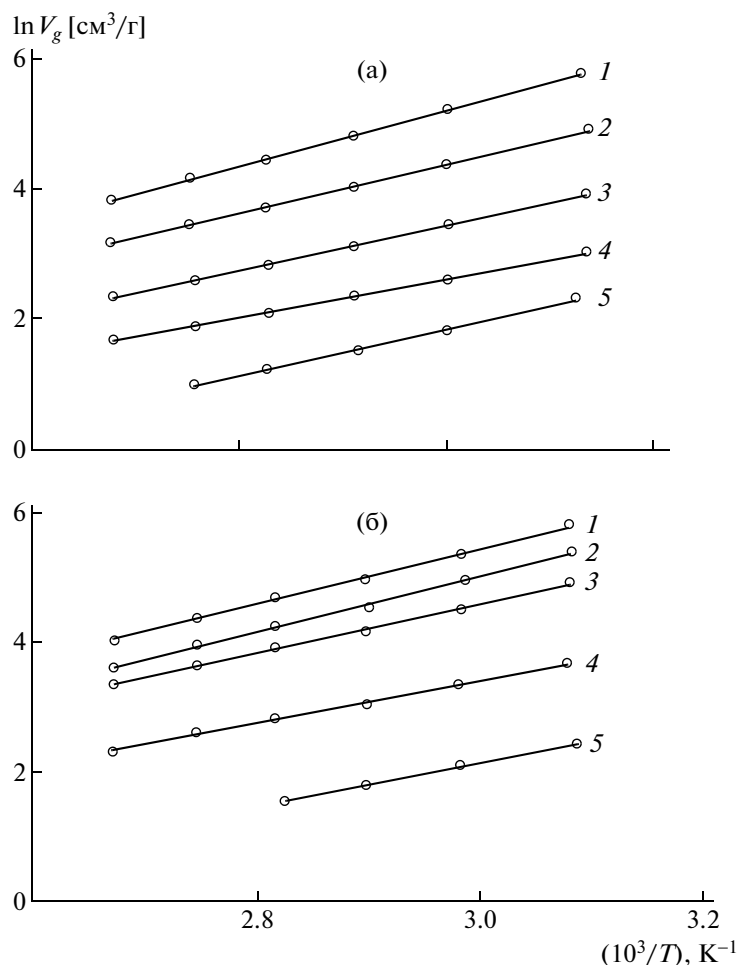
Давление насыщенных паров сорбатов находили с помощью уравнения Антуана [29] и(или) уравнения  $\ln P = A \ln T + B/T + C + DT^2$ , параметры которого табулированы в Базе данных KDB [30]. Исключение составил *n*-фтортолуол, для которого данные в указанных справочниках отсутствовали, поэтому для этого соединения использовали процедуру, описанную в справочнике Reid и Sherwood [21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости  $\ln V_g$  от  $1/T$  были линейными для всех сорбатов во всех трех полимерах. На рис. 1 приведены примеры подобных зависимостей для некоторых сорбатов. Углы наклона таких зависимостей позволили определить энтальпии сорбции  $\Delta H_s$ , которые представлены в табл. 2. Энтальпии сорбции паров в дендримере и сверхразветвленном полимере близки. Сравнимые значения получены и для линейного высокоэластического полимера, полипентенамера. Во всех трех случаях отрицательные значения  $\Delta H_s$  наблюдаются для сорбатов с большей ММ.

В связи с отмеченной во Введении проблемой различий термодинамики сорбции соединений со связями С–Н и С–F были изучены сорбционные параметры алифатических и ароматических сорбатов в рассмотренных полимерах. Кроме того, в табл. 2 приведены данные для тех же сорбатов в изученном ранее перфторированном каучуке [17]. Видно, что определенные различия для значений  $\Delta H_s$  углеводородов и фторсодержащих соединений можно отметить в группе полимеров с преобладанием связей С–Н (дендример, сверхразветвленный полимер, полипентенамер), с одной стороны, и в перфторированном каучуке, с другой. Так, сорбция углеводородов в полимерах, являющихся предметом данной работы, существенно более экзотермическая, чем в перфторированном каучуке.

Коэффициенты растворимости  $S$  различных сорбатов в изученных полимерах были вычислены с использованием уравнения (3). Поскольку в настоящей работе осуществлено, по-видимому, первое определение коэффициентов растворимости паров в дендримерах, представляло интерес сравнить полученные значения  $S$  с величинами, найденными для обычных линейных полимеров. Ранее было показано, что для высокоэластических и стеклообразных полимеров выполняются корреляции между  $\ln S$  и  $T_{cr}^2$  или между  $\ln S$  и  $(T_{cr}/T)^2$ , где  $T_{cr}$  – критическая температура сорбата, а  $T$  – температура эксперимента [31, 32]. В нашей работе появляется возможность проверить, выполняются ли подобные корреляции для поли-



**Рис. 1.** Диаграммы удерживания некоторых сорбатов в дендримере (а) и в сверхразветвленном полимере (б). а: 1 – толуол, 2 – бензол, 3 – *n*-гексан, 4 – *n*-пентан, 5 – *n*-перфтороктан; б: 1 – толуол, 2 – *n*-октан, 3 – бензол, 4 – *n*-гексан, 5 – *n*-перфтороктан.

меров с дендритной архитектурой. На рис. 2 приведена подобная корреляция для дендримера, сверхразветвленного полимера и полипентенамера при использовании в качестве сорбатов гомологического ряда *n*-алканов. Для сравнения показаны также данные для некоторых Si-содержащих каучуков [33, 34] и для политриметилсилилпропина, стеклообразного полимера, имеющего наиболее высокие коэффициенты растворимости [35, 36]. Коэффициенты растворимости в дендримере и сверхразветвленном полимере возрастают линейно с критической температурой сорбата. Коэффициенты растворимости в этих полимерах близки к тем, которые были измерены для линейных каучуков. Следовательно, необычная архитектура дендримера не влияет на растворимость паров углеводородов по сравнению с растворимостью в линейных полимерах выше их температуры стеклования. Измеренные значения  $S$  на один–два порядка меньше, чем найденные для

стеклообразного полимера с большим свободным объемом – политриметилсилилпропина.

С использованием уравнений (6) и (7б) можно найти парциальную мольную энтальпию смешения  $\Delta H_m$ . Этот параметр также очень полезен для сравнения дендримера с линейными полимерами. Величины  $\Delta H_m$  представлены в табл. 3. Можно сделать вывод, что абсолютные значения  $\Delta H_m$ , наблюдаемые в случае дендримера и сверхразветвленного полимера, типичны для каучуков (или, точнее, для полимеров выше их  $T_g$ ): атермическое смешение характерно для сорбции паров в каучуках и наблюдалось для разнообразных линейных полимеров и сорбатов. Значение  $\Delta H_m$  для смешения *n*-гексана с линейным поликарбосиланом (аморфным высокоэластическим полидиметилсилметиленом) составляет около  $-1.7$  кДж/моль [34]. Значения  $\Delta H_m$ , полученные для дендримера и сверхразветвленного полимера, близки, хотя для последнего можно отметить несколько большие по абсолютной величине отрицательные ве-

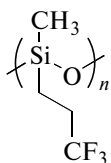
**Таблица 2.** Энтальпии сорбции углеводородов и фторсодержащих соединений дендримером, сверхразветвленным полимером и некоторыми другими полимерами для сравнения

Сорбат	Значения $-\Delta H_s$ , кДж/моль			
	сополимер ТФЭ и ФМВЭ* [17]	дендример	сверхразветвленный полимер	ППМ
<i>n</i> -Бутан	—	24	—	24
<i>n</i> -Пентан	—	27	—	28
<i>n</i> -Гексан	—	32	30	31
<i>n</i> -Гептан	22	36	34	36
<i>n</i> -Октан	30	41	38	40
<i>n</i> -Нонан	34	44	43	45
<i>n</i> -Декан	36	49	47	49
Циклогексан	—	33	31	32
Метилциклогексан	25	35	32	35
Бензол	23	34	34	32
Толуол	28	39	39	37
Перфторметилциклогексан	32	—	—	27
Перфтороктан	41	33	31	30
Перфторбензол	39	37	37	33
Перфтортолуол	32	39	40	35
4-Фтортолуол	30	40	40	38
2,3,4,5,6-Пентафтортолуол	36	40	42	39

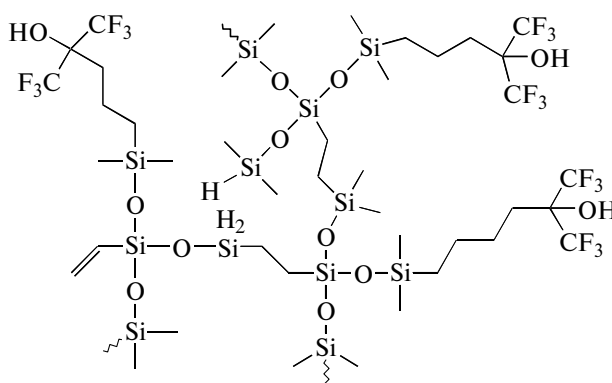
\* Здесь и в табл. 3–5 ТФЭ – тетрафторэтилен, ФМВЭ – перфторированный метилвиниловый эфир.

личины. Такой эффект, однако, слишком слаб, чтобы высказывать соображения о его причинах.

Чтобы проанализировать влияние присутствия F в молекулах полимеров, были рассмотрены дендример, сверхразветвленный полимер, *цис*-полипентенамер, а также изученный ранее аморфный сополимер тетрафторэтилена и перфторметилвинилового эфира [17]. К ним были добавлены также два Si- и F-содержащие каучука [37], линейный полисилоксан (ЛПС)

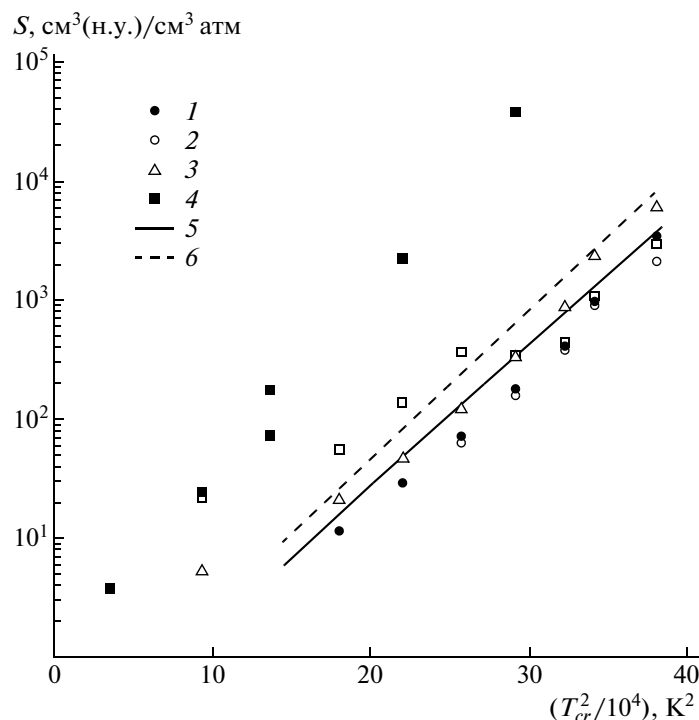


и разветвленный полисилоксан (РПС)



Используя эту группу полимеров, оказалось возможным исследовать влияние содержания фтора в полимерах на коэффициенты растворимости углеводородов и фторуглеродов (массовое содержание фтора в полимерах, описанных в этой ра-





**Рис. 2.** Зависимости коэффициента растворимости сорбатов при бесконечном разбавлении от  $T_{cr}^2$  в дендримере (1), сверхразветвленном полимере (2), полипентенамере (3) и в других полимерах для сравнения: политриметилсилилпропине (4) [34, 35], полидиметилсилметилена (5) и полидиметилсилтриметилена (6) [42].

боте, было найдено, исходя из их химической структуры). Результаты такого анализа иллюстрирует рис. 3. При переходе от перфторированного материала к частично фторированным материалам, изученным в настоящей работе и в работе [37], и, наконец, к углеводородному полимеру (полипентенамеру) отмечено, углеводороды имеют наименьшие коэффициенты растворимости в перфторированном каучуке и наибольшие значения в полипентенамере, тогда как дендример, сверхразветвленный полимер, разветвленный и линейный полисилоксаны характеризуются промежуточными значениями  $S$ . Противоположное поведение наблюдается для фторуглеродов. Данные рис. 3 позволяют заключить, что закономерности сорбции углеводородов и их F-содержащих производных в дендримере и сверхразветвленном полимере такие же, как и в обычных, линейных полимерах.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть также парциальные мольные энтальпии смешения углеводородов и фторуглеродов, приведенные в табл. 3. Значения  $\Delta H_m^\infty$  для  $n$ -алканов в дендримере и сверхразветвленном полимере близки к нулю, для  $n$ - $\text{C}_8\text{F}_{18}$  и  $\text{C}_6\text{F}_{12}$  они положительны (эндотермическое смешение) и гораздо больше по абсолютной величине. То же справедливо и для изученного углеводородного каучука —

полипентенамера. Между тем для перфторированного каучука [17] характерны отрицательные значения  $\Delta H_m^\infty$  для тех же сорбатов (экзотермическое смешение). Эта тенденция не выполняется для F-содержащих ароматических соединений. Можно предположить, что в случае таких сорбатов наряду с точечными взаимодействиями связей C—F и C—H определенную роль играет взаимодействие  $\pi$ -электронов ароматических циклов.

Параметр Флори–Хаггинса  $\chi_{12}$  был рассчитан с помощью уравнения (8) при  $35^\circ\text{C}$  для дендримера и сверхразветвленного полимера (табл. 4). Для сравнения приведены также соответствующие величины для перфторированного каучука, полипентенамера и двух силоксанов. Если значения  $\chi_{12} > 0.5$ , т.е. если полимеры являются “нерастворителями”, взаимодействия (1–1) и (2–2) являются предпочтительными, равновесие в приведенной выше схеме сдвинуто влево. Имея это в виду, можно заключить, что и дендример и сверхразветвленный полимер являются “нерастворителями” для всех углеводородов, поскольку их значения  $\chi_{12}$  лежат в пределах 0.6–1.5. Та же тенденция справедлива для F-содержащих силоксанов.

В ряду перфторированный каучук–дендример/сверхразветвленный полимер–полипенте-

**Таблица 3.** Парциальные мольные энтальпии смешения различных сорбатов с дендримером, сверхразветвленным полимером и некоторыми другими полимерами для сравнения

Сорбат	$\Delta H_m^\infty$ , кДж/моль			
	сополимер ТФЭ и ФМВЭ [17]	дендример	сверхразветвленный полимер	ППМ
<i>n</i> -Бутан	–	–1.8	–	–1.3
<i>n</i> -Пентан	–	–1.3	–	–1.5
<i>n</i> -Гексан	–	–1.5	0.4	–1.1
<i>n</i> -Гептан	12.5	–1.4	0.4	–1.6
<i>n</i> -Октан	8.3	–1.6	0.4	–1.7
<i>n</i> -Нонан	9.5	–0.4	0.6	–1.6
<i>n</i> -Декал	11.8	–0.6	0.6	–1.0
Циклогексан	–	–1.1	0.3	–1.0
Метилциклогексан	8.8	–1.4	0.6	–2
Бензол	8.9	–2.0	–2.4	–0.5
Толуол	7.9	–2.5	–2.7	–1.0
Перфторметилциклогексан	–0.7	3	–	7
Перфтороктан	–3.8	5	8.6	6
Перфторбензол	0.7	–3	–1.7	0
Перфтортолуол	–7.5	–7.0	–7.4	–3.2
4-Фтортолуол	6.9	–3.0	–3.2	–1.3
2,3,4,5,6-Пентафтортолуол	2.5	–1.7	–3.0	0.1

**Таблица 4.** Параметры Флори–Хаггинса при 35°C для систем, содержащих различные сорбаты в дендримере, сверхразветвленном полимере и в некоторых других полимерах для сравнения

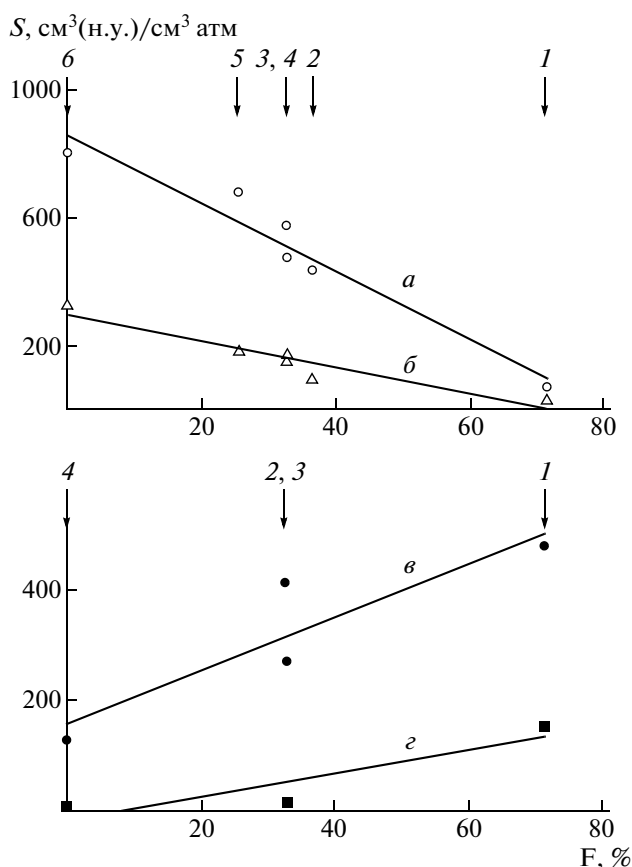
Сорбат	Значения $\chi_{12}^\infty$ при 35°C					
	сополимер ТФЭ и ФМВЭ [17]	дендример	сверхразветвленный полимер	ППМ	РПС [37]	ЛПС [37]
<i>n</i> -Бутан	–	0.83	–	0.42	–	–
<i>n</i> -Пентан	–	0.92	–	0.39	–	–
<i>n</i> -Гексан	–	0.98	1.1	0.42	1.00	1.59
<i>n</i> -Гептан	2.7	1.08	1.2	0.41	1.15	1.82
<i>n</i> -Октан	2.8	1.17	1.3	0.40	1.27	2.00
<i>n</i> -Нонан	3.1	1.31	1.4	0.39	1.46	2.25
<i>n</i> -Декал	3.4	1.01	1.5	0.39	1.43	2.32
Циклогексан	–	0.94	1.0	0.28	–	–
Метилциклогексан	2.4	0.94	1.1	0.23	–	–
Бензол	2.5	0.85	0.6	0.40	0.64	0.94
Толуол	2.7	0.83	0.6	0.3	0.60	1.05
Перфторметилциклогексан	0	2.6	–	3.3	–	–
Перфтороктан	–0.1	3.5	3.2	4.2	–	–
Перфторбензол	0.8	0.9	0.39	1.1	–	–
Перфтортолуол	0.2	0.71	0.25	1.4	–	–
4-Фтортолуол	2.4	0.81	0.59	0.45	–	–
2,3,4,5,6-Пентафтортолуол	1.2	0.87	0.49	0.9	–	–

намер значения  $\chi_{12}$  снижаются для алифатических и ароматических углеводородов, причем минимальные величины характерны для углеводородного полимера. Так, например, для *n*-нонана, худшего “растворителя” для перфторированного полимера ( $\chi_{12} = 3.1$ ), сродство с дендримером – выше ( $\chi_{12} = 1.01$ ), тогда как для полипентенамера он является хорошим “растворителем” ( $\chi_{12} = 0.39$ ). Противоположная тенденция изменения  $\chi_{12}$  наблюдается для фторуглеродов в том же ряду полимеров. Для частично фторированных сорбатов значения  $\chi_{12}$  минимальны для частично фторированных полимеров, изученных в данной работе.

Как было отмечено выше, одна из целей настоящей работы состояла в сравнении термодинамических свойств дендримера и сверхразветвленного полимера с тем же самым химическим составом. Данные табл. 4 показывают, что дендример характеризуется значениями  $\chi_{12} > 0.5$  для перфторбензола, перфтортолуола и пентафтортолуола, тогда как для сверхразветвленного полимера значения  $\chi_{12} < 0.5$ . Это можно объяснить более гибкой структурой последнего.

По методу, описанному в работе [25], были определены параметры растворимости дендримера и сверхразветвленного полимера. Соответствующие зависимости показаны на рис. 4. Обнаружено различное поведение фторсодержащих дендримера и сверхразветвленного полимера, с одной стороны, и углеводородного полимера (полипентенамера) и перфторированного каучука, с другой [17].

Для двух первых полимеров (рис. 4б и 4в) точки для углеводородов и фторуглеродов лежат на единой линии. Значения  $\delta_2^{int}$  и  $\delta_2^{slope}$ , полученные по отсекаемому отрезку и углу наклона, отличаются мало (табл. 5) в согласии с теорией. Можно отметить, что найденные значения параметров растворимости для дендримера и сверхразветвленного полимера (при 35°C) отличаются несущественно. Для сравнения силоксановые полимеры, изученные в работе [37], имеют  $\delta = 17.7 \pm 0.6$  и



**Рис. 3.** Зависимости коэффициентов растворимости углеводородов (*a, б*) и фторуглеродов (*в, г*) от содержания фтора в полимерах: *a* – толуол, *б* – *n*-гептан, *в* – перфтортолуол, *г* – перфторметилциклогексан. *a, б*: 1 – перфторированный полимер, 2 – РПС, 3 – дендример, 4 – сверхразветвленный полимер, 5 – ЛПС, 6 – ППМ; *в, г*: 1 – перфторированный полимер, 2 – дендример, 3 – сверхразветвленный полимер, 4 – ППМ (указаны стрелками).

$17.0 \pm 0.6$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> для разветвленного и линейного полисилоксанов. Похожие значения  $\delta_2$  для этих полимеров отражают близкий химический состав и отсутствие значительных различий в структурной регулярности.

**Таблица 5.** Параметры растворимости\* полимеров, определенные по углу наклона ( $\delta_2^{slope}$ ) и по отсекаемому отрезку ( $\delta_2^{int}$ )

Сорбат	$\delta_2^{int}$	$\delta_2^{slope}$	$\delta_2^{int}$	$\delta_2^{slope}$	$\delta_2^{int}$	$\delta_2^{slope}$	$\delta_2^{int}$	$\delta_2^{slope}$
	сополимер ТФЭ и ФМВЭ		дендример		сверхразветвленный полимер		ППМ	
Углеводороды	14.1 ± 0.9	12.6 ± 0.4	16.6 ± 0.6	16.0 ± 0.3	18 ± 1	17.5 ± 0.6	16.0 ± 0.3	15.8 ± 0.1
Фторуглероды	12.8 ± 0.3	12.8 ± 0.3					17.8 ± 0.8	17.1 ± 0.5

\* В (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

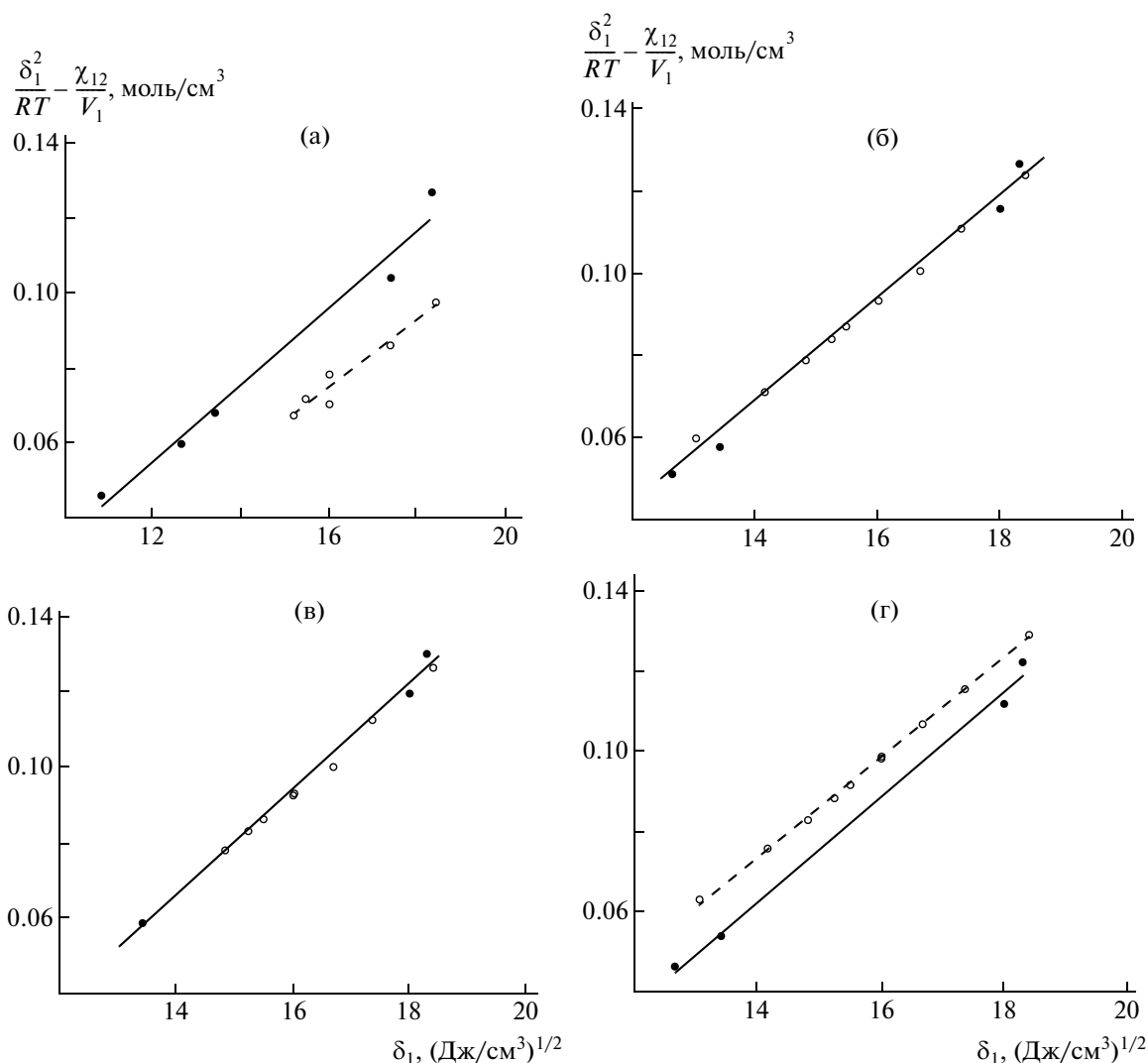


Рис. 4. Зависимости для определения параметров растворимости перфторированного полимера (а), дендримера (б), сверхразветвленного полимера (в), ППМ (г).

Иначе ведет себя зависимость, полученная для полипентенамера (рис. 4г): точки, принадлежащие углеводородам и фторуглеродам, образуют две отдельные линии. Аналогичная зависимость отмечена для перфторированного каучука (рис. 4а), при этом относительное расположение линий — противоположное: точки для фторуглеродов расположены выше точек для углеводородов. Можно предполагать, что ограничения теории регулярных растворов, хорошо известные для низкомолекулярных фторсодержащих соединений [38], проявляются здесь для полимеров.

Для системы полипентенамер—углеводороды оба значения параметра  $\delta_2$  (т.е. полученные через отсекаемый отрезок  $\delta_2^{int}$  и через угол наклона зависимости  $\delta_2^{slope}$ ) совпадают, что согласуется с приближением среднего геометрического. То же справедливо и для системы перфторированный

каучук—фторуглероды. Отклонения возникают, когда рассматриваются углеводородный полимер и перфторированный сорбат и наоборот. На сегодняшний день трудно дать исчерпывающее объяснение такого поведения. Однако можно предположить, что средняя энергия взаимодействия в подобных системах не подчиняется правилу геометрического среднего, постулируемого в теории регулярных растворов. К тому же результаты работ по моделированию смесей *n*-перфторалканов и *n*-алканов, проведенных С. Knobler [39], С. McCabe [40], W. Song [41], М.-G. De Angelis [42] с соавторами, показали, что если уменьшить энергию межмолекулярного взаимодействия на 8–10% по сравнению с приближением геометрического среднего, то наблюдается удовлетворительное согласие теоретических данных с экспериментальными (более детальное обсуждение данного вопроса см. в работе [18]). Косвенным

подтверждением этого может служить различие параметров растворимости, рассчитанных двумя способами из прямых для систем углеводороды–перфторированный каучук и фторуглероды–углеводородный каучук. В первом случае  $\delta_2^{slope}$  на ~10% меньше, чем  $\delta_2^{int}$ , а во втором – на ~5%. Понижение значений параметра растворимости  $\delta_2^{slope}$  равносильно понижению средней энергии межмолекулярного взаимодействия  $\Delta w_{12}$  между углеводородами и перфторполимером и наоборот.

Предметом живой дискуссии в литературе по дендримерам является вопрос о размерах и положении полостей или менее плотно упакованных областей в частице дендримера [3, 43].

Метод ОГХ принадлежит к группе так называемых зондовых методов, которые используются для изучения свободного объема в полимерах [44]. Применение метода ОГХ к данной проблеме основано на анализе зависимости парциальной мольной энтальпии смешения  $\Delta H_m$  для ряда сорбатов (например, *n*-алканов C<sub>4</sub>–C<sub>12</sub>) от их молекулярного размера (критического объема  $V_{cr}$ ): наличие минимумов на зависимости  $\Delta H_m$  от  $V_{cr}$  позволяет оценить размер микрополости в полимере [44].

Анализ значений  $\Delta H_m$ , представленных в табл. 3 для *n*-алканов C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> с критическим объемом в пределах 255–602 см<sup>3</sup>/моль [21], показывает, что для дендримера, как и для сверхразветвленного полимера, величины  $\Delta H_m$  не зависят от размера молекул сорбатов. Это означает, что растворение протекает в соответствии с механизмом “замещения”, что характерно для обычных (линейных) каучуков, и выполняется модель Флори–Хаггинса. То же характерно и для сорбции в полипентенамере. Результаты исследования методом ОГХ согласуются с данными недавней статьи [8], которые показывают, что в коллапсированных частицах карбосиланового дендримера отсутствуют микрополости после удаления растворителя.

Таким образом, проведенное исследование не обнаружило различий между параметрами термодинамики сорбции в дендримере и сверхразветвленном полимере. Этот результат свидетельствует в пользу предположения об отсутствии специфических взаимодействий между молекулами сорбатов и дендритными соединениями. Следовательно, наблюдаемые различия в поведении дендритных систем с регулярной и нерегулярной структурой (изменения характеристической вязкости) могут быть объяснены различиями в конформациях: большая гибкость цепей в случае сверхразветвленного полимера и ограничения конформаций в случае дендримера.

Авторы выражают благодарность В.К. Герасимову (ИФХЭ РАН) за полезную дискуссию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Naylov A.M., Goddard W.A. // *Angew. Chem.* 1990. V. 29. № 2. P. 138.
2. Newkome G.R., Moorefield C., Vogtle F. // *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspective.* Weinheim: VCH, 1996.
3. Frechet J.M.J., Tomalia D.A. *Dendrimers and Other Dendritic Polymers.* New York: Wiley, 2001.
4. Tomalia D.A., Hedstrand D.H., Ferrito M.S. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 1. P. 1435.
5. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Панков В.С. // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
6. Frechet J.M.J. // *Science.* 1995. V. 263. № 5154. P. 1710.
7. Aharoni S.M., Crosby III C.R., Walsh E.K. // *Macromolecules.* 1982. V. 15. № 4. P. 1093.
8. Татаринова Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Мешков И.Б., Демченко Н.В., Быстрова А.В., Лебедева О.В., Музафаров А.М. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2004. № 11. С. 2484.
9. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Филиппов А.П., Шумилкина Н.А., Музафаров А.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 9. С. 1655.
10. Luo J., Ma H., Haller M., Jen A.K.-Y., Barto R.R. // *Chem. Commun.* 2002. № 8. P. 888.
11. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татаринова Е.А., Бузин М.И., Воронина Н.В., Лаптинская Т.В., Галлямов М.О., Хохлов А.Р., Музафаров А.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 12. С. 2102.
12. Muzafarov A.M., Shumilkina N.A., Tereschchenko A.S. // *Polym. Prepr.* 2006. V. 47. № 2. P. 1148.
13. Lorenz K., Frey H., Stuhn B., Mulhaupt R. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 22. P. 6860.
14. Paterson R., Yampolskii Yu. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1999. V. 28. № 5. P. 1255. (Solubility of Gases in Glassy Polymers. IUPAC-NIST Solubility Data Series, V. 70.)
15. Polese A., Mio C., Bertuccio A. // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. V. 44. № 4. P. 839.
16. Блохина С.В., Усольцева Н.В., Ольхович М.В., Шаранова А.В. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 7. С. 1144.
17. Belov N., Yampolskii Yu., Coughlin M.C. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 5. P. 1797.
18. Merkel T.C., Pinnau I., Prabhakar R., Freeman B.D. // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. P. 251.
19. Braun J.M., Guillet J.E. // *Adv. Polym. Sci.* 1976. V. 21. P. 107.
20. Kawakami M., Kagawa S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1978. V. 51. № 1. P. 75.
21. Reid R.C., Sherwood T.K. *The Properties of Gases and Liquids.* New York: McGraw-Hill, 1966.
22. Stull D.R., Westrum E.F., Sinke G.C. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds.* New York: Wiley, 1969.
23. Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E. // *Macromolecules.* 1971. V. 4. № 3. P. 356.

24. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982.
25. DiPaola-Baranyi G., Guillet J.E. // *Macromolecules*. 1978. V. 11. № 1. P. 228.
26. van Laar J.J., Lorenz R.Z. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1925. V. 146. P. 42.
27. Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Татарина Е.А., Галлямов М.О., Хохлов А.Р., Бузин М.И., Музафаров А.М. // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 5. С. 644.
28. Музафаров А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатъева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // *Высокомолек. соед. А*. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
29. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1966. Т. 1. С. 694.
30. <http://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprch.php>
31. Stern S.A., Mullhaupt J.T., Gareis P.J. // *AIChE J.* 1969. V. 15. № 1. P. 64.
32. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Y.P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.
33. Suwandi M.S., Stern S.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1973. V. 11. № 4. P. 663.
34. Соловьев С.А., Ямпольский Ю.П., Есепоту И.Г., Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 3. С. 465.
35. Witchey-Lakshmanan L.C., Hopfenberg H.B., Chern R.T. // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 48. № 2–3. P. 321.
36. Doghieri F., Sarti G.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 14. P. 2245.
37. Dimathieu C., Chehimi M.M., Lipskier J.-F. // *Sens. Actuators. B*. 2000. V. 62. № 1. P. 1.
38. Scott R.L. // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. № 2. P. 136.
39. Dantzer Siebert E.M., Knobler C.M. // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. № 25. P. 3863.
40. McCabe C., Galindo A., Gil-Villegas A., Jackson G. // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. № 41. P. 8060.
41. Song W., Rossky P.J., Maroncelli M. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 17. P. 9145.
42. De Angelis M.-G., Merkel T.C., Bondar V.I., Freeman B.D., Doghieri F., Sarti G.C. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 4. P. 1276.
43. Roendfeld S., Dingenouts N., Pötschke D., Ballauf M., Berresheim A.J., Müllen K., Lindner P., Saalwächter K. // *J. Lumin.* 2005. V. 111. № 4. P. 225.
44. Ямпольский Ю.П. // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 1. С. 66.

УДК 541.64:539.199.547.1'128

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ СЛОЕВ ПЕНТАМЕРНОГО ПОЛИОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНА<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Е. Грищенко\*, А. И. Кононов\*, Н. А. Михайлова\*, Н. Н. Макарова\*\*,  
Н. В. Чижова\*\*, И. И. Зайцева\*

\* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

\*\* Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 16.01.2008 г.

Принята в печать 25.12.2008 г.

Методом наклонного поляризованного луча исследовано ДЛП в тонких слоях звездоподобного пентамерного полиорганосилоксана. Приведены зависимости коэффициента ДЛП от температуры и толщины поверхностного слоя. Из полученных зависимостей определены температура плавления соединения, а также параметр ориентационного порядка, равный  $-0.27$ . Проведена теоретическая оценка анизотропии поляризуемостей молекул пентамерного полиорганосилоксана. Предложена модель надмолекулярных структур с образованием доменов в виде стопок из молекул пентамерного полиорганосилоксана.

Всякая новая архитектура высокомолекулярных соединений приводит к появлению качественно нового комплекса свойств соответствующих материалов. Особое место в ряду молекулярных архитектур занимают молекулы, атомы которых располагаются на одной поверхности (их можно назвать двумерными молекулами). Молекулы с такой архитектурой склонны к образованию надмолекулярных структур, проявляющих ЖК-свойства, что может явиться основой их практического применения.

Имеется ряд сообщений о получении новых классов двумерных молекул с разной архитектурой центрального ядра, как органической (триазиновой, трифениленовой, трициклохиазолиновой, антрохиноновой, порфириновой) [1–5], так и элементоорганической (циклосилоксановой, октасилсеквиоксановой, металлотриазацилонаны с карбоксильными группами как лигандами) [6, 7]. В работах [8, 9] показано, что для полициклосилоксанов пента- и гептамерного типов возможно образование дископодобных ЖК-соединений при использовании мезогенных групп в качестве терминальных. Ранее [10, 11] исследованы эффекты, связанные с наличием ориентационной упорядоченности дископодобных гепта-

мерных молекул полициклосилоксана на межфазных границах в тонких слоях. Было показано, что молекулы гептамерного полициклосилоксана (ГПЦС) образуют надмолекулярные структуры в виде стопок преимущественно параллельно расположенных двумерных дископодобных молекул ГПЦС.

Цель настоящей работы – изучение влияния симметрии центрального силоксанового остова на молекулярную структуру поверхностных пленок. В работе представлены результаты исследования структуры поверхностных слоев тонких пленок звездоподобного пентамерного полиорганосилоксана *цис*-2,4,6,8-тетраakis-[(4'-цианофен-4-ил)-10-карбонилосидецилен-8-диметилсилокси-2,8-дифенил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметилциклогексасилокси-2-ил]-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксана (ППЦС) методом наклонного поляризованного луча.

Органосилоксаны часто выступают в качестве структурных элементов некоторых силоксановых полимеров, и их физические свойства являются определяющими в формировании основных характеристик таких полимеров. Поэтому исследование их свойств представляет большой интерес для физики высокомолекулярных соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

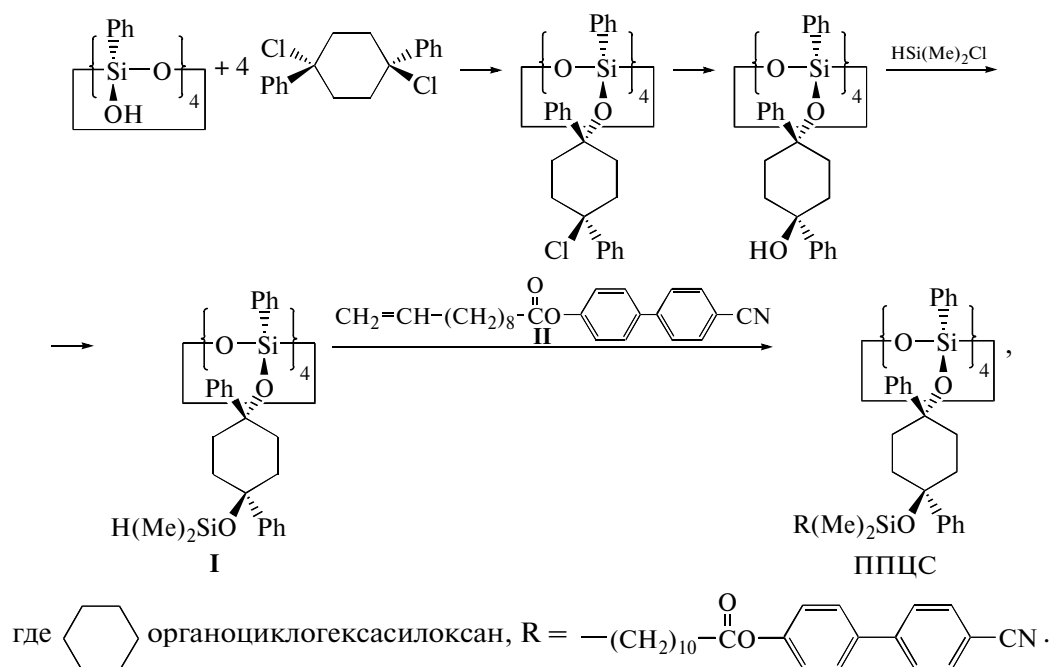
Синтез ППЦС осуществляли многоступенчато по приведенной ниже схеме без выделения ин-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32414).

E-mail: a.grishchenko@mail.ru (Грищенко Алексей Елисеич).

дидивидуальных соединений на каждой стадии. Контроль состава продуктов реакции проводили методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . На последней стадии получали ППЦС реакцией гидросилилирования *цис*-2,4,6,8-[тетракис-(8-диметилсилоксил-2,8-дифенил-4,4,6,6,10,10,12,12-октаметил-

циклогексасилокси-2-ил)]-2,4,6,8-тетрафенилциклотетрасилоксана (I) с 4'-цианобифен-4-ил-ундецилен-10-оатом (II) в присутствии катализатора Карстеда (Pt(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс в растворе в ксилоле)



К 0.1972 г ( $5.455 \times 10^{-4}$  моля) соединения II в 1 мл толуола добавляли 10 мкл катализатора Карстеда, разбавленного до концентрации 0.001 моль/л в толуоле и нагревали до 60–65°C. В реакционную массу по каплям вводили 0.1912 г соединения I в 1.2 мл толуола. Через 7 ч температуру повышали до 70°C и выдерживали в течение 1 ч, а затем вновь повышали до 85°C и выдерживали еще 30 мин, после чего температуру снижали до первоначальной. Продолжительность реакции 32 ч. Контроль над ходом реакции осуществляли методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  по убыли интегральной интенсивности сигнала протонов SiH-групп. По окончании реакции продукты реакции очищали от катализатора на колонке, заполненной Kieselgel 60 (“Merck”) с размером зерна 0.063–0.100 мм, элюент толуол. Растворитель отгоняли, продукт реакции вакуумировали при 1 мм рт. ст. до постоянной массы. ППЦС выделяли методом ТСХ на пластинах “Silufol UV-254” 200 × 200. Элюент гексан–толуол–этилацетат в соотношении 2 : 1 : 0.25,  $R_f = 0.38$ . Пластины разрезали на полосы и экстрагировали серным эфиром при комнатной температуре в течение 3 суток. Растворы фильтровали, отгоняли эфир и сушили до постоянной массы. Выход 0.0925 г (32.7%).

Строение ППЦС было доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ .

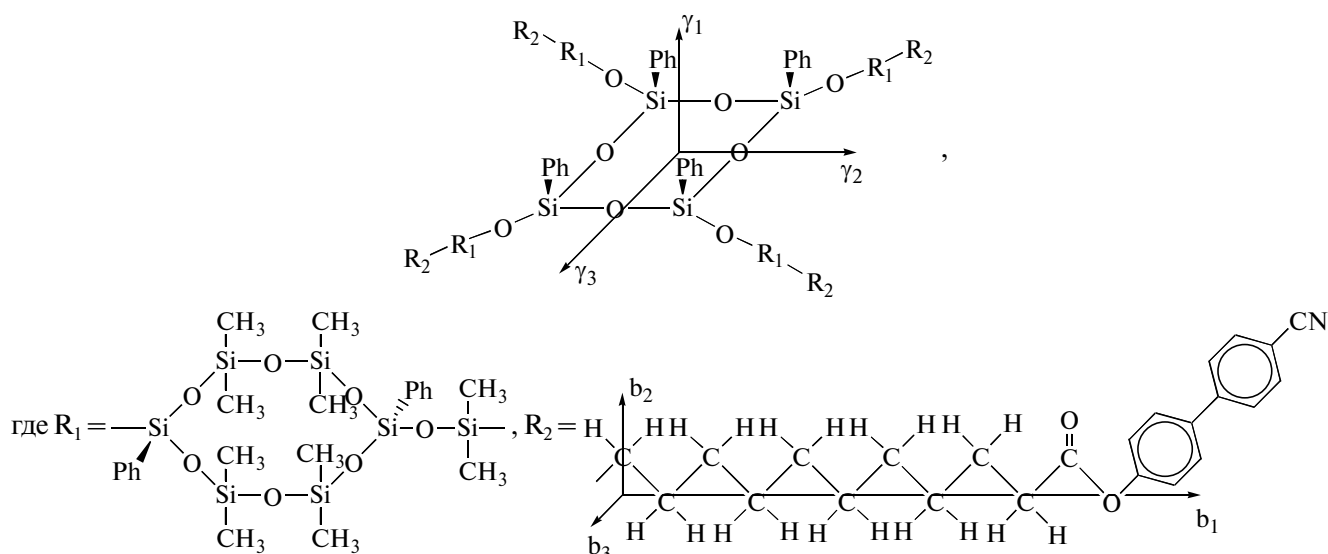
ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 800 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1080 ( $\text{SiOSi}$ ), 1266 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 1430 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ ), 1600 ( $\text{C}=\text{C}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1770 ( $\text{COO}$ ), 2234 ( $\text{CN}$ ), 2850–2970 ( $\text{CH}_3$ ), 2920 ( $\text{CH}_2$ ), 3077 ( $\text{CH}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в смеси растворителей  $\text{CDCl}_3$ :  $\text{CCl}_4 = 1 : 1$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 0.18–0.04 (уш. м, 24H + 6H  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ) – циклосилоксан и диметилсилоксановый мостик, 2.56 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{COO}$ ), 1.76 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ ), 1.42–1.20 (уш. м, 14H,  $(\text{CH}_2)_7$ ), 0.53 (уш. м, 2H ( $\text{SiCH}_2$ )), 7.73 и 7.70, 7.66 и 7.63, 7.58 и 7.56, 7.19 и 7.17 (4д, 8H, *o*-( $\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub> и *m*-( $\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>), а также 7.62–7.58 и 7.39–7.30 (2 м, 15 H,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}\equiv$ ) – протоны фенильных заместителей в силоксановых циклах и центрального тетрасилоксанового ядра. Рассчитанное значение соотношения интегральных интенсивностей протонов Ar :  $\text{CH}_3$  :  $\text{CH}_2$  равно 0.77 : 1.0 : 0.67, полученное – 0.81 : 1.0 : 0.70.

По данным термооптического анализа, температура изотропизации  $T_{\text{и}} = 43\text{--}47^\circ\text{C}$ . Это соответствует переходу полученного соединения из ЖК-состояния в изотропный расплав.

Химическая структура синтезированной молекулы представлена ниже.



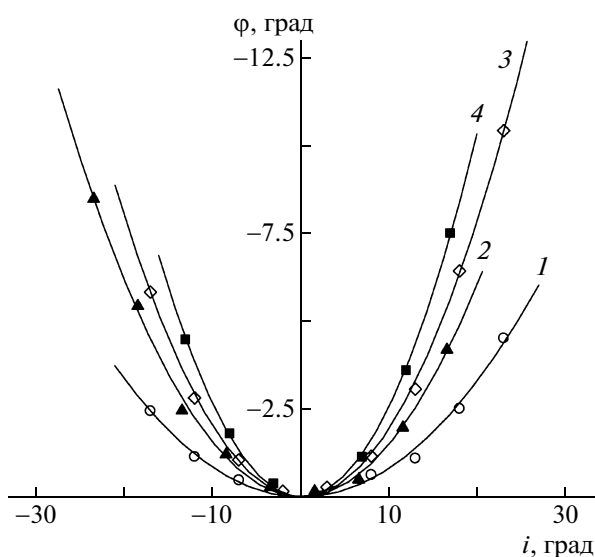


В работе исследованы оптические свойства тонких слоев ППЦС, которые получали нанесением ППЦС на предметные стекла. Молекулярную структуру поверхностных слоев исследовали с помощью метода наклонного поляризованного луча [12–15]. Метод основан на измерении разности фаз  $\delta$  между компонентами света, поляризованными в двух взаимно перпендикулярных направлениях, возникающей при прохождении света через слой вещества под углом  $i$  к нормали этого слоя. Наблюдаемый эффект двойного лучепреломления является следствием спонтанной упорядоченности молекул относительно поверхности слоя и может служить количественной мерой ориентационного порядка молекул на меж-

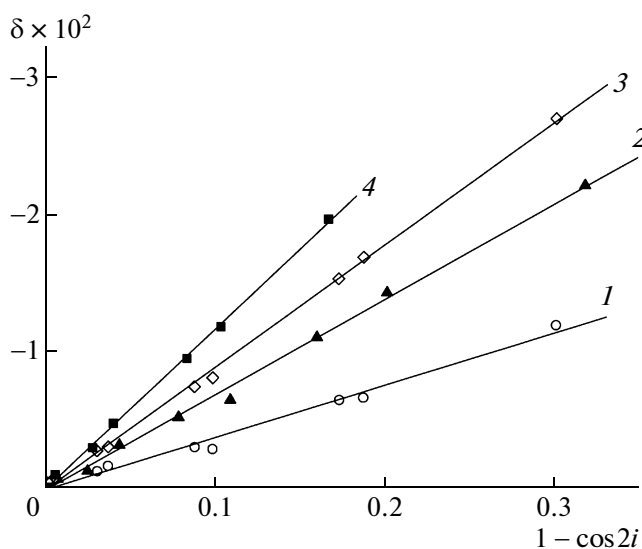
фазной границе. Величину  $\delta$  определяли визуаль-но с использованием компенсатора Брейса.

Зависимости разности фаз  $\delta$  от угла  $i$  между лучом и нормалью к поверхности тонких слоев ППЦС разной толщины  $H$  при комнатной температуре показаны на рис. 1, а на рис. 2 эти же зависимости представлены в координатах  $\delta = f(1 - \cos 2i)$ . Последние имеют вид прямых, по наклону которых можно определить для слоев различной толщины  $H$  значения и знак коэффициента поверхностного двойного лучепреломления  $B$  в соответствии с формулой [13–15]

$$\delta = B(1 - \cos 2i) \quad (1)$$



**Рис. 1.** Зависимость  $\varphi$  от угла падения  $i$  луча на поверхность исследуемого слоя ППЦС. Здесь и на рис. 2 и 3 – номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.



**Рис. 2.** Зависимость  $\delta$  от  $1 - \cos 2i$  слоев ППЦС толщиной 0.0015 (1), 0.0021 (2), 0.0030 (3) и 0.0040 см (4).

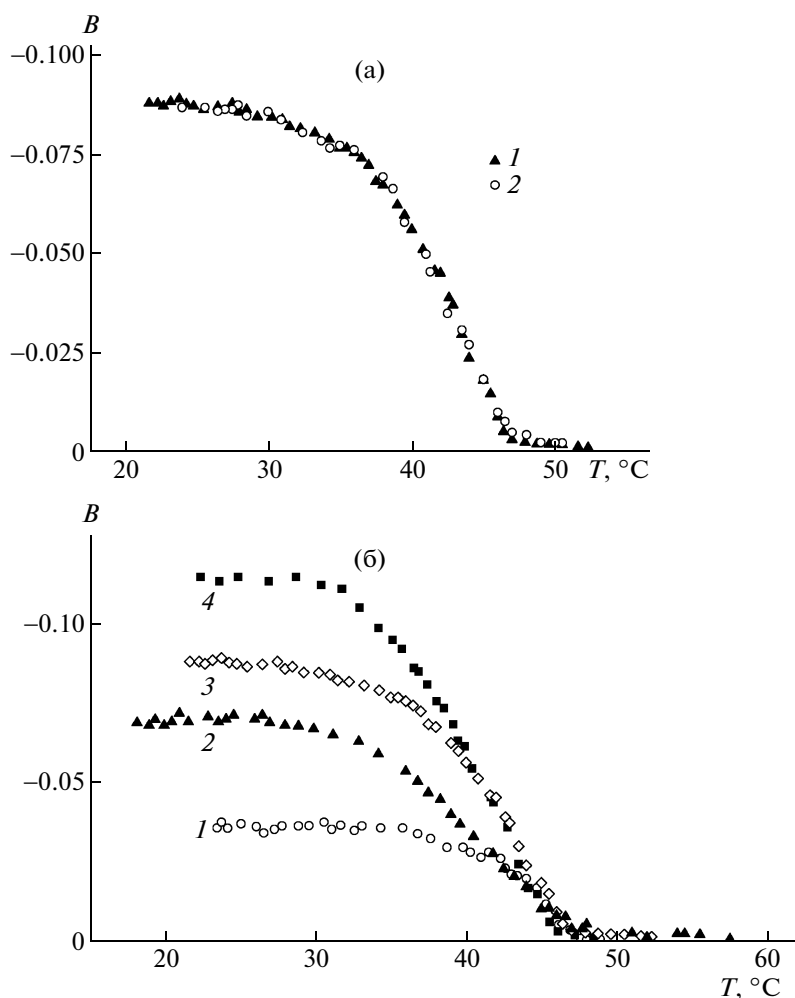


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента  $B$ : а – слой ППС толщиной  $H = 3 \times 10^{-3}$  см (1 – при нагревании, 2 – при охлаждении); б – слои ППС толщиной 0.0015 (1), 0.0021 (2), 0.0030 (3) и 0.0040 см (4).

На рис. 3а представлены температурные зависимости величины  $B$  для слоя ППС толщиной  $H = 3 \times 10^{-3}$  см в режимах нагревания и охлаждения. Для слоев другой толщины были получены аналогичные зависимости. Из рисунка следует, что значение коэффициента поверхностного ДЛП при комнатной температуре оказалось отрицательным и равным  $-0.09$ . В области температур от комнатной до  $35^\circ\text{C}$  значение  $B$  не зависит от температуры. При дальнейшем нагревании образца коэффициент  $B$  уменьшается по абсолютной величине и при температуре  $T \geq 45^\circ\text{C}$  оказывается равным нулю. В таких условиях образец переходит в изотропное состояние. При этом переходы из анизотропной фазы в изотропную и из изотропной в анизотропную являются обратимыми. Полученные температурные зависимости коэффициента поверхностного ДЛП коррелируют с температурой плавления данного соединения, определенной по данным термооптического анализа.

Температурная зависимость  $B$  при нагревании слоев ППС разной толщины приведена на рис. 3б. Видно, что слои ППС различной толщины характеризуются одной и той же температурой перехода из мезоморфного в изотропное состояние. Коэффициент поверхностного ДЛП  $B$  слоев ППС в мезоморфном состоянии зависит от толщины слоя (рис. 3б). Экспериментально определенные значения  $B$  для слоев разной толщины при комнатной температуре представлены в таблице. Здесь же даны значения  $B/H$  для всех исследованных слоев, которые в пределах экспериментальных погрешностей совпадают. Это обстоятельство свидетельствует об однородности молекулярного ориентационного порядка вдоль толщины слоев.

Обращает на себя внимание тот факт (рис. 3б), что температурный интервал перехода ППС из мезоморфного в изотропное состояние существенно зависит от толщины пленок. На-

пример, для пленки толщиной  $H = 1.5 \times 10^{-3}$  см он равен  $\Delta T = 10^\circ$ , а для пленок толщиной  $H = 4.0 \times 10^{-3}$  см —  $\Delta T = 17^\circ$ . Следовательно, с увеличением толщины пленок изменяется среднее значение параметра ориентационного порядка молекул ППЦС в поверхностных слоях с сохранением исходного термодинамического состояния исследуемого вещества.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теория поверхностного ДЛП в плоских слоях с однородным распределением ориентационного порядка по толщине слоя [12–14] дает следующее выражение для зависимости  $B$  от  $H$ :

$$B = -\frac{\pi N_A \rho \Delta \gamma}{n^3 \lambda M} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \langle S \rangle H, \quad (2)$$

где  $\Delta \gamma$  — разность главных поляризуемостей молекулы ППЦС (см. выше формулу ППЦС),  $M$  — молекулярная масса,  $\lambda$  — длина волны света,  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho$  и  $n$  — плотность и показатель преломления ППЦС соответственно.

Величину  $\langle S \rangle$ , входящую в выражение (2), называют параметром ориентационного порядка; она служит количественной мерой ориентационной упорядоченности молекул в тонких слоях:

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle \quad (3)$$

( $\vartheta$  — угол между осью  $\gamma_1$  и нормалью к поверхности слоя).

Оценка анизотропии молекулы ППЦС

Как видно из формулы (2), экспериментальное значение коэффициента поверхностного ДЛП  $B$  определяется параметром  $\langle S \rangle$  молекул на межфазной границе и величиной оптической анизотропии молекул. Принцип аддитивности поляризуемостей химических связей и групп позволяет найти величину оптической анизотропии, что дает возможность сделать выводы об ориентационной упорядоченности молекул в приповерхностных областях тонких слоев исследуемого вещества.

Дископодобная молекула ППЦС обладает осью симметрии четвертого порядка, что позволяет охарактеризовать оптические свойства молекул ППЦС аксиально-симметричным тензором поляризуемости

$$\Delta \gamma = \gamma_1 - \frac{1}{2}(\gamma_2 + \gamma_3) = \gamma_1 - \gamma_2 \quad (4)$$

Здесь  $\gamma_1$  и  $\gamma_2 = \gamma_3$  — главные значения поляризуемости молекулы ППЦС. Очевидно, что величина  $\Delta \gamma$  складывается из оптических анизотропий химических связей и групп, составляющих центральный цикл, четырех смежных диметилсилоксановых циклов  $R_1$  и четырех радикалов  $R_2$

Характеристики поверхностных слоев ППЦС

Образец, №	$H \times 10^3$ , см	$B$	$B/H$ , см <sup>-1</sup>
1	1.5	-0.04	-27
2	2.1	-0.07	-33
3	3.0	-0.09	-30
4	4.0	-0.12	-30

(см. формулу ППЦС). Полагая, что плоскости циклов лежат в плоскости молекулы ППЦС, можно оценить вклад центрального цикла и четырех химических радикалов  $R_1$  в оптическую анизотропию молекул ППЦС:

$$\Delta \Gamma = (12 \Delta a^{\text{PhSi}} + 20 \Delta a^{\text{MeSi}}) \times \frac{1}{2} (3 \cos^2 \pi / 2 - 1) = 71.4 \times 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (5)$$

При написании этой формулы учитывали то, что углы между направлениями силоксановых звеньев и осью  $\gamma_1$  молекулы равны  $\pi/2$ , а оптическая анизотропия фенилсилоксановых и диметилсилоксановых звеньев  $\Delta a^{\text{PhSi}} = -13.5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  и  $\Delta a^{\text{MeSi}} = -0.96 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  [16].

Оптическая анизотропия  $\Delta b$  радикала  $R_2$  в собственных осях, очевидно, следующая:

$$\Delta b = b_1 - \frac{b_2 + b_3}{2} = \sum_i \Delta a_i F_i(\vartheta) \quad (6)$$

Здесь  $b_1, b_2, b_3$  — главные значения поляризуемостей радикала  $R_2$  в собственных осях;  $\Delta a_i$  — оптические анизотропии химических связей, составляющих этот радикал;  $F_i(\vartheta) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle$  — параметр ориентационного порядка химических связей. Полагая, что все связи расположены под углом  $\vartheta = 34^\circ$  к оси  $b_1$ , можно получить

$$\Delta b = 156 \times 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (7)$$

Для количественной оценки величины  $\Delta b$  в работе были использованы табличные значения оптической анизотропии связей:  $\Delta a^{\text{C-C}} = 18.6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{\text{C=N}} = 17 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{\text{Ph}} = 29.6 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{\text{C=O}} = 12.4 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{\text{C-H}} = 2.1 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $\Delta a^{\text{C-O}} = 13.5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  [14, 17, 18],  $\Delta a^{\text{Si-C}} \approx \Delta a^{\text{C-O}}$  [16].

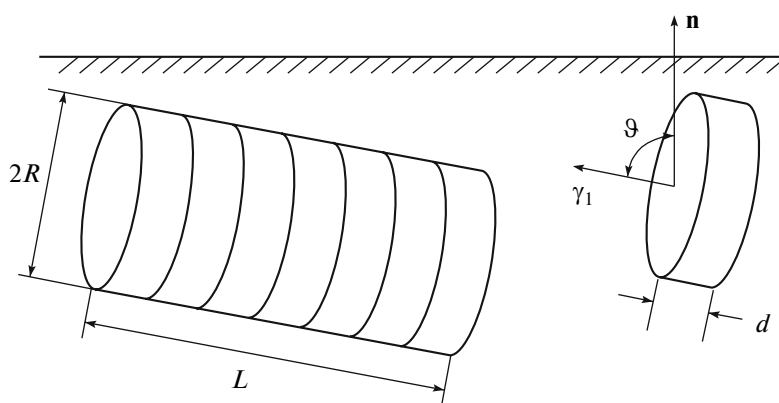
Полагая, что ось  $b_1$  радикала  $R_2$  составляет с осью  $\gamma_1$  угол  $\varphi = \pi/2$ , можно получить теоретическое значение  $\Delta \gamma$  всей молекулы ППЦС:

$$\Delta \gamma = \Delta \Gamma + 4 \Delta b F(\varphi) = \Delta \Gamma + 4 \Delta b \frac{1}{2} (3 \cos^2 \pi / 2 - 1) = -240 \times 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (8)$$

Ориентационный порядок молекул ППЦС  
в поверхностных слоях

Теоретическое значение разности главных поляризуемостей молекулы ППЦС  $\Delta\gamma = -240 \times 10^{-25} \text{ см}^2$  и среднее значение величины  $B/H = -30 \text{ см}^{-1}$  позволяют по формуле (2) оценить параметр ориентационного порядка молекул на межфазных границах тонких слоев ППЦС  $\langle S \rangle = -0.27$ . Отрицательный знак  $\langle S \rangle$ , как видно из формулы (3), указывает на то, что оси молекул ППЦС, соответствующие  $\gamma_1$ , ориентируются преимущественно перпендикулярно относительно нормали к по-

верхности слоя. Этот экспериментальный факт может быть объяснен из предположения, что в поверхностных слоях ППЦС образуются надмолекулярные структуры, состоящие из параллельно уложенных плоских дискообразных молекул ППЦС. В свою очередь анизодиаметричные домены (стопки) ориентируются своими длинными осями преимущественно параллельно поверхности. Ниже представлена молекулярная модель формирования стопкообразных (“цилиндрических”) доменов и их ориентация относительно межфазной границы.



Вследствие конформационной нежесткости большие органоциклоксиланы не обладают определенной конформацией [19, 20]. Рентгеноструктурные исследования кристаллов показывают, что *транс*-изомеры циклогексациклоксанов имеют складчатую конформацию и только *цис*-изомер принимает конформацию “ванны”. В случае *транс*-изомеров выход атомов кислорода и кремния из плоскости не превышает  $0.1 \text{ \AA}$ , т.е. такие циклы можно рассматривать как отдельные диски толщиной  $\sim 11 \text{ \AA}$  [21]. Поскольку все пять циклосилоксанов соединены через связи  $\equiv \text{SiOSi} \equiv$ , а угол  $\text{SiOSi}$  приближается к  $180^\circ$ , можно считать, что все циклы лежат в одной плоскости, образуя диск толщиной  $h \leq 12 \text{ \AA}$ .

В работе [22] получена зависимость параметра  $\langle S \rangle$  в поверхностном слое от асимметрии цилиндрических частиц  $p = L/2R$  ( $L$  и  $R$  — длина и радиус цилиндра):

$$\langle S \rangle = \frac{1-p}{1+p} \quad (9)$$

Формула (9) дает возможность определить число молекул ППЦС  $N$  в домене. Так как  $N = L/d$  ( $d$  — толщина молекулы), а  $p = L/2R$

$$N = \frac{p2R}{d} = \frac{2R(1-\langle S \rangle)}{d(1+2\langle S \rangle)} \quad (10)$$

Экспериментальное значение  $\langle S \rangle = -0.27$  позволяет по формуле (10) оценить  $N \approx 15$ .

Сравнение экспериментальных значений параметра ориентационного порядка в поверхностном слое для молекул ППЦС, изученных в настоящей работе, и для молекул ГПЦС [10, 11] показывает, что изменение симметрии центрального силоксанового остова практически не влияет на молекулярную структуру приповерхностных слоев пленок указанных соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Norman W., Zimmermann G. // *Liq. Cryst.* 1995. V. 19. № 4. P. 481.
2. Bay R., Li S., Zou Y. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 21. № 12. P. 1873.
3. Kopitzke J., Wendorff J.H., Glusen B. // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 5. P. 643.
4. Kleinan E., Kumar S., Singh S., Chirlando R., Wachtal E.J. // *Liq. Cryst.* 1992. V. 11. № 2. P. 157.
5. Усольцева Н.В., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Корлюнова Т.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1995. Т. 59. № 3. С. 56.
6. Kreuzer F.N., Andrejewski D., Hass W., Heberle N., Riepl G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991. V. 199. P. 345.
7. Schmidt S., Lattermann G., Kleppinger R., Wendorff J.H. // *Liq. Cryst.* 1994. V. 16. № 4. P. 693.

8. Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Матухина Е.В., Волкова Л.М., Лаврухин Б.Д., Якубович О.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 136.
9. Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Matukhina E.V. // *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.* 2000. V. 729. P. 98.
10. Грищенко А.Е., Макарова Н.Н., Михайлова Н.А., Наумова Л.В., Губарев А.С., Чижова Н.В. // Докл. РАН. 2004. № 5. Т. 398. С. 648.
11. Грищенко А.Е., Макарова Н.Н., Михайлова Н.А., Наумова Л.В., Губарев А.С., Чижова Н.В. // Опт. журн. 2005. Т. 72. № 1. С. 20.
12. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
13. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
14. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: СПбГУ, 1996.
15. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
16. Цветков В.Н., Эскин В.Я., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
17. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977.
18. Denbigh K.G. // *Trans. Faraday Soc.* 1940. № 233. P. 936.
19. Фурманова Н.Г., Андрианов В.И., Макарова Н.Н. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. С. 113.
20. Полищук А.П., Макарова Н.Н., Астапова Т.В. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 5. С. 863.
21. Jensen T.R., Kjaer K., Brezesinski G., Ruiz-Garcia J., Mohwald H., Makarova N.N., Godovsky Yu.K. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 7236.
22. Наумова Л.В., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 11. С. 2056.

УДК 541.64:539.26

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИФОСФАЗЕНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. В. Наумкин, И. О. Волков, Д. Р. Тур

Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 04.03.2008 г.

Принята в печать 12.01.2009 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *in situ* исследовано влияние рентгеновского излучения  $MgK_{\alpha}$  с энергией характеристического излучения 1253.6 эВ на состав поверхности поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена. Источник рентгеновского излучения использован одновременно для воздействия на поверхность и генерацию фотоэлектронов. Обнаружено, что при увеличении времени воздействия и повышении мощности источника рентгеновского излучения изменяется элементный состав поверхности и появляются дополнительные состояния атомов углерода и азота.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к воздействию различного рода полей и микрочастиц на полимеры медицинского назначения [1–8]. Это вызвано как проблемами стойкости медицинских полимеров к различным физическим воздействиям, так и перспективами физической модификации полимеров с целью придания им нужных свойств. Особый интерес представляет воздействие физических факторов на свойства полимерной поверхности, поскольку именно поверхность находится в непосредственном контакте с живым организмом, а ее состав и структура определяют такие важные свойства, как смачиваемость, адсорбцию, адгезию, биосовместимость и другие.

Для исследования поверхности полимеров успешно используют метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), основанный на измерении кинетической энергии фотоэлектронов, испускаемых поверхностными слоями образца под воздействием рентгеновского излучения. В зависимости от энергии, интенсивности и длительности воздействия рентгеновского излучения химическая структура образца может претерпевать существенные изменения, отражаемые в фотоэлектронных спектрах. Знание условий появления этих изменений необходимо

для получения адекватных фотоэлектронных спектров, характеризующих строение поверхности исходного (необлученного) образца. Кроме того, эти изменения могут представлять самостоятельный интерес, если речь идет, к примеру, о возможном воздействии методов медицинской рентгенографии на полимерный материал имплантатов.

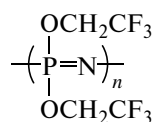
К настоящему времени имеется огромное количество работ, посвященных изменению состава поверхности полимеров во время анализа методом РФЭС. Однако, по нашим сведениям, данные о поведении полифосфазенов под действием рентгеновского излучения отсутствуют, несмотря на широкое применение метода РФЭС для их исследования. Даже в недавно опубликованной работе [9] при изучении методом РФЭС воздействия плазмы различного состава на функционализацию поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена (ПТЭФ) отсутствует оценка воздействия рентгеновского излучения, тогда как спектры исходной поверхности демонстрируют явные признаки ее деградации. В работах по фотолизу ПТЭФ с использованием УФ-излучения [10, 11] отмечено, что оно вызывает фотохимические реакции, приводящие к изменению физических свойств, образованию летучих продуктов разложения и в некоторых случаях к образованию поперечных связей. Так, основными продуктами в масс-спектрах при УФ-облучении ПТЭФ были  $CO_2$ ,  $CH_3CF_3$  и  $CF_3H$  в отношении 31 : 1 : 1, к которым при нагревании до 75°C добавляли циклические тримеры и  $N_3P_3(OCH_2CF_3)_4Cl_2$ . Образование  $CO_2$  связывали с растворенным кислородом, который с трудом

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12082 офн).

E-mail: naumkin@ineos.ac.ru (Наумкин Александр Васильевич).

удаляли из полимерных пленок, а наличие  $\text{CH}_2\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_3\text{H}$  – с фотолитическим разрывом связей С–О и С–С в радикале  $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ , тогда как появление циклических тримеров вызвано термической дегградацией.

В настоящей работе изучено влияние рентгеновского излучения  $\text{MgK}_\alpha$  на состав поверхности ПТЭФ



Особенностью проведенного исследования являются высокое качество приготовленного полимера (отсутствие примесей в пределах чувствительности метода РФЭС) и наличие высокого вакуума (не хуже  $10^{-8}$  Па).

Исходный полимер обладает рядом ценных поверхностно-чувствительных свойств, таких как высокая био- [12] и гемосовместимость [13], что делает его перспективным для биомедицинского применения [14, 15]. Поскольку важность практического использования ПТЭФ в основном связана с его поверхностными свойствами, которые исследуют с помощью метода РФЭС, необходимым условием его применения является определение критической дозы, после которой происходит деструкция поверхности.

Полученные в настоящей работе спектральные параметры ПТЭФ можно в дальнейшем использовать для определения оптимальных условий регистрации и интерпретации фотоэлектронных спектров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли линейный ПТЭФ ( $M = 17.4 \times 10^6$ ) с малой концентрацией примесей (содержание остаточного хлора менее 0.01 мас. %). ПТЭФ получали путем конденсации полидихлорфосфазена с трифторэтилатом натрия по ранее описанной методике [16]. Исследуемые образцы представляли собой пленки, отлитые из 1%-ного раствора в этилацетате на стеклянную подложку в атмосфере сухого аргона. Состав поверхности образцов определяли методом РФЭС на спектрометре XSAM-800 фирмы “Кратос” (Великобритания). Спектры регистрировали при разной мощности, выделяемой на аноде рентгеновской пушки: 45 Вт (15 кВ, 3 мА) и 135 Вт (15 кВ, 9 мА). Мощность 1 Вт соответствует потоку  $1.54 \times 10^9$  фотон/с. В режиме низкой мощности время регистрации спектров выбирали таким образом, чтобы фотоэлектронные спектры не обнаруживали видимых признаков разложения полимера в ходе съемки. Вакуум поддерживали не хуже  $10^{-8}$  Па. Полимерные пленки закрепляли на титановом держателе с помощью двусторонней

липкой ленты. Фотоэлектронные спектры обрабатывали с помощью пакета прикладных программ DS-800. Каждую линию спектра аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой, а фон вторичных электронов и фотоэлектронов, испытавших потери энергии, – прямой линией. Для компенсации зарядки поверхности образцов и определения абсолютного положения пиков использовали значение энергии связи  $E_{\text{св}}$  уровня F1s, устанавливая его на 688.2 эВ, как в политрифторэтилакрилате [17]. Величина полной ширины на полувысоте пика F1s в течение эксперимента находилась в интервале 2.2–2.4 эВ. Количественный анализ проводили на основе коэффициентов элементной чувствительности, которые определяли из спектров исходного образца по стандартной методике. Полученные величины нормировали по концентрации азота, приравненной к единице. Поскольку информационная глубина метода РФЭС (не более 100 Å) существенно меньше глубины проникновения рентгеновских лучей, мы полагаем, что на этой глубине ослабления потока фотонов не происходит.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обзорном спектре исходного ПТЭФ не выявлено наличия каких-либо элементов, не входящих в его химический состав. Пики, наблюдаемые в спектрах высокого разрешения C1s, соответствовали функциональным группам  $\text{CF}_3$  и  $\text{OCH}_2$  с  $E_{\text{св}} = 292.7$  и 287.6 эВ. Признаков углеводородных загрязнений с характерной энергией связи вблизи 285 эВ обнаружено не было, что указывало на высокую степень чистоты поверхности пленки. Спектры остовных уровней других элементов описывались одним состоянием со следующими величинами  $E_{\text{св}}$ : O1s – 533.7 эВ, N1s – 398.0 эВ, P2p – 134.3 эВ и F1s – 688.2 эВ. Основные спектральные характеристики исходного ПТЭФ соответствуют величинам, приведенным в работах [18, 19] для энергетического интервала между пиками N1s и P2p.

При увеличении длительности воздействия рентгеновского излучения в спектрах C1s, N1s и O1s наблюдаются дополнительные пики, характеристики которых приведены в табл. 1. Соответствующие РФЭ-спектры образцов в начале и конце эксперимента показаны на рис. 1. Отметим, что дополнительные состояния в линиях C1s и O1s появляются со стороны меньших энергий связи относительно положения основных пиков, тогда как в спектрах N1s – со стороны больших энергий связи.

Из табл. 1 видно, что интенсивность дополнительных пиков увеличивается в зависимости от дозы облучения. Из результатов количественного анализа, представленных в табл. 2, следует умень-

**Таблица 1.** Величины энергий связи ( $E_{св}$ , эВ), полной ширины на половине высоты (ПШПВ, эВ) и относительных интенсивностей ( $I_{отн}$ ) в зависимости от дозы рентгеновского облучения

Доза, $D \times 10^{13}$ , фотон	Параметр	Значения параметра							
		C1s (CF <sub>3</sub> )	C1s (OCH <sub>2</sub> )	C1s (CH <sub>3</sub> )	O1s (OCH <sub>2</sub> )	O1s (O=P)	N1s (P=N)	N1s (NH)	P2p
0.42	$E_{св}$	292.8	287.6	—	533.7	—	398.0	—	134.3
	ПШПВ	1.9	2.0	—	2.0	—	2.1	—	2.4
	$I_{отн}$	0.51	0.49	—	—	—	—	—	—
1.46	$E_{св}$	292.8	287.6	285.1	533.7	531.2	398.0	399.9	134.3
	ПШПВ	1.9	2.0	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	2.64
	$I_{отн}$	0.43	0.42	0.03	0.94	0.06	0.9	0.1	—
2.08	$E_{св}$	292.8	287.6	285.2	533.7	531.4	398.1	400.0	134.4
	ПШПВ	2.0	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.4
	$I_{отн}$	0.45	0.41	0.05	0.92	0.08	0.85	0.15	—
2.91	$E_{св}$	292.8	287.7	285.3	533.7	531.4	398.1	400.0	134.5
	ПШПВ	1.9	2.0	2.2	2.0	2.0	2.1	2.1	2.4
	$I_{отн}$	0.41	0.40	0.09	0.88	0.12	0.79	0.21	—
3.54	$E_{св}$	292.9	287.7	285.1	533.8	531.4	398.2	400.1	134.6
	ПШПВ	2.0	2.3	1.9	2.0	2.0	2.1	2.1	2.6
	$I_{отн}$	0.40	0.42	0.08	0.86	0.14	0.78	0.22	—
4.16	$E_{св}$	292.8	287.6	284.9	533.7	531.3	398.2	400.0	134.5
	ПШПВ	2.0	2.3	1.9	2.0	2.0	2.1	2.1	2.4
	$I_{отн}$	0.39	0.42	0.09	0.85	0.15	0.74	0.26	—
4.78	$E_{св}$	292.8	287.6	284.9	533.7	531.4	398.2	400.1	134.6
	ПШПВ	1.9	2.4	1.9	2.0	2.0	2.0	2.2	2.4
	$I_{отн}$	0.39	0.42	0.10	0.83	0.17	0.73	0.27	—
5.41	$E_{св}$	292.8	287.6	284.9	533.8	531.5	398.3	400.0	134.6
	ПШПВ	1.9	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	2.4
	$I_{отн}$	0.37	0.43	0.12	0.81	0.19	0.70	0.30	—
6.03	$E_{св}$	292.8	287.6	285.0	533.8	531.4	398.3	400.1	134.6
	ПШПВ	2.0	2.5	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.4
	$I_{отн}$	0.36	0.40	0.14	0.80	0.20	0.69	0.31	—

**Таблица 2.** Относительное содержание элементов на поверхности полифосфазена

Доза, $D \times 10^{13}$ , фотон	Относительное содержание элементов							
	C1s (CF <sub>3</sub> + OCH <sub>3</sub> )	C1s (CH <sub>3</sub> )	O1s (OCH <sub>2</sub> )	O1s (O=P)	N1s (P=N)	N1s (NH)	P2p	F1s
0.42	4	—	2	—	1	—	1	6
1.46	3.9	0.12	2	0.12	1	0.10	1	6
2.08	3.1	0.19	1.7	0.16	1	0.15	0.8	4.9
2.91	3.4	0.31	1.9	0.23	1	0.21	1	5.5
3.54	3.4	0.27	2.1	0.29	1	0.22	1	5.3
4.16	3.1	0.27	1.8	0.30	1	0.26	0.9	4.9
4.78	3.2	0.35	1.9	0.36	1	0.27	1	4.6
5.41	3.4	0.44	1.9	0.40	1	0.30	1	4.6
6.03	3.3	0.54	1.9	0.42	1	0.31	1	4.4



шение содержания фтора и углерода на поверхности, что, по-видимому, свидетельствует о частичной потере групп  $\text{CF}_3$ . Это согласуется с уменьшением отношения интенсивностей компонент линии  $\text{C1s}$ , соответствующих группам  $\text{CF}_3$  и  $\text{OCH}_2$ , с 1.04 до 0.90. При этом доля компоненты  $\text{OCH}_2$  также уменьшается как в спектре  $\text{C1s}$ , так и относительно общего состава, что указывает на разрыв связей  $\text{O}-\text{C}$ . При воздействии УФ-излучения на ПТЭФ в вакууме  $1.5 \times 10^{-3}$  Па среди газообразных продуктов распада появляются группы  $\text{CH}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$  и  $\text{CO}_2$  [10, 11]. При интерпретации полученных данных мы не рассматриваем процесс образования  $\text{CO}_2$ , который в основном связан с присутствием кислорода в матрице и значительно худшими вакуумными условиями. Образование других функциональных групп с участием углерода и фтора на поверхности ПТЭФ маловероятно, поскольку оно, согласно работам [17, 20], неизбежно приводило бы к появлению в спектрах  $\text{C1s}$  и  $\text{F1s}$  других пиков с энергиями связи, отличающимися от измеренных величин. Также должен был изменяться и энергетический интервал между пиками  $\text{F1s}$  и  $\text{C1s}$ . При шаге регистрации 0.1 эВ изменение разности энергий связи  $\text{F1s}-\text{C1s}(\text{CF}_3)$  составило 0.2 эВ, что находится в пределах экспериментальной погрешности. В этих же пределах находится и изменение параметра  $F(1s, \text{KLL})$ , который меняется от 1340.8 эВ в начале эксперимента до 1341.0 эВ при максимальной дозе. Уход группы  $\text{CF}_3$  может сопровождаться присоединением таких радикалов, как  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_x$ ,  $\text{OH}$ , присутствующих среди остаточных газов в аналитической камере. Поскольку в спектрах  $\text{C1s}$  дополнительное состояние имеет энергию, близкую к 285 эВ, таким радикалом может быть  $\text{CH}_3$ . При этом замена  $\text{CF}_3$  на  $\text{CH}_3$  должна сопровождаться уменьшением энергии связи пика  $\text{C1s}(\text{OCH}_2)$  из-за исчезновения вторичного сдвига, обусловленного группой  $\text{CF}_3$ . Это находит свое отражение в увеличении полной ширины на полувысоте пика  $\text{C1s}(\text{OCH}_2)$  от 1.8 до 2.5 эВ, что может быть представлено как появление еще одного состояния углерода. Присоединение  $\text{H}$  не обеспечивает состояние  $\text{C1s}$  с энергией около 285 эВ, а присоединение  $\text{OH}$  не согласуется с энергиями связи пиков  $\text{O1s}$ .

Наличие высокоэнергетического состояния в спектре  $\text{N1s}$  может быть вызвано лишь разрывом связи между  $\text{P}$  и  $\text{N}$  и образованием других связей, например  $\text{N}-\text{C}$ ,  $\text{N}-\text{H}$  или  $\text{N}-\text{N}$  [20]. Если два последних типа связей не могут проявиться в спектрах дополнительным образом, то заключение о присутствии связей первого типа может быть сделано на основе анализа спектров  $\text{C1s}$ , в которых должно быть состояние с энергией, отвечающей выбранному типу связи  $\text{N}-\text{C}(\text{C}, \text{H})$  или  $\text{N}-\text{C}(\text{O})$ . Несмотря на широкий интервал возможных зна-

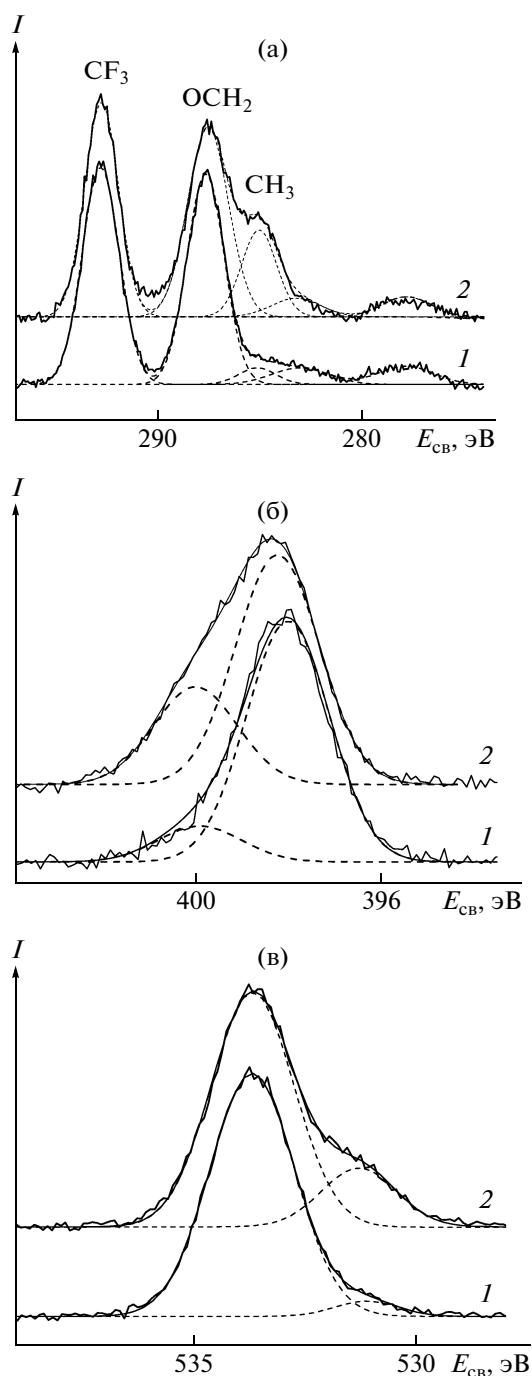


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры  $\text{C1s}$  (а),  $\text{N1s}$  (б) и  $\text{O1s}$  (в), соответствующие дозам рентгеновского облучения  $1.46 \times 10^{13}$  (1) и  $6.03 \times 10^{13}$  фотон (2).

чений энергий связи уровня  $\text{C1s}$  для различных вариантов связей  $\text{C}-\text{N}$  (285.6–289.6 эВ [17, 20]), дополнительное состояние в этом диапазоне энергий не было обнаружено. Исходя из стерических соображений, образование связи  $\text{N}-\text{N}$  менее вероятно, чем связи  $\text{N}-\text{H}$ . Наиболее вероятным вариантом заполнения свободной связи у

атома Р, появляющейся в результате разрыва связи Р–N, является образование двойной связи с О. По нашему мнению, это самый оптимальный вариант объяснения измеренной величины  $E_{св}$  около 531.4 эВ дополнительного состояния в спектрах O1s, поскольку другие варианты основаны на группе O=C–N, что не соответствует состояниям в спектрах C1s. В пользу данного предположения свидетельствует изменение энергии пика Р2р относительно исходного состояния на 0.3 эВ. При облучении электронами ПТЭФ в спектре O1s обнаружено состояние с энергией на 2 эВ ниже исходного состояния, которое было связано с уходом группы CF<sub>3</sub> и с появлением олефиновых связей [10, 19]. Однако энергии связи O1s и C1s для подобной конфигурации не согласуются со справочными данными [17, 20]. В то же время совместное использование методов РФЭС и ИК-спектроскопии позволило обнаружить связи Р=О при пиролизе.

Согласно работе [10], химические связи в ПТЭФ в порядке возрастания их энергии диссоциации можно расположить следующим образом: Р–N, С–С, С–О, С–Н и Р–О, следовательно, наиболее чувствительными к воздействию рентгеновских лучей должны быть фотоэлектронные спектры N1s и Р2р. Мы обнаружили, что с увеличением дозы облучения первые изменения появляются в спектре N1s в виде дополнительного состояния со стороны высоких энергий, тогда как форма линии Р2р на протяжении всего эксперимента остается практически без изменений. Это связывается с образованием двойной связи Р=О, которое в свою очередь способствует разрыву связи С–О и соответственно образованию летучего компонента CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, наблюдавшегося в работах [10, 11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные методом РФЭС исследования показали, что поверхность приготовленной пленки ПТЭФ не содержит загрязнений на уровне чувствительности метода РФЭС. Величина критической дозы, до которой не происходит видимого разложения полимера, составляет  $0.42 \times 10^{13}$  фотон (45 Вт × 60 мин). После превышения этой дозы полезные свойства полифосфазена (например, медицинские) могут изменяться. Воздействие рентгеновского излучения приводит к изменению состава поверхности ПТЭФ, что выражается в обеднении поверхности фтором, вызванном разрывом связей О–С и CH<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>; частичным разрывом связей Р–N, приводящем к возникновению связей Р=О и N–H; появлением дополнительного химического состояния атомов С в виде CH<sub>3</sub>, вызванного взаимодействием оборванной

связи, образовавшейся в результате ухода группы CF<sub>3</sub>.

Заметные различия в оценках степени измененного состава по спектрам C1s, N1s и O1s, указывают на отсутствие прямой связи между перечисленными выше процессами, в частности уходом CF<sub>3</sub>, и появлением второго состояния азота.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishikawa S., Yukimura K., Matsunaga K., Maruyama T.* // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 130. № 1. P. 52.
2. *Loo S.C.J., Ooi C.P., Boey Y.C.F.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 18. P. 3809.
3. *Tiaw K.S., Goh S.W., Hong M., Wang Z., Lan B., Teoh S.H.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 7. P. 763.
4. *Kaczmarek H., Chaberska H.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. № 23. P. 8185.
5. *Sarantopoulou E., Kovac J., Kollia Z., Raptis I., Kobe S., Cefalas A.C.* // Surf. Interface Anal. 2008. V. 40. P. 400.
6. *Shen H., Hu X., Yang F., Bei J., Wang S.* // Biomaterials. 2007. V. 28. № 29. P. 4219.
7. *Gu X., Michaels C.A., Nguyen D., Jean Y.C., Martin J.W., Nguyen T.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. № 14. P. 5168.
8. *Sartori S., Rechichi A., Vozzi G., D'Acunto M., Heine E., Giusti P., Ciardelli G.* // React. Funct. Polymers. 2008. V. 68. № 3. P. 809.
9. *Allcock H.R., Steely L.B., Kim J.H., Kang B.-K.* // Langmuir. 2007. V. 23. № 15. P. 8103.
10. *O'Brien J.P., Ferrar W.T., Allcock H.R.* // Macromolecules. 1979. V. 12. № 1. P. 108.
11. *Hiraoka H., Lee W., Welsh L.W., Allen R.W., jr.* // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 753.
12. *Виноградова С.В., Тур Д.П., Васнев В.А.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 573.
13. *Welle A., Grunze M., Tur D.* // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 197. № 2. P. 263.
14. *Лапченко А.С., Миронов А.А., Кучеров А.Г., Лапченко А.А., Мальченко О.В., Двориков С.К., Тур Д.П.* // Вестн. оториноларингологии. 2007. № 5. С. 83.
15. *Лапченко А.С., Кучеров А.Г., Лапченко А.А., Мальченко О.В., Тур Д.П.* // Вестн. оториноларингологии. 2007. № 5. С. 162.
16. *Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.П., Миносьянц И.И., Ширнина Т.А., Еспенбетова Д.А., Губанов В.А., Пономарев А.И., Соколов С.В., Иванова Г.А.* А. с. 1024482 СССР // Б.И. 1983. № 23. С. 83.
17. *Beamson G., Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers. Chichester: Wiley, 1992.
18. *Наумкин А.В., Волков И.О., Тур Д.П., Перцин А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 877.
19. *Vassileva P., Krastev V., Lakov L., Peshev O.* // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 9. P. 3201.
20. *Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R., jr.* // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4. Web Version 2004. <http://srdatanist.gov/xps>. 20, Version 3.4 (Web Version).

УДК 541.64:547.239

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ПОЛИОКСИТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2009 г. М. Д. Петунова, Л. В. Лучкина, А. А. Аскадский, О. В. Коврига

Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 29.07.2008 г.

Принята в печать 28.11.2008 г.

Методом блочной полимеризации впервые получены сетчатые полиизоциануратные полимерные материалы на основе полиокситетраметиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата. Исследованы механические свойства полиизоциануратов с целью анализа их работоспособности и механизма релаксации. Изученные полимеры обладают квазиупругим механическим поведением, хотя их модуль упругости характерен для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое, в которой все традиционные полимеры обладают выраженным вязкоупругим поведением. Предложенный способ построения обобщенных релаксационных кривых показал, что в некотором интервале температур фактор сдвига остается постоянным, т.е. не зависит от температуры.

### ВВЕДЕНИЕ

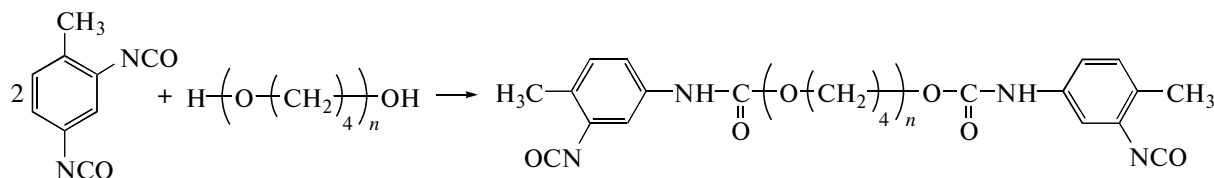
Реакция диизоцианатов с олигомерными эфирами заключается в проведении реакции полициклотримеризации, в результате которой образуются полиизоцианураты сетчатой структуры [1]. В этом случае в качестве узлов сетки выступают изоциануратные циклы с примыкающими к ним развязками (спейсерами). Такая реакция осуществляется с использованием комплексного эпоксиаминного катализатора.

Ранее [1, 2] в качестве олигомерных диолов использовали полипропиленгликоль с  $M = 200, 1025, 1200, 2025, 2200$ ; сополимер на основе пропиленоксида и ТГФ с  $M = 1700$ ; бутадиеновый каучук с  $M = 1220$  и полигексаметиленоксид с  $M = 700$ . В настоящей работе для синтеза полимерных

материалов в качестве олигомерного компонента с концевыми гидроксильными группами впервые применяли полиокситетраметиленгликоль.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными продуктами для синтеза полиизоциануратов (ПИЦ) служили полиокситетраметиленгликоль (полифурит) с  $M = 2000$  и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ). При получении ПИЦ в условиях блочной полициклотримеризации использовали двустадийный метод [3]. На первой стадии взаимодействием полифурита с диизоцианатом получали олигоэфирдиизоцианат (ОДИ) с концевыми диизоцианатными группами в виде вязкой белой жидкости ( $n_D^{30} = 1.4725$ ,  $\rho = 1.1282$  г/см<sup>3</sup>,  $M = 2300$ ):



Изменение содержания изоцианатных групп (мас. %) в ходе реакции контролировали методом химического анализа по реакции их взаимодействия с дибутиламином, избыток которого оттитровывали кислотой [3, 4]. Данные потенциомет-

рического титрования показали, что содержание изоцианатных групп в ходе синтеза ОДИ через 5 ч перемешивания при 70°C снизилось почти в 2 раза с 5 до 2.5% (рис. 1).

Параллельно ход реакции анализировали по данным ИК-спектроскопии, наблюдая за исчезновением полосы гидроксильных групп 3500–

E-mail: andrey@ineos.ac.ru (Аскадский Андрей Александрович).

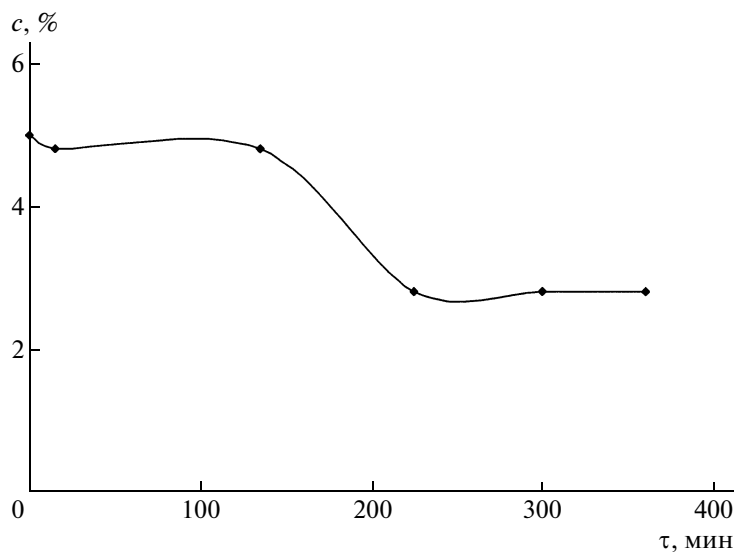
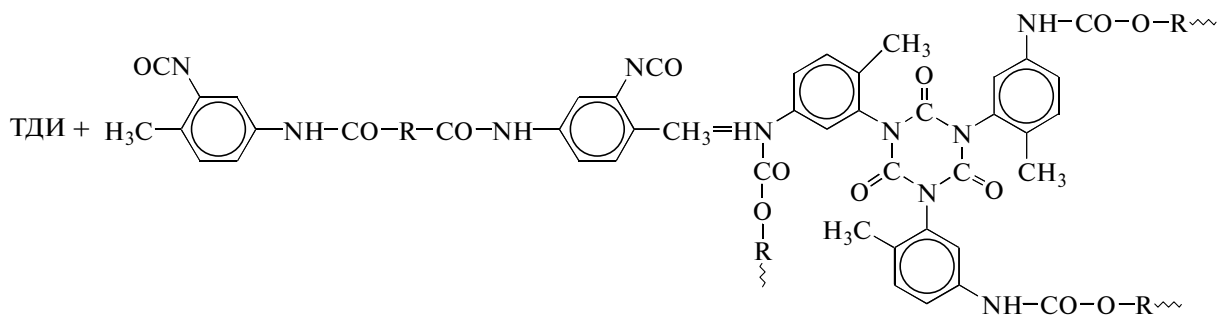


Рис. 1. Изменение концентрации изоцианатных групп в ходе синтеза ОДИ на основе полифурита при 70°C.

3600  $\text{см}^{-1}$ , изменением интенсивности полосы изоцианатной группы при 2280  $\text{см}^{-1}$  и возникновением полосы уретановой группы в области 3300–3400  $\text{см}^{-1}$  [5, 6].

На второй стадии ОДИ в присутствии комплексного эпоксиаминного катализатора, приготовленного смешением диметилбензиламина

(ДМБА) с эпоксидным олигомером ЭД-20 в мольном соотношении 1 : 20, взаимодействовал с избыточным количеством диизоцианата, в результате чего образовывалась структура в виде прозрачного геля. Химическая сетка содержала объемистые полиизоциануратные циклы, соединенные короткими и гибкими олигомерными цепочками.



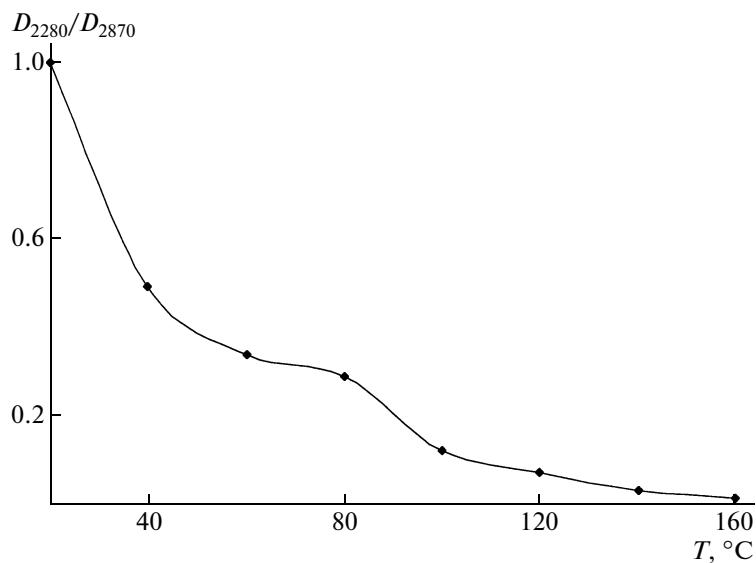
где  $R = \left( \text{O} \left( \text{CH}_2 \right)_4 \right)_n$ .

Найдено, что полициклотримеризация для получения полиизоциануратов на основе полифурита наилучшим образом протекает при отверждении композиции от 40 до 160°C с интервалом 20°C. На каждой стадии прогревание осуществлялось в течение 2 ч. Выше 160°C начиналась интенсивная термическая деструкция, что хорошо видно при спектроскопических исследованиях.

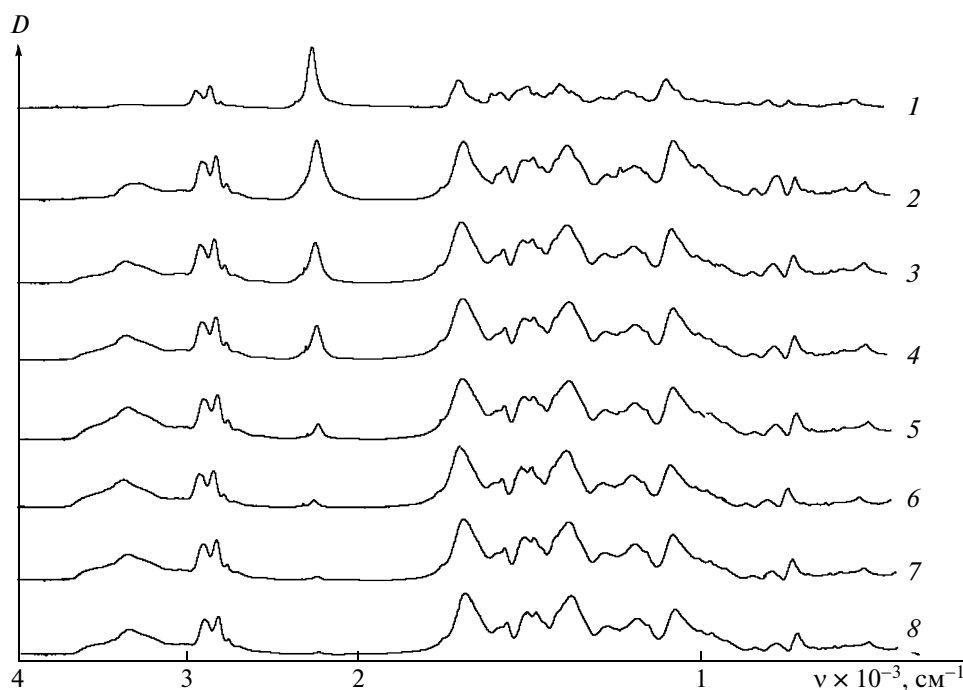
Установлено, что при проведении реакции полициклотримеризации композиции, содержащей ОДИ и 60 мас. % ТДИ, понижение концентрации изоцианатных групп, наблюдаемое по ИК-спектрам в процессе температурного нагрева, начина-

лось уже при комнатной температуре. При дальнейшем повышении температуры до 40°C конверсия изоцианатных групп достигла 50%. При максимальной температуре 160°C, при которой деструкция еще не наступает, степень конверсии приблизилась к 100%, и процесс можно считать законченным (рис. 2, 3).

Анализ ИК-спектров позволил также проследить, как изменяется химическая структура. Уже на начальной стадии процесса при 20–40°C наряду с уменьшением поглощения полос изоцианатных групп при 2280  $\text{см}^{-1}$  исчезла полоса гидроксильных групп в области 3500–3600  $\text{см}^{-1}$ . Появилась полоса в области 3300–3400  $\text{см}^{-1}$ , относимая к поглощению уретановых групп. Образование



**Рис. 2.** Изменение соотношения  $D_{2280}/D_{2870}$  в зависимости от времени отверждения при ступенчатом подъеме температуры смеси ОДИ с ТДИ при содержании последнего 60 мас. %. Полоса  $D_{2280}$  относится к изоцианатным группам, а полоса  $D_{2870}$  – к алкильным. Выдержка на каждой температурной ступени по 2 ч.



**Рис. 3.** ИК-спектры смеси ОДИ с ТДИ, отвержденной при разной температуре. Концентрация ТДИ в смеси с ОДИ составляет 60 мас. %.  $T = 20$  (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 120 (6), 140 (7) и 160°C (8). Выдержка на каждой температурной ступени по 2 ч.

изоциануратных циклов идентифицировано по появлению полос поглощения при 1420 и 760  $\text{см}^{-1}$ . По мере дальнейшего повышения температуры их интенсивность постепенно возрастала при одновременном уменьшении поглощения изоциа-

натных групп до полного завершения реакции (рис. 3).

Отвержденные образцы представляли собой блоки светло-желтого цвета, из которых затем вырезали микрообразцы для последующих испытаний.

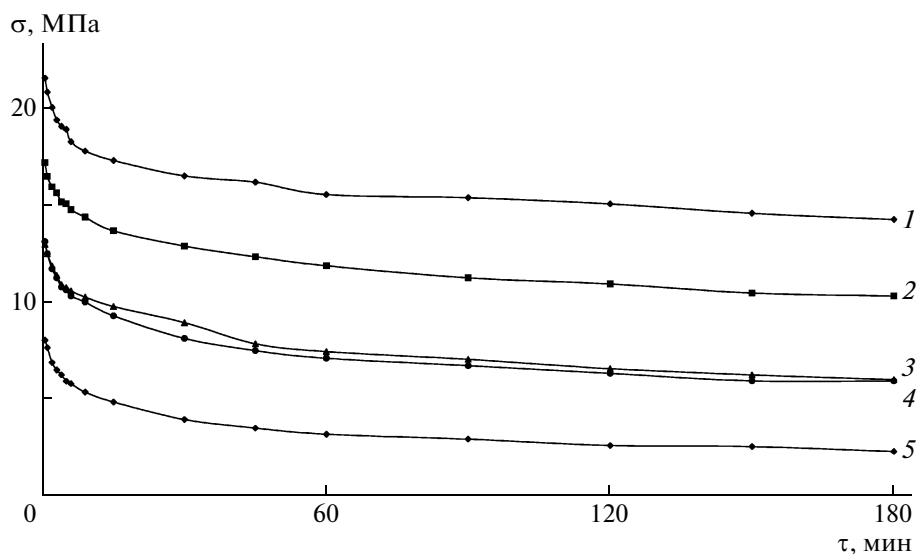


Рис. 4. Кривые релаксации напряжения для полиизоциануратных полимерных материалов. Концентрация ТДИ в смеси с ОДИ составляет 60 мас. %. Измерения проводили при 20 (1), 50 (2), 80 (3), 110 (4) и 140 °C (5).

Области работоспособности, а также зависимости напряжения от деформации, по которым рассчитывали модуль упругости, определяли на приборе Дубова–Регеля [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее для сеток ПИЦ было обнаружено обычное релаксационное поведение [8, 9]. В связи с этим в данной работе проведено детальное исследование релаксации напряжения для сеток, содержащих в качестве сшивающих мостиков цепочки полифурита. Упомянутое выше необычное релаксационное поведение сеток ПИЦ заключается в следующем. Несмотря на то, что значения модуля упругости такие же, как для обычных полимеров в переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое, поведение является квазиупругим, как у полимерных стекол и резин, а не вязкоупругим, как у всех полимеров в переходной зоне. Это заключение требует дополнительного пояснения. Хорошо известно, что любой полимерный материал обладает вязкоупругим поведением, но “степень вязкоупругости” каждого материала разная. Если за “степень вязкоупругости” принять такую простую характеристику, как отношение перепада релаксирующего напряжения к начальному напряжению  $\alpha = (\sigma_0 - \sigma_\infty)/\sigma_0$ , то если  $\alpha = 0$ , никакого перепада напряжения нет, и материал обнаруживает абсолютно упругое поведение. Если напряжение релаксирует до нуля ( $\sigma_\infty = 0$ ), то проявляется полностью вязкоупругое поведение. В приведенной выше формуле  $\sigma_0$  – начальное напряжение после “мгновенного” задания деформации,  $\sigma_\infty$  – квази-

равновесное напряжение. В случае, описанном в работе [9], релаксация напряжения в переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит не до нуля, поскольку мы имеем дело с сетчатым полимером, но до очень малого значения, примерно равного 0.1 МПа; здесь  $\alpha = 98\%$ . Для синтезированных сеток ПИЦ величина  $\alpha \approx 30\%$ . При этом начальное напряжение  $\sigma_0$  такое же, как для всех полимеров, находящихся в переходной зоне. Именно поэтому полученные полимерные сетки и градиентные материалы на их основе были классифицированы, как обладающие “квазиупругим” поведением.

Образцы для испытаний на релаксацию напряжения представляли собой прямоугольные призмы сечением  $4 \times 4$  мм и высотой 6 мм, что соответствует условиям испытаний, изложенным в работе [9].

Исходную деформацию сжатия  $7.5 \times 10^{-1}$  мм/мин поддерживали постоянной на протяжении всего испытания. Измерения проводили при различных постоянных температурах в интервале 20–140 °C.

На рис. 4 показаны кривые релаксации напряжения в виде зависимостей релаксирующего напряжения от времени. Каждый образец измеряли от 3 до 5 раз, и разброс данных был в пределах 3–5%. Кривые релаксации напряжения построены по усредненным значениям.

Следует отметить две особенности релаксационного поведения.

1. В первые моменты времени релаксирующее напряжение быстро падает, а затем скорость релаксации уменьшается и процесс практически прекращается после 180 мин. Такое поведение,

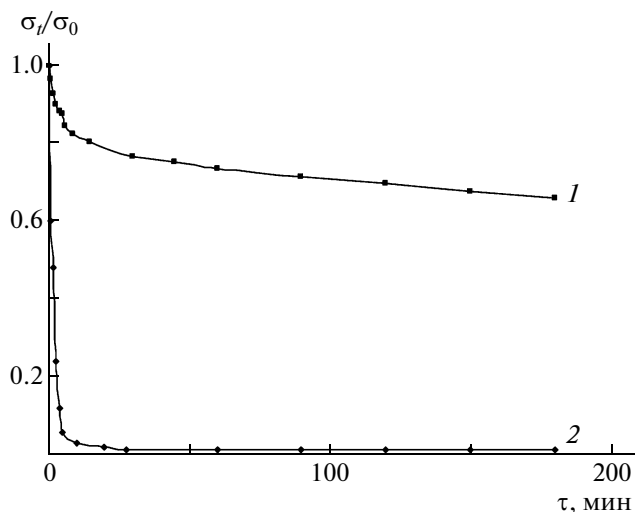


Рис. 5. Кривые релаксации относительного напряжения  $\sigma_t/\sigma_0$  при 20°C. 1 – полиизоциануратная сетка, 2 – сетка на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной олеиновой кислотой и отвержденной метилтетрагидрофталевым ангидридом.

как отмечено выше, характерно для полимерных стекол и резин, но не для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое, в которой релаксация напряжения практически проходит до значения, близкого к нулю. Чтобы подтвердить это, была специально синтезирована сетка на основе эпоксидной смолы ЭД-20, содержащая некоторое количество олеиновой кислоты с тем, чтобы температура стекло-

вания такой сетки была равна комнатной. Кривая релаксации относительного напряжения, измеренная в тех же условиях, что и для синтезированных полиизоциануратных сеток, представлена на рис. 5. Там же приведена аналогичная кривая для сетки на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной олеиновой кислотой и отвержденной метилтетрагидрофталевым ангидридом. Хорошо видно, что релаксация напряжения для сетки на основе эпоксидной смолы проходит практически полностью, степень “вязкоупругости”  $\alpha = 99\%$ . В то же время величина  $\alpha$  для ПИЦ составляет 32%.

2. Начальные модули соответствуют значениям, характерным для переходной зоны обычных полимеров. Это хорошо видно на рис. 6, на котором показаны зависимости релаксирующего модуля  $E_r = \sigma/\epsilon$  от времени. При комнатной температуре величина начального модуля  $E_0$  составляет 740 МПа, что характерно для переходной зоны. Однако поведение исследуемых полимеров является квазиупругим в том смысле, как это описано выше, а не вязкоупругим.

Результаты измерений обрабатывали двумя способами. Первый заключался в аппроксимации кривых релаксации напряжения с помощью уравнения Больцмана с использованием новых ядер релаксации.

Первое ядро релаксации  $T_1(\tau)$  получено на основе предположения, что движущая сила релаксационного процесса есть производство энтропии системы в ходе релаксации. После вывода системы из равновесия в результате задания

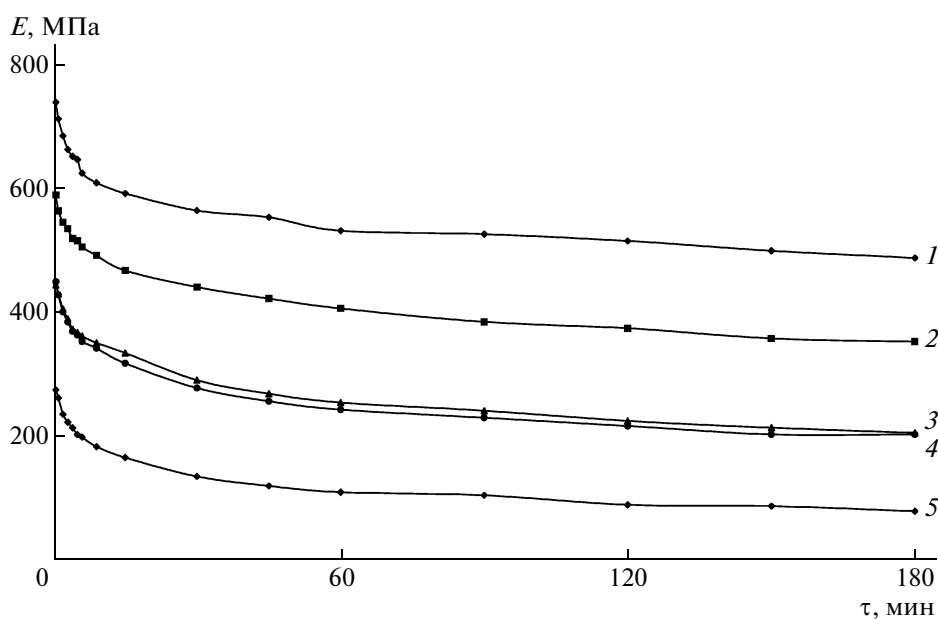


Рис. 6. Зависимость релаксирующего модуля от времени для полиизоциануратных полимерных материалов. Измерения проводили при 20 (1), 50 (2), 80 (3), 110 (4) и 140°C (5).

**Таблица 1.** Параметры релаксационного процесса для сетчатого ПИЦ с содержанием ТДИ в его смеси с ОДИ 60 мас. % (ядро релаксации  $T_1(\tau)$ )

Температура, °С	Коэффициент корреляции $r$	Начальное напряжение $\sigma_0$ , МПа	Квазиравновесное напряжение $\sigma_\infty$ , МПа	$n$	$\kappa$ , мин <sup>-1</sup>	$A \times 10^{-24}$ , Дж кг град/м <sup>3</sup>	$E_0$ , МПа	$E_\infty$ , МПа
20	0.991	29.14	13.97	6	0.01	2.572	998	478
50	0.999	24.35	8.09	4.33	0.001	31.1	834	277
80	0.997	20.68	4.51	3	0.001	0.448	708.2	155
110	0.999	21.39	5.47	6	0.01	4.59	732.5	187
140	0.999	14.68	1.87	6	0.01	11.4	503	64

**Таблица 2.** Параметры релаксационного процесса для сетчатого ПИЦ с содержанием ТДИ в его смеси с ОДИ 60 мас. % (ядро релаксации  $T_2(\tau)$ )

Температура, °С	Коэффициент корреляции $r$	Начальное напряжение $\sigma_0$ , МПа	Квазиравновесное напряжение $\sigma_\infty$ , МПа	$\gamma$	$a$	$A \times 10^{-24}$ , Дж кг град/м <sup>3</sup>	$E_0$ , МПа	$E_\infty$ , МПа
20	0.968	21.07	15.15	0.5	0.05	0.538	721	520
50	0.975	17.05	10.38	0.5	0.0306	1.66	584	356
80	0.986	12.94	6.0	0.5	0.0306	2.1	443.2	205.5
110	0.988	13.36	6.32	0.5	0.0403	1.17	457.5	216
140	0.986	8.22	2.56	0.5	0.0403	2.21	281.5	88

постоянной деформации исходная структура полимера перестраивается и в результате взаимодействия релаксаторов переходит в новую структуру. Под релаксаторами подразумевают отдельные микронеоднородности в материале, сегменты макромолекул и т.д. Другая причина производства энтропии – диффузия образовавшихся новых элементов структуры материала. Соответственно получены два ядра релаксации, отвечающие этим механизмам.

В общем виде ядро релаксации записывается так:

$$T(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \left[ \frac{1}{\alpha \ln \alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right], \quad (1)$$

где  $S_0$  – начальная энтропия системы (образца),  $k_B$  – константа Больцмана,  $m = m^* \int_0^\infty T^*(\tau) d\tau$ ,  $T^*(\tau)$  – переменная часть ядра релаксации,  $m^*$  – общее число кинетических единиц (в нашем случае релаксаторов и нерелаксаторов в единице объема),  $\alpha$  – доля релаксаторов от общего числа кинетических единиц.

Зависимость величины  $\alpha$  от времени  $\tau$  определяется механизмом релаксационного процесса. Если лимитирующая стадия процесса – скорость взаимодействия релаксаторов и перехода их в нерелаксирующий материал, то величина  $\alpha$  равна

$$\alpha = \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} \quad (2)$$

Здесь  $k^* = k^{n-1}$ ,  $\beta = \frac{1}{n-1}$ ,  $n$  – порядок реакции,  $k$  – константа скорости реакции.

Если лимитирующей стадией является скорость диффузии продуктов взаимодействия релаксаторов, то величина  $\alpha$  описывается соотношением

$$\alpha = 1 - a\tau^{b/2} \quad (3)$$

( $0 < b < 1$ ,  $a$  – константа).

Подставляя соотношение (3) в выражение (1), получаем

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \times \left[ \frac{1}{\alpha \tau^\gamma \ln \alpha \tau^\gamma + (1 - \alpha \tau^\gamma) \ln(1 - \alpha \tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right], \quad (4)$$

где  $\gamma = b/2$ .

Ядро (4) содержит три параметра ( $A = -\frac{S_0}{k_B m}$ ,  $a$  и  $\gamma$ ) и представляет собой функцию со слабой особенностью при  $\tau = 0$ .

Все кривые релаксации были аппроксимированы с помощью уравнения Больцмана при использовании двух ядер релаксации. Полученные параметры релаксационного процесса приведены в табл. 1 и 2. Видно, что коэффициент корреляции при использовании ядра релаксации  $T_1(\tau)$  существенно выше, чем у ядра  $T_2(\tau)$ . В первом слу-



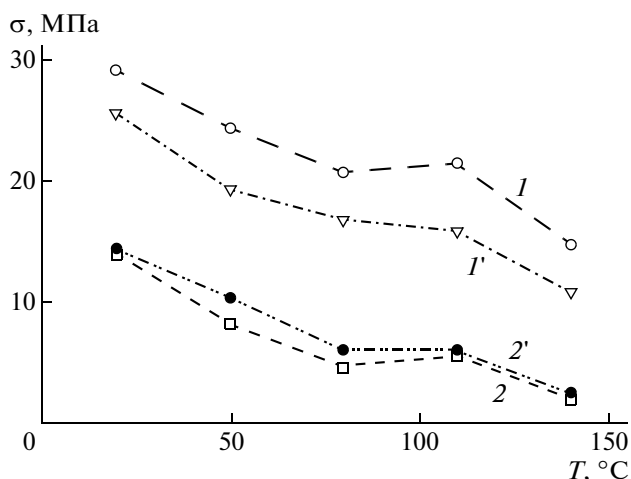


Рис. 7. Температурная зависимость начального (I) и квазиравновесного напряжения (2). I, 2 – экспериментальные кривые при  $t = 0$  и  $180^\circ\text{C}$ ; I', 2' – расчетные значения при  $t \rightarrow \infty$ .

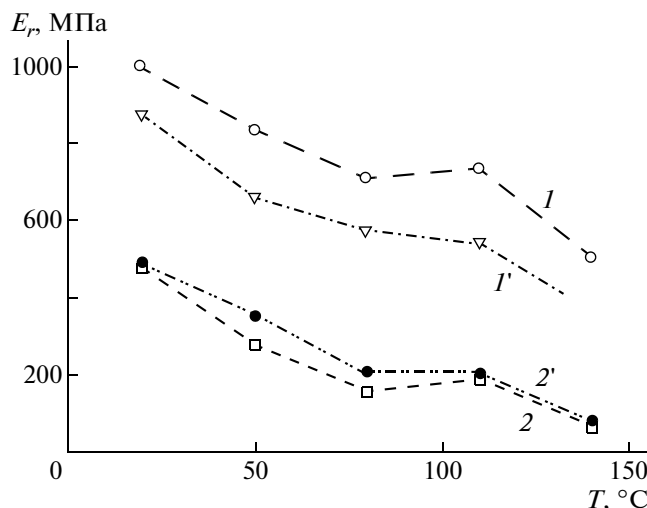


Рис. 8. Изменение релаксационных модулей с температурой: I, 2 – экспериментальные кривые при  $t = 0$  и  $180^\circ\text{C}$ ; I', 2' – расчетные значения при  $t \rightarrow \infty$ .

чае его значения приближаются к единице. Следовательно, с рассматриваемых выше позиций релаксация напряжения для полученных материалов лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов и переходом их в нерелаксирующий материал.

Квазиравновесное напряжение, как и начальное, изменяется с температурой необычным образом. На рис. 7 показаны зависимости начального и квазиравновесного напряжения от температуры. Сначала напряжение несколько снижается с ростом температуры. Затем снижение прекращается, и лишь при достаточно высокой температуре ( $140^\circ\text{C}$ ) наблюдается их значительное снижение. Таким образом, для полученных материалов имеется достаточно широкий интервал температур, в котором значения начальных и квазиравновесных напряжений меняются незначительно.

Теперь рассмотрим изменение релаксационных модулей с температурой (рис. 8). На рис. 8 видно, что начальные и квазиравновесные релаксационные модули также мало меняются в том же интервале температур, как и релаксирующее напряжение. Обращает на себя внимание тот факт, что отличие квазиравновесных модулей (или равновесных напряжений) от конечных значений, при времени наблюдения 180 мин, незначительно, что свидетельствует о медленном релаксационном процессе, который обычно проявляется у полимерных стекол. Однако сами значения модулей характерны для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое, в которой процессы релаксации напряжения проходят очень интенсивно. В этом заключается существенное отличие релаксационного поведе-

ния полученных нами материалов от поведения традиционных полимеров в переходной зоне.

Перейдем теперь к продолжению анализа температурных зависимостей параметров релаксационного процесса. В интервале довольно низких и высоких температур порядок реакции взаимодействия релаксаторов принимает большие значения ( $n = 6$ ), но в промежуточной области этот порядок снижается. Константа скорости взаимодействия релаксаторов в интервале довольно низких и высоких температур имеет достаточно высокое значение ( $k = 0.01$ ), а в промежуточной области температур значительно снижается ( $k = 0.001$ ).

Второй способ обработки экспериментальных данных по релаксации напряжения заключается в использовании принципа температурно-временной аналогии и построении обобщенной релаксационной кривой. С целью построения такой кривой релаксационные зависимости напряжения от логарифма времени  $\ln t$  сдвигаются вдоль оси  $\ln t$  до совпадения с обобщенной кривой, как это показано на рис. 9.

В данной работе использовали как обычный способ построения, так и предлагаемый другой возможный способ. Он состоит в том, что каждая релаксационная кривая, определенная при различной температуре, сначала аппроксимируется с помощью уравнения Больцмана:

$$\sigma(t) = E(t) - \frac{S_0}{k_B m^*} \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau,$$

где  $T_1^*(\tau)$  – переменная часть ядра  $T_1(\tau)$ .

Затем расчетная кривая, полученная при каждой температуре, автоматически перемещается вдоль оси  $\ln t$  с помощью специально написанной

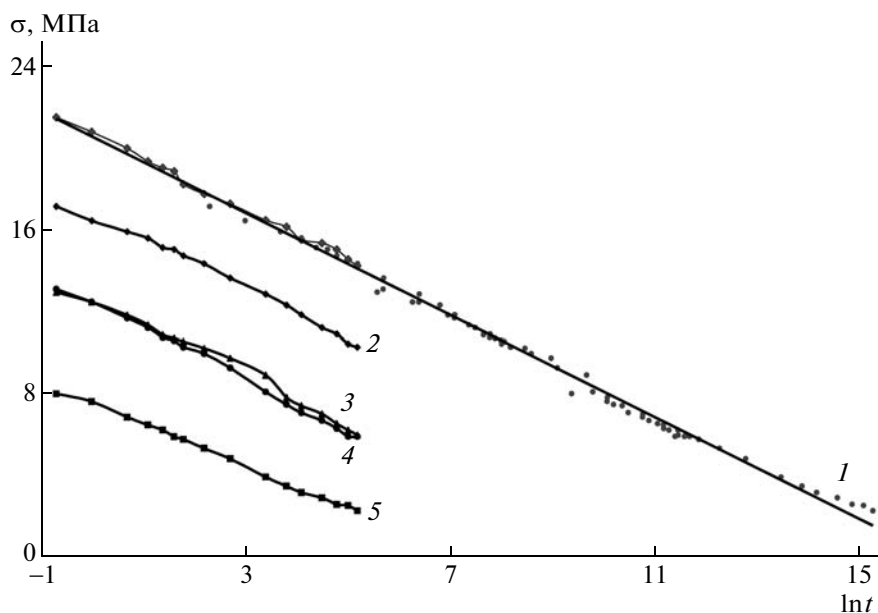


Рис. 9. Релаксационные зависимости напряжения от логарифма времени и построение обобщенной кривой. Измерения проводили при 20 (1), 50 (2), 80 (3), 110 (4) и 140°C (5).

программы. Температурная зависимость фактора сдвига ( $a_T$ ) показана на рис. 10. Видно, что в промежуточном интервале температур фактор сдвига не изменяется и его температурная зависимость не подчиняется уравнению Вильямса–Ландела–Ферри.

Таким образом, сетчатые полимеры на основе полифурита, построенные из изоциануратных узлов и соединяющих их гибких олигомерных цепочек, обнаруживают необычное механическое поведение, которое в предыдущих работах было отмечено для аналогичных полимерных сеток, полученных с использованием следующих компонентов: полипропиленгликоль, сополимер на основе пропиленоксида и ТГФ, бутадиеновый ка-

учук. Особенность механического поведения заключается в том, что исследуемые сетки имеют модуль упругости, свойственный для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое, но при этом для них характерно квазиупругое поведение, а не вязкоупругое, как для всех традиционных полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 829.
2. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Голенева Л.М., Бычко К.А., Константинов К.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 569.
3. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 763.
4. Аскадский А.А., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Шворак А.Е., Голенева Л.М., Бычко К.А. Пат. 2061708 Россия // Б.И. 1996. № 16. С. 21.
5. Копусов Л.И., Жарков В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1996. Т. 5. № 1. С. 125.
6. Merten R., Braun G., Lauerer D. // Kunststoffe. 1965. В. 55. № 4. S. 249.
7. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров: М.: Химия, 1978.
8. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров: М.: Научный мир, 1999.
9. Аскадский А.А., Константинов К.В., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 567.

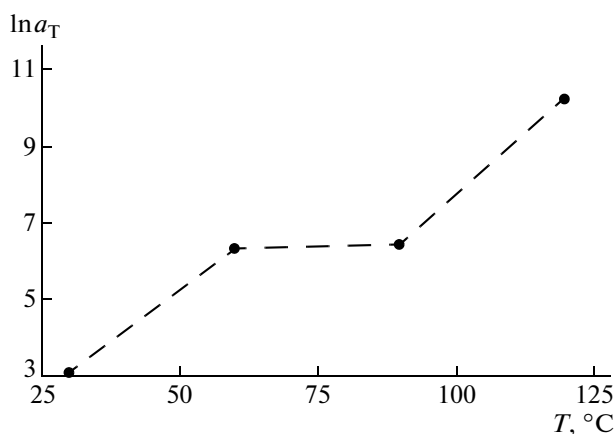


Рис. 10. Температурная зависимость фактора сдвига  $a_T$ .

УДК 541.64:547.39:532.12

## ПРОЦЕССЫ НАБУХАНИЯ/СЖАТИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ pH<sup>1</sup>

© 2009 г. Г. К. Ельяшевич, Н. Г. Бельникович, С. А. Веснеболоцкая

Учреждение Российской академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 25.06.2008 г.  
Принята в печать 12.01.2009 г.

Изучена кинетика набухания гелей полиакрилата натрия в средах с различными значениями pH. Установлено, что зависимость степени равновесного набухания от pH имеет максимум, положение которого соответствует pH 6. Показано, что степень набухания уменьшается с увеличением степени сшивки, и эта зависимость носит S-образный характер для всех изученных гелей. Установлено, что процесс сжатия геля при его высушивании на воздухе после набухания в средах с pH от 3 до 13 обратим, в то время как после набухания в кислых средах с pH < 3 он оказывается необратимым вследствие замены ионов натрия на протоны.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные гидрогели, способные удерживать большое количество воды, являются актуальными объектами практического интереса в связи с возможностью их использования в качестве эффективных сорбентов при решении ряда экологических и агротехнических задач [1–4]. Способность гидрогелей к регулируемому набуханию/контракции и соответственно к сорбции и десорбции целевого вещества может использоваться в медицине для создания новых носителей лекарственных веществ пролонгированного действия. Благодаря наличию полиэлектролитных свойств сшитые системы на основе полиакриловой и метакриловой кислот применяются для создания pH-чувствительных систем контролируемого и направленного транспорта лекарств, причем скорость высвобождения лекарств из таких систем зависит от pH среды, степени сшивки и кинетики набухания/сжатия гидрогеля. В последнее время особое внимание обращают на возможность разработки на основе гидрогелей активаторов — искусственных мышц, управляемых изменением pH среды и электрическим полем, а также различного типа мембран [5–7].

Вместе с тем закономерности процессов набухания/сжатия полиэлектролитных гидрогелей, позволяющие обоснованно прогнозировать эффективность их применения, изучены недостаточно. Равновесные свойства подобных систем изучали Tanaka [8], Ilavski [9] и другие [10–14], однако их исследования посвящены главным образом анализу фазовых переходов (коллапсу) и не затрагивают важных вопросов влияния среды и степени сшивки на процессы равновесного набухания и сжатия при высушивании гелей. Исследование этих процессов представляет как научный, так и практический интерес с точки зрения получения информации о скорости потери жидкости гелем в различных климатических условиях.

Данная работа посвящена изучению поведения полиакрилатных гидрогелей с разной плотностью сшивки в электролитах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты и методы исследования

Синтезировали ряд сильно набухающих гидрогелей на основе акрилата натрия с различной степенью сшивки  $N$  (150, 75, 50 и 25 мономерных звеньев на одну сшивку). Синтез проводили радикальной сополимеризацией полностью нейтральной акриловой кислоты и сшивателя (N,N'-метилен-бис-акриламида), в качестве инициатора использовали персульфат аммония [13]. Мономеры акриловой кислоты нейтрализовали гидроксидом натрия. Расстояние между сшивками (число звеньев акрилата натрия на одну молекулу сшивающего агента) задавалось исходным

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00177) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Синтез и исследование новых полимерных систем, содержащих сопряженные полимеры и обладающих полупроводниковыми и электропроводящими свойствами”, направление “Электропроводящие и электроактивные полимеры”.

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

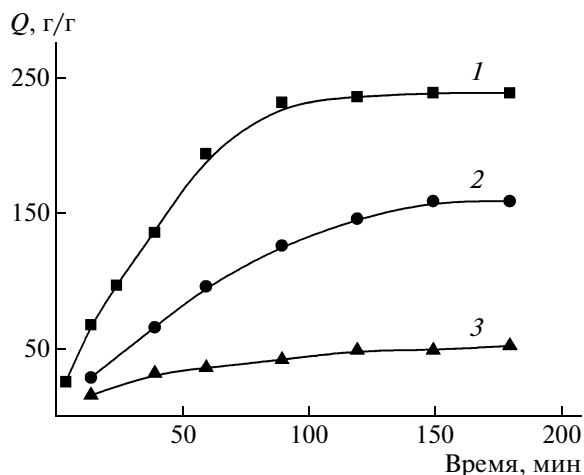


Рис. 1. Кинетика набухания гидрогелей в воде для образцов с  $N = 150$  (1), 75 (2) и 50 (3).

соотношением мольных долей реагентов – акриловой кислоты и сшивателя:  $N = N_{\text{АК}}/2N_{\text{сш}}$ , где  $N_{\text{АК}}$  – число грамм-молей акриловой кислоты, использованных в полимеризации,  $N_{\text{сш}}$  – число грамм-молей сшивателя, вводимого в реакцию. За частоту сшивки принимали величину, обратную  $N$ . Концентрация мономеров в исходном водном растворе составляла 25%. Степень набухания гидрогелей  $Q$  определяли как отношение  $Q = (M_n - M_c)/M_c$ , где  $M_n$  и  $M_c$  – масса набухшего и сухого образцов.

Средой набухания гидрогелей служили дистиллированная вода и водные растворы HCl и NaOH с рН от 0.1 до 12.

Для измерения рН растворов использовали рН-метр АНИОН-410В.

Промытые после синтеза и высушенные в вакууме до постоянной массы образцы геля помещали в растворы с заданным рН при массовом соотношении гель : раствор = 1 : 1500 для обеспечения постоянства рН в процессе набухания.

Сжатие гелей (десорбцию жидкости) исследовали при их высушивании на воздухе при 24°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние рН среды и степени сшивки на процесс набухания гидрогелей*

Были получены кривые кинетики набухания гидрогелей, которые показывают, что равновесная степень набухания гелей  $Q_p$  в дистиллированной воде достигается для всех образцов в течение примерно одного и того же времени. Как видно на рис. 1, равновесная степень набухания увеличивается с понижением плотности сшивки (увеличением  $N$ ): при самой слабой сшивке ( $N = 150$ )

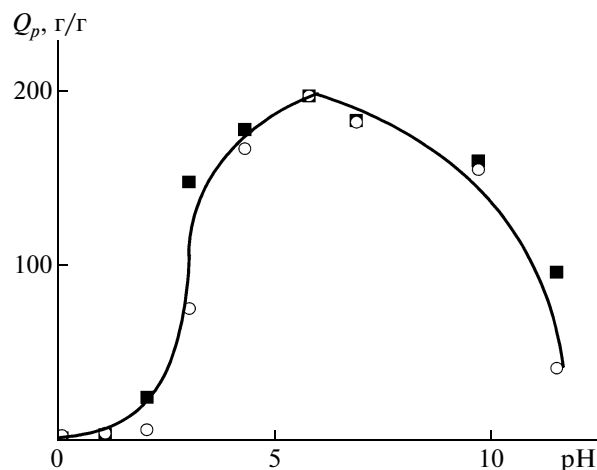


Рис. 2. Зависимость равновесной степени набухания  $Q_p$  от рН среды для гидрогелей с частотой сшивки  $N = 150$ . Темные точки – первый цикл набухания–сжатие, светлые – второй.

$Q_p = 240$ , а для наиболее сильно сшитых образцов ( $N = 25$ )  $Q_p = 30$ .

Было исследовано поведение гидрогелей в широком диапазоне рН (2–12). Измерение рН среды до и после набухания гидрогеля показало, что данная величина сохраняется неизменной.

Кинетические кривые набухания гидрогелей в средах с разными рН носят сходный характер (аналогично кривым на рис. 1), и равновесные степени набухания достигаются за одно и то же время (~3 ч). Однако абсолютные значения степени набухания в средах с разными рН различаются весьма существенно, и эти изменения тем заметнее, чем меньше степень сшивки. Зависимости равновесной степени набухания  $Q_p$  от рН для всех образцов показывают максимум при рН 6, соответствующем нейтральной среде (рис. 2), и имеют вид, аналогичный рассчитанному теоретически [1]. В кислых средах степень набухания мала, что связано с замещением ионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$ . Образующаяся полиакриловая кислота – более слабый полиэлектролит, следовательно, степень ее диссоциации меньше, чем акрилата натрия.

В сильно щелочных средах сказывается как эффект конденсации противоионов, так и экранирование зарядов избытком ионов  $\text{Na}^+$ , что приводит к подавлению полиэлектролитного набухания. Степень набухания гидрогеля уменьшается по сравнению с данной величиной в средах с рН 4–8, хотя и превышает степень набухания в кислых средах.

Зависимости  $Q_p$  от степени сшивки представляют собой S-образные кривые, на которых участок максимального наклона расположен между значениями частоты сшивки 50 и 100 мономерных звеньев на одну сшивку (рис. 3). На форми-

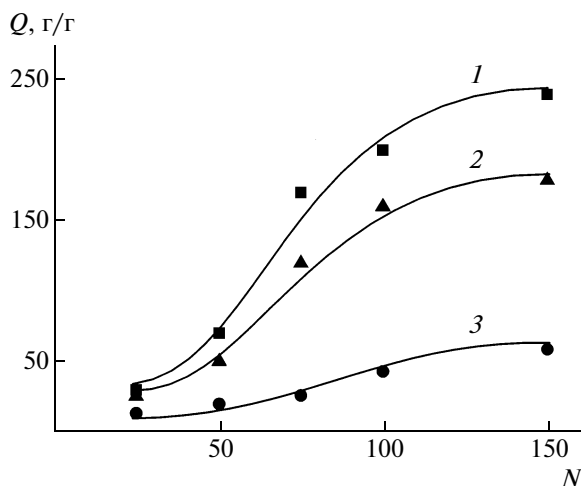


Рис. 3. Зависимость равновесной степени набухания  $Q_p$  от частоты сшивки  $N$  в средах с рН 6.0 (1), 9.7 (2) и 2.0 (3).

рование такой кривой помимо вполне понятного роста количества поглощенной жидкости, вызванного увеличением расстояния между сшивками, влияет также энтропийный фактор: изменение энтропии при увеличении длины цепи значительно более существенно для коротких цепей, чем для длинных, что приводит к замедлению роста  $Q$  при  $N > 100$  и его прекращению при увеличении  $N$  до 150 звеньев (согласно данным, приведенным в работе [15], это расстояние соответствует  $\sim 15$  сегментам Куна).

#### Кинетика высушивания гелей после их набухания в средах с различными значениями рН

Были исследованы процессы сжатия гидрогелей на воздухе при комнатной температуре ( $24^\circ\text{C}$ ) после их набухания в средах с разными значениями рН. Как было отмечено выше (рис. 1), равновесное набухание образцов достигалось за  $\sim 3$  ч. В то же время, как показали наши измерения, процесс высушивания гелей проходил значительно более медленно — он занимал несколько дней (рис. 4).

Для всех образцов, прошедших набухание в средах с рН 3–12, при сжатии наблюдалось равномерное во времени уменьшение массы. Для этих образцов процесс был обратим — масса образца практически возвращалась к массе сухого геля (таблица). Для гелей, набухших в средах с самыми низкими рН 0.1–2.0, потеря жидкости в первые минуты происходила очень быстро, затем процесс замедлялся и далее шел с постоянной скоростью, причем конечная масса образца была ниже массы исходного сухого геля (0.7 от массы сухого геля) (таблица). Данное явление связано с замещением ионов натрия на  $\text{H}^+$  в цепи акрилата

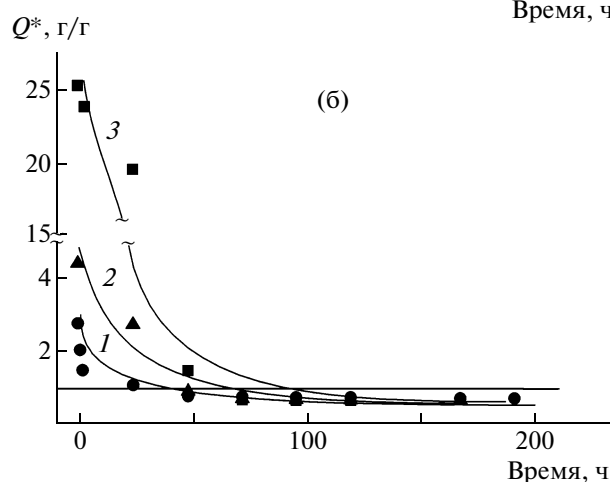
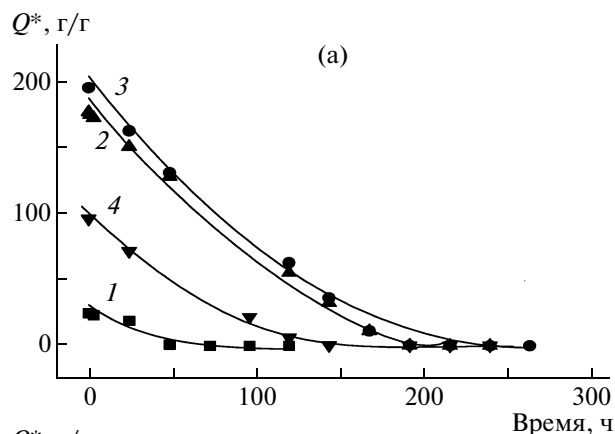


Рис. 4. Кривые кинетики высушивания гелей на воздухе при комнатной температуре после набухания в средах с рН 2.0 (1), 4.3 (2), 6.0 (3), 9.7 (4) (а) и в кислых средах с рН 0.1 (1), 1.1 (2), 2.0 (3) (б).  $Q^*$  — степень десорбции  $M_H/M_{\text{исх}}$ , где  $M_{\text{исх}}$  — масса исходного сухого образца,  $M_H$  — масса геля в процессе высушивания.

натрия. ПАК — слабая кислота, поэтому в сильно кислых средах протонное равновесие в системе должно смещаться в сторону ее образования. Катионы натрия переходят в раствор, окружающий гидрогель, и каждое замещенное мономерное звено соответственно уменьшает свою массу. Масса мономерного звена акриловой кислоты равна 72, а акрилата натрия — 94. Таким образом, масса каждого мономерного звена акрилата натрия уменьшается на 23.4%. Однако потери массы после высушивания образцов, набухавших в кислых средах, составляли 30%, что позволяет предположить, что катионы натрия не только переходят в раствор, но и уносят с собой гидратационную воду.

Высушивание гелей в вакууме (давление 1 атм) снижало время сжатия на порядок — до 2 ч, повышение температуры до  $40^\circ\text{C}$  практически не влияло на скорость процесса.

При повторении процесса набухания после высушивания геля ход зависимости степени на-

Относительное изменение массы гелей, высушенных после набухания в средах с различными значениями рН

рН	Значение $Q^*$ , г/г	
	первый цикл	второй цикл
0.1	0.73	0.95
1.1	0.68	0.96
2.0	0.67	0.98
3.0	0.81	0.88
4.3	0.98	0.98
6.0	0.97	0.97
9.7	1.04	1.02
11.5	1.04	1.02

Примечание.  $Q^*$  — отношение массы геля, набухшего в средах с различными значениями рН и высушенного на воздухе, к массе исходного сухого образца. Исходная масса образца во втором цикле равна конечной массе образца после первого цикла набухания/высушивания.

бухания от рН полностью воспроизводился (рис. 2).

Процесс высушивания после повторного набухания происходил за одно и то же время для всех рН, и снижение массы образцов до значений, меньших массы исходного геля, не превышало 5%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые обнаружен эффект снижения массы гидрогеля на основе полиакрилата натрия в процессе десорбции в средах с низкими значениями рН (<3) до величин, меньших массы исходного образца, вследствие изменения ионного состава геля и частичной потери гидратационной воды.

При повторении циклов набухание—сжатие этот эффект не наблюдается.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крамаренко Е.Ю., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1216.
2. Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. № 2. P. 123.
3. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 4. С. 883.
4. Molina V.J., Gomez-Anton M.R., Pierola I.F. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 42. P. 2066.
5. Буянов А.Л., Ревельская Л.Г., Петропавловский Г.А., Лебедева М.Ф., Захаров С.К., Петрова В.А., Нудьга Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 883.
6. Buyanov A.L., Revel'skaya L.G., Kuznetsov Yu.P., Khripunov A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 9. P. 1452.
7. Feng X., Pelton R. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 5. P. 1624.
8. Tanaka T. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1987. V. 7. P. 514.
9. Pavski M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 3. P. 782.
10. Hirotsu S. // J. Chem. Phys. 1988. № 1. P. 427.
11. Irie M. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 110. P. 49.
12. Ishida T., Hasimoto Y., Iwai Y., Arai Y. // Colloid Polym. Sci. 1994. V. 272. № 10. P. 1313.
13. Horkay F., Tasaki I., Basser P. // Biomacromolecules. 2000. V. 1. P. 84.
14. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Рыжкин М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
15. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб: Химия, 1992.

УДК 541.64:547.458.81

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИРОДНЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ<sup>1</sup>

© 2009 г. С. З. Роговина\*, К. В. Алексанян\*, Д. Д. Новиков\*, Э. В. Прут\*, А. В. Ребров\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 26.02.2008 г.

Принята в печать 22.12.2008 г.

В условиях сдвиговых деформаций в роторном диспергаторе получены порошковые смеси ПЭНП с целлюлозой, этилцеллюлозой, крахмалом, хитином и хитозаном при различных начальных соотношениях компонентов. Состав фракций порошков идентичен начальному составу смесей. Изученные полимерные смеси обладают высокими механическими характеристиками. Методами РСА и ДСК показано, что смешение ПЭНП с полисахаридами в условиях сдвиговых деформаций приводит к изменению структуры полимеров и уменьшению их степени кристалличности. Обнаружено, что максимальная интенсивность развития плесневых грибов наблюдается у смесей крахмал–ПЭНП (50–50 мас. %) и хитин–ПЭНП (50–50 мас. %).

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных путей создания частично или полностью разлагаемых полимерных материалов является их получение из смесей синтетических и природных полимеров. Эта концепция, согласно которой увеличения биоразлагаемости полимерного материала можно достигнуть путем добавления биоразлагаемого компонента, была предложена Griffin в начале 70-х годов XX века [1, 2]. Основное применение такие композиции находят в виде упаковочных материалов, пленок для пищевых продуктов, а также изделий для кратковременного использования, поскольку в отличие от синтетических полимерных материалов они не загрязняют окружающую среду. Синтетические полимеры обладают высокими механическими и термическими характеристиками, они устойчивы к действию микроорганизмов и не способны к биоразложению, в то время как природные полимеры, хотя и являются биodeградируемыми, но имеют плохие механические характеристики.

Получение смесей на их основе является простым и недорогим методом модификации исходных полимеров, позволяющим максимально полно использовать свойства каждого из компонен-

тов для получения материалов, удовлетворяющих возрастающим экономическим и экологическим требованиям [3]. Отличительная особенность рассматриваемых смесей – сохранение необходимых эксплуатационных характеристик в течение всего срока их использования наряду со способностью к биodeградации. В общем случае введение биоразлагаемых добавок облегчает разложение полимерного материала под действием микроорганизмов. Суть этого воздействия заключается в том, что микроорганизмы, в частности грибы, развиваются на поверхности полимерного материала за счет поглощения содержащихся там питательных веществ природного происхождения. Следствием таких процессов является возникновение пор, приводящих к ухудшению механических свойств и увеличению поверхности. В результате процессы деструкции, в том числе и окисление, протекают более интенсивно и приводят в конечном итоге к разложению материала.

Особый интерес среди подобных композиций представляют смеси на основе полиолефинов и легко разлагающихся в естественных условиях и постоянно воспроизводимых природных полисахаридов, таких как целлюлоза, крахмал, хитин, хитозан и другие [4–7]. Наиболее часто в качестве добавляемого к синтетическим полимерам биоразлагаемого полисахарида используется крахмал, вследствие чего смеси на его основе наиболее изучены [8–10]. Именно из смесей крахмала с ПЭ в 1974 г. в Европе впервые было начато произ-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект 3235).

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

водство упаковочных пакетов для магазинов. Детальный обзор структуры и свойств смесей крахмала проведен в работе [11]. Особое внимание уделено смесям крахмала с сополимерами этилена с винилацетатом, виниловым спиртом и акриловой кислотой, которые являются более полярными по сравнению с ПЭ, поэтому обладают улучшенной совместимостью с крахмалом. Объекты исследований постоянно расширяются, например работа [12] посвящена получению и изучению свойств композитов на основе ПУ и природных полисахаридов – крахмала, декстрана и хитозана. Введение полисахаридов приводит к структурно-химической модификации ПУ.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей процессов получения в условиях воздействия интенсивных высокотемпературных сдвиговых деформаций смесей ПЭНП с целлюлозой, этилцеллюлозой, крахмалом, хитином и хитозаном при различных начальных соотношениях компонентов и исследование их свойств. Неполарный ПЭНП несовместим с обладающими высокополярными функциональными группами полисахаридами. В то же время синтетические полимеры, способные к образованию водородных связей (например, полиамиды, полиэфиры или полимеры винилового ряда), и полисахариды частично совмещаются друг с другом [13]. Особенностью разработанного в ИХФ метода смешения полимеров при воздействии высокотемпературных сдвиговых деформаций является образование в определенных условиях полимерных смесей в виде порошков. Используя этот метод, были получены однородные гомогенные порошковые смеси ПЭНП и неплавких полисахаридов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПЭНП-158 ( $T_{пл} = 108^\circ\text{C}$ ,  $M_n = 2.3 \times 10^4$ , показатель текучести расплава 0.2 г/10 мин ( $190^\circ\text{C}$ , 2.16 кг), порошковая целлюлоза ( $M = 1.1 \times 10^5$ ), этилцеллюлоза (содержание этоксильных групп 46.6%, динамическая вязкость 57), картофельный крахмал (ЭКР – экструзионный крахмалопродукт), хитин (содержание основного вещества 87.2%, степень дезацетилирования 0.045) и хитозан (степень дезацетилирования 0.87,  $M = 4.4 \times 10^5$ ).

Смешение полимеров проводили при  $150^\circ\text{C}$  в сконструированном на основе одношнекового экструдера в ИХФ РАН роторном диспергаторе, создающем интенсивные сдвиговые деформации (диаметр шнека 32 мм, отношение длины к диаметру 11, частота вращения 45 об/мин) [14]. Роторный диспергатор снабжен измельчающей головкой, представляющей собой кулачковый элемент, вращающийся внутри рифленого цилиндра.

В этом аппарате были получены смеси целлюлоза–ПЭНП в соотношении 20 : 80, 30 : 70 и 40 : 60 мас. %, этилцеллюлоза–ПЭНП, крахмал–ПЭНП и хитозан–ПЭНП в соотношении 20 : 80, 30 : 70 и 50 : 50 мас. %, а также хитин–ПЭНП в соотношении 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60 и 50 : 50 мас. %. Образовавшийся на выходе из роторного диспергатора полимерный порошок фракционировали, используя набор сит (“ЭКРОС лаборатория XXI века”).

Для проведения механических испытаний методом прессования при температуре  $160^\circ\text{C}$  и давлении 10 МПа в течение 10 мин готовили пленки толщиной 1 мм. Испытания выполняли на разрывной машине “Инстрон-1122” в режиме растяжения при скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин и комнатной температуре. Результаты усредняли по шести–семи образцам.

Рентгеноструктурные исследования порошковых образцов проводили на установке с вращающимся медным анодом “RU-200 Rotaflex” фирмы “Rigaku” (Япония) в режиме нахождение (40 кВ, 140 мА) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 0.1542$  нм. Для получения двумерных картин дифракции в больших углах использовали двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор “GADDS” фирмы “Bruker AXS” (Германия) с плоским графитовым монохроматором, установленным на первичном пучке. Диаметр коллиматора 0.5 мм.

Теплофизические параметры образцов определяли методом ДСК на калориметре ДСМ-10м. Навеска образцов составляла 2–6 мг, скорость нагревания 16 град/мин. Калибровку калориметра осуществляли по индию, олову и цинку. Теплоту плавления индивидуального ПЭНП и смесей рассчитывали на единицу массы ПЭНП в смеси. Испытания полученных смесей на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили согласно существующим методикам. Суть метода заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами грибов, в оптимальных для их развития условиях (в водных растворах минеральных солей) с последующей оценкой грибостойкости по степени развития плесневых грибов. Образцы имели форму пластин размером 50 × 50 мм. Для испытаний использовали грибы из Всероссийской коллекции микроорганизмов. Концентрация спор различных видов грибов в суспензии составляла 1–2 млн/см<sup>3</sup>. Продолжительность испытаний по определению степени развития грибов 28 суток. Грибостойкость по интенсивности развития грибов на образцах оценивали по шестибальной шкале.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При прохождении полимеров через роторный диспергатор они подвергаются совместному воз-



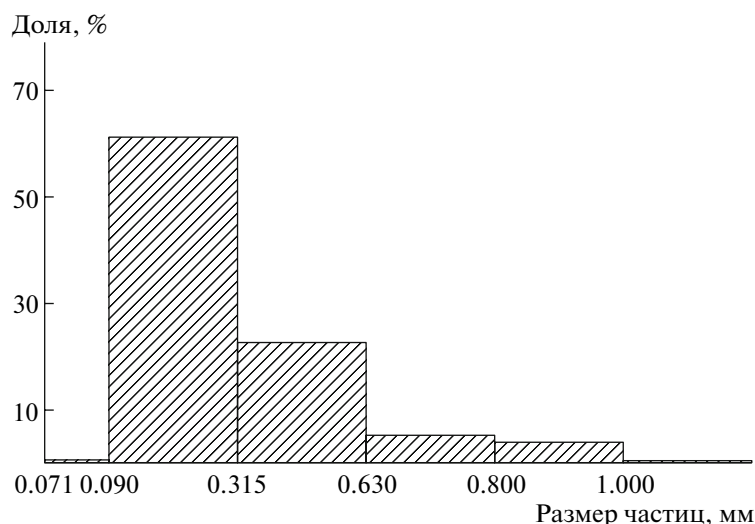


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц смеси этилцеллюлоза–ПЭНП (30 : 70 мас. %).

действию давления и сдвиговых деформаций, в результате чего изменяется структура полимера [14, 15]. Полученные порошки ПЭНП с полисахаридами были фракционированы. На рис. 1 приведена типичная гистограмма порошка, полученного при смешении смесей целлюлозы с ПЭНП при начальном соотношении компонентов 30 : 70 мас. %. Видно, что основной является фракция с размером частиц 0.09–0.315 мм; ее доля составляет ~60%. Результаты фракционирования остальных полисахаридов с ПЭНП при различном соотношении компонентов приведены в табл. 1. Как следует из таблицы, для смесей ПЭНП с целлюлозой и этилцеллюлозой при всех соотношениях основной является фракция с раз-

мером частиц 0.09–0.315 мм. Ее доля составляет в среднем 50% (для смеси целлюлоза–ПЭНП при соотношении 20 : 80% доля этой фракции немного меньше, чем фракции 0.315–0.63 мм). В то же время для смеси крахмал–ПЭНП основная фракция – фракция с размером частиц 0.315–0.63 мм, причем с повышением начального содержания крахмала в смеси увеличивается и доля фракций с большим размером частиц. В случае смесей хитина и хитозана с ПЭНП фракция с размером частиц 0.071–0.09 мм отсутствует. В то же время для смесей этих полисахаридов основной является фракция с большим размером частиц (0.315–0.63 мм).

Таблица 1. Фракционный состав смесей полисахарид–ПЭНП при различном соотношении компонентов

Состав смеси	Соотношение компонентов, %	Содержание фракции с $d$ (мм), %				
		0.071–0.09	0.09–0.315	0.315–0.63	0.63–0.8	0.8–1.0
Целлюлоза–ПЭНП	20 : 80	1.6	43.0	49.2	2.1	3.5
	30 : 70	32.7	45.7	18.4	1.3	1.1
Этилцеллюлоза–ПЭНП	20 : 80	11.3	41.7	24.6	9.8	9.2
	50 : 50	3.2	53.2	21.6	6.4	10.0
Крахмал–ПЭНП	20 : 80	17.3	53.2	23.1	2.6	2.1
	30 : 70	0	19.3	62.8	13.5	3.6
	50 : 50	0	10.6	78.3	6.4	3.3
Хитин–ПЭНП	20 : 80	0	9.1	56.9	12.7	21.2
	30 : 70	0	52.6	42.5	3.5	0.8
	40 : 60	0	29.8	66.4	2.9	0.9
Хитозан–ПЭНП	20 : 80	0	16.6	75.3	2.1	5.7
	30 : 70	0	3.0	60.2	25.1	9.5
	50 : 50	0	5.6	67.0	16.7	10.3

**Таблица 2.** Содержание ПЭНП во фракциях смесей этилцеллюлоза–ПЭНП различного состава, определенное химическим методом

Состав смеси, %	Содержание ПЭНП (%) в различных фракциях		
	0.071–0.09	0.09–0.315	0.315–0.63
20 : 80	77	84	83
30 : 70	71	72	70
50 : 50	51	54	56

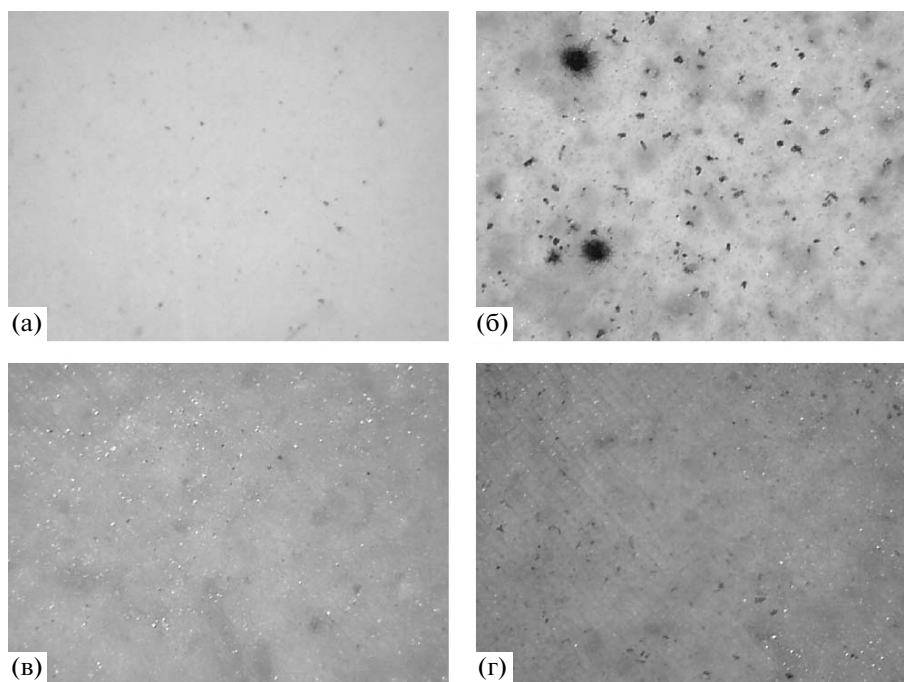
Для определения состава фракций смеси этилцеллюлоза–ПЭНП проводили анализ каждой фракции, для чего этилцеллюлозу отмывали смесью этанол–толуол, взятых в объемном соотношении 1 : 4, сушили оставшийся ПЭ и по разности весов определяли состав фракции. Как видно из результатов, представленных в табл. 2, состав фракций примерно соответствует начальному соотношению компонентов в смеси.

Для анализа состава фракций смеси крахмал–ПЭНП полисахарид отмывали горячей водой до прекращения ее окрашивания в синий цвет в присутствии йода. Оказалось, что и в данном случае наблюдается идентичность состава фракций и исходной смеси.

Испытания по грибостойкости, проведенные для смесей различного состава, показали, что максимальная интенсивность развития плесне-

вых грибов, соответствующая 5 баллам, наблюдается для смесей крахмал–ПЭНП и хитин–ПЭНП при соотношении компонентов 50 : 50 (рис. 2). Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 90% поверхности. Пленки, полученные из этих смесей, не обладают сопротивлением к поражению плесневыми грибами и содержат питательные вещества, способствующие развитию грибов при наличии микробных загрязнений. В то же время смесь хитозан–ПЭНП при таком же соотношении компонентов и смесь целлюлоза–ПЭНП (40 : 60) были оценены баллом 1, поскольку под микроскопом были видны лишь единичные проросшие споры и незначительно развитый мицелий. Указанные смеси содержат питательные вещества в таком количестве, что это способствует лишь незначительному развитию грибов. По-видимому, в силу особенностей морфологии целлюлозы, этилцеллюлозы и хитозана, пленки, полученные из их смесей с ПЭНП, труднодоступны для воздействия микроорганизмов.

Результаты проведенных механических испытаний приведены в табл. 3. Как видно, добавление полисахаридов к ПЭНП приводит к значительному падению величины удлинения при разрыве  $\epsilon_p$ . Так, добавление 20 мас. % целлюлозы вызывает наиболее резкое снижение значения  $\epsilon_p$  – в 28 раз по сравнению с ПЭНП. Добавление 20 мас. % этилцеллюлозы уменьшает  $\epsilon_p$  в 3.5 раза, 20 мас. % крахмала – в 4.5 раза. Также первоначальное рез-



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности пленок крахмал–ПЭНП (а, б) и хитин–ПЭНП (в, г) (50 : 50) (а, в– исходная пленка, б, г – зараженная спорами грибов через 28 суток).

**Таблица 3.** Влияние состава смесей полисахарид–ПЭНП на их механические характеристики

Смесь	Массовое соотношение полисахарид : ПЭНП	$E_n$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
ПЭНП	—	$200 \pm 5$	$13.3 \pm 0.2$	$460 \pm 10$
Целлюлоза–ПЭНП	20 : 80	$390 \pm 10$	$9.2 \pm 0.1$	$16.5 \pm 0.5$
	30 : 70	$660 \pm 25$	$11.0 \pm 0.2$	$5.5 \pm 0.2$
	40 : 60	$720 \pm 15$	$10.3 \pm 0.1$	$4.6 \pm 0.1$
Этилцеллюлоза–ПЭНП	20 : 80	$240 \pm 10$	$7.9 \pm 0.2$	$130 \pm 10$
	30 : 70	$350 \pm 10$	$6.1 \pm 0.2$	$7.2 \pm 0.5$
	50 : 50	$510 \pm 10$	$6.4 \pm 0.4$	$2.3 \pm 0.2$
Крахмал–ПЭНП	20 : 80	$220 \pm 10$	$8.1 \pm 0.1$	$105 \pm 15$
	30 : 70	$290 \pm 10$	$7.1 \pm 0.2$	$105 \pm 5$
	50 : 50	$255 \pm 5$	$7.4 \pm 0.2$	$85 \pm 10$
Хитин–ПЭНП	20 : 80	$350 \pm 6.74$	$9.2 \pm 0.1$	$25.6 \pm 1.6$
	30 : 70	$470 \pm 20$	$9.8 \pm 0.1$	$10.1 \pm 0.4$
	40 : 60	$535 \pm 25$	$10.3 \pm 0.2$	$7.0 \pm 0.2$
	50 : 50	$1270 \pm 35$	$14.3 \pm 0.4$	$2.5 \pm 0.1$
Хитозан–ПЭНП	20 : 80	$185 \pm 10$	$5.3 \pm 0.15$	$25.3 \pm 3.1$
	30 : 70	$370 \pm 10$	$8.5 \pm 0.25$	$13.6 \pm 0.4$
	50 : 50	$740 \pm 10$	$12.6 \pm 0.15$	$5.4 \pm 0.1$

кое падение  $\varepsilon_p$  наблюдается для смесей ПЭ с хитином и хитозаном как наиболее жесткими полимерами. При дальнейшем увеличении содержания полисахаридов в смеси происходит постепенное снижение  $\varepsilon_p$ , особенно для смесей этилцеллюлоза–ПЭНП, где для смеси с соотношением компонентов 50 : 50  $\varepsilon_p = 2.3\%$ , что сопоставимо со значением  $\varepsilon_p$  для аналогичной смеси хитин–ПЭНП. В то же время для смесей крахмал–ПЭНП величина  $\varepsilon_p$  уменьшается незначительно: от 105% для смеси крахмал–ПЭНП (20 : 80) до 85% для смеси крахмал–ПЭНП (50 : 50). По всей вероятности, такой характер изменения  $\varepsilon_p$  обусловлен морфологией смесей.

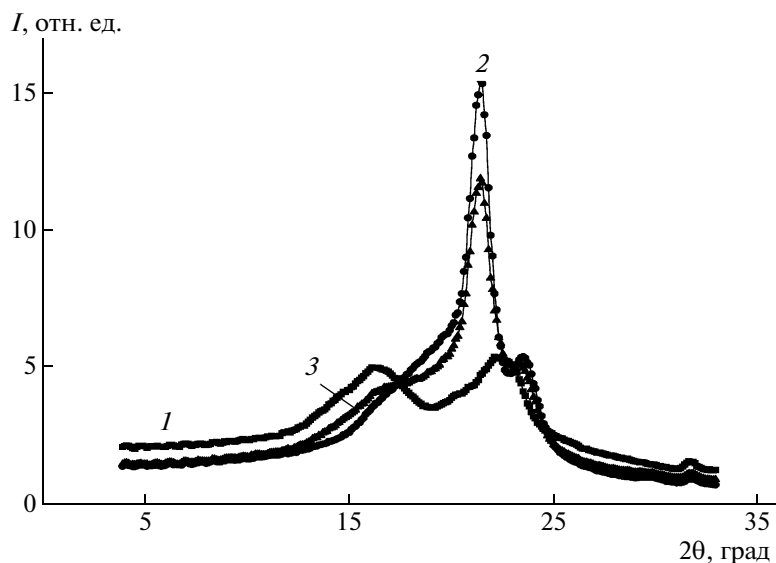
Введение полисахаридов аналогичным образом влияет и на предел прочности  $\sigma_p$  смесей ПЭНП с целлюлозой, этилцеллюлозой и крахмалом. Так, для смесей, содержащих 20% полисахаридов, в смеси целлюлоза–ПЭНП параметр  $\sigma_p$  уменьшается в 1.2 раза, в смеси этилцеллюлоза–ПЭНП – в 1.7 раза и в смеси крахмал–ПЭНП – в 1.6 раза. Однако в отличие от  $\varepsilon_p$  изменение состава смеси практически не влияет на значения  $\sigma_p$ . Несколько иная картина наблюдается для смесей ПЭНП с хитином и хитозаном. Предел прочности  $\sigma_p$  для этих смесей вначале падает, а затем растет, достигая сравнимых, а для смеси хитин–ПЭНП (50 : 50) и превышающих начальные значения  $\sigma_p$  для ПЭНП ( $\sigma_p = 14.3$  для смеси и  $\sigma_p = 13.3$  для ПЭНП). Такие различия в поведении  $\sigma_p$  объясня-

ются большей жесткостью хитина по сравнению с хитозаном и, по-видимому, происходящей при 50% содержании хитина инверсией полимерной матрицы.

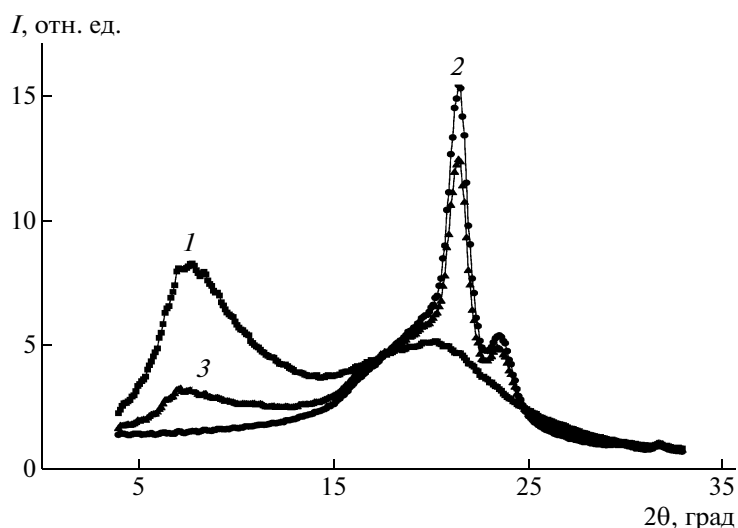
Поскольку модуль упругости  $E$  полисахаридов выше, чем ПЭ, модуль упругости смесей возрастает с увеличением содержания полисахаридов. Наиболее высокие значения  $E$  получены для смесей хитин–ПЭНП, так как величина  $E$  определяется структурными особенностями полисахарида и увеличивается с повышением его жесткости. Следовательно, изменение механических характеристик смесей полисахаридов с ПЭНП зависит как от состава смеси, так и от природы используемого полисахарида.

Рентгенограммы индивидуальных компонентов и их смесей, полученных смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций при соотношении компонентов 30 : 70, представлены на рис. 3–7. На рентгенограммах наблюдается ряд четко выраженных максимумов.

Так, на рентгенограмме исходной целлюлозы (рис. 3, кривая 1) присутствуют два кристаллических рефлекса с угловыми положениями  $2\theta = 16.4^\circ$  и  $22.2^\circ$ . Согласно уравнению Вульфа–Брэгга  $2d\sin\theta = \lambda$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), были рассчитаны значения межплоскостных расстояний  $d$ , которые оказались равными 5.4 и 4.0  $\text{\AA}$  соответственно. Величина  $d_1 = 5.4 \text{ \AA}$  примерно сопоставима со средним значением межцепного, а  $d_2 = 4.0 \text{ \AA}$  – внутрицепного расстояния для целлюлозы [16].



**Рис. 3.** Рентгенограммы целлюлозы (1), ПЭНП (2) и их смеси (30 : 70), полученной смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций (3).



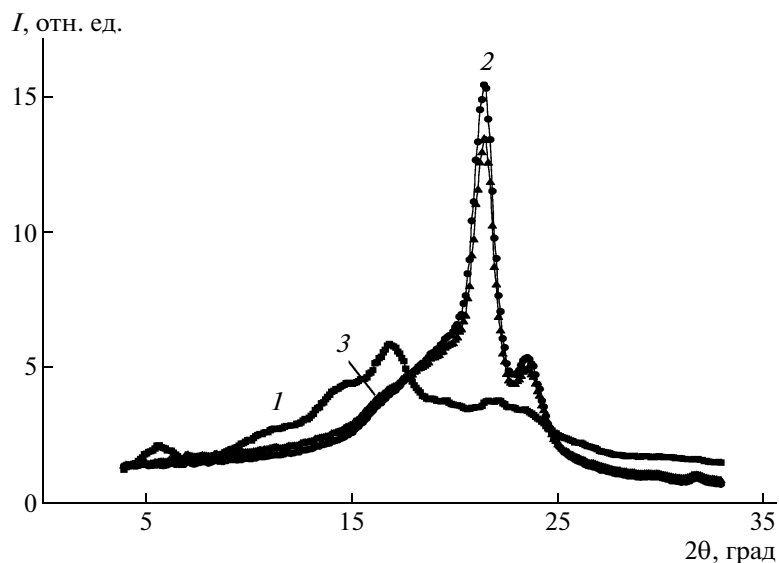
**Рис. 4.** Рентгенограммы этилцеллюлозы (1), ПЭНП (2) и их смеси (30 : 70), полученной смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций (3).

Уменьшение первого гало целлюлозы после смешения под действием высокотемпературных сдвиговых деформаций (рис. 3, кривая 3) связано с уменьшением доли кристаллической целлюлозы вследствие ее аморфизации.

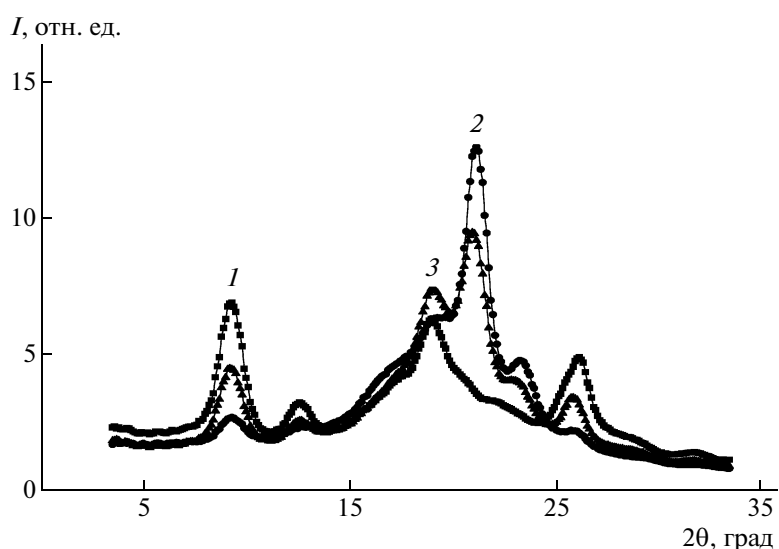
Из рассмотрения рентгенограммы этилцеллюлозы (рис. 4, кривая 1) следует, что она характеризуется двумя кристаллическими рефлексами при  $2\theta = 7.8^\circ$  (соответствует межцепному расстоянию  $d_1 = 11.3 \text{ \AA}$ ) и  $2\theta = 20.3^\circ$  (соответствует внутрицепному расстоянию  $d_2 = 4.4 \text{ \AA}$ ). Смесь этилцеллюлоза–ПЭНП, полученная смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций,

представляет собой частично упорядоченную систему. Как видно на рентгенограмме, интенсивность первого рефлекса существенно уменьшается после обработки в роторном диспергаторе. Таким образом, под действием сдвиговых деформаций значительно изменяется структура этилцеллюлозы, в результате чего происходит перестройка большинства цепей этилцеллюлозы без сохранения межцепного упорядочения, свойственного исходному полимеру.

На рис. 5 представлены рентгенограммы крахмала, ПЭНП и смесей, полученных смешением под действием высокотемпературных сдвиговых



**Рис. 5.** Рентгенограммы крахмала (1), ПЭНП (2) и их смеси (30 : 70), полученной смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций (3).



**Рис. 6.** Рентгенограммы хитина (1), ПЭНП (2) и их смеси (30 : 70), полученной смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций (3).

деформаций. Рентгенограмма крахмала характеризуется набором рефлексов при  $2\theta = 5.7^\circ$  и  $16.9^\circ$ , свойственных кристаллической структуре. На рентгенограмме смеси крахмал–ПЭНП, подвергнутой воздействию сдвиговых деформаций, наблюдается ослабление этих рефлексов, т.е. также происходит его аморфизация.

Рентгенограммы смесей хитина и хитозана с ПЭНП приведены на рис. 6 и 7 соответственно. Наблюдаемые различия в величинах основных рефлексов хитина и хитозана позволяют проследить за изменениями их структуры в процессе измельчения.

Необходимо отметить, что снижение интенсивности пиков для смесей после механического смешения по сравнению с пиками индивидуальных полисахаридов происходит вследствие уменьшения их содержания в смеси. В то же время понижение интенсивности пиков для смесей, полученных смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций, носит более существенный характер, что обусловлено протекающими в этих условиях процессами аморфизации.

На рис. 8 показана кривая плавления ПЭНП и типичная кривая плавления смеси полисахарид–

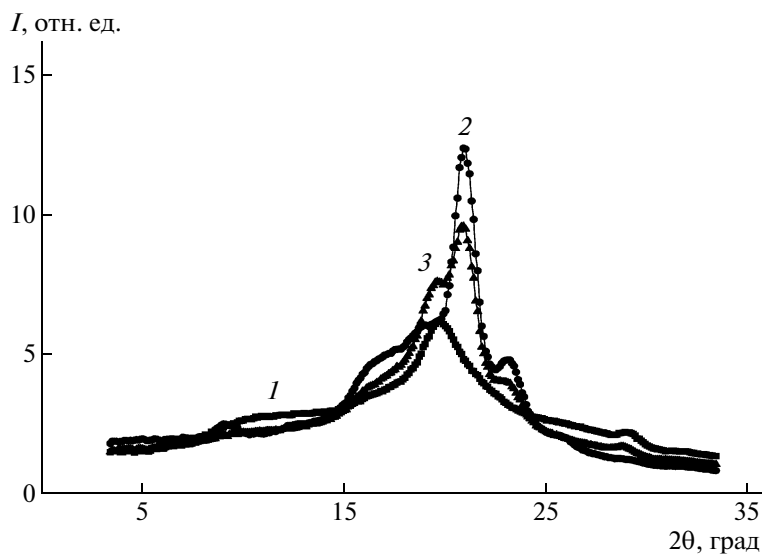


Рис. 7. Рентгенограммы хитозана (1), ПЭНП (2) и их смеси (30 : 70), полученной смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций (3).

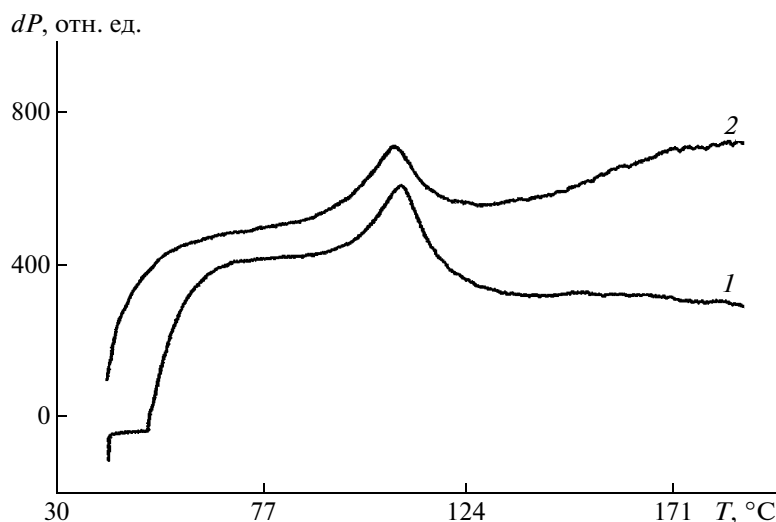


Рис. 8. Кривые плавления индивидуального ПЭНП (1) и смеси целлюлоза–ПЭНП (30 : 70) (2), полученных методом ДСК.

ПЭНП (целлюлоза : ПЭНП = 30 : 70). Как видно, введение полисахаридов не приводит к появлению дополнительных как эндо-, так и экзо-пиков, однако наблюдается уменьшение энтальпии плавления  $\Delta H$  ПЭНП. Таким образом, на кривых всех смесей полисахаридов с ПЭНП имеется единственный пик, характерный для ПЭНП. Его положения на ДСК-кривых смесей совпадает с  $T_{пл}$  ПЭНП независимо от условий получения смеси и природы полисахаридов, а площадь пика зависит от содержания полисахаридов в смеси.

Энтальпии плавления  $\Delta H$  смесей, полученных механическим смешением и смешением под действием высокотемпературных сдвиговых деформаций, сведены в табл. 4. Из таблицы следует, что  $\Delta H$  плавления смесей, полученных методом высокотемпературных сдвиговых деформаций, ниже, чем смесей, приготовленных механическим смешением. Так, для смеси этилцеллюлоза–ПЭНП (30 : 70) после механического смешения  $\Delta H = 47$  Дж/г, в то время как для смеси, полученной смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций, она составляет 39 Дж/г.

**Таблица 4.** Основные параметры плавления ПЭНП и его смесей с полисахаридами, полученных механическим смешением (числитель) и смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций (знаменатель) (соотношение компонентов 30 : 70)

Система	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
ПЭНП	109	34	60
Целлюлоза–ПЭНП	108/107.5	32/32	45/29
Этилцеллюлоза–ПЭНП	109.5/107	36/35	47/39
Крахмал–ПЭНП	108/108.5	32/31	53/43

Таким образом, введение второго компонента (целлюлозы и этилцеллюлозы) влияет на кристаллизацию ПЭНП в смеси и снижает энтальпию плавления. Степень кристалличности ПЭНП в смеси, приготовленной механическим смешением, выше, чем в смеси, полученной смешением в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций, что является дополнительным подтверждением аморфизации ПЭНП в процессе смешения в условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций. Для смесей крахмал–ПЭНП данный эффект выражен не так явно, поскольку кристалличность крахмала выше,

чем целлюлозы и этилцеллюлозы, и при смешении происходит аморфизация как крахмала, так и ПЭНП. Вследствие этого кристалличность ПЭНП понижается в меньшей степени.

Использование метода ДСК позволило также определить содержание целлюлозы, хитина и хитозана в смесях. Изменение энтальпии плавления ПЭНП, помимо изменения энтальпии вследствие аморфизации, являющейся для данной смеси постоянной величиной, зависит и от содержания второго компонента. Поэтому по разности энтальпий плавления ПЭНП и смесей может быть рассчитано количество содержащихся в них полисахаридов. Как видно из табл. 5, полученные значения близки к начальному соотношению компонентов, в результате чего ДСК может служить косвенным методом для расчета содержания полисахаридов в их смесях с ПЭНП.

Таким образом, при смешении ПЭНП с природными полисахаридами и их производными в условиях воздействия высокотемпературных сдвиговых деформаций происходит образование порошков, несмотря на то, что исходные полисахариды являются неплавкими полимерами; при этом наблюдается частичное разрушение кристаллической структуры ПЭНП. Полученные из этих порошков пленки обладают достаточно высокими механическими характеристиками, а их биodeградируемость зависит от природы используемого полисахарида и его содержания в композиции.

**Таблица 5.** Определение состава фракций смесей полисахарид–ПЭНП методом ДСК

Смесь	Массовое соотношение компонентов	Размер фракции, мм	$\Delta H_{эксп}, \text{мДж}$	Определенное содержание компонентов, %	
				ПЭНП	полисахарид
Целлюлоза–ПЭНП	20 : 80	0.09–0.315	142	79.8	20.2
	20 : 80	0.315–0.63	148	83.2	16.8
	30 : 70	0.071–0.09	128	72.05	27.95
	30 : 70	0.09–0.315	125	70.35	29.65
Хитин–ПЭНП	30 : 70	0.09–0.315	131	73.5	26.5
	30 : 70	0.315–0.63	123	69.2	30.8
	40 : 60	0.315–0.63	111	62.4	37.6
Хитозан–ПЭНП	20 : 80	0.09–0.315	139	78	22
	20 : 80	0.315–0.63	145	81.5	18.5
	30 : 70	0.315–0.63	129	72.5	27.5
	30 : 70	0.63–0.8	125	70.2	29.8
	50 : 50	0.09–0.315	92	51.7	48.3
	50 : 50	0.315–0.63	94	52.8	47.2
	50 : 50	0.63–0.8	93	52.2	47.8

Авторы выражают благодарность С.М. Озерской (Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН) за проведенные микробиологические исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Griffin G.J.L.* // Adv. Chem. Ser. 1974. № 134. P. 159.
2. *Griffin G.J.L.* Brit. Pat. Appl. 55195/73/. 1973.
3. *Clarival A., Halleux J.* // Biodegradable Polymers for Industrial Applications / Ed. by R. Smith. London: Woodhead, 2005. Pt 1. Ch. 1.
4. *Васнев В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2073.
5. *Arvanitoyannis J.S.* // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 39. № 2. P. 205.
6. *Albertson A.-C., Karlsson S.* // Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers / Ed. by G.J.L. Griffin. Glasgow: Blackie, 1994.
7. Handbook of Biodegradable Polymers. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005.
8. *Aburto J., Thiebaud S., Alric I., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J., Panayiotou C.* // Carbohydrate Polymers. 1996. V. 34. P. 101.
9. *Thakore I.M., Desai S., Sarawade D.D., Davi S.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 1. P. 151.
10. *Jang B.C., Huh S.Y., Jang J.G., Bae Y.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 13. P. 3313.
11. *Суворова А.И., Тюкова Н.С., Труфанова Е.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 494.
12. *Рябов С.В., Бойко В.В., Кобрина Л.В., Бортницкий В.И., Штомпель В.И., Дмитриева Т.В., Керча Ю.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1448.
13. *Rogovina S., Vikhoreva G.* // Glyconj J. 2006. V. 23. P. 611.
14. *Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 601.
15. *Прут Э.В., Зеленецкий А.Н.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
16. *Гойхман А.Ш., Соломко В.П.* // Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наукова думка, 1982.



УДК 541.64:539(2+3):535.5

## СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕР–КРАСИТЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА<sup>1</sup>

© 2009 г. А. В. Волков\*, А. А. Тунян\*\*, М. А. Москвина\*, А. Л. Вольтинский\*,  
А. И. Дементьев\*\*, Н. Ф. Бакеев\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Московский педагогический государственный университет  
119882 Москва, Несвижский пер., 3

Поступила в редакцию 22.04.2008 г.

Принята в печать 09.12.2008 г.

Исследованы оптические свойства композиций аморфный полимер–люминесцентный краситель, полученные методом крейзинга (на примере системы поливинилхлорид–родамин 6Ж). Обнаружены резкий рост интенсивности полос поглощения и люминесценции родамина 6Ж, снижение уровня рассеяния света композициями при отжиге образцов выше температуры стеклования  $T_g$ . Наблюдаемые изменения обусловлены диффузией молекул красителя в матрице полимера и залечиванием нанопористой структуры крейзов. Указанные процессы протекают параллельно и независимо друг от друга. При этом формируются прозрачные композиции с низким уровнем рассеяния света и равномерным распределением молекул красителя в матрице полимера. Резкое изменение спектрально-люминесцентных характеристик при термообработке композиции ПВХ–родамин 6Ж выше  $T_g$ , внешне проявляющееся в изменении цвета образцов, дает право рассматривать такие композиции как своеобразные термохромные материалы.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов получения оптически прозрачных композиций, имеющих низкий уровень рассеяния оптического излучения и содержащих молекулы красителя (в том числе люминофоры), исследование структуры, свойств и механизма их образования представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в прикладном аспекте. Это обусловлено перспективностью использования таких систем в практике: квантовой электронике (в качестве лазерно-активных сред [1, 2]), молекулярной электронике (электролюминесцентные устройства [3, 4]), в фотовольтаических ячейках (люминесцентные концентраторы солнечной энергии [5, 6]), в оптоэлектронике (оптические системы записи и хранения информации, в частности голографические регистрирующие среды [7, 8]), при разработке цветных дисплеев [9].

Существует три основных способа создания композиций полимер–краситель: метод полива

из раствора смеси компонентов в общем растворителе, полимеризация раствора мономера, содержащего краситель, и набухание полимерного материала в растворе красителя. Такой подход к формированию композиций существенно ограничивает набор получаемых систем главным образом вследствие термодинамической несовместимости многих пар полимер–краситель, а также в известной степени из-за недостаточной хорошей растворимости полимерного материала. Метод крейзинга полимеров в ААС свободен от указанных выше недостатков и позволяет достаточно легко получить широкий набор композиций полимеров с самыми различными соединениями (красителями в частности), в том числе термодинамически несовместимыми с полимерной матрицей [10–13]. Метод модификации полимеров с использованием явления крейзинга основан на их фундаментальном свойстве – способности к образованию нанопористой структуры с размером пор и фибрилл ~5–15 нм в процессе пластического деформирования (крейзинга) полимерного материала (пленки, волокна) в ААС. Введение красителя в полимерную матрицу осуществляется либо путем вытяжки полимера в ААС, содержащей низкомолекулярный органический компонент, либо путем его деформации в жидкой среде, не содержащей такого компонента, с последующим перенесением в раствор кра-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00411-а), гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ 4897.2006.3) и Госконтракта № 02.523.11.3009.

E-mail: Volkov203@yandex.ru (Волков Александр Васильевич).

сителя в подходящем растворителе. В обоих случаях раствор красителя вначале заполняет возникающую при деформации полимера пористую структуру. В процессе дальнейшей вытяжки происходит коллапс этой структуры и закрытие образовавшихся пор, что сопровождается выталкиванием молекул жидкости из полимера, механическим захватом более крупных молекул красителя с прочной их фиксацией по всему объему полимера. Другой вариант иммобилизации молекул вводимого компонента в композициях, полученных методом крейзинга, связан с их термообработкой выше  $T_c$ . Первый способ фиксации молекул низкомолекулярного компонента в объеме полимерного образца используется при получении композиций на основе волокнообразующих кристаллизующихся полимеров, способных к высоким степеням деформации (поскольку именно при высоких степенях деформации возможен коллапс) [10–12]. Второй вариант наиболее приемлем в случае аморфных полимеров, для которых высокие степени вытяжки (в связи с резким ухудшением механических свойств) не столь характерны. При отжиге композиций на основе аморфных полимеров в свободном состоянии выше  $T_c$  идет процесс усадки полимерной матрицы, сопровождающийся так называемым залечиванием нанопор с образованием оптически прозрачных равномерно окрашенных пленок, что имеет большое значение в практическом плане [13]. Феномен залечивания занимает важное место в науке о полимерах как в связи с прогнозированием долговременной прочности полимерных материалов, так и в связи с решением ряда важных вопросов физики полимеров [14–17], в частности с исследованием механизма диффузии (подвижности) макромолекул в тонких поверхностных слоях и наноразмерных объектах, к которым с полным правом можно отнести фибриллизированный материал крейзов, возникающих при деформации полимеров в ААС.

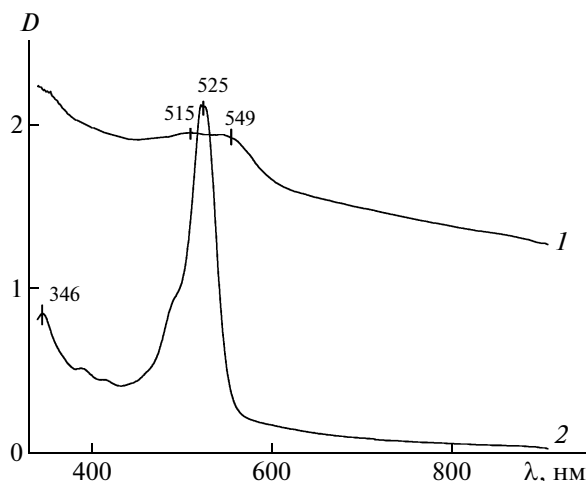
Целью настоящей работы является изучение спектральных свойств композиций аморфный полимер–органический краситель, сформированных методом крейзинга, а также изучение структурных перестроек, протекающих в таких композициях в процессе залечивания при термообработке.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

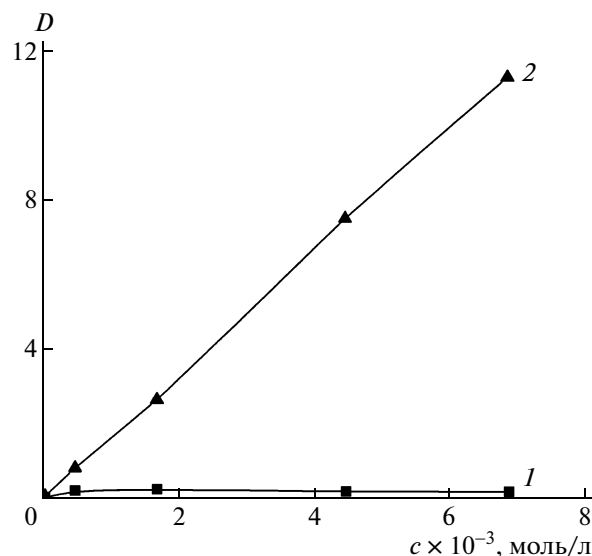
Использовали промышленные пленки аморфного ПВХ и ПВХ с 15% сополимера метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС), который добавляют для снижения хрупкости и увеличения деформируемости полимерного материала. В качестве флуоресцирующего красителя применяли родамин 6Ж (Р6Ж). Содержание Р6Ж в образцах определяли спектральным методом по полосе по-

глощения мономерной формы красителя при  $\sim 525$  нм [18, 19]. Коэффициент экстинкции полосы  $\sim 525$  нм, найденный из спектров поглощения водных растворов Р6Ж, составляет  $9 \times 10^4$  (моль см) $^{-1}$  л. В тех случаях, когда концентрация красителя в образце превышала уровень, необходимый для корректной записи полосы  $\sim 525$  нм, оценку содержания Р6Ж в полимерной матрице проводили по полосе 348 нм, коэффициент экстинкции которой равен  $7.5 \times 10^3$  (моль см) $^{-1}$  л. Композиции полимер–краситель получали путем деформации полимерного образца (пленки толщиной  $\sim 180$  мкм ПВХ и 90 мкм ПВХ/МБС) в изопропиловом спирте (ААС) с последующим его перенесением (в изометрических условиях) в водный раствор красителя. Обработка полимера, подвергнутого крейзингу, в таком растворе приводила к сорбции молекул красителя из водной среды в нанопористой структуре полимерной матрицы. Сушку образцов проводили после их удаления из растягивающего устройства. Степень вытяжки образцов на основе ПВХ составляла 15, а на основе ПВХ–МБС – 15 и 80%. Особенности спектрального поведения композиций, сформированных методом крейзинга, выявляли с помощью образцов сравнения, полученных методом набухания ПВХ в растворе Р6Ж в ацетоне. Длительность отжига композиций при каждой температуре 1 ч. Для снижения влияния так называемого эффекта внутреннего фильтра на интенсивность люминесценции красителя (указанный эффект представляет собой уменьшение интенсивности свечения, связанное с методическими ошибками измерения) образец при записи спектров испускания устанавливали под углом  $45^\circ$  (фронтальное возбуждение) по отношению к направлению падающего излучения [20]. При этом длину волны возбуждающего света 525 нм выбирали в диапазоне максимума поглощения мономерной формы молекул красителя.

Состояние молекул красителя в матрице полимера (характер агрегации и распределение молекул красителя в образце) анализировали методами спектроскопии в УФ- и видимой области и флуоресцентной спектроскопии (спектрофотометры Ultrospec 110 pro Amergham и Hitachi Fluorescence Spectrophotometer F-3000). Контроль за процессом залечивания полимерной матрицы осуществляли, анализируя уровень рассеяния света композициями при регистрации спектров поглощения. Интенсивность рассеяния определяли в единицах оптической плотности при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения красителя на уровне базовой линии этой полосы. Данные, полученные методом UV-VIS-спектроскопии, дополняли результатами ДСК ( $T_c$  определяли при скорости сканирования 10 град/мин на ДСК-анализаторе TA4000 фирмы “Mettler”).



**Рис. 1.** Спектры поглощения композиции ПВХ–Р6Ж до (1) и после термообработки при 110°C (2). [Р6Ж] =  $1.7 \times 10^{-3}$  моль/л.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности полосы поглощения Р6Ж от его содержания в композиции на основе ПВХ до (1) и после ее термообработки при 110°C (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены соответственно UV-VIS-спектры композиции ПВХ–Р6Ж и зависимость оптической плотности полос поглощения красителя от его содержания в матрице полимера до и после отжига образца выше  $T_c$  (для ПВХ в блоке  $T_c = 77^\circ\text{C}$ ). Обращают на себя внимание следующие особенности поведения спектральных характеристик. Термообработка приводит к резкому увеличению интенсивности полосы поглощения красителя и сильному снижению уровня рассеяния света полимерной композицией. Отношение интенсивности полосы поглощения красителя после отжига к ее интенсивности до проведения указанной процедуры линейно возрастает с повышением содержания Р6Ж в полимерной матрице и при концентрации красителя  $\sim 7 \times 10^{-3}$  моль/л становится равным 50 (рис. 2).

Вид полосы поглощения, ее контур и положение позволяют сделать вывод о состоянии (степени агрегации) молекул красителя в матрице полимера. Следует заметить, что характер агрегации молекул красителей (в частности Р6Ж) в различных жидких средах исследовался достаточно подробно с помощью именно спектральных методов [18, 19]. Одна из причин повышенного интереса к данной теме обусловлена резким изменением люминесцентных характеристик красителей с изменением степени агрегации их молекул. До отжига молекулы красителя в нанопорах полимерной матрицы при не очень низких концентрациях присутствуют в виде димеров. На это указывает как наличие двух полос поглощения в спектре красителя (549, основная наиболее

интенсивная полоса, и 515 нм), так и их сдвиг соответственно в длинноволновую и коротковолновую области по отношению к мономерной форме красителя (полоса 525 нм). Последняя, как следует из рис. 1, образуется в результате термообработки [18, 19]. Молекулы Р6Ж склонны к формированию ассоциатов и прежде всего димеров за счет образования водородных связей между амино- и карбоксильными группами, которые присутствуют в структуре красителя [18]. Следует отметить, что основной формой ассоциации молекул красителя в матрице полимера во всем исследованном интервале концентраций ( $\sim 10^{-5}$ – $10^{-2}$  моль/л) до термообработки являются димеры. Это наиболее устойчивые единицы ассоциативных комплексов, поскольку основная полоса поглощения ассоциатов более высокого ранга достаточно сильно сдвинута по отношению к полосе поглощения димеров в область либо более коротких (505–510 нм [21]), либо более длинных волн ( $\sim 560$  нм [18]). Указанные полосы принадлежат ассоциатам с углом между плоскостями объединившихся молекул соответственно меньше и больше  $90^\circ$ . Снижение концентрации Р6Ж в полимерной матрице (до стадии термообработки) приводит к смещению равновесия мономер–димер в сторону мономерной формы красителя. Об этом свидетельствуют как сдвиг основной полосы поглощения Р6Ж с  $\sim 550$  до  $\sim 530$  нм, так и результаты исследования люминесцентных свойств композиций полимер–краситель, которые будут представлены ниже. После термообработки в спектре композиции ПВХ–краситель присутствует только полоса поглощения мономерной

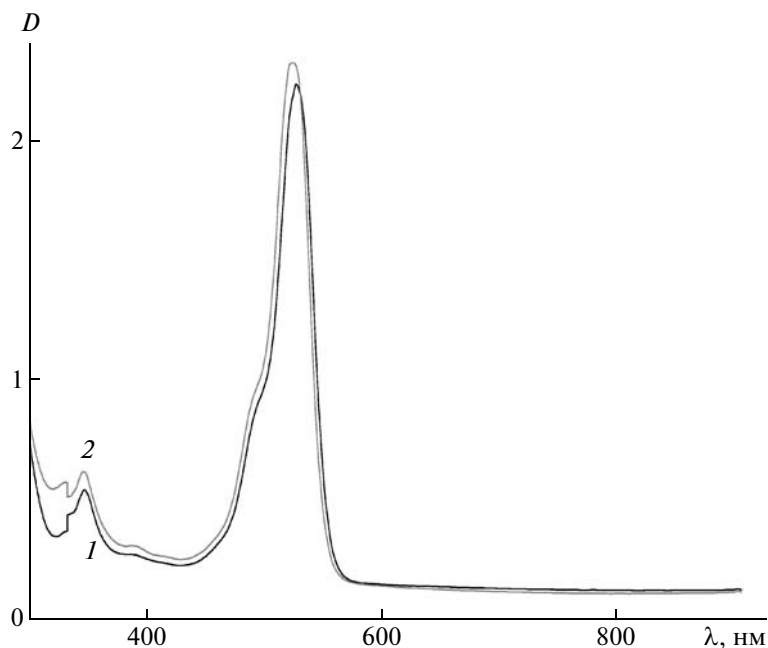
формы Р6Ж (~525 нм) с характерным коротковолновым плечом.

Изменения, наблюдаемые в спектрах Р6Ж при отжиге композиций, можно объяснить, приняв во внимание морфологию полимерной матрицы крейзованного образца, деформированного в ААС, а именно наличие чередующихся областей с нанопористой структурой и областей блочного полимера, размер которых (в зависимости от типа полимерной матрицы и условий деформирования) колеблется от нескольких десятых микрона до ~10 мкм [10, 11]. Линейная плотность крейзов обычно составляет от нескольких десятков до нескольких сотен единиц на 1 мм. Крейзы содержат полимерный материал с коллоидной степенью дисперсности в виде фибрилл (агрегаты ориентированных макромолекул), соединяющих их стенки. Фибриллы можно рассматривать в качестве асимметричных коллоидных частиц, концы которых закреплены на противоположных стенках крейза. Размер (диаметр) фибрилл и пустот между ними равен ~5–10 и 5–15 нм соответственно [10–12]. Межфибрилярное пространство и является той пористой средой, которая заполняется молекулами второго компонента при образовании композиции. Иначе говоря, в образце, деформированном в ААС, молекулы вводимого соединения (Р6Ж) находятся в адсорбированном состоянии на поверхности высокодисперсного фибриллизованного материала. Термообработка композиции выше  $T_c$  сопровождается диффузией молекул красителя из объема крейзов в те области полимерной матрицы, которые ранее красителя не содержали (участки блочного полимера и объем фибрилл). В результате такой миграции молекул красителя достигается эффект разбавления. При этом локальная концентрация Р6Ж в крейзах снижается приблизительно во столько раз, во сколько объем всей полимерной матрицы превышает объем нанопор. Оценка доли нанопор с учетом содержания фибрилл в крейзах (~25% [10, 11]), уровня деформации полимерного образца (~15%) и степени его усадки при удалении жидкой среды в процессе сушки при комнатной температуре (~80%) дает значение ~1%. Отсюда следует, что степень разбавления приблизительно равна 100. Следует отметить, что диссоциация димеров молекул красителей на мономеры в различных жидкостях (вода, спирты) — хорошо известный факт [18]. Данные о протекании этого процесса, как и в нашем случае, получены с использованием спектральных методов.

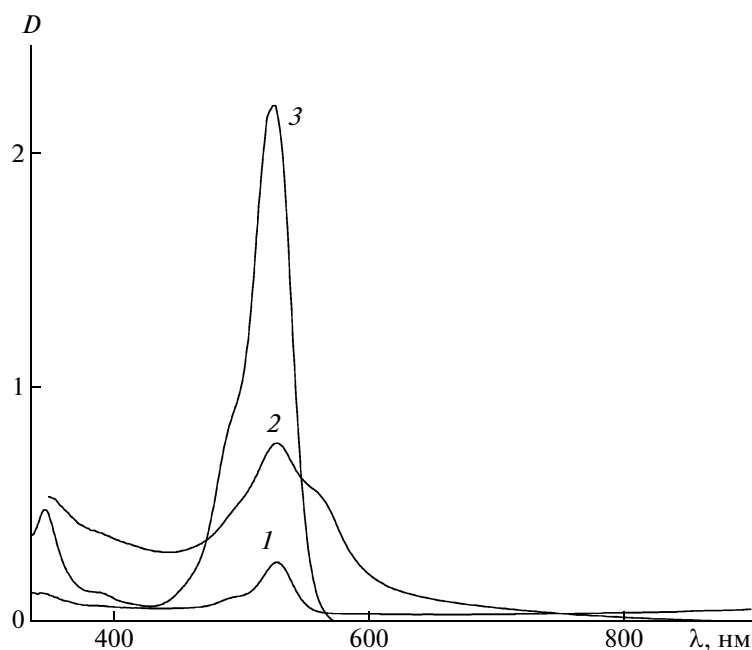
Исследование растворов красителей показало, что снижение концентрации красителя в жидкой среде на два порядка (в соответствующем диапазоне концентраций) способствует переходу димеров в мономерную форму. За счет эффекта разбавления димеры Р6Ж в матрице полимера (как и в жидких средах) диссоциируют на мономеры, и

сформированная таким образом композиция представляет собой уже твердый раствор мономерной формы красителя в полимере с достаточно равномерным распределением его по объему образца. Не тривиальным фактом является постоянство интенсивности полосы поглощения Р6Ж в очень широком диапазоне концентраций (от  $\sim 5 \times 10^{-4}$  до  $7 \times 10^{-3}$  моль/л) для образцов, не прошедших стадию термообработки. До отжига композиции молекулы красителя локализованы в нанопористой структуре крейзов, т.е. распределены в матрице полимера крайне неравномерно. Это и является причиной очень низкого значения интенсивности полосы поглощения красителя и ее постоянства в широком интервале концентраций Р6Ж в неотожженных образцах. В данном случае мы имеем дело с ярко выраженным нарушением основного закона поглощения оптического излучения — закона Бугера—Ламберта—Бера [22, 23], согласно которому оптическая плотность полосы поглощения должна быть пропорциональна концентрации поглощающего соединения. Резкое увеличение интенсивности полосы поглощения красителя в результате отжига композиции как раз и обусловлено ростом равномерности распределения молекул Р6Ж в матрице полимера в процессе термообработки образца, поскольку формирующаяся в процессе отжига композиция начинает подчиняться закону Бугера—Ламберта—Бера. Изменение степени агрегации молекул красителя (переход димеров Р6Ж в мономерную форму) при отжиге не может сильно повлиять на интенсивность полосы поглощения красителя, так как коэффициент экстинкции мономерной формы обычно лишь не более чем в 2 раза превышает соответствующую величину для димеров [18].

Результаты анализа оптических эффектов, проявляющихся при отжиге систем полимер—краситель, подтверждаются экспериментами по исследованию композиций, сформированных методом набухания (Р6Ж вводили в матрицу ПВХ путем обработки полимерного образца раствором красителя в ацетоне). В композициях, полученных таким методом, молекулы Р6Ж с самого начала присутствуют в виде мономеров, которые равномерно распределены по объему полимерной матрицы. На это указывает очень незначительный рост интенсивности полосы поглощения мономерной формы красителя ~525 нм при термообработке образца выше  $T_c$  (рис. 3). Введение Р6Ж в пористую структуру полимерной матрицы путем крейзинга полимерной композиции, полученной методом набухания, приводит к появлению фракции молекул красителя, которая характеризуется, как было показано выше, крайне неравномерным распределением по объему образца. Спектрально это проявляется в виде длинноволнового плеча, принадлежащего диме-



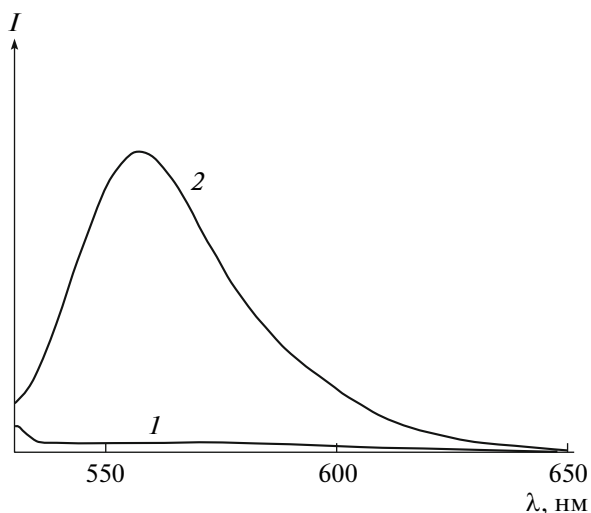
**Рис. 3.** Спектры поглощения композиции ПВХ–Р6Ж, полученной методом набухания, до (1) и после ее термообработки при 110°C (2). [Р6Ж] =  $1.5 \times 10^{-3}$  моль/л.



**Рис. 4.** Спектры поглощения композиции ПВХ–Р6Ж, полученной методом набухания: 1 – исходная концентрация, содержащая  $2 \times 10^{-4}$  моль/л Р6Ж, 2 – композиция после введения в нее методом крейзинга молекул Р6Ж в количестве  $2 \times 10^{-3}$  моль/л, 3 – композиция после термообработки при 110°C.

рам Р6Ж, у полосы поглощения мономерной формы красителя ~525 нм (рис. 4). При последующем прогревании композиции выше  $T_c$  это плечо исчезает, и резко увеличивается интенсивность полосы ~525 нм за счет формирования равномер-

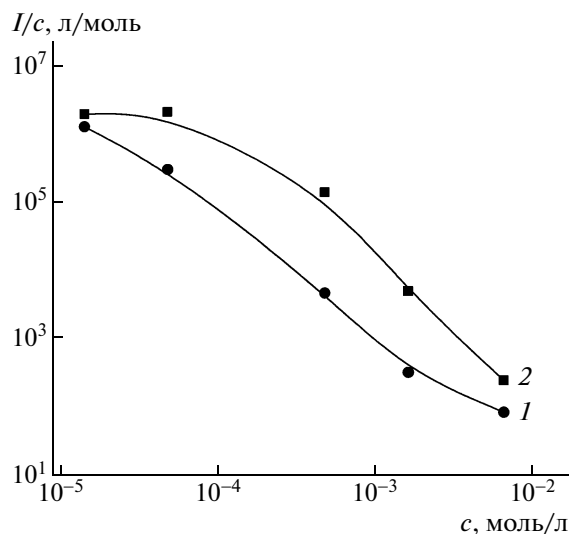
ного распределения молекул красителя в образце путем их диффузионной миграции из микропор по всему объему полимерной матрицы. Таким образом, применяя методы крейзинга и набухания к одному и тому же образцу, можно получить систе-



**Рис. 5.** Спектры люминесценции композиции ПВХ–Р6Ж до (1) и после ее термообработки при 110°C (2). [Р6Ж] =  $5 \times 10^{-4}$  моль/л.

мы, одновременно содержащие фракции равномерно и неравномерно распределенных молекул красителя по объему полимерной матрицы. Вид спектров поглощения резко меняется с изменением характера распределения молекул красителя в образце.

Исследование спектров люминесценции Р6Ж существенно дополняет сведения о состоянии молекул красителя в матрице полимера. Основным моментом при таком анализе в данном случае является положение, согласно которому интенсивная люминесценция наблюдается для мономерной формы Р6Ж, квантовый выход люминесценции димеров красителя близок к нулю [18–21]. В связи с этим процессы, приводящие к росту люминесценции, часто связывают с увеличением содержания мономеров люминофора в исследуемой системе [18–21]. На рис. 5 и 6 приведены соответственно спектры люминесценции композиции ПВХ–Р6Ж и зависимость удельной люминесценции красителя от его содержания в матрице полимера до и после отжига образца выше  $T_c$ . Во всем исследованном диапазоне концентраций ( $10^{-5}$ – $10^{-2}$  моль/л) интенсивность люминесценции после отжига композиции возрастает, причем коэффициент, определяющий это изменение, с повышением содержания красителя проходит через максимум при концентрации Р6Ж  $5 \times 10^{-5}$  моль/л. Термообработка композиции такого состава вызывает рост интенсивности люминесценции в  $\sim 30$  раз (рис. 5, 6). Такое увеличение интенсивности люминесценции прямо указывает на повышение содержания мономерной формы Р6Ж в композиции при ее отжиге, что, как было показано выше, обусловлено эф-



**Рис. 6.** Зависимость удельной интенсивности люминесценции Р6Ж от его содержания в композиции на основе ПВХ до (1) и после ее термообработки при 110°C (2).

фектом разбавления при диффузии молекул красителя в матрице полимера. Следовательно, данные метода люминесценции подтверждают результаты, полученные при исследовании UV-VIS-спектров.

Для композиций с низким и высоким содержанием красителя удельная люминесценция при термообработке меняется намного слабее. В первом случае это обусловлено наличием в нанопорах до термообработки наряду с димерами красителя определенного количества мономеров Р6Ж, так что их содержание при отжиге в данном случае не должно сильно меняться. Общее снижение удельной величины люминесценции с ростом содержания красителя в композиции, а также сближение соответствующих кривых при высокой концентрации люминофора могут быть связаны с процессом концентрационного тушения люминесценции. Тушение люминесценции в неотожженных образцах обусловлено димеризацией молекул красителя (статический вариант тушения [18, 20]). После термообработки, когда в композиции присутствует только мономерная форма Р6Ж, процесс тушения можно объяснить переносом энергии электронного возбуждения между молекулами красителя, энергетическое состояние которых из-за структурных флуктуаций окружения неодинаково [20, 24]. Длинноволновый (“красный”) сдвиг максимума люминесценции Р6Ж на 60 нм (с  $\sim 540$  до  $\sim 600$  нм) с повышением содержания Р6Ж в композиции находится в согласии с предполагаемым механизмом тушения в отожженных образцах [24, 25]. Важно отметить, что рост интенсивности полос поглощения и люминесценции при отжиге композиции приводит

к изменению цвета образцов от малинового до ярко-оранжевого. Такой термохромный эффект может представлять интерес с точки зрения его практического использования (системы записи и хранения информации, термодатчики).

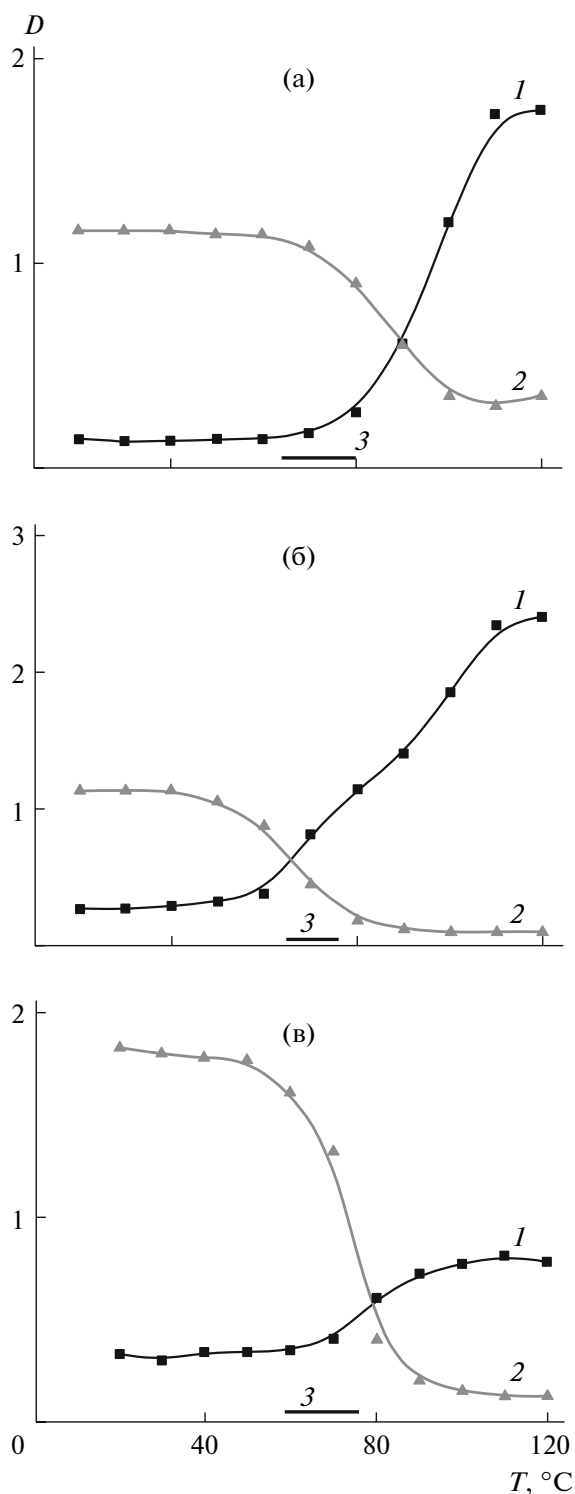
Изменение уровня рассеяния света при термообработке композиций обусловлено снижением концентрации и размера рассеивающих центров – микронеоднородностей оптической среды [26]. Наиболее вероятным претендентом на роль таких неоднородностей в данном случае являются крейзы – области полимерной матрицы, обладающие нанопористой структурой, которые присутствуют в неотожженном образце и исчезают из него в результате термообработки выше  $T_c$  в процессе залечивания. Можно полагать, что падающее на образец излучение рассеивается на границе раздела двух областей деформированного полимерного материала – блочных участков и крейзов. Показатели преломления данных областей должны достаточно сильно отличаться в связи с их неодинаковой плотностью. Это может являться причиной рассеяния света композицией, содержащей крейзы, поскольку уровень рассеяния света композициями определяется разницей показателей преломления указанных областей. Усадка образца при испарении из него жидкости после освобождения из растягивающего устройства сопровождается процессом коагуляции фибрилл. Фибриллы сворачиваются, образуя локальные коагуляционные контакты друг с другом, однако пористая структура, присущая крейзам, еще сохраняется, что является причиной достаточно высокого уровня рассеяния света такими образцами. Термообработка композиции выше  $T_c$  приводит к коалесценции (полному слиянию) фибрилл, исчезновению пор, выравниванию плотностей и соответственно показателей преломления соседних участков, а также, как следствие, к образованию оптически прозрачной композиции с низким уровнем рассеяния света. Исчезновение пор при отжиге композиций выше  $T_c$  подтверждается усадкой образца от 78 до 100%. При этом образец принимает размеры, которые он имел до вытяжки в ААС. Основная доля усадки (78%) происходит при удалении из образца жидкой фазы.

Таким образом, контролируя интенсивность полос поглощения и люминесценции красителя, а также уровень рассеяния образца, можно следить за двумя процессами, протекающими при отжиге композиций: диффузионным перераспределением молекул красителя в объеме полимерной матрицы и залечиванием ее структурных неоднородностей (нанопор). Для более глубокого понимания механизма указанных процессов и сопровождающих их структурных перестроек исследовали зависимости спектральных характеристик от температуры обработки композиции в широком температурном интервале. Полученные

результаты сопоставляли с данными ДСК по температурному интервалу стеклования тех же композиций. Это сопоставление предоставляет информацию о связи крупномасштабной сегментальной подвижности макромолекул, размораживающейся в интервале температур стеклования, с процессами диффузии и залечивания, протекающими в матрице полимера при отжиге композиций.

На рис. 7 приведены зависимости интенсивности полосы поглощения Р6Ж и уровня рассеяния света композициями от температуры обработки образца в диапазоне 20–120°C. Здесь же показан интервал стеклования композиций по данным ДСК. Обращают на себя внимание следующие особенности температурного поведения указанных спектральных характеристик. Как интенсивность полосы Р6Ж, так и уровень рассеяния света достаточно резко меняются в некотором интервале температур. Во всех случаях процесс активной диффузии молекул красителя начинается после размораживания крупномасштабной сегментальной подвижности макромолекул (температура резкого увеличения интенсивности полосы поглощения красителя либо совпадает, либо выше начальной температуры стеклования). Диффузия молекул Р6Ж в матрице полимера и образование композиций с их равномерным распределением по объему образца заканчиваются на 25–30°C выше конечной температуры интервала стеклования. Такое запаздывание обусловлено относительно невысокой скоростью диффузии. Процесс диффузии молекул красителя не успевает завершиться в температурном интервале стеклования и продолжается после полного перехода системы в высокоэластическое состояние. Начало процесса залечивания в композициях ПВХ–Р6Ж совпадает с началом размораживания сегментальной подвижности (совпадают соответствующие температуры, рис. 7а).

Для композиции с ПВХ–МБС начало залечивания достаточно сильно (на ~15°C) сдвинуто в область низких температур по сравнению с сегментальной подвижностью (рис. 7б, 7в). Такой сдвиг обусловлен продолжающимся с ростом температуры (после удаления жидкой среды из пористой структуры полимерной матрицы) процессом коагуляции фибрилл. При этом размер пор и их число сокращаются, что должно приводить к снижению уровня рассеяния света композицией. Однако полное залечивание нанопористой структуры происходит лишь при коалесценции фибрилл, которая начинается в температурном интервале стеклования, а завершается на 15–20°C выше конечной температуры этого интервала, т.е. связана с крупномасштабной сегментальной подвижностью. Снижение температурного интервала залечивания композиций на



**Рис. 7.** Интенсивность полосы поглощения красителя (1) и уровень рассеяния света (2) в композициях ПВХ–Р6Ж и ПВХ(МБС)–Р6Ж в зависимости от температуры обработки образцов: ПВХ–Р6Ж, деформированного в ААС на 15 (а) и ПВХ(МБС)–Р6Ж, деформированного на 15 (б) и 80% (в). 3 – интервал стеклования композиций по данным ДСК. [Р6Ж] =  $1 \times 10^{-3}$  (а, в) и  $2.8 \times 10^{-3}$  моль/л (б).

основе ПВХ–МБС на  $\sim 10\text{--}20^\circ\text{C}$  по сравнению с соответствующим интервалом для композиций на основе чистого ПВХ может быть связано с более высокой гибкостью фибрилл в первом случае, обусловленной присутствием МБС. Однако, поскольку введение МБС в полимерную матрицу практически не отражается на величине  $T_g$ , механизм его влияния на феномен залечивания еще предстоит выяснить. Начало залечивания может быть сдвинуто в область низких температур по отношению к началу процесса диффузии молекул красителя (рис. 7б, 7в), а после окончания залечивания диффузия еще может продолжаться (рис. 7). Заметное расхождение температурных интервалов диффузии молекул красителя и залечивания полимерной матрицы объясняется тем, что в общем случае эти процессы протекают параллельно и независимо друг от друга. Тезис о независимости диффузии и залечивания подтверждается исследованием спектров поглощения полимерной матрицы ПВХ, полученной методом крейзинга, но не содержащей красителя. Спектральное поведение пустой матрицы, связанное с уровнем рассеяния света, ничем не отличается от такового для композиции, т.е. отсутствие молекул красителя в образце совершенно не влияет на протекание залечивания его пористой структуры при термообработке.

Сравнение температурного хода спектральных характеристик для образцов на основе ПВХ–МБС с разной степенью деформации в ААС (15 и 80%, рис. 7б, 7в) согласуется с представлениями о протекании термически стимулированных процессов диффузии красителя в матрице полимера и залечивания микронеоднородностей пористой структуры, возникающих в матрице в результате крейзинга и последующего удаления жидкой среды. Действительно, с повышением степени деформации увеличивается не только ширина раскрытия крейзов, но и растет их число, т.е. увеличиваются объем и количество рассеивающих областей. Это в свою очередь должно приводить к росту уровня рассеяния света композицией до термообработки и, следовательно, к более заметному изменению указанного параметра при отжиге. Снижение степени вытяжки, наоборот, ведет к более сильному увеличению интенсивности полосы поглощения Р6Ж при отжиге композиции. Происходит это в значительной степени за счет повышения неравномерности распределения молекул красителя в матрице полимера (благодаря увеличению относительного содержания участков блочного полимера по сравнению с суммарным объемом крейзов), что, как показано выше, наряду с концентрацией красителя в образце отвечает за рост интенсивности полосы поглощения красителя в результате термообработки.

Таким образом, при термообработке композиций аморфный полимер (ПВХ)–люминесцент-



ный краситель (Р6Ж), полученных методом крейзинга, в достаточно широком температурном интервале (включающем интервал температур стеклования) параллельно и независимо друг от друга протекают процессы, связанные как с диффузией молекул красителя, так и с залечиванием микронеоднородностей матрицы. Диффузия молекул красителя сопровождается диссоциацией его димеров с образованием люминесцирующей мономерной формы. Процесс залечивания связан с эволюцией структуры нанопористых областей (крейзов), которая обязана коагуляции (ниже  $T_c$ ) и последующей коалесценции фибрилл (в интервале  $T_c$  и выше). Коалесценция фибрилл и диффузия молекул красителя стимулируются на молекулярном уровне крупномасштабной сегментальной подвижностью макромолекул.

Следует подчеркнуть, что все обнаруженные в настоящей работе особенности спектрального поведения композиций полимер–краситель обязаны уникальной структуре полимерного материала, полученного методом крейзинга (чередование с высокой частотой нанопористых областей и областей блочного полимера). Резкое изменение спектрально-люминесцентных характеристик при термообработке композиций ПВХ–Р6Ж выше  $T_c$ , внешне проявляющееся в изменении цвета образцов от малинового до ярко-оранжевого, дает право рассматривать их как своеобразные термометрические материалы, которые могут быть использованы на практике.

Авторы выражают искреннюю признательность Е.Г. Рухле за помощь в проведении спектральных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондарев С.Л., Кнюкито В.Н., Степура В.И., Ступак А.П., Турбан А.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. № 2. С. 179.
2. Ishenko A.A. // Quantum Electronics. 1994. V. 24. № 6. P. 471.
3. Кухто А.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 2. P. 151.
4. Kaur A., Cazeca M.J., Sengupta S.K., Kumar J., Tripathy S.K. // Synth. Metals. 2002. V. 126. № 2–3. P. 283.
5. Nierengarten J., Hadziioannou G. // Materials Today. 2001. V. 4. № 6. P. 16.
6. Bakr N.A., Mansour A.F., Hammat M. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 14. P. 3316.
7. Ciuchi F., Mazzulla A., Carbone G., Cipparrone G. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5689.
8. Wu Y.L., Natansohn A., Rochon P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 22. P. 7822.
9. Hung L.S., Chen S.H. // Mater. Sci. Eng. R. 2002. V. 39. № 5–6. P. 143.
10. Bakeev N.F., Volynskii A.L. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
11. Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
12. Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
13. Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М. Пат. 2305724 Россия. 2006.
14. Boiko Y.M., Lyngaae-Jørgensen J. // Polymer. 2005. V. 46. № 16. P. 6016.
15. Boiko Y.M., Lyngaae-Jørgensen J. // Polymer. 2004. V. 45. № 25. P. 8541.
16. Kim Y.H., Wool R.P. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. P. 1115.
17. Berger L.L., Sauer B.B. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.
18. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
19. Reisfeld R., Zusman R., Cohen Y., Eyal M. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 147. № 23. P. 142.
20. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М.: МГУ, 1994. Т. 1.
21. Чибисов А.К., Кеце Г.А., Левшин Л.В., Славнова Т.Д. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 1. С. 83.
22. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
23. Лозовая Т.Н., Потапов А.В., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 2001. Т. 68. № 4. С. 423.
24. Сенаторова Н.Р., Левшин Л.В., Рыжиков Б.Д. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. № 4. С. 659.
25. Блажин В.Д. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30. № 4. С. 667.
26. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ШУНГИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА В ТРОЙНЫХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

© 2009 г. В. А. Тимофеева\*, С. С. Рожков\*, Н. Ф. Кедрина\*,  
Н. П. Бессонова\*\*, А. Б. Соловьева\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 02.04.2008 г.

Принята в печать 18.11.2008 г.

Исследовано влияние шунгитового наполнителя с содержанием углерода 39 мас. % на степень кристалличности полипропилена и полиэтилена в тройных смесевых композициях. Объемное соотношение ПП : ПЭ = 80 : 20 и 50 : 50. С увеличением содержания шунгитового наполнителя доля кристаллической фазы ПП в смесях растет, а степень кристалличности ПЭ падает, что связано с большим сродством полипропилена к шунгитовому наполнителю. Методом АСМ исследована структура поверхности исходных и наполненных шунгитом композиций ПП–ПЭ различного состава. Показано, что особенности структуры поверхности композиций зависят как от соотношения количества полимеров, так и от порядка введения компонентов в систему.

Одной из проблем, возникающих при создании электропроводящих смесевых полимерных композиций, содержащих дисперсные наполнители (сажа, графит, углеродные волокна, порошки металлов), является достижение воспроизводимости значений удельной электропроводности  $\sigma_{dc}$  систем [1]. Однако вследствие довольно резкого (на 10 порядков) роста величин  $\sigma_{dc}$  вблизи порога протекания при относительно небольшом (~3%) изменении объемного содержания наполнителя  $\Phi$  получать системы с воспроизводимыми электропроводящими свойствами оказывается достаточно сложно.

В работах [2, 3] было показано, что электропроводящие композиции на основе ПП и шунгитового наполнителя (ШН), получаемого при измельчении углеродсодержащих горных пород Карелии – шунгитов [4], могут обладать хорошей воспроизводимостью электрических свойств в широком диапазоне значений  $\sigma_{dc} = 10^{-11} - 10^{-2}$  (Ом см)<sup>-1</sup>. Это связано с тем, что при использовании ШН композиции с указанным уровнем  $\sigma_{dc}$  могут быть получены при  $\Phi$ , превосходящих соответствующие значения порога протекания  $\Phi^*$ , когда электрические свойства

композиций не столь резко зависят от небольших вариаций величины  $\Phi$ .

Основные компоненты шунгитов – некристаллический углерод и двуокись кремния, в их состав входит также ряд оксидов металлов [4–6]. Характерным свойством ШН является хорошая совместимость с полярными и неполярными полимерами, связанная с мозаичной структурой поверхности шунгита, включающей гидрофобные и гидрофильные участки [7, 8]. Это свойство ШН позволяет получать на его основе композиции с высокой степенью наполнения [2, 9, 10].

Известно [11–13], что новые возможности для создания электропроводящих композиций открываются при введении наполнителя в полимерные смеси. Так, в саженаполненных композициях на основе смесей ПЭ с ПП, полиоксиметиленом и полистиролом были достигнуты большие значения электропроводности на постоянном и переменном токе ( $\sigma_{dc}$  и  $\sigma_{ac}$  соответственно) при меньшем объемном содержании наполнителя, чем для саженаполненных композиций с индивидуальными полимерами. Такие эффекты обычно связываются с неоднородностью распределения наполнителя в полимерных смесях (преимущественное распределение наполнителя в одной из полимерных фаз вследствие большего “химического сродства” частиц наполнителя к этой фазе или на границе раздела фаз), что обуславливает

E-mail: timofeeva@polymer.chph.ras.ru (Тимофеева Виктория Андреевна).

эффективное достижение порога протекания при значениях  $\Phi$ , меньших величины  $\Phi^*$  для данной полимерной матрицы. Аналогичный результат был получен и для шунгитонаполненных смесей ПП–ПЭ [14]. В этом случае удалось добиться снижения  $\Phi^*$  смеси ПП–ПЭ–ШН на 6–8% по сравнению со смесями ПП–ШН при одновременном увеличении значений  $\sigma_{dc}$  и  $\sigma_{ac}$ . Оказалось также, что порядок введения компонентов в систему ПП–ПЭ–ШН значительно влияет на величину порога протекания и электропроводность композиций. В работе [14] было высказано предположение, что электропроводящие характеристики шунгитонаполненных смесей ПП–ПЭ определяются не только фактором неоднородности распределения ШН в полимерных смесях, но и структурными изменениями, происходящими в компонентах смеси ПП–ПЭ при введении ШН. Установлению влияния шунгитового наполнителя на структуру поверхности и морфологию полимерных компонентов в смесях ПП–ПЭ–ШН посвящена данная работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиций в работе использовали порошкообразный ПП с показателем текучести расплава (ПТР) 1.7 г/10 мин ( $H = 2.1$  кг,  $T = 190^\circ\text{C}$ ) и гранулированный ПЭ высокой плотности с ПТР 1.3 г/10 мин ( $H = 2.1$  кг,  $T = 190^\circ\text{C}$ ). Минеральным наполнителем служил измельченный ШН<sup>1</sup> с содержанием углерода 39 мас. % (ШН-39). Размер основной фракции частиц составлял 0.5–10 мкм. При этом доля такой фракции достигала 70 мас. %.

Композиции получали в смесителе типа “Брабендер” смешением в расплаве при  $180^\circ\text{C}$ . Смесей ПП–ПЭ–ШН приготавливали двумя способами. В первом случае ШН вводили в расплав ПП и после 5 мин смешения такой системы добавляли ПЭ, а затем полученную смесь обрабатывали еще 5 мин (способ 1). Во втором случае ШН вводили в приготовленную двойную композицию ПП и ПЭ (ПЭ добавляли в расплав ПП через 5 мин), а ШН вводили в систему сразу (через 10–20 с) после введения ПЭ (способ 2) [14]. Общее время смешения всех исследуемых композиций составляло 10 мин. Исследовали наполненные композиции с объемным соотношением ПП к ПЭ 80 : 20 и 50 : 50 (ПП-80 : ПЭ-20 и ПП-50 : ПЭ-50 соответственно). При добавлении ШН соотношение полимерных компонентов в смеси оставалось постоянным. Объемное содержание шунгитового наполнителя в композициях варьировали от 5 до 45 об. %.

Степень кристалличности и температуру кристаллизации ПП в композициях с ШН определя-

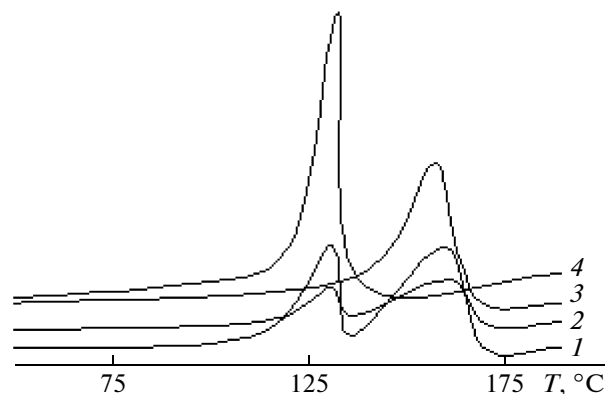


Рис. 1. Термограммы плавления композиций ПП-80–ПЭ-20 (1), ПП-80–ПЭ-20–ШН 22 об. % (2), ПП (3), ПЭ (4).

ли методом ДСК с помощью сканирующего калориметра “Perkin-Elmer” (модель DSC7). Степень кристалличности  $\alpha_{\text{ПП}}$  и  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  рассчитывали по соотношению  $\alpha_i = \Delta h_i / \Delta h_{0i}$ , где  $\Delta h_i$  – теплота плавления, отнесенная к навеске полимера  $i$  (ПП или ПЭ) и найденная из площади пика плавления образца, ограниченного базовой линией;  $\Delta h_{0\text{ПП}} = 165$  Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического ПП и  $\Delta h_{0\text{ПЭ}} = 294$  Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического ПЭ [15]. Образцы для определения  $\alpha_{\text{ПП}}$  и  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  получали в соответствии с методикой, приведенной в работе [14].

Исследования методом АСМ проводили на сканирующем зондовом микроскопе “Solver P-47” (производство NT-MDT, г. Зеленоград) в полу-контактной моде в режиме топографии. Использовали кантилеверы серии NSG 11 с жесткостью 40 Н/м и резонансной частотой ~160 кГц. Образцы для АСМ-исследований готовили в виде пленок, которые получали при свободной кристаллизации из расплава формируемых композиций, помещенных между пластинами слюды.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ПП и ПЭ термодинамически несовместимы. Введение ШН, вне зависимости от его содержания в композиции, не влияет на совместимость полимеров. На рис. 1 представлены термограммы плавления смеси ПП-80–ПЭ-20 и той же смеси, содержащей 22 об. % ШН. Для сравнения здесь же приведены термограммы плавления индивидуальных полимеров. Видно, что положение пиков плавления полимеров не изменяется в наполненной смеси по сравнению с исходной и соответствует положению пиков плавления индивидуальных полимеров. Это свидетельствует о несовместимости компонентов в

<sup>1</sup> Измельченный ШН был предоставлен Н.Н. Рожковой (Институт геологии Карельского центра РАН).

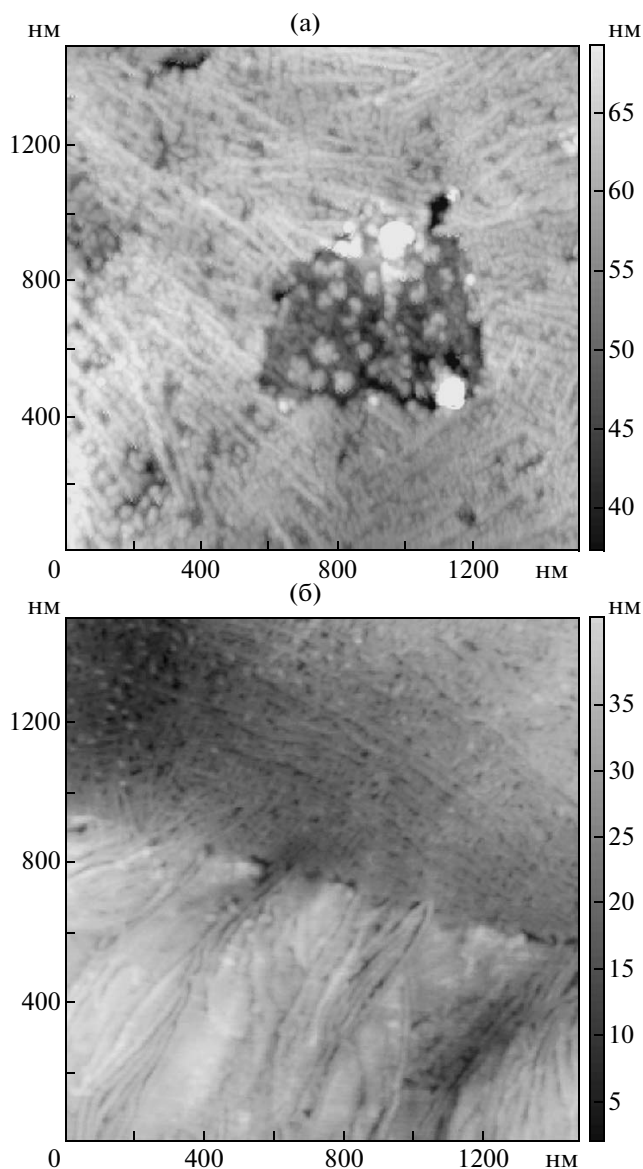


Рис. 2. АСМ-изображения участков поверхности ( $1.5 \times 1.5$  мкм) смесей ПП-80–ПЭ-20 (а) и ПП-50–ПЭ-50 (б), полученные в режиме топографии.

указанных смесях. Аналогичные результаты были получены для смесей ПП-50–ПЭ-50 и ПП-50–ПЭ-50–ШН.

Однако морфология смесей ПП-80–ПЭ-20 и ПП-50–ПЭ-50, как свидетельствуют данные АСМ, различна. На рис. 2 представлены наиболее типичные из полученных (не менее 30 для каждого образца) АСМ-изображений участков поверхности размером  $1.5 \times 1.5$  мкм смесей ПП-80–ПЭ-20 и ПП-50–ПЭ-50. Из приведенных изображений следует, что в первом случае на фоне упорядоченной ламелярной структуры ПП наблюдаются включения ПЭ (0.1–0.7 мкм), также имеющие ламелярную структуру. В случае смеси ПП-50–

ПЭ-50 (рис. 2б) на АСМ-изображениях фиксируются протяженные неупорядоченные области кристаллических фаз ПП и ПЭ, структура которых в обоих случаях представлена ламелями разной толщины. Формирование таких протяженных кристаллических областей ПП и ПЭ в смеси ПП-50–ПЭ-50 подтверждается и на более крупных (~10 мкм) АСМ-изображениях фрагментов поверхности.

Структура поверхности шунгитонаполненных композиций ПП-80–ПЭ-20 и ПП-50–ПЭ-50 при содержании ШН до 20 об. % практически не отличается от структуры поверхности исходных смесей ПП–ПЭ и не зависит от порядка введения компонентов (способы 1 и 2). В этих смесях структура ПП характеризуется радиально ориентированными ламелями, а ПЭ кристаллизуется в виде хаотично расположенных более “толстых” ламелей. Однако при содержании ШН, превышающем 22 об. %, структура поверхности композиций оказалась зависящей от порядка введения компонентов в смесь. При введении ШН в ПП (способ 1) формируется сферолитоподобная структура, а в случае введения ШН в смесь ПП и ПЭ (способ 2) – полипропилен преимущественно кристаллизуется в виде фибриллоподобных образований (рис. 3а, 3б). ПЭ во всех случаях образует структуры, состоящие из хаотично расположенных ламелей.

На рис. 4 приведены зависимости степени кристалличности  $\alpha_{\text{ПП}}$  и  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  от содержания ПЭ в смеси ПП–ПЭ. Видно, что величина  $\alpha_{\text{ПП}}$  (кривая 1) снижается при увеличении содержания ПЭ. Ранее аналогичное уменьшение  $\alpha_{\text{ПП}}$  в смесях ПП–ПЭ при увеличении содержания полиэтилена свыше 10% было зафиксировано в работе [16]. В то же время степень кристалличности ПЭ в смеси вплоть до содержания ПП 50 об. % практически не изменяется (кривая 2), а при содержании ПП 80 об. % наблюдается заметный рост  $\alpha_{\text{ПЭ}}$ .

Предположительно такую ситуацию можно объяснить следующим образом. Известно, что кристаллизация ПП начинается при температурах ~140–145°C, это превышает соответствующий интервал температур для ПЭ (80–120°C) [17]. Поскольку температура смешения составляет 180°C, при охлаждении кристаллизация ПЭ происходит в массе закристаллизовавшегося ПП. При этом увеличение степени кристалличности ПЭ может быть вызвано зародышеобразующим действием образовавшихся ПП кристаллитов. При уменьшении содержания ПЭ в смеси доля пограничного слоя возрастает, что приводит к росту  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  до значений, превышающих даже значение для “чистого” ПЭ (67%). С другой стороны, судя по падению величины  $\alpha_{\text{ПП}}$  (от исходных 63 до 38% в смеси с 80 об. % ПЭ), присутствие рас-

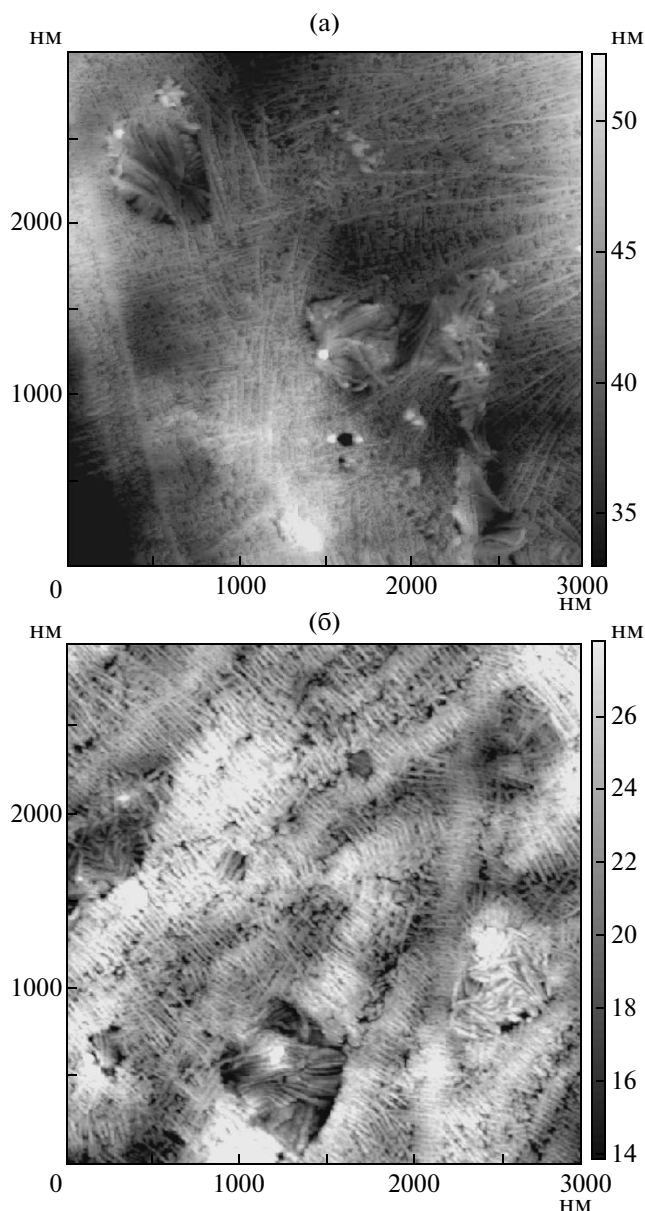


Рис. 3. АСМ-изображения участка поверхности ( $3 \times 3$  мкм) композиции ПП-80–ПЭ-20–ШН, с содержанием ШН 22 об. %, полученные в режиме топографии. Композиции приготовлены способом 1 (а) и способом 2 (б).

плава ПЭ, по-видимому, ограничивает кристаллизацию ПП.

При введении ШН изменение степени кристалличности обоих компонентов зависит как от их соотношения, так и от содержания ШН<sup>2</sup>. На рис. 5 приведены зависимости степени кристалличности ПП (рис. 5а) и ПЭ (рис. 5б) от концен-

<sup>2</sup> Определение  $\alpha_{\text{ПП}}$  и  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  проводили только для системы ПП–ПЭ–ШН, сформированной по способу 2, поскольку в этом случае композиции имели более высокие значения электропроводности [14].

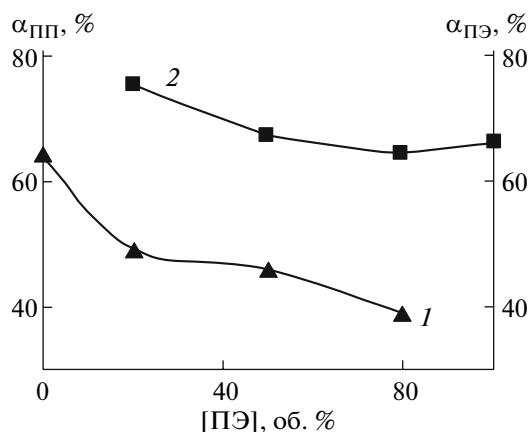


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности  $\alpha_{\text{ПП}}$  (1) и  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  (2) от содержания ПЭ в смеси ПП–ПЭ.

трации ШН для композиций различного состава. Для сравнения на рисунках показаны такие же зависимости для индивидуальных шунгитонаполненных полимеров. Видно, что введение ШН в расплав ПП (рис. 5а, кривая 1) приводит к возрастанию  $\alpha_{\text{ПП}}$  от 64 до 78% при  $\Phi = 45$  об. % [18]. В то же время даже при введении максимального возможного количества ШН ( $\Phi = 13$  об. %) в ПЭ величина  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  изменяется незначительно (от 68 до 70%, рис. 5б, кривая 1).

Согласно работе [19], полипропилен проявляет высокое сродство к шунгиту. Как демонстрируют электронно-микроскопические изображения [19], на поверхности области разрыва образца все частицы ШН остаются “покрытыми” полимерной оболочкой, т.е. адгезионные связи ПП с шунгитом в данном случае превосходят когезионные.

Такое повышенное сродство объясняется наличием на поверхности ШН полярных (лактонных, кислотных) группировок [20], которые могут координационно связываться с фрагментами ПП-цепи за счет наличия боковых метильных группировок и локализации избыточной электронной плотности  $-\delta$  у метильного атома углерода, что приводит к образованию эффективного положительного заряда  $+\delta$  у метиленового углеродного атома. В то же время из зависимости  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  от содержания ШН в смеси ПЭ–ШН (рис. 5б, кривая 1) следует, что ШН не проявляет сродства по отношению к ПЭ. Очевидно, в связи с этим обстоятельством не удастся получить композиции на основе ПЭ с содержанием ШН выше 13 об. %.

При введении ШН в расплав смеси ПП–ПЭ его влияние на кристалличность компонентов определяется соотношением количеств компонентов. Так, в смеси ПП-80–ПЭ-20 степень кристалличности ПП относительно исходного значения  $\alpha_{\text{ПП}} \sim 50\%$  остается практически такой же при повышении содержания ШН вплоть до  $\Phi = 45$  об. %

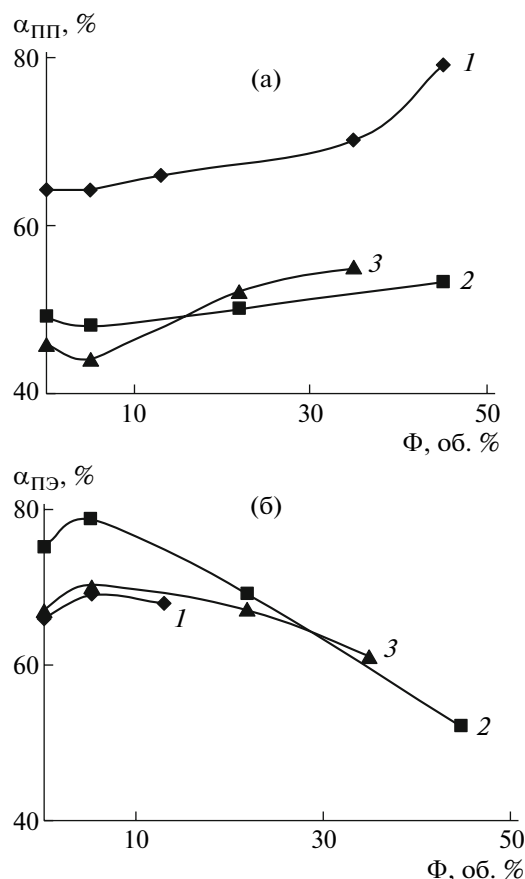


Рис. 5. Зависимости степени кристалличности  $\alpha_{ПП}$  (а) и  $\alpha_{ПЭ}$  (б) от содержания ШН для композиций различного состава: 1 – двойные композиции ПП–ШН (а) и ПЭ–ШН (б); 2 – композиции ПП–80–ПЭ–20–ШН; 3 – композиции ПП–50–ПЭ–50–ШН.

(рис. 5а, кривая 2). При этом величина  $\alpha_{ПЭ}$  изменяется более существенно: от небольшого возрастания при  $\Phi = 5$  об. % (от 75 до 78%) до значительного падения при  $\Phi = 45$  об. %  $\alpha_{ПЭ} = 50\%$  (рис. 5б, кривая 2).

При введении ШН в расплав ПП–50–ПЭ–50  $\alpha_{ПП}$  немного уменьшается (от 47 до 43% при  $\Phi = 5$  об. %), а затем при увеличении степени наполнения возрастает (до 54% при  $\Phi = 35$  об. %) (рис. 5а, кривая 3). Величина  $\alpha_{ПЭ}$  при этом изменяется незначительно (рис. 5б, кривая 3).

Зависимость степени кристалличности ПП и ПЭ в тройных смесях от содержания ШН можно понять, учитывая, что на величины  $\alpha_{ПП}$  и  $\alpha_{ПЭ}$  влияет как второй полимерный компонент, так и наполнитель. При этом в случае ПП увеличение содержания ШН должно вызывать рост  $\alpha_{ПП}$  (рис. 5а, кривая 1), а присутствие ПЭ – падение  $\alpha_{ПП}$  (рис. 4, кривая 1). В случае ПЭ небольшие количества ШН незначительно влияют на величину  $\alpha_{ПЭ}$ . С другой стороны, ПП является зародыше-

образователем для ПЭ (рис. 4, кривая 1), что и определяет характер изменения  $\alpha_{ПЭ}$  в смесях ПП–80–ПЭ–20 и ПП–50–ПЭ–50 при малом содержании ШН (рис. 5б, кривые 2, 3). С ростом содержания наполнителя ухудшаются условия кристаллизации ПЭ, поскольку (как было сказано выше) ШН не проявляет сродства по отношению к полиэтилену. Этот эффект становится особенно заметным в смесях ПП–80–ПЭ–20, где (как свидетельствуют данные АСМ) ПЭ присутствует в виде дисперсной фазы в матрице ПП.

Структура кристаллической фазы, образующейся при формировании систем ПП–ПЭ–ШН, может определять электропроводящие свойства таких композиций. Ранее [14] было показано, что наибольшая величина удельной электропроводности достигается для композиций, получаемых при введении более 20 об. % ШН в смесь ПП и ПЭ (способ 2). В этих же условиях наблюдается наибольшее изменение степени кристалличности. Структура таких систем, согласно рис. 3, выявляемая при АСМ-исследованиях, оказывается зависящей от способа введения ШН в смесь. Можно полагать, что при введении ШН по способу 2, локализация частиц ШН вдоль фрагментов фибриллоподобной структуры, формирующейся в фазе ПП, способствует образованию шунгитовых цепочечных структур, необходимых для реализации электропроводности на постоянном токе.

В этом случае, согласно полученным результатам, величины электропроводности на постоянном токе для композиций ПП–ПЭ–ШН, формируемых при разных значениях  $\Phi$  в области порога протекания и выше него ( $\Phi^* \sim 30$  об. %) по способу 2, превышают соответствующие значения для композиций ПП–ШН, измеренные при одинаковом значении степени наполнения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
2. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрин Н.Ф., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., McQueen D.H. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1061.
3. Тимофеева В.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2005.
4. Понькина Н.А., Дюкжиев Е.Ф., Пунка А.П., Туполев А.Г. Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1981.
5. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1984.
6. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии / Под ред. Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карельский науч. центр РАН, 1994.
7. Рожкова Н.Н. Дис. ... канд. тех. наук. Л.: Ленинградский технол. ин-т, 1992.

8. *Rozhkova N.N.* // Composite Interfaces. 2001. V. 8. № 3–4. P. 307.
9. *Соловьева А.Б., Нецадина Л.В., Рожкова Н.Н., Калинин Ю.К.* // Хим. пром-ть. 2001. № 3. С. 27.
10. *Rozhkova N.N., Chmutin I.A., Sokolov V.I.* // Abstrs Papers Carbon'02. An International Conference. Beijing, 2002. P. 81.
11. *Матуна J.P.* // J. Macromol. Sci. Phys. 1999. V. 38. № 5–6. P. 615.
12. *Заикин А.Е., Миндубаев Р.Ю., Архиреев В.П.* // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 4. С. 495.
13. *Пономаренко А.Т., Dubois P., Tchmutin I.A., Calberg C., Klason C., Shevchenko V.G., Jerome R.* // Eurofillers 97. Manchester (UK). 1997. P. 235.
14. *Рожков С.С., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 2077.
15. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
16. *Jose S., Aprem A.S., Francis B., Chandy M.C., Werner P., Alstaedt V., Thomas S.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 9. P. 2105.
17. *Годовский Ю.К.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2129.
18. *Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., Ерина Н.А., Зархина Т.С.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 468.
19. *Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Баранов А.О., Ляпунова М.А.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 324.
20. *Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Тихонов Н.А., Рожкова Н.Н., Рожкова В.С., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1036.

УДК 541.64:539.3

## АНАЛИЗ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ В НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЛАСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

© 2009 г. А. А. Аскадский\*, В. А. Марков\*, А. В. Голованов\*\*, О. В. Пахнева\*\*, М. Н. Попова\*\*,  
О. В. Коврига\*, О. Л. Лепендина\*, В. В. Казанцева\*, М. И. Бузин\*, А. А. Корлюков\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Московский государственный строительный университет им. В.В. Куйбышева  
129337 Москва, Ярославское ш., 26

Поступила в редакцию 05.06.2007 г.

Принята в печать 14.07.2008 г.

Рассмотрены принципы определения релаксационных параметров полимеров в нелинейной области механического поведения. Для такого определения использованы ядра релаксации, основанные на анализе изменения термодинамических функций в ходе релаксационного процесса. Поскольку при значительных деформациях, при которых появляется нелинейное механическое поведение, возникает избыточный свободный объем, константа скорости взаимодействия релаксаторов становится зависимой от механического напряжения, в чем и проявляется нелинейность механического поведения. Учитывая это обстоятельство, путем введения в температурную зависимость константы скорости взаимодействия зависимости энергии активации релаксации от механического напряжения можно не только с хорошей точностью описывать процесс релаксации напряжения, но и оценивать важный физический параметр — избыточный свободный объем, в котором происходит элементарный акт релаксационного процесса. Написана ЭВМ-программа, позволяющая проводить аппроксимацию кривых релаксации напряжения в линейной и нелинейной областях механического поведения и быстро определять релаксационные параметры материалов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К настоящему времени для описания процессов релаксации напряжения и ползучести предложены [1, 2] различные варианты ядер, входящих в уравнение Больцмана–Вольтерры. Ядра содержат три или четыре параметра, причем, как правило, имеют дробную степень времени, поскольку только в таком случае возможно описание экспериментальных данных с хорошей точностью.

Анализ существующих ядер показывает, что при надлежащем выборе параметров они хорошо передают ход релаксации напряжения, однако параметры ядер не имеют ясного физического смысла. В связи с этим в работах [3–5] предложен подход к построению ядер релаксации, основанный на рассмотрении термодинамических функций и их изменений в процессе релаксации. Основная идея подхода заключается в том, что релаксация напряжения происходит в результате взаимодействия и диффузии кинетических единиц — релаксаторов. Релаксаторами могут быть различные атомные группы, повторяющиеся звенья, более крупные фрагменты макромолекул и их сегменты. К релаксаторам относятся также от-

дельные элементы свободного (в данном случае — “пустого”) объема, т.е. микрополости, концентраторы напряжения и т.д. Эти микрополости могут, взаимодействуя друг с другом, сливаться, перестраиваться и диффундировать в полимерном материале в процессе релаксации, образуя такую структуру, которая способствует снижению релаксирующего напряжения. Преобразование исходной микропористой структуры в новую равновесную структуру в ходе релаксации напряжения детально изучено в работах [6, 7] методом аннигиляции позитронов. Такой процесс хорошо фиксируется в рабочей ячейке спектрометра, снабженной устройством для измерения релаксации напряжения.

Если сказанное выше справедливо, то полимерный материал можно рассматривать как состоящий из релаксаторов и нерелаксаторов, причем после “мгновенного” задания деформации подавляющая часть материала состоит из релаксаторов, взаимодействующих между собой с образованием нерелаксирующего материала. Возникновение кинетических элементов двух сортов (релаксаторов и нерелаксаторов) и их диффузия в материале приводят к производству энтропии системы, которая возрастает в ходе релаксации напряжения.

E-mail: andrey@ineos.ac.ru (Аскадский Андрей Александрович).



Производство энтропии (или скорость возникновения энтропии) определяется выражением  $\frac{dS}{dt} \frac{1}{V}$ , где  $S$  – энтропия,  $t$  – время,  $V$  – объем системы. Ядра релаксации получены [3–5] при допущении, что движущей силой релаксационного процесса является производство энтропии системы (образца), увеличивающейся в процессе релаксации напряжения до максимального значения. Рассматривая энтропию смешения двух типов кинетических единиц – релаксаторов и нерелаксаторов, получаем выражение

$$S = -k_B m^* [\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)], \quad (1)$$

где  $S$  – энтропия смешения,  $k_B$  – константа Больцмана,  $m^*$  – общее число кинетических единиц (в нашем случае релаксаторов и нерелаксаторов в единице объема),  $\alpha$  – доля релаксаторов от общего числа кинетических единиц. Величина  $\alpha$  меняется со временем  $\tau$  от 1 до 0.5, так как при  $\alpha = 0.5$  энтропия смешения принимает максимальное значение.

В работе [5] сделано предположение, что ядро в уравнении Больцмана–Вольтерры связано с энтропией обратной зависимостью

$$T(\tau) = S_0 \left( \frac{1}{S} - \frac{1}{S_{max}} \right) \int_0^\infty T^*(\tau) d\tau \quad (2)$$

Здесь  $T^*(\tau)$  – переменная часть ядра релаксации.

Тогда, подставляя в формулу (2) выражение (1), имеем

$$T(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m^*} \left[ \frac{1}{\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right] \quad (3)$$

$$\left( m = m^* \int_0^\infty T^*(\tau) d\tau \right).$$

Чтобы описать зависимость  $\alpha$  от  $\tau$ , нужно рассмотреть возможные механизмы релаксационного процесса. Как было отмечено выше, изменение  $\alpha$  со временем  $\tau$  может быть обусловлено двумя причинами: взаимодействием релаксаторов с переходом их в нерелаксаторы и диффузией кинетических единиц.

Поскольку процесс взаимодействия релаксаторов является сложным, его естественно описывать уравнением реакции  $n$ -го порядка. Если при обычной химической реакции первый и второй порядки реакции имеют место практически всегда, а высшие порядки (например, третий порядок) наблюдаются редко (так как это требует активного соударения сразу нескольких молекул), то в данном случае релаксаторы “конденсированы” в образце, и элементарный акт их физического взаимодействия может включать сразу несколько релаксаторов (например, слияние нескольких микрополостей в одну). Порядок

реакции может быть и дробным. Для такого случая действительно кинетическое уравнение

$$\frac{dc}{d\tau} = kc^n, \quad (4)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $c$  – концентрация.

Интегрируя выражение (4) от  $\tau = 0$  до  $\tau$ , получаем

$$c = \frac{c_0}{\left[ 1 + c_0^{n-1} (n-1) k \tau \right]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (5)$$

Здесь  $c_0$  – начальная концентрация релаксаторов любого типа (для простоты принято, что эти концентрации равны для разных типов релаксаторов). Тогда

$$\alpha = \frac{c}{c_0} = \frac{1}{(1 + k^* \tau / \beta)^\beta} \quad (6)$$

( $k^* = k^{n-1}$ ,  $\beta = \frac{1}{n-1}$ ,  $n$  – порядок реакции).

Рассмотрим теперь диффузионный механизм релаксации. Процесс диффузии представлен в работе [8] как случайное блуждание диффундирующих единиц на решетке. Оказалось, что доля мест, занимаемых ими на решетке к моменту времени  $\tau$ , а следовательно, и доля нерелаксаторов  $(1 - \alpha)$  определяется соотношением [8]

$$(1 - \alpha) = a \tau^{b/2}, \quad (7)$$

в котором  $0 < b < 1$ ,  $a$  – константа.

При  $b = 1$  соотношение (7) соответствует фиксированной диффузии

$$1 - \alpha = \frac{4}{l} \left( \frac{D\tau}{\pi} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Здесь  $l$  – размер образца,  $D$  – коэффициент диффузии.

Подставляя соотношение (7) в выражение (3), получаем

$$T_2(\tau) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \times$$

$$\times \left[ \frac{1}{a \tau^\gamma \ln a \tau^\gamma + (1 - a \tau^\gamma) \ln(1 - a \tau^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0.5} \right] \quad (9)$$

( $\gamma = b/2$ ).

Функция  $T_2(\tau)$  имеет физический смысл только при условии, что  $a \tau^\gamma \leq 0.5$ . Ядро (9) содержит три параметра:  $A = S_0/k_B m$ ,  $a$  и  $\gamma$ . Оно представляет собой функцию со слабой особенностью при  $\tau = 0$ .

Ядра (9) и (3) позволяют описывать процессы релаксации напряжения и ползучести с большой точностью, что проверено на многочисленных объектах [9]. Кроме того, они дают возможность оценивать физические параметры материала – величину  $A = m^*/S_0$ , пропорциональную количеству неоднородностей в материале, а также вели-

чины  $k^*$ ,  $n$ ,  $\gamma$ ,  $a$ ,  $\sigma_0(E_0)$ ,  $\sigma_\infty(E_\infty)$ , где  $\sigma_0$  – начальное напряжение, возникающее после “мгновенного” задания деформации;  $E_0$  – мгновенный модуль упругости,  $\sigma_\infty$  – равновесное напряжение, устанавливающееся при  $\tau \rightarrow \infty$ ;  $E_\infty$  – равновесный модуль упругости.

Приведенные выше ядра релаксации  $T_1(\tau)$  и  $T_2(\tau)$  позволяют с хорошей точностью описывать процессы релаксации напряжения в линейной области механического поведения. Для анализа процессов релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения [10] сделаем ряд преобразований. Запишем уравнение Аррениуса для температурной зависимости константы скорости реакции:

$$k^* = k_0^* e^{-\frac{\Delta U}{RT}}, \quad (10)$$

где  $k_0^*$  – предэкспоненциальный множитель,  $\Delta U$  – энергия активации процесса взаимодействия (в данном случае – взаимодействия релаксаторов),  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Известно, что в ходе деформирования твердых полимеров их свободный объем увеличивается. В данном случае речь идет о свободном (“пустом”) объеме, который представляет собой разность между объемом тела и ван-дер-ваальсовым объемом атомов, образующих данное тело. При большой деформации, когда начинает проявляться нелинейное механическое поведение, свободный (“пустой”) объем увеличивается до достаточно большой величины, что существенно облегчает перескок кинетических единиц (релаксаторов) из одного положения в другое и приводит к вынужденной эластичности, т.е. к вынужденному размягчению материала. Поэтому если принять, что энергия взаимодействия релаксаторов снижается с ростом механического напряжения, то при достаточно высоком его значении это может повлечь за собой появление избыточного свободного объема. Отсюда возникает известное выражение для температурной зависимости времени релаксации напряжения [11]. Таким образом, перепишем уравнение (10) в виде

$$\begin{aligned} k^* &= k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta \sigma_r}{RT}\right) = \\ &= k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta E_r \varepsilon_0}{RT}\right) \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь  $E_r$  – релаксационный модуль,  $\Delta U_0$  – начальная энергия взаимодействия релаксаторов,  $\sigma_r$  – релаксирующее напряжение,  $\varepsilon_0$  – постоянная деформация,  $\delta$  – избыточный свободный объем, в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов.

При малых деформациях (в линейной области механического поведения) избыточный свободный объем еще практически не образуется, и тогда величина  $\delta = 0$ , а константа скорости взаимодействия релаксаторов определяется как  $k^* = k_0^* \exp(-\Delta U_0 / RT)$ , т.е. не зависит от механического напряжения. С ростом задаваемой постоянной деформации  $\varepsilon_0$  наступает момент, когда появляется большой избыточный свободный объем, что существенно облегчает взаимодействие релаксаторов и приводит к ускорению процесса релаксации напряжения. С рассматриваемых позиций это и есть переход к нелинейному механическому поведению. В таком случае величина  $k^*$  не является константой, а становится зависимой от релаксационного модуля, согласно выражению (11). Учет данного обстоятельства позволяет провести аппроксимацию кривых релаксации напряжения в нелинейной области и одновременно определить избыточный свободный объем, в котором происходит элементарный акт взаимодействия релаксаторов.

Прежде чем описать процедуру аппроксимации релаксационных кривых с помощью рассматриваемого подхода, запишем уравнение Больцмана в виде

$$E(t) = E_0 - E_0 \int_0^t T(\tau) d\tau \quad (12)$$

( $E_0$  – начальный модуль, возникающий после “мгновенного” задания деформации,  $T(\tau)$  – ядро релаксации).

Опыт показывает, что наилучшая аппроксимация релаксационных кривых для твердых полимеров достигается при использовании ядра  $T_1(\tau)$ , которым мы и будем пользоваться в дальнейшем. Подставляя ядро  $T_1(\tau)$  в уравнение (12), получаем

$$E(t) = E_0 - \frac{E_0 S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_1^*(\tau) d\tau \quad (13)$$

Здесь  $T_1^*(\tau)$  – переменная часть ядра  $T_1(\tau)$ , описываемая уравнением

$$T_1^*(\tau) = \frac{1}{(\alpha - \alpha_0) \ln(\alpha - \alpha_0) + (1 - \alpha + \alpha_0) \ln(1 - \alpha + \alpha_0)} - \frac{1}{\ln 0.5}, \quad (14)$$

где величина  $\alpha$  задается выражением (6), а  $\alpha_0 = 10^{-10}$  [3, 4].

Для случая релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения величина  $\alpha$  определяется соотношением

$$\alpha = \frac{1}{\left[ 1 + \frac{k_0^* \exp\left(-\frac{\Delta U_0 - \delta E_r \varepsilon_0}{RT}\right) \tau}{\beta} \right]^\beta} \quad (15)$$

Из сравнения уравнений (6) и (15) следует, что член  $k_0^* \exp(-\Delta U_0 / RT)$ , не зависящий от релаксационного модуля  $E_r$ , соответствует  $k^*$  в уравнении (6) для линейной области механического поведения. Таким образом, можно записать  $\alpha$  как

$$\alpha = \frac{1}{\left[ 1 + \frac{k^* \exp\left(\frac{\delta E_r \varepsilon_0}{RT}\right) \tau}{\beta} \right]^\beta} \quad (16)$$

Процедура аппроксимации состоит в определении значения  $\delta$ , при котором минимально значение функции

$$\varphi(\delta) = \sum_{i=1}^n (E_{i,calc} - E_{i,exp})^2,$$

где  $n$  — количество экспериментальных точек,  $E_{i,calc}$  — расчетные значения релаксационного модуля, вычисленные по уравнению (14),  $E_{i,exp}$  — экспериментальные величины релаксационного модуля.

Алгоритм вычислений заключается в следующем. В компьютер последовательно в порядке возрастания значений постоянной деформации  $\varepsilon_0$  вводятся экспериментальные значения релаксационного модуля для каждой кривой релаксации напряжения. Каждую вводимую кривую, кроме первой, сравнивают с усредненной кривой, представляющей средние значения релаксационных модулей из ранее введенных кривых. Если у вновь введенной кривой каждое значение модуля при одной и той же длительности релаксации меньше, чем у усредненной кривой, и среднее арифметическое относительных отклонений превышает заданную величину (например, 5 или 10%), то такая кривая считается относящейся к нелинейной области механического поведения. Тогда для усредненной кривой обычным способом [3, 4] вычисляют параметры релаксации для линейной области механического поведения, и с использованием этих параметров осуществляют аппроксимацию для случая, относящегося к нелинейной области. Поиск минимума функции  $\varphi(\delta)$  проводится путем численного интегрирования методом Симпсона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РАСЧЕТОВ

В работе определены релаксационные параметры исходного и вторичного ПЭВД по данным о релаксации напряжения. Следует отметить, что вторичный ПЭВД был получен из материалов элементного назначения. Для выяснения элементного состава примесей в образцах исходного и вторичного ПЭВД был записан и расшифрован спектр рентгеновской флуоресценции на спектрометре VRA-30 (Германия) с Mo-трубкой в режиме 40 кВ  $\times$  20 мА. Проведена спектрометрия (измерение интенсивностей) обнаруженных линий, и после калибровки спектрометра по стандартам на основе ПС выполнен полуколичественный расчет концентраций примесей железа, титана, цинка, меди, кальция и кремния. Рентгеноспектральный анализ показал, что в образцах вторичного ПЭВД содержится ряд примесей, характер и количество которых приведены ниже. В наибольшем количестве присутствуют примеси (%): Ca 0.128, Ti 0.094, Fe 0.0175 и Zn 0.007. Причина этого состоит, по-видимому, в том, что данные элементы как присутствуют в составе крови, так и вообще распространены в природе и могут попадать в полимер при его переработке. Указанные примеси могут играть роль зародышей структурообразования в ПЭ, в результате чего в переработанном вторичном ПЭВД может образовываться более совершенная кристаллическая структура. Однако, как видно на рис. 1, микрофотографии пленок и срезов с образцов первичного (исходного) и вторичного ПЭВД показывают примерно одинаковую картину. Снимки получены на световом микроскопе ПОЛАМ-Л213М (ЛОМО) в поляризованном свете. Поэтому была оценена степень кристалличности образцов первичного и вторичного ПЭВД. Определение проводили на дифрактометре Bruker Smart 1000 ( $\lambda[\text{CuK}\alpha] = 0.71073 \text{ \AA}$ ) при времени экспозиции 300 с и комнатной температуре. Размер образца 0.5  $\times$  0.5  $\times$  0.1 мм. Предварительные опыты показали, что измерения в интервале углов  $2\theta = 4^\circ - 15^\circ$  наиболее оптимальны. Для расчета степени кристалличности использовали область  $2\theta = 7^\circ - 12^\circ$ , соответствующую границам аморфного гало, в которой во всех случаях наблюдаются два дифракционных максимума с межплоскостными расстояниями, равными 4.14 и 3.75  $\text{\AA}$ . Профильный анализ выполнен с использованием программы Origin 7.0, Origin Lab Corporation, One Roundhouse Plaza Northhampton MA 01060, USA, 1999–2002. Форма дифракционных максимумов аппроксимирована набором гауссовых функций.

В результате было найдено, что степень кристалличности для первичного и вторичного ПЭВД составляет 56 и 66% соответственно. Эти данные согласуются с измерениями плотности, которые по-

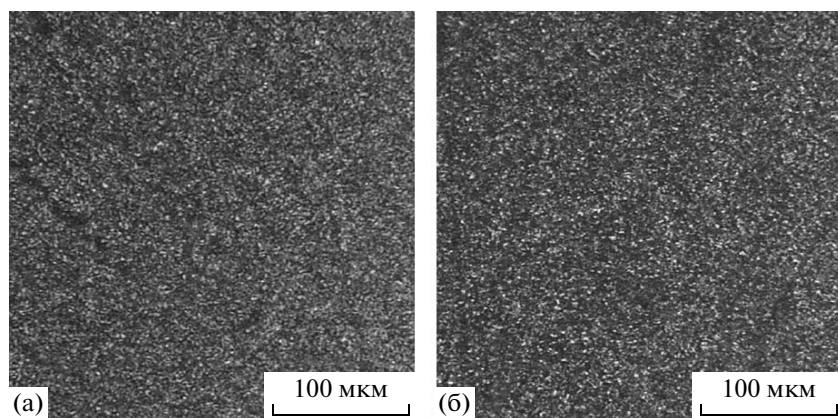


Рис. 1. Микрофотографии первичного (а) и вторичного ПЭВД (б).

казали, что для первичного ПЭВД она равна  $0.93 \text{ г/см}^3$ , а для вторичного –  $0.96 \text{ г/см}^3$ .

Поскольку образцы первичного и вторичного ПЭВД были одного и того же происхождения, а условия их переработки совершенно одинаковыми (температура, давление, время выдержки, скорость нагревания и охлаждения), можно предположить, что различие в степени кристалличности обусловлено присутствием упомянутых выше примесей.

Как будет показано ниже, механические характеристики (прочность и модуль упругости) у вторичного ПЭВД существенно выше, чем у первичного. Для пленок первичного ПЭВД проч-

ность при растяжении  $12.5 \text{ МПа}$ , модуль упругости  $330 \text{ МПа}$ , а для вторичного ПЭВД прочность  $22.7 \text{ МПа}$ , модуль упругости  $950 \text{ МПа}$ . В то же время удлинение при разрыве для вторичного ПЭВД (5%) значительно ниже, чем для первичного (800%).

Кривые сжатия и релаксации напряжения измеряли на блочных микрообразцах размером  $4 \times 4 \times 6 \text{ мм}$  на приборе для микромеханических испытаний. Скорость деформации при получении кривых сжатия составляла  $0.0468 \text{ мм/мин}$ , а скорость задания постоянной деформации  $\epsilon_0$  при измерении кривых релаксации напряжения –  $0.75 \text{ мм/мин}$ . На рис. 2 показаны кривые сжатия первичного и вторичного ПЭВД. Хорошо видно, что наклон начальных участков кривых сжатия для вторичного ПЭВД существенно выше, чем для первичного, т.е. модуль упругости у вторичного ПЭВД значительно больше, чем у первичного (модуль упругости для первичного ПЭВД равен  $94 \text{ МПа}$ , а для вторичного ПЭВД –  $400 \text{ МПа}$ ). Такое различие связано, по-видимому, с более высокой степенью кристалличности вторичного ПЭВД. Различие в степени кристалличности отражается и на релаксационных свойствах.

Кривые релаксации напряжения для обоих ПЭВД представлены на рис. 3. Хорошо видно, что при одной и той же деформации  $\epsilon_0$  кривые релаксации напряжения для первичного ПЭВД располагаются ниже, чем для вторичного. Это приводит к тому, что и для релаксирующих модулей  $E_r$  характерна та же картина (рис. 4). Таким образом, для поддержания одной и той же деформации в условиях релаксации напряжения для вторичного ПЭВД требуются гораздо большие напряжения. Другая особенность заключается в том, что первичный ПЭВД обнаруживает линейное механическое поведение во всем исследованном интервале деформаций  $\epsilon_0$ , в то время как для вторично-

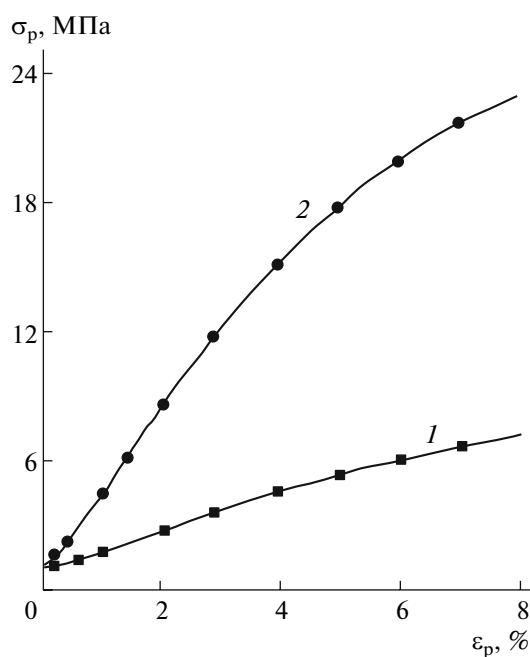


Рис. 2. Кривые сжатия первичного (1) и вторичного ПЭВД (2).

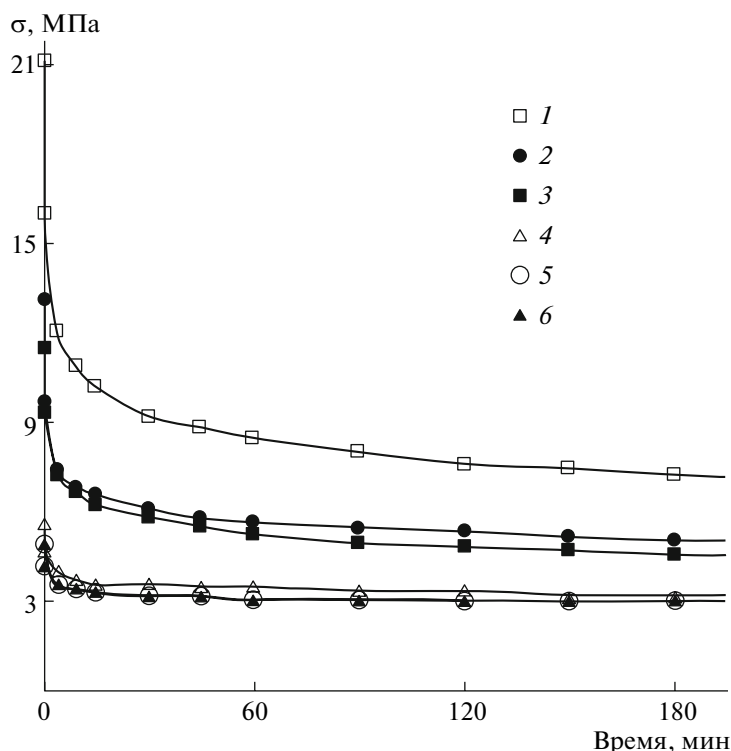


Рис. 3. Кривые релаксации напряжения для вторичного (1–3) и первичного ПЭВД (4–6). Деформация 4 (1, 4), 3 (2, 5) и 2% (3, 6).

го ПЭВД нелинейное механическое поведение наблюдается уже при деформации  $\epsilon_0 = 4\%$  (рис. 4).

Расчет, проведенный как для линейного, так и для нелинейного случаев, дал значения релаксационных параметров, представленных в таблице. Начальный модуль упругости  $E_0$  для вторичного ПЭВД более чем в 4 раза выше, чем для первичного. Квазиравновесный модуль  $E_\infty$  для вторичного ПЭВД в 2.5 раза выше, чем для первичного ПЭВД. Кривые релаксации напряжения для обоих ПЭВД хорошо аппроксимируется уравнением (13) с ядром (14), где величина  $\alpha$  описывается формулой (6). Константа скорости взаимодействия релаксаторов  $k^*$  для обоих образцов ПЭ одинакова, величина  $\beta$ , связанная с порядком реакции взаимодействия релаксаторов, различна, а порядок реакции  $n$  для вторичного ПЭВД несколько выше, чем для первичного. Величина  $A$ ,

пропорциональная числу релаксаторов (неоднородностей) и обратно пропорциональная исходной энтропии образца, для первичного ПЭВД несколько выше, чем для вторичного. Это может быть обусловлено тем, что энтропия вторичного ПЭВД повышена вследствие наличия в образце большего количества примесей, и ее влияние преобладает над влиянием  $m^*$ .

Величина  $\delta$ , характеризующая избыточный свободный объем, в котором происходит один элементарный акт процесса релаксации, для вторичного ПЭВД составляет  $8600 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Эта величина получена путем аппроксимации кривой 2 на рис. 4 по методике, приведенной выше. Коэффициент корреляции  $r$  при такой аппроксимации близок к единице. При вычислении величины  $\delta$  нужно учитывать, что величина  $k^*$  связана с константой скорости взаимодействия  $k$  соотношением  $k^* = k^n - 1$ . Тогда на одно повторяющееся звено

Релаксационные параметры ПЭВД, полученные путем аппроксимации

ПЭВД	$E_0$ , МПа	$E_\infty$ , МПа	$r$	$k^*$ , мин <sup>-1</sup>	$\beta$	$A \times 10^{-23}$ , Дж кг град/см <sup>3</sup>	$\delta$ , см <sup>3</sup> /моль
Первичный	179	95	0.99	0.01	0.4	1.546	0
Вторичный	743	235	0.99 (0.998)	0.01	0.3	1.059	0 (8600)

Примечание. Величина в скобках относится к нелинейному механическому поведению.

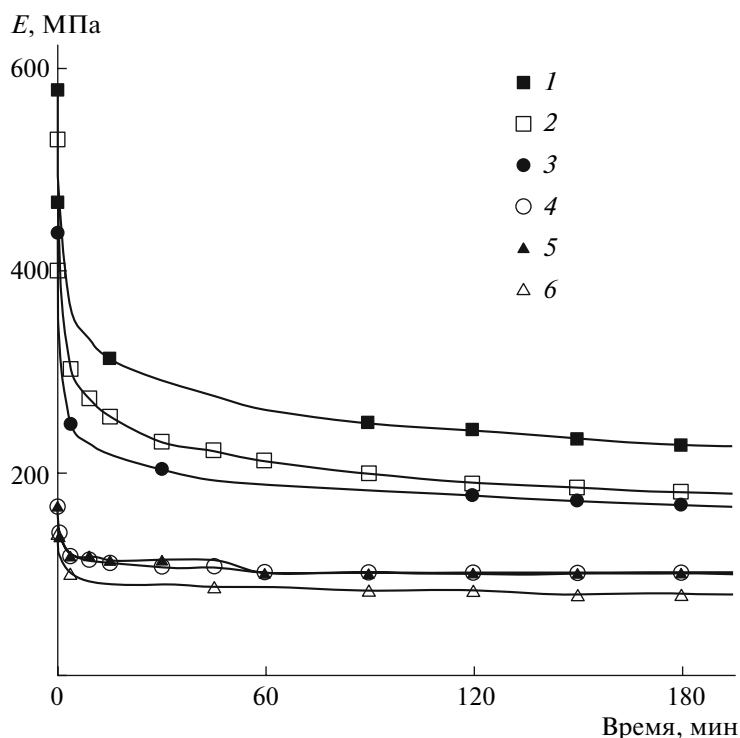


Рис. 4. Зависимость релаксирующих модулей для вторичного (1–3) и первичного ПЭВД (4–6). Деформация 2 (1, 4), 3 (2, 5) и 4% (3, 6).

ПЭВД параметр  $\delta = 4290 \text{ \AA}^3$ . Если принять, что данный объем заключен в сфере, то ее диаметр будет равен  $\sim 20 \text{ \AA}$ , что является разумным значением и соответствует несколько большему размеру, чем размер звена ПЭВД.

Таким образом, предложенный путь аппроксимации кривых релаксации напряжения в нелинейной области механического поведения описывает данный процесс с хорошей точностью и позволяет определить важную физическую характеристику — величину избыточного свободного объема, в котором происходит элементарный акт процесса релаксации. Что касается отличия механических релаксационных свойств двух ПЭВД — первичного и вторичного, то совершенно очевидно, что вторичный ПЭВД обладает существенно более высоким модулем упругости и прочностью, но меньшей деформируемостью, чем исходный первичный ПЭВД, и это обусловлено его большей степенью кристалличности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
2. Уржумцев Ю.С., Максимов Р.Д. Прогностика деформативности полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1975.
3. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
4. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2003.
5. Аскадский А.А. // Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 403.
6. Аскадский А.А., Тишин С.А., Казанцева В.В., Коврига О.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2437.
7. Аскадский А.А., Тишин С.А., Цаповецкий М.И., Казанцева В.В., Коврига О.В., Тишин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 62.
8. Gaylord R.J., Joss B., Bendler J.T., DiMarzio E.A. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 2. P. 126.
9. Askadskii A.A. Chemical Structure and Relaxation Properties of Heat-Resistant Aromatic Polymers. Chemistry Reviews. Chur; Reading; Paris; Philadelphia; Tokyo; Melbourne: Harwood Acad. Publ., 1995. V. 20. Pt. 2.
10. Аскадский А.А., Валецкий М.П. // Механика композит. материалов. 1990. № 3. С. 441.
11. Гуревич Г.И. // Журн. техн. физики. 1947. Т. 17. № 12. С. 1491.

УДК 541.64:539(2+3)

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ И ПОЛИМЕР-ОКСИДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. И. Ю. Готлиб\*, Д. В. Филюков\*, S. W. de Leeuw\*\*

\*Санкт-Петербургский государственный университет.  
Химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

\*\*DelftChem Tech, Delft University of Technology  
Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands

Поступила в редакцию 30.01.2008 г.

Принята в печать 16.12.2008 г.

Малые системы, состоящие из 10 молекул поли-*n*-ксилилена или кластера TiO<sub>2</sub> (рутила) в окружении 10 молекул поли-*n*-ксилилена, моделируются методом молекулярной динамики. Термодинамические характеристики, структура и подвижность цепей поли-*n*-ксилилена в модельных системах изучены в широком интервале температур (195–995 К) и сравниваются с соответствующими характеристиками для объемной фазы и для отдельной цепи полимера. С повышением температуры возрастает подвижность мономерных звеньев, происходит разупорядочение, и при высоких температурах имеет место тенденция к разрыхлению и последующему распаду агрегата на отдельные цепи, приобретающие форму гауссова клубка. Эти переходы аналогичны переходам для складывающейся одиночной молекулы поли-*n*-ксилилена. Внедрение наночастицы TiO<sub>2</sub> значительно сильнее влияет на свойства системы в случае коротких полимерных цепей, где адгезия молекул поли-*n*-ксилилена на поверхности TiO<sub>2</sub> сопровождается разупорядочением на периферии системы.

### ВВЕДЕНИЕ

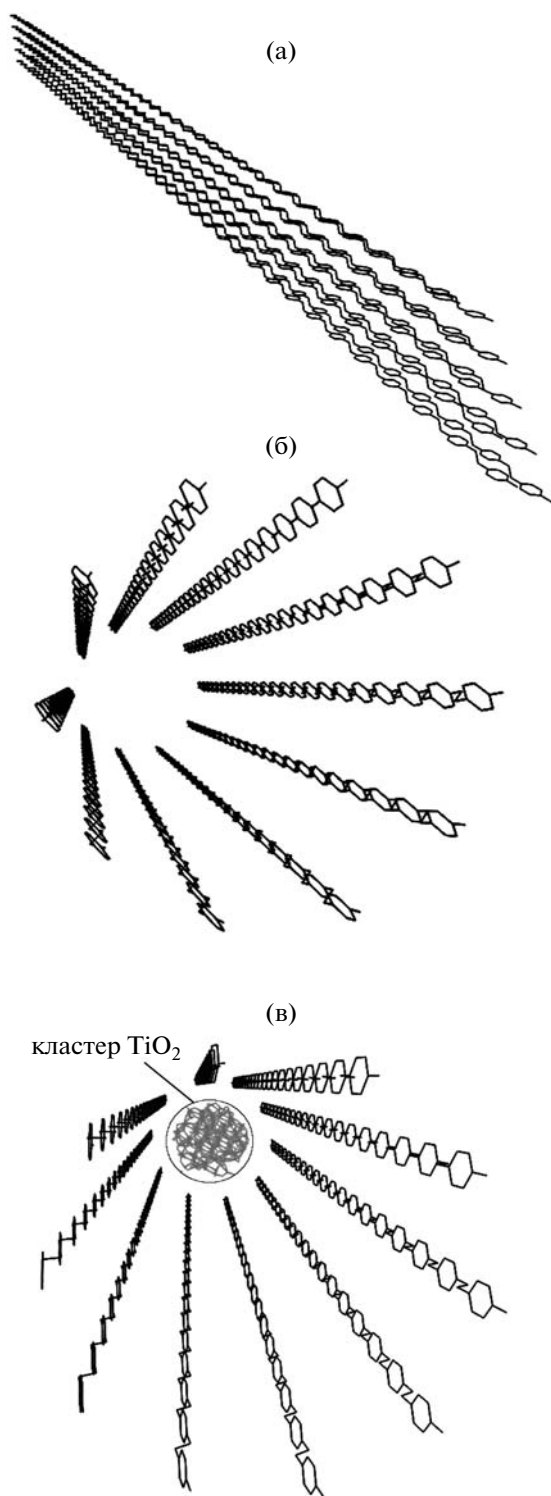
Исследование нанокompозитов, в частности материалов, состоящих из малых частиц неорганической твердой фазы, внедренных в органическую полимерную матрицу, относится к числу наиболее активно развивающихся отраслей науки о материалах [1]. Такие композиты могут обладать уникальными сочетаниями электрических, оптических, механических и иных свойств, что обуславливает их практическую ценность. Так, включение частиц твердых неорганических оксидов позволяет существенно улучшить механические свойства полимерного материала. Следует отметить, что свойства нанокompозитов не могут быть предсказаны экстраполяцией на основании свойств отдельных молекул или объемных фаз чистых компонентов ввиду специфики, связанной с высокой удельной поверхностью межфазного раздела в этих материалах и соответственно определяющей ролью межфазной адгезии.

Компьютерное моделирование, прежде всего методы Монте-Карло и молекулярной динамики, нашло широкое применение для моделирования самых различных систем, включая макромолекулярные, а в последнее время и нанокompозитные [1, 2]. Можно отметить работы по моделированию ПЭ с внедренными углеродными нанотрубками с расчетом механических свойств [3, 4], ПЭО на поверхности TiO<sub>2</sub> [5] и ПС-цепей в тонкой шелевидной поре между стенками типа слюды [6].

Настоящая работа представляет собой первый этап исследований, ставящих целью моделирование нанокompозитных систем органический полимер–неорганическая твердая фаза с использованием для органического компонента сравнительно простого модельного потенциала, учитывающего, однако, конкретную химическую структуру вещества. В качестве органической фазы на данном этапе был выбран поли-*n*-ксилилен (ППК) – хорошо известный термически и химически стабильный, механически прочный полимер с высокой степенью кристалличности, который может применяться, в частности, в защитных и изоляционных покрытиях [7].

Будучи неполярным полимером, ППК одновременно характеризуется сильными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между ароматическими фрагментами, чем во многом обусловлены его специфические свойства. В качестве неорга-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-5557.2006.3 и НШ-165.2008.3), а также в рамках проекта “Компьютерное моделирование керамических или металл-полимерных нанокompозитов” при поддержке Нидерландского научного совета (NWO) и Российского фонда фундаментальных исследований.



**Рис. 1.** Начальные конфигурации при молекулярно-динамическом моделировании: а – “лента” ППК, б – “трубка” ППК, в – “трубка” ППК вокруг кластера TiO<sub>2</sub>.

нической составляющей использован диоксид титана в модификации рутила. Состав, структуру, морфологию и электропроводность наноконпо-

зитов, содержащих ППК и (в зависимости от условий получения) Ti или TiO<sub>2</sub>, в последние годы изучали экспериментально [8].

### МОДЕЛИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В недавних работах по молекулярно-динамическому моделированию объемной фазы и одиночной молекулы ППК [9, 10] для описания межмолекулярных взаимодействий использовали сравнительно простой потенциал TraPPE-UA [11], основанный на модели “объединенных атомов” (группы CH<sub>n</sub> в молекуле рассматриваются как единые центры взаимодействия). Применение модели TraPPE-UA при расчете (методом Монте-Карло) термодинамических свойств, прежде всего характеристик фазового равновесия жидкость–пар, широкого круга органических систем (в работе [11] – ненасыщенных и ароматических углеводородов) показало, что эта модель позволяет получить лучшее согласие с экспериментом по сравнению с другими стандартными силовыми полями того же уровня простоты и универсальности. На основании результатов работ [9, 10] мы сделали вывод о пригодности данной модели в качестве первого приближения при моделировании ППК. Рассчитанные значения плотности и коэффициента теплового расширения объемной фазы хорошо соответствовали экспериментальным данным; температура, при которой в модельной системе разрушалась первоначальная упорядоченность, соответствующая кристаллической α-модификации ППК, была близка к наблюдаемой в эксперименте температуре αβ-перехода для полимера.

В настоящей работе метод молекулярной динамики применен к малым системам, состоящим из 10 молекул ППК (каждая из которых содержит 40 или 100 мономерных звеньев) или из 10 молекул ППК и кластера рутила. Модельная наночастица (кластер) TiO<sub>2</sub> содержала 131 атом Ti и 262 атома O; расстояние от центра такого кластера до поверхности 11–12 Å. Для систем без TiO<sub>2</sub> первоначальной конфигурацией являлась либо “лента” (фрагмент мономолекулярной пленки, “вырезанной” из кристалла α-ППК), либо “трубка” (цепи ППК, выстроенные вдоль поверхности цилиндра), а в системах с кластером TiO<sub>2</sub> его помещали внутрь такой “трубки” (рис. 1). Атомы титана и кислорода в кластере считаются неподвижными; они располагаются в фиксированных позициях, полученных в результате молекулярно-динамического моделирования изолированного кластера рутила [9, 12] при 800 К.

Как и в работах [9, 10], взаимодействия молекул ППК описываются потенциалом TraPPE-UA, в то время как для взаимодействий ППК–TiO<sub>2</sub> применяется простой модельный потенциал (9–4),



**Таблица 1.** Параметры модельного потенциала Леннарда-Джонса для ППК

$i$	$(\varepsilon_{ij}/k)$ , К	$\sigma_{ij}$ , Å
CH <sub>2</sub>	46.0	3.95
CH <sub>3</sub>	98.0	3.75
CH(аром.)	50.5	3.695
C(аром.)	21.0	3.88

параметры которого подобраны в результате квантово-химических расчетов [13].

Потенциал TraPPE-UA содержит следующие слагаемые.

1. Вклад в энергию, обусловленный взаимодействием между группами CH<sub>*n*</sub> ( $0 \leq n \leq 3$ ), описываемый потенциалом Леннарда-Джонса

$$u_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между взаимодействующими группами  $i$  и  $j$ . Для смешанных взаимодействий используют правила Лорентца–Бертло

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (2a)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (2b)$$

Модельная молекула ППК из  $n$  мономерных звеньев состоит из групп четырех типов: две концевые группы CH<sub>3</sub>,  $(2n - 2)$  группы CH<sub>2</sub> в мостиках, соединяющих бензольные кольца, и два типа центров взаимодействия в бензольных кольцах:  $2n$  атомов С(аром.), образующих связи с группами CH<sub>2</sub>, и  $4n$  групп CH(аром.). Мономерные фрагменты CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> считаются жесткими (корректность этого допущения обсуждалась в работе [10]).

2. Гармонический потенциал деформационных колебаний валентных углов С(аром.)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

$$u_{bend} = \frac{k_{\theta}}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

( $\theta$  – величина угла).

3. Потенциал внутреннего вращения вокруг связей С(аром.)-CH<sub>2</sub>

$$u_{tors} = e_0(1 + \cos 2\phi) \quad (4)$$

( $\phi$  – угол между плоскостью бензольного кольца и плоскостью С(аром.)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

4. Потенциал внутреннего вращения вокруг связей CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

$$u_{tors} = c_1(1 + \cos \phi) + c_2(1 - \cos 2\phi) + c_3(1 + \cos 3\phi) \quad (5)$$

( $\phi$  – угол между плоскостями С(аром.)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-С(аром.), считается равным нулю для *цис*-конформации, 180° для *транс*-конформации).

Для взаимодействий между ППК и TiO<sub>2</sub> применяется формула

$$u_{\theta-4}(r_{ij}) = \frac{E_{ij}}{5} \left( 4 \left( \frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right)^9 - 9 \left( \frac{x_{ij}}{r_{ij}} \right)^4 \right) \quad (6)$$

Значения параметров потенциала Леннарда-Джонса (1) приведены в табл. 1, потенциала взаимодействия ППК-TiO<sub>2</sub> (6) – в табл. 2. Остальные параметры модели:  $k_{\theta} / k = 62500$  К,  $\theta_0 = 114^\circ$ ,  $e_0 / k = 131$  К,  $c_1 / k = 355.03$  К,  $c_2 / k = -68.19$  К,  $c_3 / k = 791.32$  К ( $k$  – постоянная Больцмана). Геометрия модельной молекулы ППК описана в работе [10].

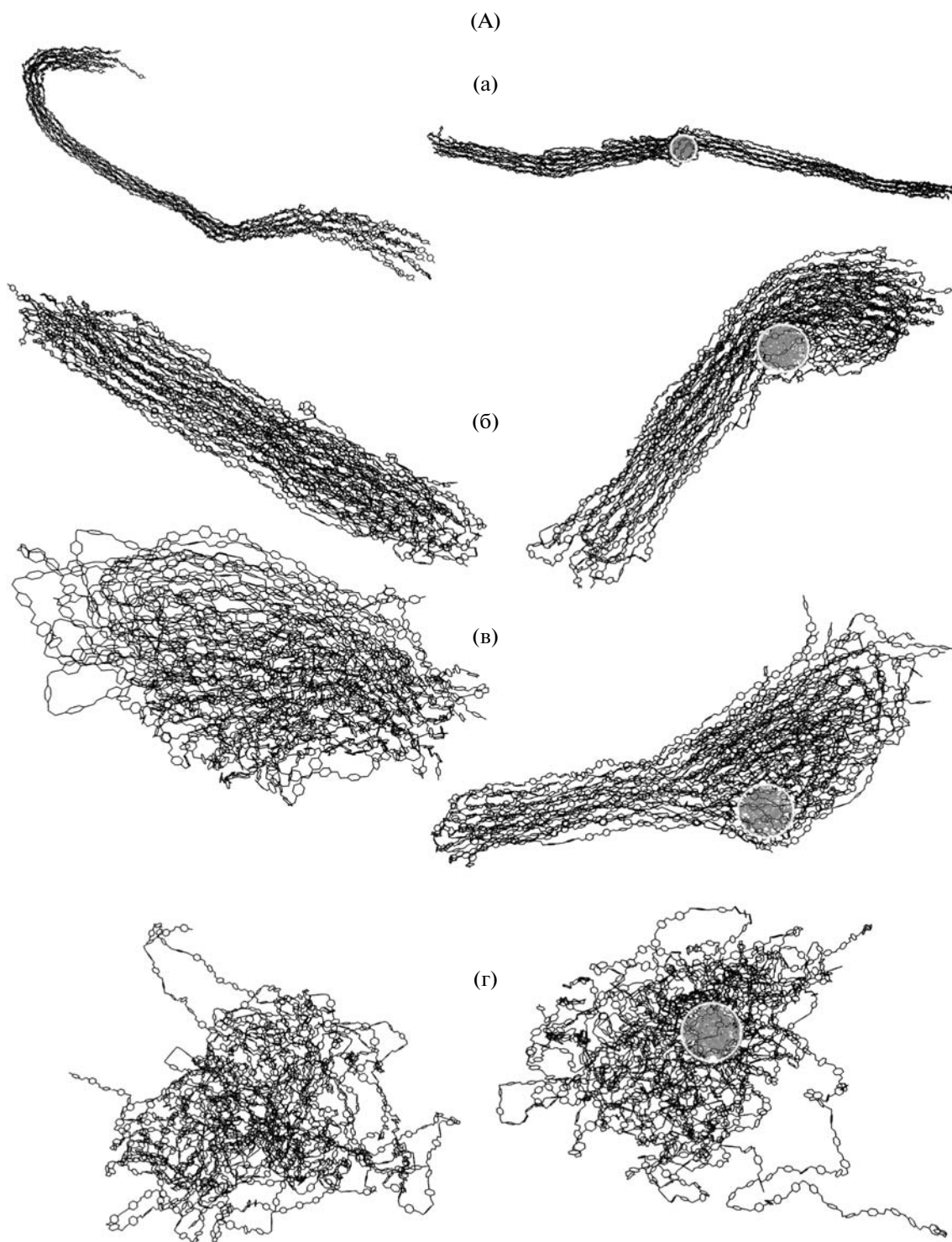
Временной шаг при молекулярно-динамическом моделировании принят равным 0.001 пс. Длина генерированных фазовых траекторий составляла до 2 нс, из них первоначальные релаксационные участки – от 0.2 до 0.4 нс; критерием установления равновесия служило прекращение систематического дрейфа конфигурационной энергии и вклада в нее отдельных составляющих потенциала. Для моделирования был использован пакет программ DL\_POLY [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 2 показаны типичные конфигурации для моделируемых систем (с кластером TiO<sub>2</sub> и без него) при разной температуре. Температурная зависимость конфигурационной энергии для модельных систем без TiO<sub>2</sub>, включая малые системы с 10 молекулами ППК, одиночную молекулу и объемную фазу полимера, представлена на рис. 3а, а рис. 3б позволяет сравнить конфигурационную энергию систем с кластером TiO<sub>2</sub> и без него.

**Таблица 2.** Параметры модельного потенциала для взаимодействий ППК-TiO<sub>2</sub>

$i, j$	$(E_{ij}/k)$ , К	$x_{ij}$ , Å	$(E_{ij}/k)$ , К	$x_{ij}$ , Å	$(E_{ij}/k)$ , К	$x_{ij}$ , Å
	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>		CH(аром.)		C(аром.)	
Ti	149.2	5.841	198.5	5.439	162.3	5.720
O	61026	3.365	21173	3.686	353.7	5.764



**Рис. 2.** Типичные конфигурации для модельной системы без  $\text{TiO}_2$  (слева) и с кластером  $\text{TiO}_2$  (справа, кластер обведен белым кругом) при 445 К (а), 545 К (б), 645 К (в) и 995 К (г); число мономерных звеньев в цепи ППК  $n = 100$  (А) и 40 (Б).

Видно, что ниже 500 К модельную систему не удастся вывести из термодинамически метастабильного состояния с вытянутыми (не сложенными, лишь слегка изгибающимися) полимерны-

ми цепями (рис. 2а). При  $T \geq 500$  К молекулы ППК складываются, что приводит к понижению конфигурационной энергии (“провал” на графике); при этом в интервале 500–600 К наблюдается

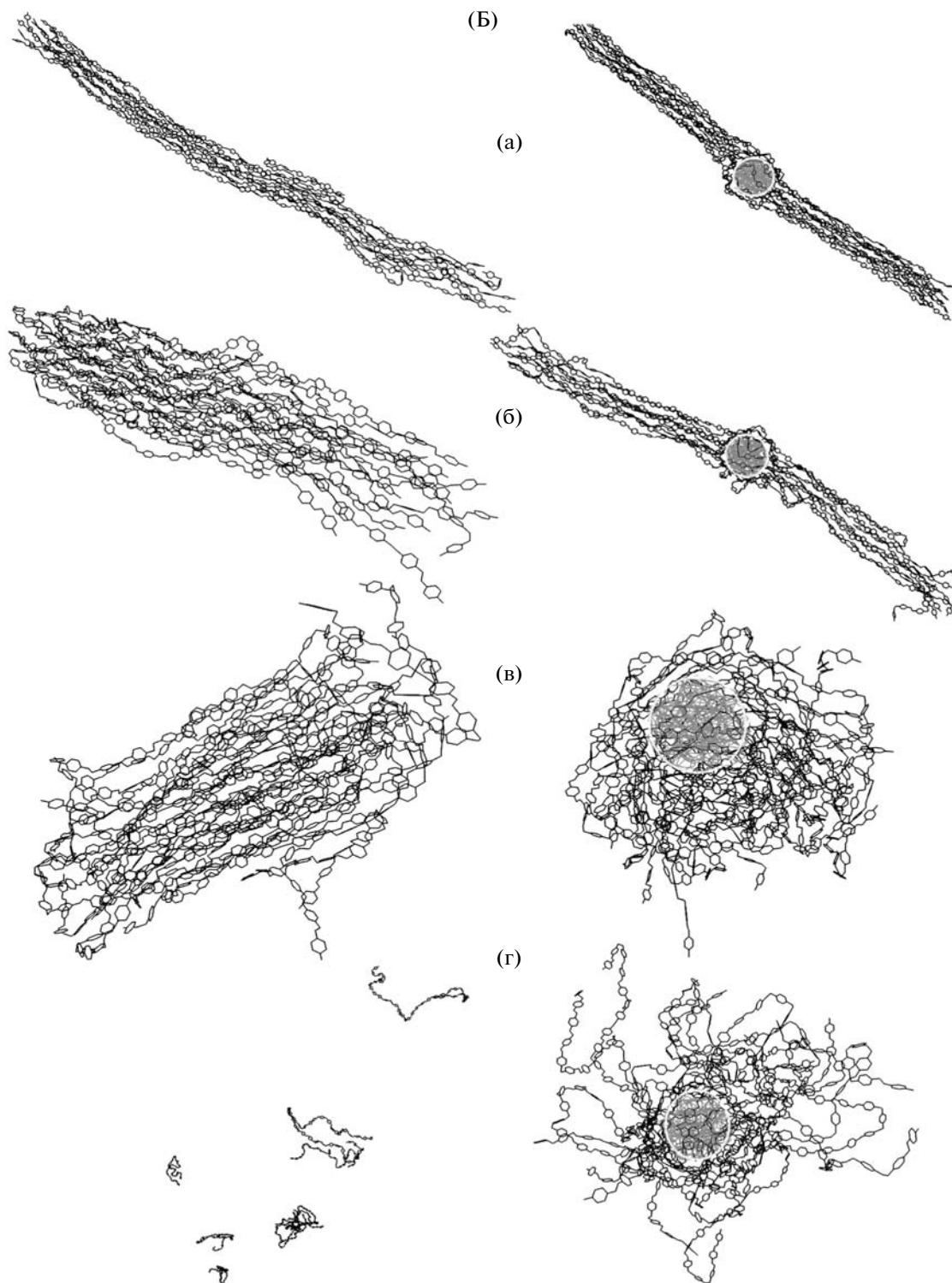
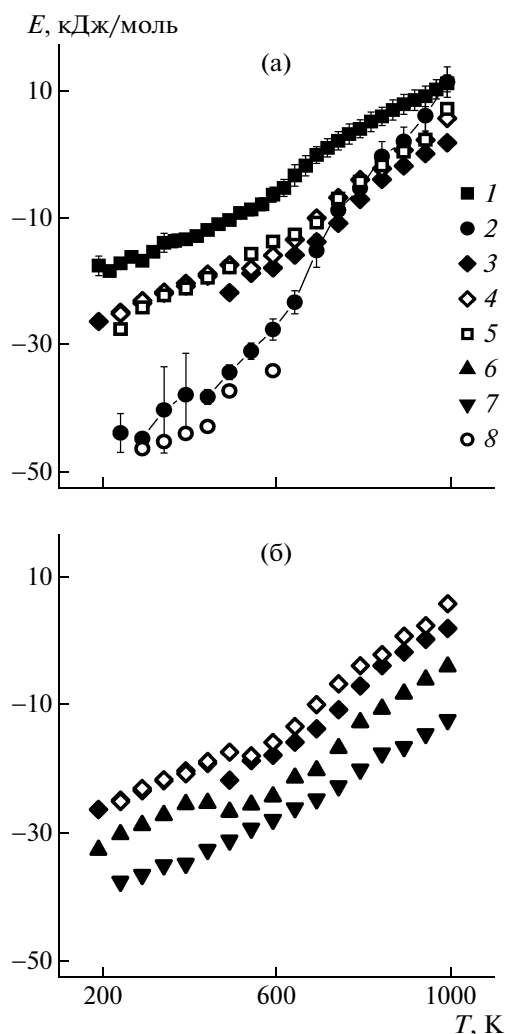


Рис. 2. Окончание.

заметная локальная упорядоченность фрагментов цепей (“упорядоченная глобула” – рис. 2А, б; 2Б, б – слева) за исключением системы с короткими цепями ( $n = 40$ ) и кластером  $\text{TiO}_2$ , где наблюдать упорядоченную глобулу на протяжении

сгенерированной фазовой траектории не удалось. Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу к неупорядоченной глобуле (с локальным разупорядочением фрагментов полимерных цепей – рис. 2в), который аналогичен переходу



**Рис. 3.** Температурная зависимость рассчитанной методом молекулярной динамики конфигурационной энергии для систем, содержащих только ППК, (а) и для систем, содержащих 10 молекул ППК, с кластером  $\text{TiO}_2$  и без него (б): 1, 2 – одиночная молекула ППК [10],  $n = 100$  (1) и 200 (2); 3–5 – 10 молекул ППК,  $n = 100$  (3, 5) и 40 (4), начальная конфигурация – “трубка” (3, 4) и “лента”; 6, 7 – 10 молекул ППК с кластером  $\text{TiO}_2$ ,  $n = 100$  (6) и 40 (7); 8 – объемная фаза ППК [10].

для одиночной молекулы ППК в интервале 570–700 К [10]. Наконец, при еще более высоких температурах проявляются тенденции к разворачиванию глобулы в клубок и к дезагрегации полимерного кластера; как межмолекулярное притяжение, так и (для систем с  $\text{TiO}_2$ ) адгезия на поверхности рутила препятствуют дезагрегации, причем эффект взаимодействия цепей здесь заметно сильнее, чем в случае отдельной молекулы, так что распад агрегата на отдельные молекулы удается наблюдать только для коротких цепей ППК ( $n = 40$ ) в отсутствие кластера диоксида титана (рис. 2Б, г – слева).

Сравнение рассчитанной энергии для систем с  $\text{TiO}_2$  и без него (рис. 3б) при  $n = 100$  (кривые 3 и 6) и 40 (кривые 4 и 7) показывает, что абсолютный и относительный вклад взаимодействий ППК– $\text{TiO}_2$  заметно выше в случае более коротких цепей. Так, при 695 К для  $n = 100$  конфигурационная энергия системы с рутиловым кластером и без него составляет  $-20.1$  и  $-13.6$  кДж, а для  $n = 40$  она равна  $-24.6$  и  $-9.9$  кДж в расчете на 1 моль мономера. В случае чистого полимера конфигурационная энергия для длинных цепей лишь немного более отрицательна, чем для коротких, в то время как введение наночастицы  $\text{TiO}_2$  резко увеличивает разность энергий, особенно при  $T = 800$  К и выше. Это легко объяснимо: при меньшем  $n$  отношение поверхности кластера диоксида титана (вблизи которой существенны указанные взаимодействия) к общему числу взаимодействующих звеньев молекул полимера больше, и при высоких температурах, когда полимерный агрегат “разрыхляется”, но молекулы продолжают быть сцеплены с поверхностью частицы  $\text{TiO}_2$ , относительный вклад адгезионных взаимодействий ППК– $\text{TiO}_2$  особенно велик для системы с более короткими цепями.

От вида начального расположения молекул ППК (“лента” или “трубка”) результаты расчетов практически не зависят (рис. 3а, кривые 3, 5).

Для более определенных выводов о поведении модельных систем были рассчитаны подвижность мономерных звеньев и структурные характеристики. Для оценки подвижности звеньев применяли критерий Эттерса–Кельберера [15] для центров бензольных колец

$$\Delta_{\text{ЕК}} = \frac{1}{N_p} \sum \sqrt{\frac{\langle \Delta r_{ij}^2 \rangle}{\langle r_{ij} \rangle}}, \quad (7)$$

где суммирование производится по всем  $N_p$  парам мономерных звеньев, не являющихся соседними в цепи, среднее расстояние между которыми  $\langle r_{ij} \rangle$  меньше  $r_c = 20 \text{ \AA}$ . Это значение  $r_c$  близко к радиусу инерции модельной одиночной цепи с  $n = 100$  в широком интервале температур (350–850 К), что позволяет сравнивать (в качестве характеристик подвижности звеньев) найденные значения  $\Delta_{\text{ЕК}}$  с рассчитанными в работе [10] значениями критерия Берри  $\Delta_{\text{В}}$  для одиночной молекулы ( $\Delta_{\text{В}}$  рассчитывается аналогично  $\Delta_{\text{ЕК}}$ , но суммирование при этом производится по всем парам мономерных звеньев, кроме соседних в цепи). В системах с  $\text{TiO}_2$  дополнительно вычисляли  $\Delta_{\text{ЕК}}$  для центров бензольных колец, среднее расстояние от которых до центра масс кластера  $\text{TiO}_2$  не превышает  $16 \text{ \AA}$ . Полученные значения  $\Delta_{\text{ЕК}}$  приведены на рис. 4.

Важной структурной характеристикой является зависимость  $\langle r_{ij}^2 \rangle(l)$ , где  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  – средний квадрат расстояния между центрами бензольных колец мономерных звеньев  $i$  и  $j$ , принадлежащих одной цепи и разделенных  $l$  связями между группами  $\text{CH}_2$  соседних звеньев. На рис. 5 представлена эта зависимость для цепей ППК с  $n = 40$  и  $100$  в системах с кластером  $\text{TiO}_2$  и без него при разной температуре.

Пространственная структура модельного полимера вблизи внедренной наночастицы  $\text{TiO}_2$  характеризуется профилем плотности  $\rho$  (число центров бензольных ядер на единицу объема) и профилем предпочтительной ориентации бензольных ядер относительно поверхности кластера рутила, выражаемой ориентационным параметром  $S$

$$\rho = \frac{\langle \Delta N(r) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (8)$$

$$S = \left\langle \frac{3 \cos^2(\mathbf{r}, \mathbf{n}) - 1}{2} \right\rangle, \quad (9)$$

где  $\Delta N(r)$  – число центров бензольных ядер, расстояние от которых до центра масс кластера  $\text{TiO}_2$  (длина радиуса-вектора  $\mathbf{r}$ ) попадает в интервал от  $r - \frac{\Delta r}{2}$  до  $r + \frac{\Delta r}{2}$  (величина  $\Delta r$  была выбрана равной  $0.05 \text{ \AA}$ ),  $\mathbf{n}$  – вектор нормали к плоскости бензольного ядра, усреднение производится в пределах слоя между сферами с центром в центре масс кластера  $\text{TiO}_2$  и радиусами  $r - \frac{\Delta r}{2}$  и  $r + \frac{\Delta r}{2}$ . Профили  $\rho(r)$  и  $S(r)$  представлены на рис. 6.

Конформационная статистика характеризуется функцией распределения  $n(\phi)$  по углам  $\phi$  для мостиков  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ , соединяющих ксилитеновые мономерные звенья (рис. 7).

Совокупность полученных результатов подтверждает предположение о том, что модельная малая система при  $T \geq 500 \text{ K}$  претерпевает изменения состояния, в целом аналогичные наблюдаемым для складывающейся одиночной цепи ППК [10]. Для всех рассматриваемых температур, как для “сложенного” (глобулярного), так и для метастабильного “несложенного” состояния, значения  $\Delta_{\text{ЕК}}$  для центров бензольных колец в системе с  $n = 100$  без  $\text{TiO}_2$  (рис. 4, кривая 3) близки к значениям критерия Берри для одиночной цепи [10]. В системах с  $\text{TiO}_2$  (кривые 1, 2)  $\Delta_{\text{ЕК}}$  несколько ниже. Как и в случае конфигурационной энергии, при введении кластера рутила  $\Delta_{\text{ЕК}}$  изменяется существенно сильнее в системе с более короткими цепями ППК ( $n = 40$  – кривые 2, 4). Тем не менее в интервале  $500\text{--}600 \text{ K}$  подвижность звеньев цепи в системе в целом не только в отсутствие внедренной частицы  $\text{TiO}_2$  ( $\Delta_{\text{ЕК}} = 0.2\text{--}0.3$ ), но и при ее наличии ( $\Delta_{\text{ЕК}} = 0.15\text{--}0.2$ ) соответству-

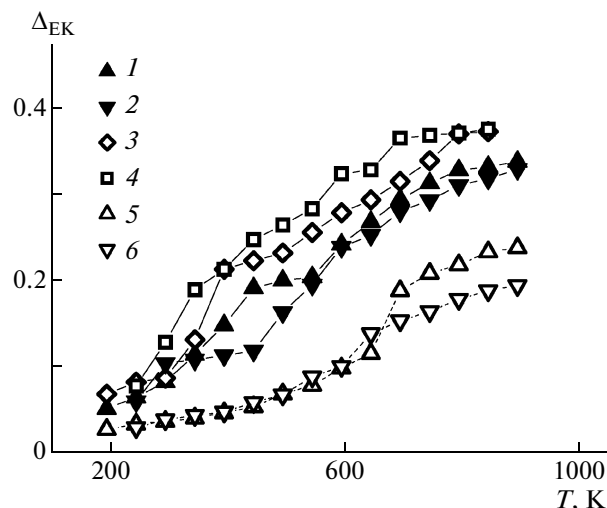
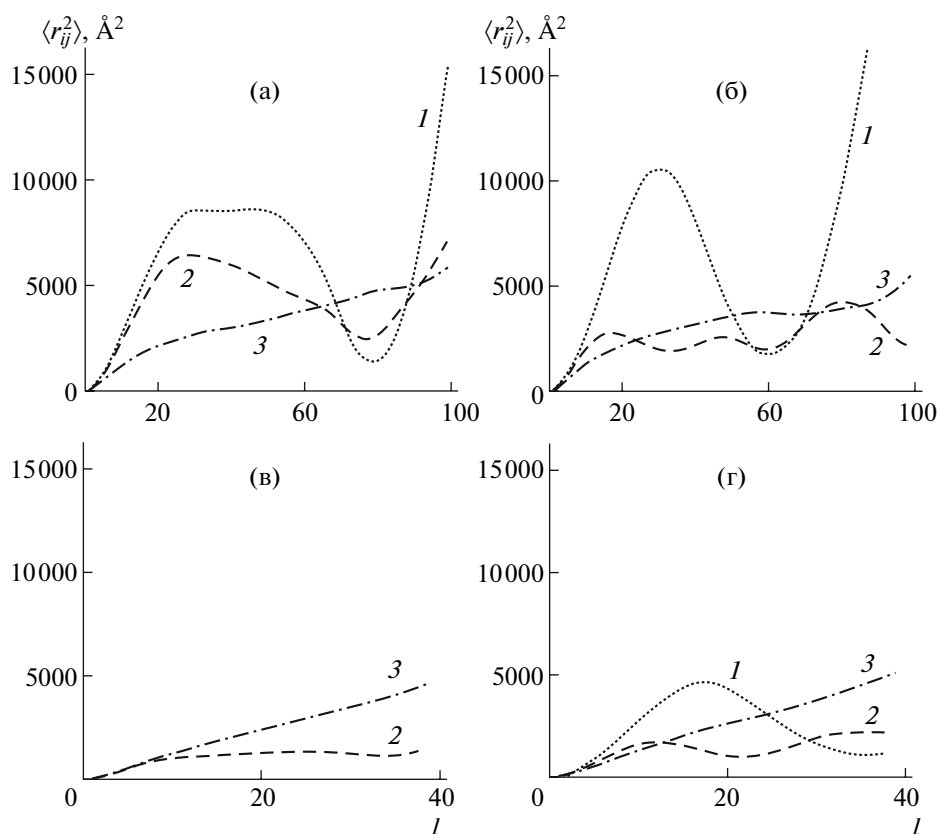


Рис. 4. Критерий подвижности Эттерса–Кельберера для центров бензольных ядер: 1–4 – 10 молекул ППК с кластером  $\text{TiO}_2$  (1, 2) и без него (3, 4), система в целом; 5, 6 – 10 молекул ППК с кластером  $\text{TiO}_2$ , звенья не далее  $16 \text{ \AA}$  от центра кластера.  $n = 100$  (1, 3, 5) и  $40$  (2, 4, 6).

ет жидкой фазе, как и в случае одиночной молекулы ППК. Подвижность звеньев вблизи поверхности рутила, как видно из рис. 4 (кривые 5, 6), значительно ниже и в указанном температурном интервале соответствует переходу от кристаллического состояния к жидкому ( $\Delta_{\text{ЕК}} = 0.06\text{--}0.1$ ) как для цепей с  $n = 100$  (сложившихся в виде упорядоченной глобулы), так и для цепей с  $n = 40$  (остающихся в метастабильном несложенном состоянии).

“Плавнение” приповерхностной области полимера происходит лишь в интервале  $600\text{--}700 \text{ K}$  одновременно с переходом к неупорядоченной глобуле. Здесь может быть поставлен вопрос о возможном эффекте закрепления атомов Ti и O в используемой модели, понижающем подвижность участков цепей ППК рядом с поверхностью  $\text{TiO}_2$ . Но подвижность атомов в диоксиде титана при рассматриваемых температурах значительно ниже, чем звеньев в цепи ППК, а образование при закреплении атомов в частице рутила искусственных “узких мест”, препятствующих движению атомов и фрагментов полимерной молекулы (наподобие того, что происходит при диффузии газов в жесткой полимерной матрице [16, 17]), маловероятно, ибо даже вблизи поверхности  $\text{TiO}_2$  пространственное окружение участков цепи ППК состоит в основном из других полимерных фрагментов, где атомы не закреплены. С учетом этих обстоятельств разумно предположить, что “замораживание” атомов Ti и O не влияет существенно на результаты расчетов.



**Рис. 5.** Зависимость среднего квадрата расстояния между центрами мономерных звеньев от длины участка цепи  $\langle r_{ij}^2 \rangle(l)$ : 10 молекул ППК с кластером  $\text{TiO}_2$  (а, в) и без него (б, г).  $n = 100$  (а, б) и 40 (в, г);  $T = 545$  (1), 645 (2) и 995 К (3).

Рассмотрение зависимости  $\langle r_{ij}^2 \rangle(l)$  подтверждает сказанное выше. При 545 К она имеет осциллирующий характер и для  $n = 100$  соответствует цепям, сложным преимущественно втрое, S-образно (рис. 5а, 5б, кривые 1), для  $n = 40$  — вдвое (рис. 5г, кривая 1). При нагревании до 645 К ее ход сглаживается, что соответствует переходу к неупорядоченной глобуле; в системах без  $\text{TiO}_2$  заметна “синусоидальность” кривой (рис. 5б, 5г, кривые 2), что характерно для цепей, сложенных со сравнительно коротким “шагом” (как и в случае одиночной молекулы полимера); при наличии кластера рутила эта “синусоидальность” не выражена, наблюдаются лишь остаточные признаки “длинных складок” при  $n = 100$  (рис. 5а, кривая 2), в то время как в коротких цепях признаков складок нет (рис. 5в, кривая 2), что позволяет говорить о дополнительном разупорядочении полимерных цепей в целом при внедрении частицы  $\text{TiO}_2$  (ср. конфигурации на рис. 2Б, в).

При 995 К получаем характерную для гауссова клубка линейную зависимость для коротких цепей и близкую к линейной — для длинных (рис. 5, кривые 3). Наклон этой зависимости для  $n = 40$  как при наличии кластера  $\text{TiO}_2$  (когда модельная

система еще агрегирована — полимерные молекулы сцеплены с частицей рутила), так и в его отсутствие (когда система распалась на отдельные цепи, имеющие вид гауссовых клубков) примерно такой же, как и для одиночной цепи (и заметно меньше, чем наклон для малых  $l$  при более низких температурах, — т.е. молекула при нагревании становится более гибкой). Соответствующая длина куновского сегмента составляет 18–19 Å (длина мономерного звена равна 6.55 Å). Иными словами, сравнительно короткие цепи ППК здесь имеют форму, в целом близкую к гауссову клубку и тогда, когда они удерживаются вместе притяжением частицы  $\text{TiO}_2$ ; вне коротких участков вблизи поверхности рутила они образуют петли и хвосты “гауссова” типа (“малая глобула” с опушкой [18]). Для  $n = 100$  средний наклон зависимости  $\langle r_{ij}^2 \rangle(l)$  ниже примерно вдвое, но для малых участков цепи ( $l \leq 10$ ) он приблизительно такой же, как и у коротких молекул. В данном случае система имеет вид рыхлой глобулы, размер ядра которой одного порядка с толщиной опушки. Молекулы ППК удерживаются в ядре силами притяжения как к  $\text{TiO}_2$  (в системе с  $\text{TiO}_2$ ), так и друг к другу,

причем в модельной системе без  $\text{TiO}_2$  общий сжимающий эффект притяжения сильнее – кривая  $\langle r_{ij}^2 \rangle(l)$  даже при 995 К ощутимо отклоняется вниз от прямой (еще одно свидетельство разупорядочивающего воздействия, оказываемого внедрением кластера рутила).

Как видно из профилей плотности центров и ориентации бензольных ядер, частица рутила оказывает заметное структурирующее воздействие на полимер вблизи поверхности  $\text{TiO}_2$ . Вплоть до самых высоких температур сохраняются острый первый пик  $\rho(r)$  (при  $r \approx 12.8$  Å) и менее острый, но заметный второй пик (около 17 Å при 645 К, в интервале 18–19 Å при 995 К) с минимумом в области 16 Å. При 545 К прослеживается также вероятный “побочный” максимум  $\rho(r)$  в интервале 14.1–14.3 Å; этим значениям  $r$  отвечает также первый минимум на кривой  $S(r)$ . Как видно из профиля  $S(r)$ , наиболее близкие к поверхности (“адсорбированные”) бензольные кольца, находящиеся в области первого максимума  $\rho(r)$ , ориентированы преимущественно параллельно ей ( $S$  близко к единице). Приближенная геометрическая оценка подтверждает, что первый минимум на кривой  $S(r)$  (которому соответствует “побочный” максимум  $\rho(r)$  при 545 К) отвечает, вероятнее всего, звеньям, расположенным в цепи ППК рядом с “адсорбированными”.

Конформационное распределение для мостиков  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$  в целом аналогично рассчитанному для отдельных молекул ППК [10], т.е. характеризуется отчетливо выраженным преобладанием *транс*-конформаций и дополнительным максимумом функции распределения  $n(\varphi)$  в области скошенных конформаций, сдвинутым от  $\varphi = 60^\circ$  в сторону больших углов (последнее легко объясняется стерическим отталкиванием бензольных ядер). При достаточно низких температурах вблизи кластера рутила доля скошенных конформаций выше, чем в среднем по системе (рис. 7а, 7б). Это можно объяснить адгезией бензольных колец: скошенная конформация позволяет двум соседним кольцам в цепи ППК “лечь” на поверхность  $\text{TiO}_2$ . В системе с короткими цепями при 645 К данный эффект исчезает, вероятно, вследствие более равномерного распределения молекул ППК по конформациям во всей глобуле, претерпевающей разупорядочение.

## ВЫВОДЫ

Результаты моделирования позволяют сделать вывод, что система, содержащая 10 молекул ППК, претерпевает переходы, аналогичные происходящим у одиночной цепи полимера (“плавление” упорядоченной глобулы; переход от упорядоченной глобулы к неупорядоченной; переход от неупорядоченной глобулы к клубку). Темпера-

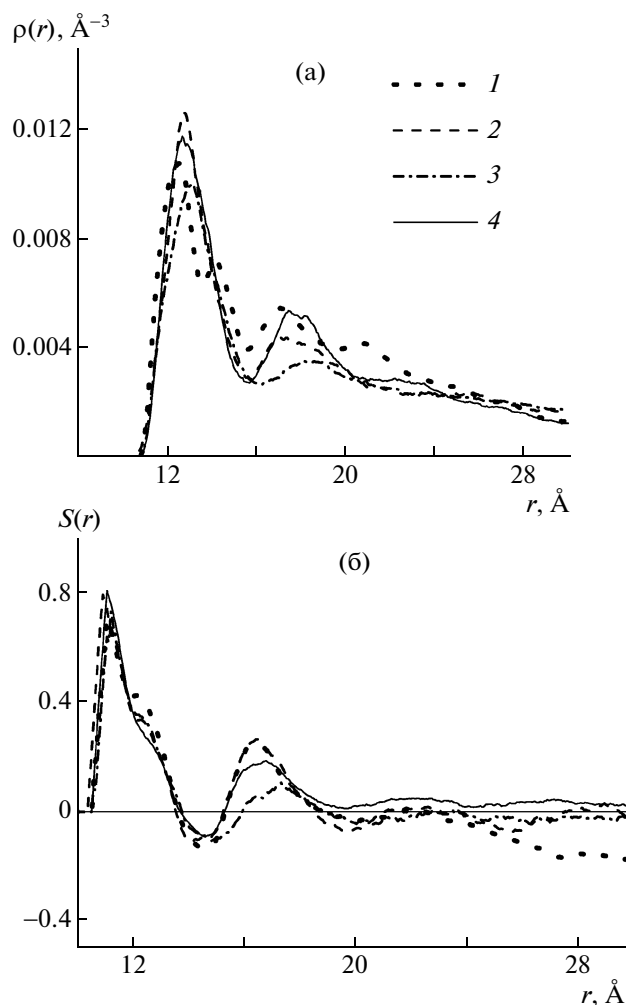
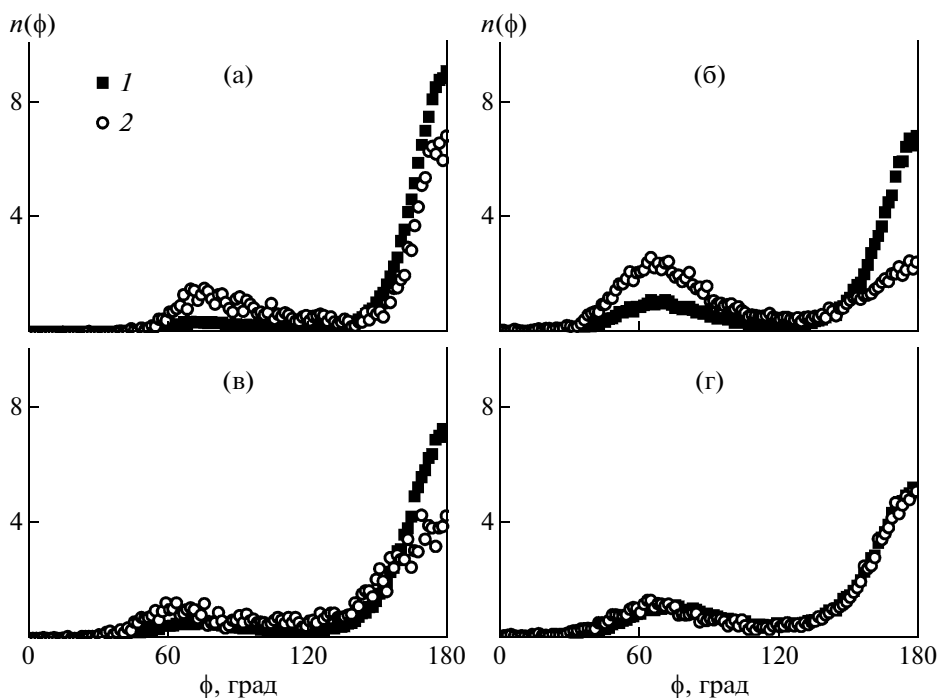


Рис. 6. Профили плотности  $\rho(r)$  (а) и ориентационного параметра  $S(r)$  (б) для бензольных ядер в системах с кластером  $\text{TiO}_2$ .  $n = 100$  (1–3) и 40 (4);  $T = 545$  (1), 645 (2, 4) и 995 К (3).

туры этих переходов близки к наблюдаемым при моделировании отдельной молекулы. Межмолекулярное сцепление, особенно для длинных цепей полимера, дополнительно стабилизирует кластер ППК.

Введение наночастицы  $\text{TiO}_2$  понижает энергию системы за счет адгезии, снижает подвижность мономерных звеньев (особенно вблизи поверхности  $\text{TiO}_2$ ), но в то же время ослабляет эффект притяжения между молекулами ППК и оказывает разупорядочивающее воздействие на полимерный кластер в целом, особенно в случае сравнительно коротких полимерных молекул. Иначе говоря, полимер в композитном кластере обнаруживает свойства, заметно отличающиеся от наблюдаемых в аналогичной системе, состоящей из чистого полимера.



**Рис. 7.** Функция распределения по углам внутреннего вращения  $n(\phi)$  в системах с кластером  $\text{TiO}_2$  по всем связям  $\text{CH}_2\text{--CH}_2$  (1) и по связям, середина которых располагается в среднем не далее  $16 \text{ \AA}$  от центра кластера (2).  $n = 100$  (а, в) и 40 (б, г);  $T = 545$  (а, б) и  $645 \text{ K}$  (в, г).

При переходе от коротких молекул к длинным свойства системы начинают в большей мере определяться притяжением между молекулами полимера, а вклад адгезии становится сравнительно менее существенным.

Полученные в ходе моделирования конфигурации для композитного кластера удобно использовать в качестве исходных данных при моделировании "объемного" нанокompозитного материала, содержащего ППК и наночастицы диоксида титана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E. // *J. Composite Mater.* 2006. V. 40. № 17. P. 1511.
- Zeng Q. Ph. D. thesis. Sydney: University of New South Wales, 2004. (<http://www.library.unsw.edu.au/~thesis/adt-NUN/public/adt-NUN20050603.135349/index.html>)
- Frankland S.J.V., Harik V.M., Odegard G.M., Brenner D.W., Gates T.S. // *Composites Sci. Technol.* 2003. V. 63. № 11. P. 1655.
- Griebel M., Hamaekers J. // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 2004. V. 193. № 17–20. P. 1773.
- Borodin O., Smith G.D., Bandyopadhyaya R., Bytner O. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 20. P. 7873.
- Manias E., Kuppa V., Yang D.-K., Zax D.B. // *Colloids Surf. A.* 2001. V. 187–188. P. 509.
- Кардаш И.Е., Пибалк А.В., Праведников А.Н. // *Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолек. соединений.* 1984. Т. 19. С. 66.
- Zavyalov S.A., Grigoriev E.I., Zavyalov A.S., Misurkin I.A., Titov S.V., Zhuravleva T.S., Klimenko I.V., Pivkina A.N., Kelder E.M., Schoonman J. // *Int. J. Nanosci.* 2005. V. 4. № 1. P. 149.
- Филюков Д.В., Готлиб И.Ю., Кудряшова М.В., де Лей С.В., Пиотровская Е.М. // *Вестн. СПбГУ. Сер. 4.* 2006. Вып. 1. С. 111.
- Gotlib I.Yu., Piotrovskaya E.M., de Leeuw S.W. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 18. P. 6613.
- Wick C.D., Martin M.G., Siepmann J.I. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 33. P. 8008.
- Филюков Д.В., Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М., де Лей С.В. // *Журн. общ. химии.* 2007. Т. 77. № 1. С. 13.
- Филюков Д.В., Готлиб И.Ю., Пиотровская Е.М., Субботин О.С., Белослудов В.Р., де Лей С.В. // *XIII Симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул.* Санкт-Петербург, 2006. С. 90.
- Smith W. The DL\_POLY Molecular Simulation Package ([http://www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL\\_POLY/](http://www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL_POLY/))
- Zhou Y., Karplus M., Ball K.D., Berry R.S. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. № 5. P. 2323.
- Gusev A.A., Arizzi S., Suter U.W., Moll D.J. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 3. P. 2221.
- Gusev A.A., Suter U.W. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 3. P. 2228.
- Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. *Статистическая физика макромолекул.* М.: Наука, 1989.



# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2009, том 51, № 5, с. 855–863

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952.547.88

### МЕЖФАЗНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНОТИАЗИНА<sup>1</sup>

© 2009 г. С. Ж. Озкан, Г. Н. Бондаренко, А. В. Орлов, Г. П. Карпачева

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 18.03.2008 г.

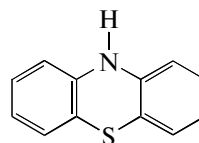
Принята в печать 11.11.2008 г.

Методом межфазной окислительной полимеризации впервые получены полимеры фенотиазина. Изучено влияние концентрации реагентов, их соотношения, температуры и продолжительности реакции на выход и молекулярно-массовые характеристики полифенотиазина. При исследовании окисления фенотиазина установлено, что в отличие от классической окислительной полимеризации анилина для образования высокомолекулярных продуктов реакцию необходимо проводить в отсутствие кислоты. Показано, что для полимеров фенотиазина характерна низкая степень окисления. Методом ИК-спектроскопии исследована химическая структура полученных полимеров в зависимости от условий синтеза. Рост цепи полифенотиазина осуществляется путем С–С-присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту.

Одним из наиболее типичных представителей класса полимеров с системой полисопряжения является полианилин благодаря стабильности в условиях эксплуатации, легкости проведения обратимых процессов допирования–дедопирования и комплексу превосходных физико-химических свойств. Введение в структуру полианилина заместителей, таких как галоген- [1, 2], сульфо- [3, 4], алкил- [5–7], алкокси- [8, 9], amino- [10–12], арил- [13, 14] по ароматическому кольцу и алкил- [15, 16], арил- [17–19] по атому азота, не только не приводит к улучшению физико-химических свойств полимера, но и в большинстве случаев ухудшает последние. Успеха можно добиться на пути значительного изменения электронной структуры полисопряженной системы. Одним из способов решения этой задачи является введение в цепь сопряжения активных атомов или групп, способных включаться в систему полисопряжения и значительно изменить ее электронную струк-

туру, увеличивая, например, степень делокализации  $\pi$ -электронов.

В настоящей работе рассмотрена окислительная полимеризация фенотиазина – гетероциклического соединения, имеющего в своей структуре наряду с атомом азота атом серы, соединяющий два фенильных кольца в *ortho*-положении по отношению к азоту:



Сведения о полимеризации фенотиазина в настоящее время в литературе отсутствуют.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Персульфат аммония (ч. д. а.) очищали перекристаллизацией, согласно методике [20]. Фенотиазин (“Fluka Chemica 88580”), соляную кислоту (х. ч.), аммиак водный (х. ч.), а также метиловый (“JT Baker”), изопропиловый (о. с. ч.) спирты применяли без дополнительной очистки. Толуол (ч.д.а.) очищали фракционированной перегон-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 4).

E-mail: ozkan@ips.ac.ru (Озкан Света Жираслановна).

кой [21]. Водные растворы реагентов готовили с использованием дистиллированной воды.

Для проведения межфазной окислительной полимеризации фенотиазина требуемое количество мономера растворяли в смеси органических растворителей — толуола и изопропилового спирта в объемном отношении 1.5 : 1.0, а окислитель (персульфат аммония) — в воде или водном растворе соляной кислоты. Соотношение объемов водной и органической фаз составляло 1 : 2. Изменение указанных отношений приводит к резкому ухудшению растворимости фенотиазина. Поскольку реакция окисления протекает на межфазной поверхности, растворы органической и водной фаз смешивали сразу без постепенного дозирования реагентов, характерного для синтеза полианилина. Процесс осуществляли при интенсивном перемешивании с помощью электронной мешалки с верхним приводом RW 16 Basic компании “Ika Werke” в узкой цилиндрической круглодонной двугорлой колбе (для увеличения эффективности перемешивания) при 15°C. По завершении синтеза реакционный раствор осаждали в пятикратный избыток смеси метанола и дистиллированной воды в объемном отношении 1.5 : 1.0. Полученный продукт отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой для удаления остатков реагентов. Нейтрализацию полифенотиазина проводили в 3%-ном растворе NH<sub>4</sub>OH в течение 1 суток, после чего отфильтровывали, многократно промывали избытком дистиллированной воды до нейтральной реакции и сушили под вакуумом до постоянной массы (выход определяли термогравиметрически).

Найдено, %: C 68.0; N 8.5; S 14.2; H 3.8.

Для C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS

вычислено, %: C 72.4; N 7.0; S 16.0; H 4.5.

ММ полимеров фенотиазина определены методом седиментационного равновесия [22] на аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 в двухсекторной ячейке. Растворителем служил ДМФА.

ИК-спектры образцов полифенотиазина снимали в области 4000–400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре “Specord M-82” и обрабатывали по программе Soft-Spectra. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

УФ-спектры поглощения образцов полифенотиазина в ДМФА записывали на регистрирующем спектрофотометре UV-1700 фирмы “Shimadzu” в области 190–1100 нм.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C полифенотиазина регистрировали на спектрометре “Varian VXR-500” в растворах дейтерированного ДМСО.

Анализ образцов методом ЭСХА выполняли в двухкамерном приборе XSAM-800 производства “Kratos Analytical Ltd”. В качестве возбуждающего излучения использовали характеристическую линию MgK<sub>α</sub> (hν = 1253.6 эВ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез полифенотиазина*

Поскольку фенотиазин не растворяется в водных растворах кислот, его полимеризацию удалось осуществить только в межфазном процессе, разработанном нами для ароматических аминов на примере окислительной полимеризации дифениламина [23–25]. При межфазной полимеризации реагенты мономер и окислитель распределены в двух несмешивающихся фазах: мономер в неионизированной форме находится в органической среде, а окислитель — в водной фазе; рост полимера осуществляется на границе раздела фаз (рис. 1). Варьирование органических растворителей позволяет использовать целый ряд ранее не доступных мономеров, не растворимых в водных растворах кислот, а выделение окислителя и кислоты в отдельную фазу дает возможность менять их тип и концентрацию, не разрушая малоустойчивые продукты окисления. Поскольку процесс окисления протекает на межфазной поверхности, отпадает необходимость в постепенном дозировании реагентов, характерном для синтеза полианилина.

Наиболее подходящей средой для межфазной полимеризации фенотиазина оказалась система раствор мономера в смеси толуола и изопропилового спирта (1.5 : 1.0 по объему) : водный раствор окислителя ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) в объемном отношении 2 : 1. Изменение указанных отношений приводит к резкому ухудшению растворимости фенотиазина.

Совершенно неожиданным результатом оказалось то, что в отличие от классической окислительной полимеризации анилина [26] или полимеризации дифениламина в смеси концентрированной кислоты и спирта или в межфазных условиях [24] в случае фенотиазина присутствие кислоты в реакционной среде тормозит полимеризацию (рис. 2). Чем выше концентрация кислоты, тем ниже скорость процесса и меньше выход полимера. Более того, оказалось, что реакция легко идет при полном отсутствии кислоты.

Продукт окисления фенотиазина представляет собой черный порошок, полностью растворимый в N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМСО, частично в ТГФ, диоксане, ацетоне, четыреххлористом углероде.

Данные о влиянии концентраций мономера, окислителя, температуры синтеза на выход и молекулярно-массовые характеристики полифено-

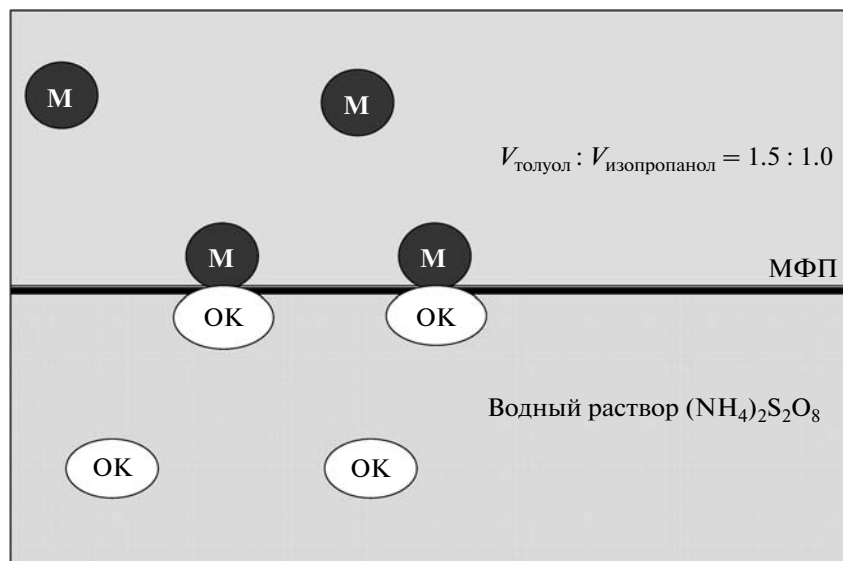


Рис. 1. Схема проведения межфазной полимеризации. М – мономер, ОК – окислитель, МФП – межфазная поверхность.

тиазина при проведении полимеризации в отсутствие кислоты представлены в табл. 1.

Установлено, что с повышением концентрации фенотиазина от 0.02 до 0.10 моль/л выход полимера возрастает от 12.5 до 92.5%. В области низких концентраций мономера уменьшается скорость окисления и увеличивается индукционный период. Однако с увеличением концентрации выше 0.1 моль/л фенотиазин теряет растворимость.

Концентрация окислителя оказывает более значительное влияние на ход полимеризации. Как и при полимеризации анилина [27], зависимость выхода полимера фенотиазина от концентрации окислителя имеет экстремальный характер с максимумом в области мольных отношений [окислитель] : [мономер] = 1.25–1.50. Уменьшение концентрации окислителя ниже мольного отношения [окислитель] : [мономер] = 1.0 приводит к существенному понижению скорости реакции и резкому падению выхода полифенотиазина. При мольном отношении [окислитель] : [мономер] = 0.66 полимеризация практически не идет. Резкому уменьшению выхода и ММ полимера за счет образования растворимых в реакционной среде продуктов окисления способствует и большой (пятикратный) избыток окислителя.

Влияние температуры синтеза на выход и ММ полифенотиазина изучали в области  $-10...+60^{\circ}\text{C}$  (табл. 1). Показано, что для получения высокомолекулярных продуктов с наибольшим выходом межфазную полимеризацию фенотиазина необходимо проводить в интервале  $-10...+15^{\circ}\text{C}$ . Увеличение температуры синтеза выше  $25^{\circ}\text{C}$  ведет к резкому понижению как выхода, так и ММ за счет роста доли растворимой низкомолекулярной

фракции. Подобная зависимость характерна и для полианилина [27, 28].

При полимеризации фенотиазина ММ продуктов, образующихся в начале реакции, повышается по мере развития процесса (табл. 2) и достигает  $M_w = 13.9 \times 10^3$ , степень полимеризации  $\sim 70$ . На заключительном этапе полимеризации, как и при полимеризации анилина [29–31], уменьшаются выход и ММ продуктов реакции.

#### Химическая структура полифенотиазина

Для исследования структуры полимеров фенотиазина в основной и солевой формах использовали методы ЭСХА, УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

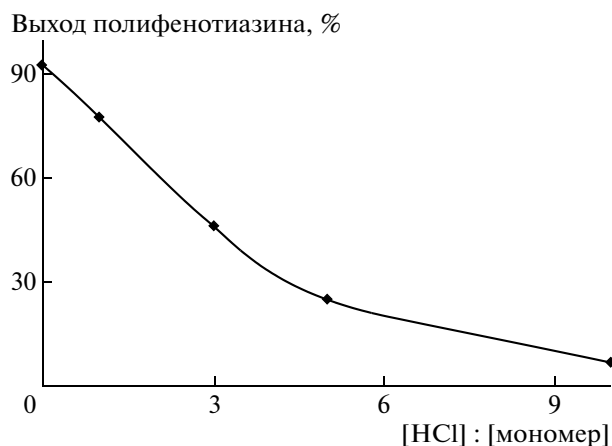


Рис. 2. Зависимость выхода полифенотиазина от соотношения [HCl] : [мономер].

**Таблица 1.** Межфазная полимеризация фенотиазина (время реакции 3 ч)

[Фенотиазин], моль/л	Мольное отношение [окислитель] : [мономер]	$T, ^\circ\text{C}$	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$
0.02	1.25	15	12.5	—
0.05	1.25	15	61.7	9.8
0.08	1.25	15	75.0	—
0.10	1.25	15	92.5	11.8
	0.66	15	—	—
	1.0	15	1.7	—
	1.1	15	16.7	—
	1.5	15	96.7	10.5
	2.0	15	88.3	—
	5.0	15	28.3	5.9
	1.25	-10	82.5	14.2
	1.25	0	85.0	—
	1.25	25	90.8	—
	1.25	40	46.7	4.5
	1.25	60	5.0	—

На рис. 3 представлены ИК-спектры полифенотиазина, полученного в отсутствие и в присутствии кислоты. В ИК-спектрах всех образцов полифенотиазина в области  $3500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая интенсивная полоса около  $3415\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей  $\nu_{\text{N-H}}$  в фениленаминовых структурах. Полоса около  $3044\text{ см}^{-1}$  в полимере относится к валентным колебаниям связей  $\nu_{\text{C-H}}$  бензольного кольца [32, 33].

В области  $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  присутствуют интенсивные полосы при  $1581$  и  $1473\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей  $\nu_{\text{C-C}}$  в 1,2,4-замещенных хиноидиминных и бензоидных кольцах.

Интенсивная полоса около  $1612\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями связей  $\nu_{\text{C=N}}$  хиноидиминных звеньев [34], что также согласуется со спектрами ЯМР. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полифенотиазина появляется сигнал, соответствующий атомам углерода групп  $\text{C=N}$  с хим. сдвигом

$\delta_{\text{C}} = 1.48$  м.д. [34]. Данные УФ-спектроскопии также подтверждают наличие хиноидиминных звеньев в структуре полимера (рис. 4). Полоса поглощения в длинноволновой области при  $640\text{ нм}$  характеризует окисленную хиноидную форму [35–37].

Следует отметить, что по данным ЭСХА полимеры фенотиазина имеют низкую степень окисления по сравнению с полианилином. В структуре полифенотиазина преобладает бензоидный амин. Содержание хиноидиминных звеньев в структуре полимера не превышает 17%, что согласуется с низкой относительной интенсивностью в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигнала атомов углерода групп  $\text{C=N}$  с хим. сдвигом  $\delta_{\text{C}} = 148$  м.д. Известно, что в полианилине в форме эмеральдинового основания количество структур хиноидного имина и бензоидного амина приблизительно одинаковы [26, 38–40].

Интенсивные полосы в области  $1400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями связей  $\nu_{\text{C-N}}$ . Полосы поглощения около  $1304$  и  $1249\text{ см}^{-1}$  вызваны скелетными колебаниями связей  $\text{C-N}$  полимерной молекулы [32–34].

Полосы поглощения при  $1154$  и  $944\text{ см}^{-1}$  относятся к плоскостным деформационным колебаниям связей  $\delta_{\text{C-H}}$  1,2,4-замещенного ароматического кольца. Полосы в области  $882$  и  $836\text{ см}^{-1}$  обусловлены неплоскими деформационными колебаниями связей  $\delta_{\text{C-H}}$  1,2,4-замещенного бензольного кольца. Это указывает на то, что, как и в случае полидифениламина [23–25], полимеризация фенотиазина протекает по типу  $\text{C-C}$ -присо-

**Таблица 2.** Зависимость ММ полифенотиазина от времени синтеза ([мономер] = 0.1, [окислитель] = 0.125 моль/л,  $T = 15^\circ\text{C}$ )

Время, ч	$M_w \times 10^{-3}$	Выход, %
1	8.9	95.0
3	11.8	92.5
6	13.9	80.3
24	10.3	61.7

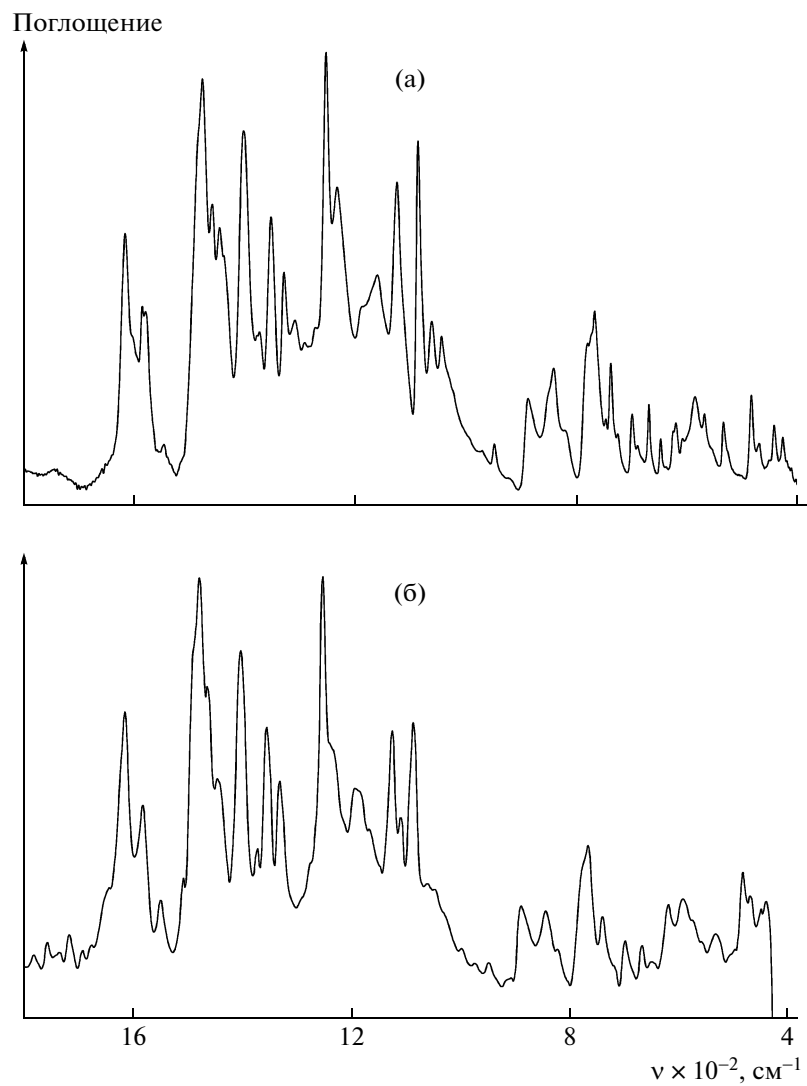


Рис. 3. ИК-спектры полифенотиазина, полученного без HCl (а) и в присутствии 0.3 моль/л HCl (б). [Мономер] = 0.10, [окислитель] = 0.125 моль/л,  $T = 15^{\circ}\text{C}$ , время реакции 3 ч.

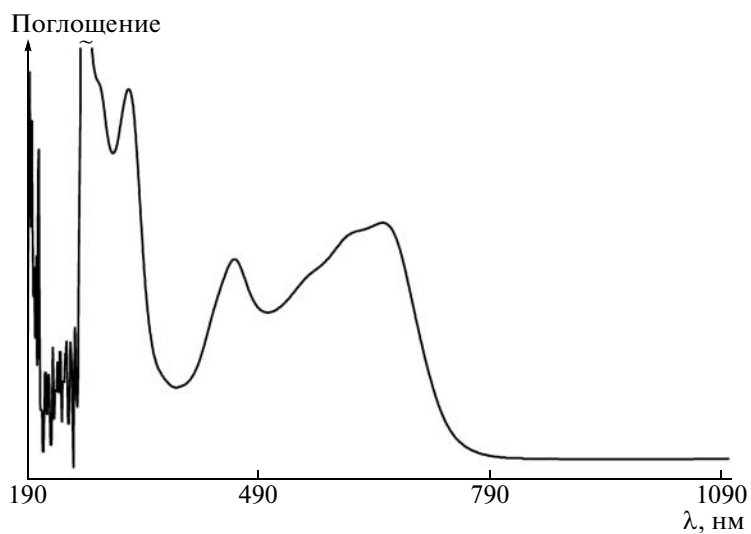


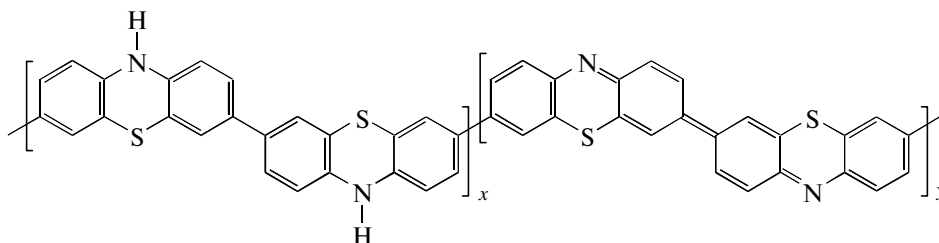
Рис. 4. Электронный спектр поглощения полифенотиазина в ДМФА.

единения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту в отличие от полианилина, где полимеризация происходит по типу C–N (“голова” к “хвосту”) [41–43].

Полоса  $763\text{ см}^{-1}$  относится к неплоским деформационным колебаниям связей  $\delta_{\text{C-H}}$  1,2-замещенного бензольного кольца конце-

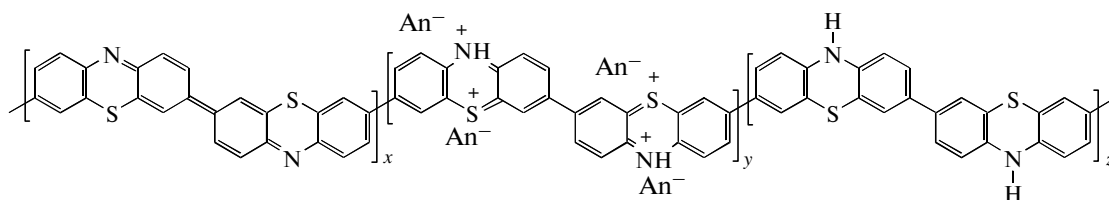
вых групп. Расщепление этой полосы показывает наличие концевых групп с различным типом замещения.

Анализ результатов спектральных исследований позволяет представить химическую структуру полифенотиазина в нейтральной форме следующим образом:



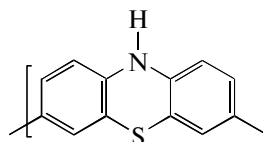
Учитывая то, что в структуре феноптиазина наряду с атомом азота имеется атом серы, включенный в общую систему сопряжения, при окислительной полимеризации этого мономера в зависимости от условий синтеза возможно образование полимеров, представляющих собой в

солевой форме поликатионы с зарядами только на атомах азота или с зарядами на азоте и сере. На основании результатов спектральных исследований полученные нами в межфазных условиях полимеры феноптиазина в солевой форме имеют структуру

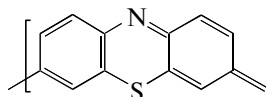


По данным ЭСХА, количество звеньев с зарядами на атомах серы не превышает 28%.

Полимеризация феноптиазина в присутствии кислоты (рис. 3б) приводит к уменьшению степени окисления полимера. Полоса поглощения при  $1612\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей  $\nu_{\text{C=N}}$  хиноидиминных звеньев, в присутствии кислоты сдвигается и проявляется в виде плеча в области  $1635\text{ см}^{-1}$ . При этом растет интенсивность полосы в области  $882\text{ см}^{-1}$ , характеризующей 1,2,4-замещенные фенильные кольца типа



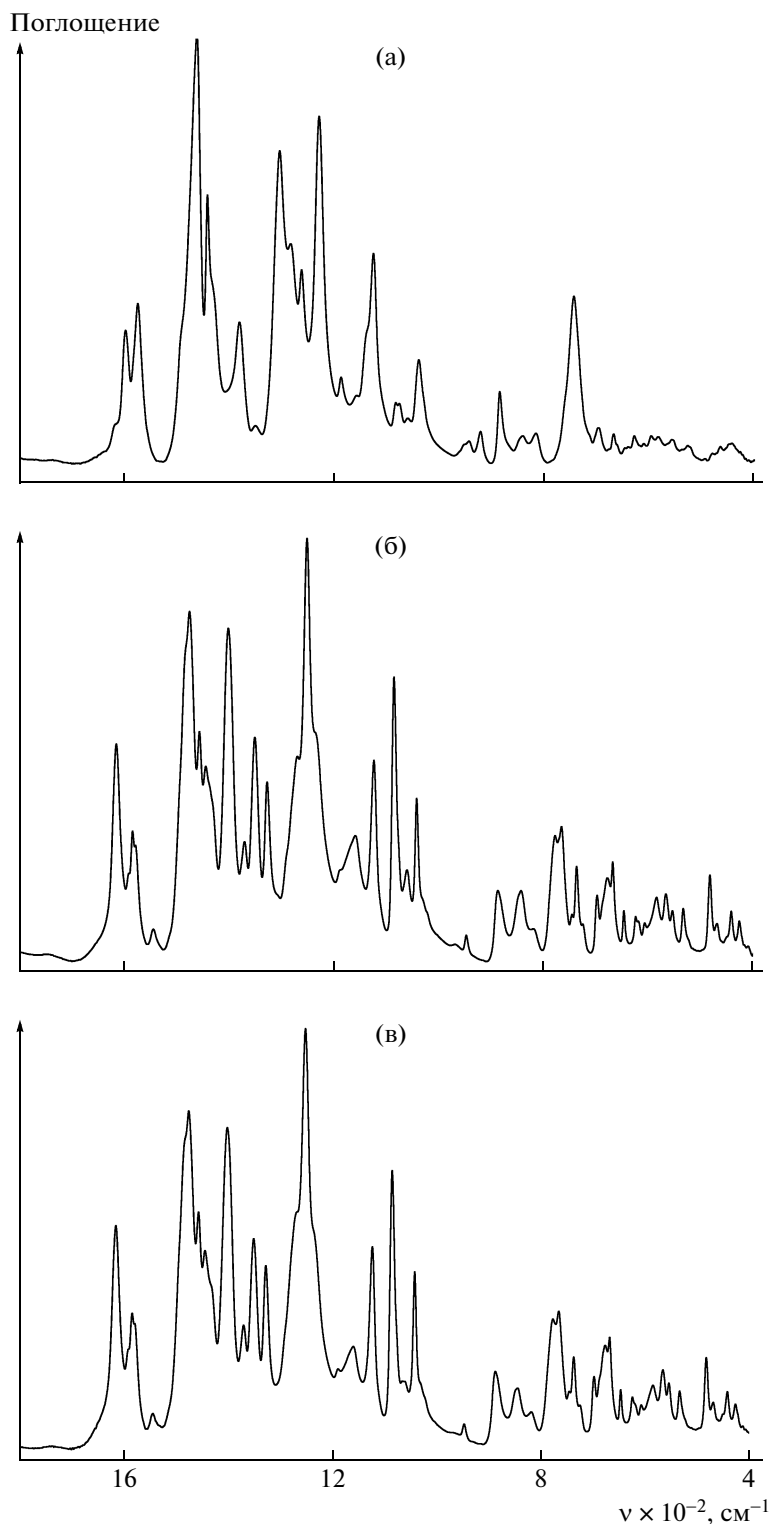
по отношению к полосе в области  $836\text{ см}^{-1}$ , связанной с 1,2,4-замещением фенильного кольца типа



Чем меньше количество хиноидиминных звеньев в структуре полимера, тем больше интенсивность полосы в области  $882\text{ см}^{-1}$ .

Как отмечено выше, полимер, полученный в отсутствие кислоты, имеет наибольшую степень полимеризации. Это подтверждают ИК-спектры. В присутствии кислоты происходит уменьшение интенсивности полос поглощения в областях  $882$  и  $836\text{ см}^{-1}$ , соответствующих 1,2,4-замещению ароматического кольца, и увеличение интенсивности полосы при  $763\text{ см}^{-1}$ , характеризующей концевые 1,2-замещенные ароматические кольца.

По данным ИК-спектральных исследований установлено, что концентрация окислителя оказывает большое влияние на структуру образующегося полифенотиазина (рис. 5). С ростом отношения [окислитель] : [мономер] от 1.0 до 5.0 увеличивается степень окисления полимера. Интенсивность полосы поглощения в области  $1612\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связей  $\nu_{\text{C=N}}$  хиноидиминных звеньев и проявляющаяся в виде небольшого плеча при отношении [окислитель] : [мономер] = 1.0, существенным образом растет по мере повышения количества окислителя. Параллельно меняется



**Рис. 5.** ИК-спектры полифенотиазина, полученного в присутствии 0.10 (а), 0.15 (б) и 0.50 моль/л  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (в). [Мономер] = 0.10 моль/л,  $T = 15^\circ\text{C}$ , время реакции 3 ч.

интенсивность полос, относящихся к валентным колебаниям связей  $\nu_{\text{C-N}}$  с различным типом замещения: увеличивается интенсивность полосы в области  $1396\text{ см}^{-1}$  и уменьшается интенсивность

полосы поглощения при  $1368\text{ см}^{-1}$ . Чем больше хинодииминных звеньев ( $1612\text{ см}^{-1}$ ) содержится в полимере, тем интенсивнее полоса в области  $1396\text{ см}^{-1}$ .

Сравнение относительных интенсивностей полос, характеризующих 1,2- ( $763\text{ см}^{-1}$ ) и 1,2,4-замещенные ( $882, 836\text{ см}^{-1}$ ) ароматические кольца, показало, что при повышении концентрации окислителя происходит рост количества 1,2,4-замещенных ароматических колец и уменьшение количества 1,2-замещенных ароматических колец, что указывает на увеличение степени полимеризации. Большой избыток окислителя (рис. 5в) приводит к понижению степени полимеризации.

Кроме концентрации окислителя на структуру полифенотиазина влияет концентрация мономера. Установлено, что при межфазной окислительной полимеризации феноптиазина с увеличением концентрации мономера от 0.02 до 0.1 моль/л растет степень окисления полимера.

Исследование влияния температуры синтеза на структуру полифенотиазина показало, что в области  $-10...+15^\circ\text{C}$  заметных изменений в структуре полимера не наблюдается. Повышение температуры синтеза до  $60^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению концентрации хиноидиминных звеньев в структуре полифенотиазина.

Результаты исследования изменений структуры полифенотиазина в зависимости от продолжительности процесса свидетельствуют об увеличении доли хиноидиминных звеньев в полимере с увеличением времени реакции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях межфазного процесса впервые осуществлена окислительная полимеризация феноптиазина и получен новый гетероциклический полимер, содержащий наряду с атомами азота атомы серы, включенные в цепь полисопряжения. Показано, что метод межфазной полимеризации, разработанный нами для дифениламина, позволяет расширить круг мономеров окислительной полимеризации, включая мономеры, не растворимые в условиях синтеза, и получать принципиально новые полисопряженные полимеры. Этот метод дает возможность не только подобрать наиболее подходящий растворитель для мономера, но и варьировать тип окислителя и кислоты, а также их концентрацию, не разрушая малоустойчивые продукты окисления.

При изучении окисления феноптиазина установлено, что в отличие от классической окислительной полимеризации анилина для получения высокомолекулярных продуктов реакцию необходимо проводить в отсутствие кислоты. При этом выход полимера увеличивается с повышением концентрации мономера. Межфазный процесс предпочтительно проводить при стехиометрическом или немного большем отношении [окислитель] : [мономер] = 1.25–2.0. Для синтеза

высокомолекулярных продуктов необходимо поддерживать температуру реакционной смеси в области  $-10...+15^\circ\text{C}$ .

По данным ИК-спектроскопии установлено, что химическая окислительная полимеризация феноптиазина протекает по типу С–С-присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту, а не N–С-присоединения, как в случае полианилина. При межфазной полимеризации феноптиазина увеличение концентрации как мономера, так и окислителя способствует росту степени окисления полимера.

Авторы выражают признательность Г.И. Тимофеевой (ИНЭОС РАН) за определение ММ полифенотиазина.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diaz F.R., Sanchez C.O., M.A. del Valle, Tagle L.H. // Synth. Met. 1998. V. 92. № 2. P. 99.
2. Kwon A.H., Conklin J.A., Makhinson M., Kaner R.B. // Synth. Met. 1997. V. 84. № 1–3. P. 95.
3. Yue J., Wang Z.H., Cromack K.R., Epstein A.J., MacDiarmid A.G. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 7. P. 2665.
4. Strounina E.V., Kane-Maguire L.A.P., Wallace G.G. // Synth. Met. 1999. V. 106. № 2. P. 129.
5. Volkov A., Tourillon G., Lacaze P.C., Dubois J.E. // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 115. № 2. P. 279.
6. Kahol P.K., Dyakonov A.J., McCormick B.J. // Synth. Met. 1997. V. 84. № 1–3. P. 691.
7. Falcou A., Duchkne A., Hourquebie P., Marsacq D., Baland-Longeau A. // Synth. Met. 2005. V. 149. № 2–3. P. 115.
8. Mattoso L.H.C., Paterno L.G., Campana S.P., Oliveira O.N. jr. // Synth. Met. 1997. V. 84. № 1–3. P. 123.
9. Mello S.V., Mattoso L.H.C., Faria R.M., Oliveira O.N., jr. // Synth. Met. 1995. V. 71. № 1–3. P. 2039.
10. Barbero C., Silber J.J., Sereno L.E. // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 263. № 2. P. 333.
11. Barbero C., Zerbino J., Sereno L.E., Posadas D. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. № 4. P. 693.
12. Goncalves D., Faria R.C., Yonashiro M., Bulhoes L.O.S. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 487. № 2. P. 90.
13. Guay J., Leclerc M., Dao Le H. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 251. № 1. P. 31.
14. Chan H.S.O., Ng S.C., Leong L.S., Tan K.L. // Synth. Met. 1995. V. 68. № 3. P. 199.
15. Dao Le H., Nguyen My T., Paynter R. // Synth. Met. 1991. V. 41–43. № 1–2. P. 649.
16. Zheng W.Y., Levon K., Laakso J., Osterholm J.E. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 26. P. 7754.
17. Hayat U., Bartlett P.N., Dodd G.H., Barker J. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 220. № 2. P. 287.
18. Comisso N., Daolio S., Mengoli G., Salmasso R., Zecchin S., Zotti G. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 255. № 1–2. P. 97.



19. *Dao Le H., Guay J., Leclerc M.* // Synth. Met. 1989. V. 29. № 1. P. E383.
20. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
21. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
22. *Lutje H.* // Makromol. Chem. 1964. V. 72. S. 210.
23. *Озкан С.Ж.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2006.
24. *Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
25. *Орлов А.В., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 134.
26. *MacDiarmid A.G., Epstein A.J.* // A.J. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. № 1. V. 88. P. 317.
27. *Adams P.N., Monkman A.P.* // Synth. Met. 1997. V. 87. № 2. P. 165.
28. *Stejskal J., Riede A., Hlavatá D., Prokeš J., Helmstedt M., Holler P.* // Synth. Met. 1998. V. 96. № 1. P. 55.
29. *Armes S.P., Miller J.F.* // Synth. Met. 1988. V. 22. № 4. P. 385.
30. *Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P.* // Polymer. 1989. V. 30. № 12. P. 2305.
31. *Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089.
32. *Березин Б.Д., Березин Д.Б.* Курс современной органической химии. Уч. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1999.
33. *Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А.* Органическая химия. Учебник для вузов. Основной курс. М.: ДРОФА, 2002. Кн. 1.
34. *Казизица Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971.
35. *Rajendran V., Gopalan A., Vasudevan T., Wen T.C.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 8. P. 3014.
36. *Wen T.-Ch., Chen J.-B., Gopalan A.* // Mater. Lett. 2002. V. 57. № 2. P. 280.
37. *Zotti G., Schiavon G.* // Synth. Met. 1989. V. 30. № 2. P. 151.
38. *Tan K.L., Tan B.T.G., Kang E.T., Neoh K.G.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 11. P. 8070.
39. *MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Richter A.F., Epstein A.J.* // Synth. Met. 1987. V. 18. № 1–3. P. 285.
40. *Menardo C., Nechtschein M., Rousseau A., Travers J.P., Hany P.* // Synth. Met. 1988. V. 25. № 4. P. 311.
41. *Tang J., Jing X., Wang B., Wang F.* // Synth. Met. 1988. V. 24. № 3. P. 231.
42. *Trchová M., Prokeš J., Stejskal J.* // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 840.
43. *Bhat N.V., Seshadri D.T., Phadke R.S.* // Synth. Met. 2002. V. 130. № 2. P. 185.

УДК 541(64+515):547.39

## ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТАКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ<sup>1</sup>

© 2009 г. С. В. Курмаз, В. В. Ожиганов

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 28.05.2008 г.  
Принята в печать 06.11.2008 г.

Методом изотермической калориметрии изучена кинетика полимеризации диметакрилатов этиленгликоля и 1,6-гександиола в присутствии разветвленного и линейного ПММА, 1-декантиола и метилфенилсульфида. Выполнен золь-гель-анализ полидиметакрилатов 1,6-гександиола, полученных в отсутствие и в присутствии разветвленного ПММА. Изучено его влияние на диффузионно-сорбционные, физико-механические, термомеханические и оптические свойства полидиметакрилатов. Установлено, что разветвленный ПММА в трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов выступает одновременно в роли реакционноспособного макромономера и химически инертной добавки – полимерного наполнителя.

### ВВЕДЕНИЕ

Трехмерная радикальная полимеризация мультифункциональных мономеров, в частности диметакрилатов, протекает через стадии образования *in situ* разветвленных макромолекул и одновременного формирования микрогелевых частиц – жестких сетчатых структур, состоящих из малых циклов, которые определяют топологию и морфологию образующегося сетчатого полимера [1, 2].

Предполагается, что при полимеризации диметакрилатов в присутствии высоких концентраций разветвленного полиметилметакрилата (ПММА\*), содержащего связи С=С, образуется особый тип полимерной сетки, основным элементом топологической структуры которой являются разветвленные макромолекулы, участвующие в радикальных процессах. Объемистые макромолекулы ПММА\* встраиваются в растущую полимерную цепь, ограничивая вероятность реакции внутримолекулярной циклизации, и тем самым препятствуют образованию малых циклов и формированию микрогелевых частиц. Как следствие, изменяются топология и морфология образующегося полимера, а также степень его микрогетерогенности.

Однако ПММА\*, синтезируемый радикальной сополимеризацией ММА с мультифункциональным сомономером в присутствии агента передачи

цепи, представляет собой сложную смесь макромолекул различного строения (линейных, разветвленных, сверхразветвленных) и функциональности (содержание связей С=С) [3, 4]. Линейные макромолекулы ПММА\*, а также разветвленные макромолекулы с недоступными для взаимодействия с растущим полимерным радикалом связями С=С не участвуют в полимеризации и служат полимерным наполнителем. Таким образом, ПММА\* может выполнять двойную функцию в трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов в качестве химически активного макромономера и инертного полимерного наполнителя.

В литературе [4–6] имеются данные о возможности применения разветвленных полимеров, способных отверждаться за счет реакционноспособных связей С=С, в качестве прекурсоров для получения полимерных сеток нового поколения, однако эти данные не носят систематического характера и не дают полного представления о роли разветвленных полимеров в радикальной полимеризации.

Цель настоящей работы – изучить особенности формирования сетчатых полимеров в присутствии высоких концентраций ПММА\*; исследовать его влияние на кинетику трехмерной радикальной полимеризации мультифункциональных мономеров – диметакрилатов различного строения, структуру и свойства образующихся полимеров и выявить роль ПММА\* в трехмерной радикальной полимеризации.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-33018) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 8).

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru (Курмаз Светлана Викторовна).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали диметакрилаты этиленгликоля (ДМЭГ), 1,6-гександиола (ДМГД) без дополнительной очистки, разветвленный сополимер ПММА\* и линейный низкомолекулярный ПММА с  $M_n = 7 \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 2.6$ , охарактеризованный в работе [7]. ПММА\* получали с помощью радикальной сополимеризации ММА с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в толуоле в присутствии 5 мол. % агента передачи цепи – 1-декантиола (ДТ) по методу [3]. Сополимер содержал 5 мол. % ДМТЭГ и имел следующие физико-химические характеристики:  $M_n = 5.2 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.5$ ,  $[C=C] = 1.2$  моль/кг,  $T_c = 70^\circ\text{C}$ ,  $[\eta] = 0.052$  дл/г. Слабая зависимость приведенной вязкости от концентрации ПММА\* в растворе, а также низкие значения характеристической вязкости по сравнению с линейным ПММА той же ММ служили доказательством его разветвленного строения [7]. Значения  $T_c$  ПММА\* и линейного ПММА, по данным ДСК, отличаются на  $\sim 30^\circ\text{C}$ . Сопоставление измеренных значений  $T_c$  серии ПММА\*, полученных в условиях передачи цепи, с расчетными, учитывающими химический состав и их строение, также подтвердило разветвленный характер ПММА\* [8].

Методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 исследовали кинетику радикальной полимеризации диметакрилатов при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии добавок ПММА\*, содержание которых варьировали от 0 до 40 мас. %, а также линейного ПММА (0–20 мас. %), ДТ и метилфенилсульфида (МФС). Инициатором служил ДАК ( $6.4 \times 10^{-3}$  моль/л). Кинетику полимеризации диметакрилатов изучали в присутствии  $(3-4) \times 10^{-4}$  моль/л ТЕМПО. Реакционную смесь дозировали в стеклянные ампулы с последующим многократным вакуумированием и запаиванием. Конверсию связей  $C=C$  и приведенную скорость полимеризации  $w/[M]$  рассчитывали на диметакрилаты, используя удельную теплоту полимеризации их монофункционального аналога – ММА, равную 58.82 кДж/моль.

Выполняли золь-гель-анализ полимеров ДМГД с различными добавками ПММА\* и определяли содержание в них гель- и золь-фракций. Образцы полимеров экстрагировали кипящим бензолом в течение 20 ч при  $80^\circ\text{C}$  в аппарате Сокслета, затем сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Из золь-фракции высаживали полимер (осадитель – 10-кратный избыток гексана) и изучали его строение с помощью ИК-спектроскопии.

Методом эксклюзионной хроматографии с помощью жидкостного хроматографа фирмы “Waters”, снабженного дифференциальным рефрактометром, определяли средние молекулярно-массовые характеристики ПММА\* и полимеров,

выделенных из золь-фракций. Применяли набор из двух колонок – Separon и Nucleosil 300. В качестве элюента использовали ТГФ. Температура измерений составляла  $35^\circ\text{C}$ , скорость элюирования 0.3 мл/мин. Для расчета ММ применяли калибровочные зависимости для ПС-стандартов.

Диффузионно-сорбционные свойства полидиметакрилатов, полученных в присутствии ПММА\*, изучали в парах бензола при атмосферном давлении и  $20^\circ\text{C}$ . Механические свойства полимеров исследовали в режиме одноосного сжатия при малых скоростях деформирования  $1 \times 10^{-4}$  с $^{-1}$  с помощью высокоточного динамометра рычажного типа, предназначенного для мини-образцов ( $\sim 0.1$  г). Термомеханические кривые полимеров с добавками ПММА\* снимали на установке УИП-62-М при скорости нагревания 2.5 град/мин и постоянной нагрузке  $\sigma$ , в том числе в dilatометрическом режиме ( $\sigma \approx 0$ ). Методика определения температуры стеклования  $T_c$  полимеров из термомеханических кривых описана в работе [9].

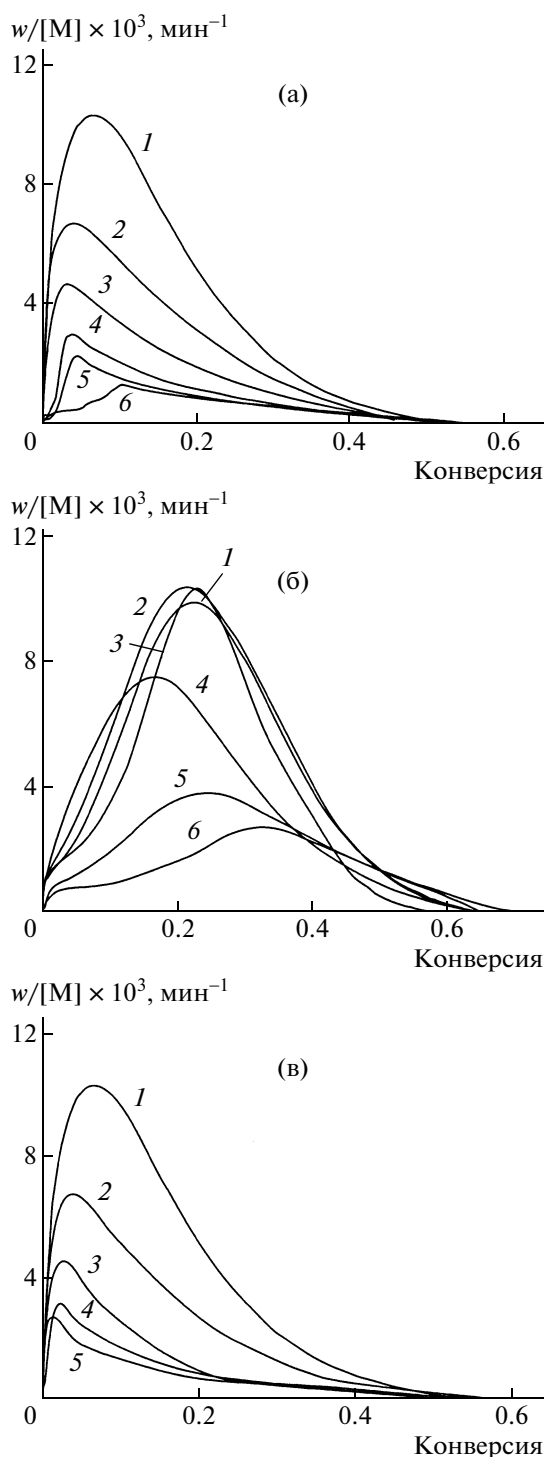
Для сорбционных, физико-механических и термомеханических измерений использовали цилиндрические образцы полимеров высотой  $\sim 5$  и диаметром  $\sim 2.5$  мм.

Поскольку свойства сетчатых полимеров зависят от конверсии связей  $C=C$  [10], исследовали образцы с близким уровнем остаточной ненасыщенности. Полимеры подвергали процедуре отжига–дополимеризации в режиме ступенчатого подъема температуры от  $70$  до  $120^\circ\text{C}$  в вакууме с целью выравнивания в них конверсии связей  $C=C$ , которую определяли с помощью ИК-спектроскопии. Внутренним стандартом служила полоса поглощения валентных колебаний связи  $C=O$  с частотой  $1725$  см $^{-1}$ . В качестве аналитической использовали полосу поглощения валентных колебаний связи  $C=C$  с частотой  $1638$  см $^{-1}$ . Конверсию  $C$  (%) связей  $C=C$  рассчитывали по формуле

$$C = (1 - [D_{1638}/D_{1725}]_{\text{п}} / (D_{1638}/D_{1725})_{\text{см}}) \times 100,$$

где  $D_{1638}$  – оптическая плотность полосы поглощения валентных колебаний связи  $C=C$  в полимере и в смеси диметакрилат–ПММА\*;  $D_{1725}$  – оптическая плотность полосы поглощения валентных колебаний связи  $C=O$  в полимере и в смеси диметакрилат–ПММА\*.

С помощью спектротурбидиметрии (метод спектра мутности) [11] определяли параметры светорассеяния – средний размер и концентрацию частиц дисперсной фазы в полимерах ДМЭГ, полученных в присутствии ПММА\*. Для этого синтезировали пленочные образцы полимеров толщиной  $\sim 0.1$  мм при  $60^\circ\text{C}$  и концентрации ДАК, равной  $6.4 \times 10^{-3}$  моль/л. Спектры пленок записывали с помощью спектрофотометра



**Рис. 1.** Кинетика полимеризации ДМЭГ (а) и ДМГД (б) в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 мас. % (6) ПММА\*, а также кинетика полимеризации ДМЭГ в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 мас. % (5) низкомолекулярного линейного ПММА (в).  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}] = 6.4 \times 10^{-3}$  моль/л.

“Specord M-40” в интервале 400–800 нм. В данной области отсутствует собственное поглощение хромоформных (сложноэфирных) групп полиме-

ров. Наблюдаемое поглощение обусловлено исключительно светорассеянием и представляет собой спектр мутности. Для расчета параметров светорассеяния использовали коэффициенты светорассеяния, приведенные в работе [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Кинетика радикальной полимеризации диметакрилатов в отсутствие и в присутствии ПММА\**

На рис. 1а и 1б приведены кинетические кривые полимеризации ДМЭГ и ДМГД в присутствии различных добавок ПММА\* в координатах приведенная скорость  $w/[M]$ –конверсия. Видно (кривые 1), что диметакрилаты полимеризуются в режиме автоускорения–автоторможения, который связывают с диффузионным контролем реакций обрыва и роста полимерных цепей вследствие замораживания подвижности реагентов. Появление гель-эффекта при полимеризации диметакрилатов обусловлено началом формирования сетчатой структуры [1].

Добавки ПММА\* приводят к существенному снижению максимальной приведенной скорости полимеризации ДМЭГ и уменьшению масштабов гель-эффекта (рис. 1а, кривые 2–6). Так, при добавлении 10 мас. % ПММА\* величина  $(w/[M])_{\max}$  уменьшается в ~2 раза. При этом максимумы кривых  $w/[M] = f(C)$  при полимеризации ДМЭГ в присутствии 5–30 мас. % ПММА\* смещаются в область меньших конверсий, что указывает на усиление диффузионного контроля реакции роста полимерных цепей и ускорение процесса формирования сетчатой структуры. Следует отметить, что при добавлении 20–40 мас. % ПММА\* в реакционную смесь форма кинетических кривых полимеризации ДМЭГ претерпевает значительные изменения (рис. 1а, кривые 4–6). При малых конверсиях ( $C < 5\%$ ) на кинетических кривых полимеризации ДМЭГ в присутствии 20 и 30 мас. % ПММА\* появляются участки с постоянной скоростью. В присутствии 40 мас. % ПММА\* кривая  $w/[M] = f(C)$  полностью трансформируется (рис. 1а, кривая 6). Полимеризация носит ступенчатый характер, что свидетельствует, по-видимому, о наличии нескольких типов микрореакторов, в которых последовательно протекает реакция.

Различия в строении диметакрилатов, а именно в длине олигомерного блока ДМЭГ и ДМГД, проявляются в кинетике полимеризации (ср. кривые 1 на рис. 1а и рис. 1б). Так, величина  $(w/[M])_{\max}$  при полимеризации ДМГД соответствует  $C = 23\%$ , тогда как при полимеризации ДМЭГ – значению  $C = 7\%$ . Это обстоятельство указывает на большую структурную однородность ПДМГД. Добавление малых количеств ПММА\* (5 и 10 мас. %) практически не влияет на

величину  $w/[M]$ , однако отмечается уширение кривых  $w/[M] = f(C)$ . В отличие от ДМЭГ заметные изменения в кинетике полимеризации ДМГД наблюдаются при  $[ПММА^*] \geq 20$  мас. %: приведенная скорость полимеризации и масштабы гель-эффекта значительно уменьшаются, предельная конверсия связей  $C=C$  возрастает до ~65–70%. При 40 мас. % ПММА\* в реакционной смеси кинетика полимеризации ДМГД претерпевает существенные изменения: на кинетической кривой появляется участок с постоянной скоростью, максимум приведенной скорости смещается в область высоких конверсий.

Трансформация кинетики полимеризации диметакрилатов может быть обусловлена участием макромолекул ПММА\* в радикальной полимеризации. Ранее в работе [9] на примере полимеризации ММА было показано, что разветвленные полиметилметакрилаты различного состава и строения, содержащие “подвешенные” связи  $C=C$ , химически активны и являются слабыми сшивающими агентами. При полимеризации диметакрилатов ПММА\*, по-видимому, также проявляет сеткообразующие свойства и служит макрономером.

На рис. 1в приведены кинетические кривые полимеризации ДМЭГ в присутствии линейного низкомолекулярного ПММА, не содержащего “подвешенные” связи  $C=C$ . Однако, как и в случае полимеризации ДМЭГ в присутствии ПММА\* (ср. с рис. 1а), имеют место те же закономерности: уменьшение масштабов гель-эффекта и смещение максимума на кинетических кривых в область меньших конверсий. Это может быть обусловлено влиянием вязкости на элементарные константы полимеризации вследствие загущения реакционной среды полимером [13], а также действием линейного ПММА в качестве замедлителя радикальной полимеризации [14].

Синтезированный в условиях передачи цепи ПММА\*, выделенный из реакционной смеси высаживанием, может содержать примеси ДТ. В связи с этим была исследована кинетика полимеризации ДМЭГ в присутствии ДТ (рис. 2а). При этом количество ДТ (1–4.5 мол. %) в реакционной смеси было соизмеримо с концентрацией ДТ, использованной в синтезе ПММА\*. Видно, что ДТ понижает максимальную приведенную скорость полимеризации ДМЭГ вследствие реакции передачи цепи. Так, при полимеризации ДМЭГ в присутствии 4.5 мол. % ДТ величина  $(w/[M])_{\max}$  падает в ~1.7 раза. Однако в отличие от ПММА\* добавки ДТ сдвигают максимум на кинетических кривых в область более высоких конверсий (ср. рис. 1а и 2а) в результате образования коротких полимерных цепей и ограничения процессов структурообразования [6]. Этот факт позволяет сделать вывод об отсутствии существенного влия-

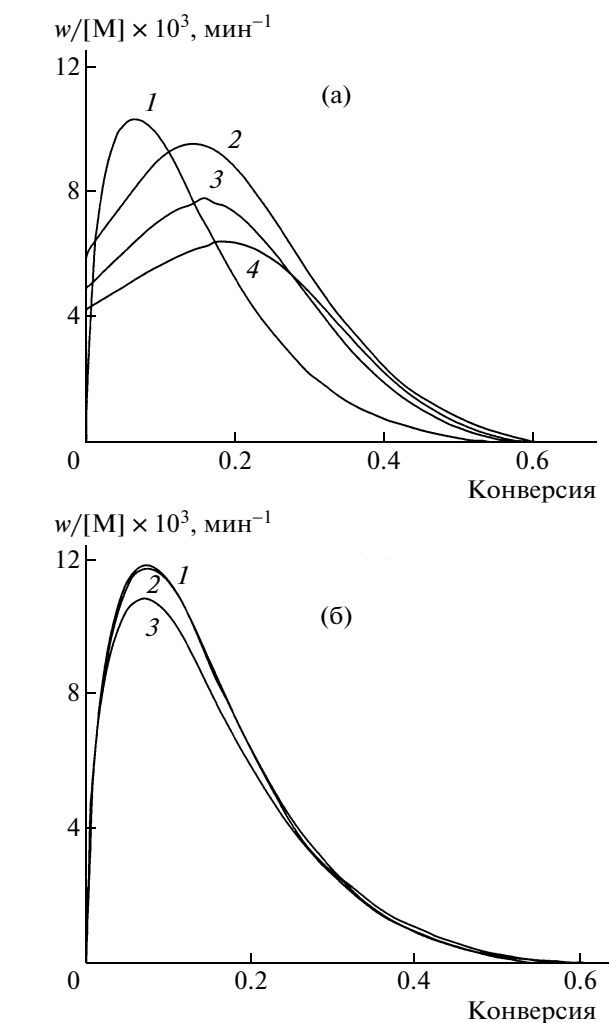


Рис. 2. Кинетика полимеризации ДМЭГ в присутствии 0 (1), 1 (2), 2 (3) и 4.5 (4) мол. % ДТ (а) и в присутствии 1.6 (1), 3 (2) и 6 мол. % (3) МФС (б).  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $[ДАК] = 6.4 \times 10^{-3}$  моль/л.

ния остаточного ДТ в ПММА\* на кинетику полимеризации ДМЭГ.

Особенностью строения разветвленных макромолекул ПММА\*, полученных в присутствии ДТ, является наличие концевых групп  $C_{10}H_{21}S$ , которые внедряются в полимерную цепь в результате передачи цепи и могут оказывать влияние на трехмерную радикальную полимеризацию диметакрилатов. В связи с этим была исследована кинетика полимеризации ДМЭГ в присутствии модельного соединения – МФС. Используемые концентрации МФС (1.6–6 мол. %) соизмеримы с количеством групп  $C_{10}H_{21}S$  в ПММА\* (при условии полного расходования ДТ). Видно (рис. 2б), что МФС незначительно влияет на приведенную скорость полимеризации ДМЭГ и является слабым ингибитором или передатчиком цепи. С учетом концентраций ПММА\* (5–40 мас. %) в реак-

**Таблица 1.** Результаты золь-гель-анализа полимеров ДМГД с добавками ПММА\*

[ПММА*], мас. %	Содержание гель-фракции, %	Содержание золь-фракции, %	Инертная добавка ПММА*, %
0	92.0	7.5	—
10	97.0	5.7	7.0
20	79.9	18.8	13.9
30	72.4	28.4	71.1
40	63.3	37.5	67.4

**Таблица 2.** Конверсии связей С=С в полимерах ДМЭГ и ДМГД с добавками ПММА\* после отжига-дополимеризации

[ПММА*], мас. %	Конверсия связей С=С, %	
	ПДМЭГ	ПДМГД
0	56.0	65.0
5	60.5	69.7
10	67.6	66.6
20	66.5	71.9
30	68.8	71.2
40	65.7	71.7

ционной смеси и содержания групп  $C_{10}H_{21}S$  в ПММА\* можно заключить, что сульфидные группы не влияют на кинетику трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов.

Таким образом, изменения в кинетике полимеризации диметакрилатов, вызванные добавкой ПММА\*, могут быть обусловлены участием ПММА\* в радикальной полимеризации, а также влиянием вязкости на элементарные константы полимеризации вследствие загущения реакционной среды полимером. Поскольку в трехмерной радикальной полимеризации кинетика тесно связана с процессами структурообразования [1, 2], можно заключить, что при высоких концентрациях ПММА\* (более 20 мас. %) в реакционной смеси, очевидно, имеют место существенные изменения в топологии и морфологии образующейся полимерной сетки. Полимеры, полученные в присутствии высоких концентраций ПММА\*, как следует из кинетических данных, являются структурно более однородными, чем исходные полимеры и полимеры с малыми добавками ПММА\*.

#### *Структура и свойства полидиметакрилатов, полученных в присутствии ПММА\**

Для исследования структуры полидиметакрилатов, синтезированных в присутствии ПММА\*,

и выяснения его роли в трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов был выполнен золь-гель-анализ полимеров ДМГД, результаты которого приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что с ростом содержания ПММА\* в полимере увеличивается доля золь-фракции. По данным ИК-спектроскопии и жидкостной хроматографии, содержащийся в золь-фракции полимер представляет собой главным образом добавленный ПММА\* и продукты его полимеризации. Так, выделенные из золь-фракций полимеры имели близкие с исходным ПММА\* характеристики.

[ПММА*], мас. %	0	30	40
$M_n \times 10^{-3}$	5.2	5.5	6.3
$M_w/M_n$	2.5	2.8	2.1

Согласно оценкам (табл. 1), при введении 10–20 мас. % ПММА\* в исходную реакционную смесь основная его часть полимеризуется, тогда как при добавлении 30–40 мас. % ПММА\* доля неполимеризуемой составляющей достигает ~70%. Из этих данных следует, что при малых концентрациях ПММА\* в реакционной смеси большая часть его макромолекул химически активна. При высоких концентрациях ПММА\*, наоборот, в радикальной полимеризации участвует лишь малая часть его макромолекул, а большая часть остается инертной, вероятно, вследствие стерических ограничений для взаимодействия растущего полимерного радикала с “повешенными” связями С=С и замораживания молекулярной подвижности реагентов.

Таким образом, полидиметакрилаты, полученные в присутствии ПММА\*, представляют собой многокомпонентные сетчатые макромолекулярные структуры с внедренными в цепь объемистыми макромолекулами разветвленного полимера, содержащие полимерный наполнитель – химически инертные макромолекулы ПММА\*.

В трехмерной радикальной полимеризации свойства образующихся полимеров определяются конверсией связей С=С. Результаты измерения конверсии связей С=С в полимерах ДМЭГ и ДМГД, синтезированных в присутствии ПММА\*, представлены в табл. 2. Из приведенных данных следует, что полимеры с добавками ПММА\* характеризуются большей конверсией связей С=С по сравнению с исходными полимерами. Данный факт свидетельствует о более высокой молекулярной подвижности компонентов реакционной системы диметакрилат–ПММА\* в ходе полимеризации.

**Диффузионно-сорбционные свойства.** Кинетические кривые сорбции  $S$  паров бензола полимерами ДМЭГ и ДМГД с различными добавками ПММА\* приведены на рис. 3. Видно, что ско-

рость диффузии бензола и его предельные уровни сорбции определяются строением диметакрилата и содержанием ПММА\* в исследованных полимерах. Так, исходный полимер ДМГД сорбирует значительно больше бензола по сравнению с ПДМЭГ (ср. рис. 3а и 3б, кривые 1); величина предельной сорбции оказывается выше в ~3 раза очевидно вследствие более низкой плотности химических сшивок.

Введение ПММА\* в полимеры ДМЭГ и увеличение их содержания приводит к значительному замедлению скорости диффузии молекул бензола (рис. 3а). Это указывает на снижение уровня молекулярной подвижности полимерной сетки вследствие увеличения плотности молекулярной упаковки. Такой вывод подтверждается результатами исследования локальной молекулярной подвижности ПДМЭГ с добавками ПММА\*, методами фотохромного и спинового зондов [15].

В полимерах ДМГД лишь при высоком содержании ПММА\* (20–30 мас. %) заметно снижается скорость диффузии бензола. При добавлении 30 и 40 мас. % ПММА\* в полимеры ДМЭГ и ДМГД начинается процесс растворения, сопровождающийся потерей массы образца. Эти результаты подтверждают наличие в исследованных полимерах наполнителя и инертный характер части макромолекул ПММА\* в трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов.

Полимеры ДМГД после проведения золь-гель-анализа имеют пористую структуру. Об этом свидетельствуют результаты исследования сорбции паров бензола в сетчатые полимеры ДМГД после экстракции из них растворимой части. Оказалось, что скорость сорбции паров бензола резко возрастает по сравнению с полимерами, не подвергавшимися процедуре золь-гель-анализа, и зависит от содержания в полимере ДМГД макромолекул ПММА\*. Сорбционная способность ПДМГД после экстракции тем выше, чем больше содержание ПММА\* в исходном полимере, что указывает на увеличение их пористости. Сетчатые полидиметакрилаты, синтезированные в присутствии ПММА\*, после экстрагирования из них растворимой части, по-видимому, могут быть использованы в качестве полимерных матриц для получения макропористых ионно-обменных смол и разделительных мембран.

**Физико-механические свойства.** На рис. 4 представлены зависимости модулей упругости  $E_1$  и вынужденной эластичности  $E_2$  полимеров ДМЭГ и ДМГД с различными добавками ПММА\*, вычисленные из наклонов линейных участков кривых деформация  $\varepsilon$ –напряжение  $\sigma$ . В обычных сетчатых полимерах модуль  $E_1$  определяется физической и химической сеткой, тогда как модуль  $E_2$  зависит от количества физических узлов, оставшихся после перехода, и плотности химиче-

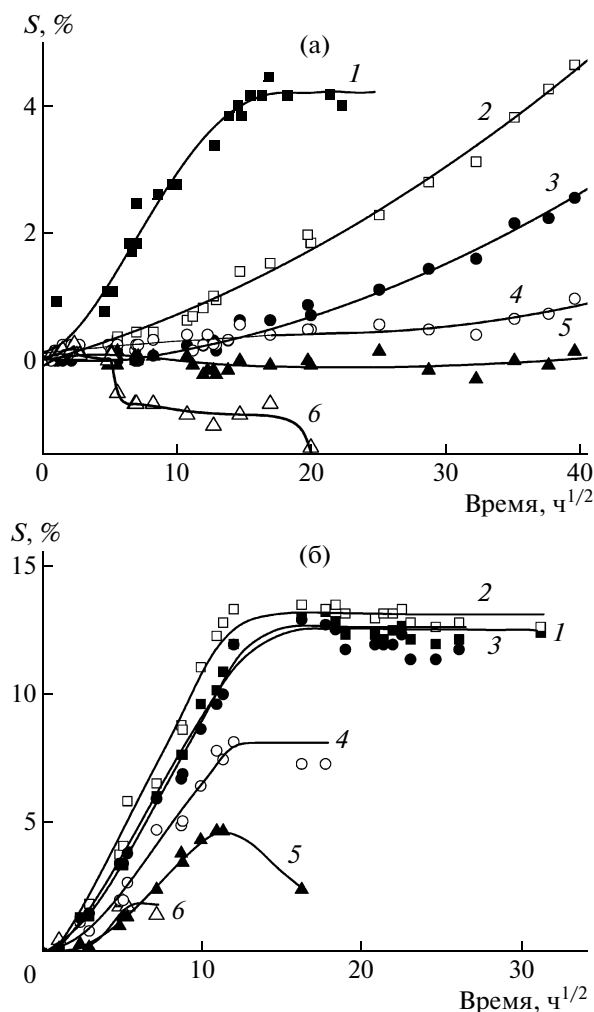


Рис. 3. Кинетика сорбции  $S$  паров бензола полимерами ДМЭГ (а) и ДМГД (б), полученными в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 мас. % ПММА\* (6).

ской сетки [1]. На рис. 4 видно, что физико-механические свойства исходных полимеров ДМЭГ и ДМГД существенно различаются. Увеличение длины олигомерного блока приводит к уменьшению модуля упругости  $E_1$  ПДМГД в ~1.4 раза вследствие снижения уровня межмолекулярных взаимодействий соседних сложноэфирных групп, т.е. концентрации и времени жизни узлов физической сетки. Модуль  $E_2$  полимера ДМГД также оказывается ниже (рис. 4б), вероятно, в результате не только уменьшения количества узлов физической сетки, оставшихся после перехода, но и плотности химической сетки.

Зависимость модуля  $E_1$  полимеров ДМЭГ от содержания в них ПММА\* носит экстремальный характер (рис. 4а, кривая 1). При добавлении 5–30 мас. % ПММА\* модуль  $E_1$  возрастает, а затем снижается. В полимерах ДМГД в отличие от ПДМЭГ во всем исследованном интервале кон-

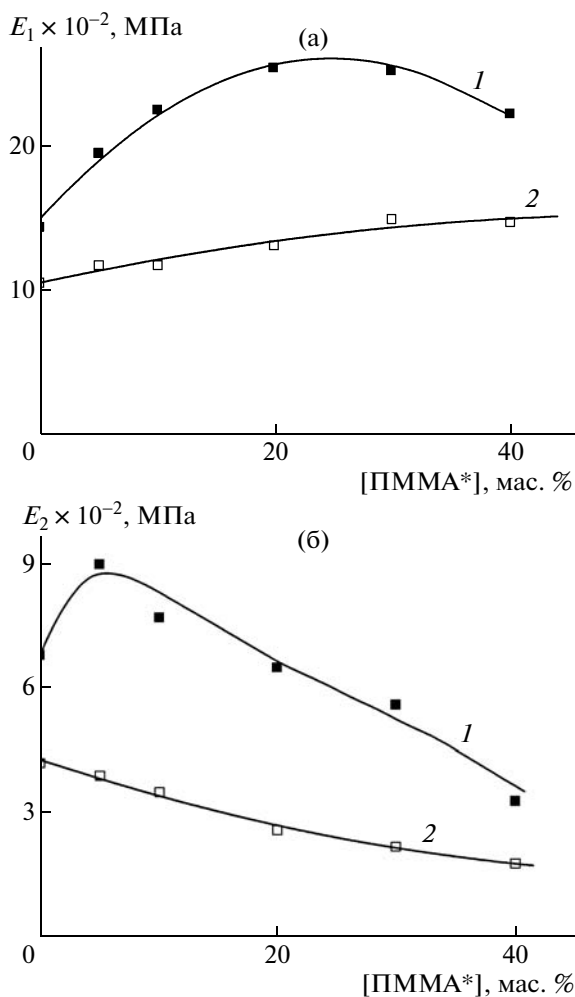


Рис. 4. Зависимости модулей упругости  $E_1$  (а) и вынужденной эластичности  $E_2$  (б) полимеров ДМЭГ (1) и ДМГД (2) от содержания в них ПММА\*.

центраций ПММА\* наблюдается небольшой монотонный рост модуля упругости  $E_1$  (рис. 4а, кривая 2). Увеличение модуля  $E_1$  обусловлено повышением конверсии связей С=С (табл. 2) и уровня межмолекулярных взаимодействий сложноэфирных групп соседних полимерных цепей. Высокие концентрации ПММА\* в полимере ДМЭГ, по-видимому, снижают уровень межмолекулярных взаимодействий полярных групп, и, как следствие, падает модуль  $E_1$ .

В отличие от типичных сетчатых сополимеров, в которых модуль  $E_2$  растет с увеличением концентрации мультифункционального мономера [1], зависимость модуля  $E_2$  от концентрации ПММА\* в полимерах ДМЭГ и ДМГД имеет обратный характер (рис. 4б). Лишь при малых добавках ПММА\* выполняются известные закономерности (рис. 4б, кривая 1). Однако дальнейшее повышение содержания ПММА\* и соответствен-

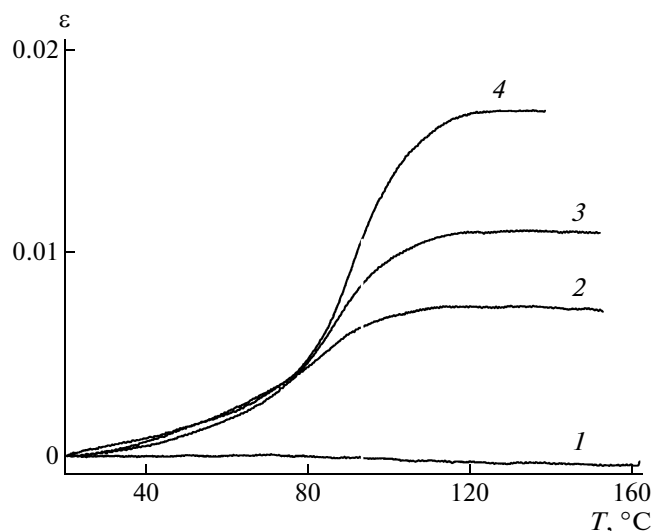


Рис. 5. Термомеханические кривые полимеров ДМГД, полученных в присутствии 0 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 мас. % ПММА\* (4).

но доли макромолекул, не участвующих в полимеризации, приводит к снижению модуля  $E_2$ , вероятно, в результате уменьшения количества физических узлов, оставшихся после перехода, и эффективной концентрации узлов стабильной сетки. Таким образом, физико-механические свойства исследованных полимеров определяются строением исходного олигомера, содержанием добавки ПММА\* и его ролью в формировании сетчатого полимера.

**Термомеханические свойства.** Температурные зависимости деформации полимеров ДМГД, полученных в отсутствие и в присутствии 20–40 мас. % ПММА\*, приведены на рис. 5. Исходный ПДМГД обладает низкими релаксационными свойствами, величина его  $T_c$  находится при  $T > 160^\circ\text{C}$ . Высокие значения  $T_c$  характерны для полидиметакрилатов с большой степенью структурной неоднородности и высокой концентрацией узлов химической сетки в единице объема. Так, например, величина  $T_c$  полидиметакрилата диэтиленгликоля, отвержденного при  $50^\circ\text{C}$ , составляет  $\sim 150^\circ\text{C}$  [16]. Из-за низких физико-механических и термических [17] свойств ПДМГД не удается определить величину его  $T_c$ .

Из рис. 5 (кривые 2–4) следует, что полимеры ДМГД с 20–40 мас. % ПММА\* обладают иными релаксационными свойствами. Размораживание молекулярной подвижности отдельных групп и малых фрагментов в этих полимерах происходит еще в стеклообразном состоянии. При  $T \sim 88^\circ\text{C}$  наблюдается переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое ( $\alpha$ -переход) вследствие размораживания сегментальной подвижности, вероятно, химически инертных макромоле-



кул ПММА\*. С ростом содержания ПММА\* в полимере  $\alpha$ -переход смещается в область более высоких температур и несколько уширяется: ширина перехода  $\Delta T_c$  увеличивается от 24 до 29°C. Химически инертные макромолекулы ПММА\* в матрице ПДМГД, очевидно, представляют собой отдельную фазу с повышенной молекулярной подвижностью. Около частиц ПММА\* существует, по-видимому, “мягкая фаза” с  $T_c'$  меньшей, чем  $T_c$  “твердой фазы” полимерной матрицы.

**Оптические свойства полимеров ДМЭГ, полученных в присутствии ПММА\*.** Исходный полимер ДМЭГ является оптически прозрачным. Отличительная особенность полимеров ДМЭГ, полученных в присутствии ПММА\*, – их мутность. Так, уже при введении 5 мас. % ПММА\* снижается прозрачность полимера. При дальнейшем увеличении содержания ПММА\* мутность полимеров возрастает. Однако полимеры ДМЭГ с 40 мас. % ПММА\* визуально оптически более прозрачные по сравнению с полимерами, содержащими 5–30 мас. % ПММА\*, по-видимому, в результате выравнивания показателя преломления по всему объему полимера. Изменение оптических свойств полимеров при добавлении ПММА\*, вероятно, обусловлено процессами фазового разделения, индуцированного реакцией полимеризации, и обращением фаз.

Появление мутности в полимерах ДМЭГ с добавками 5–40 мас. % ПММА\* означает, что размер рассеивающих центров становится соизмеримым с длиной волны видимого света. Типичные спектры мутности полимеров ДМЭГ, модифицированных ПММА\*, представлены на рис. 6 в виде зависимостей  $\lg D - \lg \lambda$ , которые в интервале 400–630 нм были аппроксимированы линейным участком с тангенсом угла наклона – волновым экспонентом  $n$ . Согласно работам [11, 12], волновой экспонент  $n$  является функцией приведенного размера  $\alpha = 2\pi r \mu_0 / \lambda_{\text{ср}}$ , где  $\lambda_{\text{ср}}$  – средняя длина волны для линейного участка зависимости  $\lg D - \lg \lambda$ ,  $\mu_0$  – показатель преломления дисперсной среды и относительного показателя преломления  $m$  областей неоднородности, хаотически распределенных в матрице. Исходя из значений  $n$  и  $m$  в таблицах [12] были найдены величины коэффициентов светорассеяния  $\alpha$  и

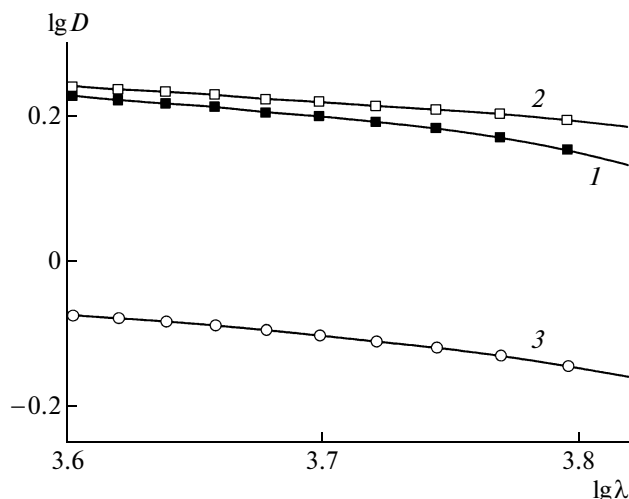


Рис. 6. Спектры полимеров ДМЭГ, полученных в присутствии 10 (1), 20 (2) и 30 мас. % (3) ПММА\*, в координатах  $\lg D - \lg \lambda$ .

$K(\alpha, m)$ . Это позволило вычислить средневесовой радиус рассеивающих центров  $r$  и число частиц в единице объема  $N$  (табл. 3). Метод обработки спектров мутности основан на упрощенной модели, согласно которой рассеивающими центрами служат сферические частицы радиуса  $r$ , их показатель  $\mu$  отличен от показателя преломления среды  $\mu_0$ . В связи с этим значения  $r$  рассматривают как эффективные характеристики полимерных дисперсий [18].

Из данных табл. 3 следует, что размер рассеивающих частиц одинаков в полимерах, синтезированных в присутствии 10 и 30 мас. % ПММА\*. Размер частиц в полимере ДМЭГ с добавкой ПММА\* 20% несколько выше, однако их число в единице объема уменьшается. Объемная доля рассеивающих частиц  $NV$  в полимерах не превышает 1.5%.

Наиболее интересные данные по изменению оптической неоднородности были получены в ходе полимеризации ДМЭГ в присутствии 10 мас. % ПММА\* в зависимости от конверсии связей  $C=C$ . Для этого полимеризацию останавливали через определенный интервал времени, записывали спектры образующихся полимеров в видимом диапазоне и рассчитывали параметры оптиче-

Таблица 3. Параметры светорассеяния и оптической микронеоднородности полимеров ДМЭГ, полученных в присутствии ПММА\*

[ПММА*], мас. %	Толщина пленки, мм	$r \times 10^4$ , см	$N \times 10^{-9}$ , см <sup>-3</sup>	$V \times 10^{12}$ , см <sup>3</sup>	$(NV) \times 10^2$
10	0.13	1.26	1.80	8.4	1.50
20	0.15	1.32	1.37	9.8	1.33
30	0.06	1.26	1.90	7.9	1.50

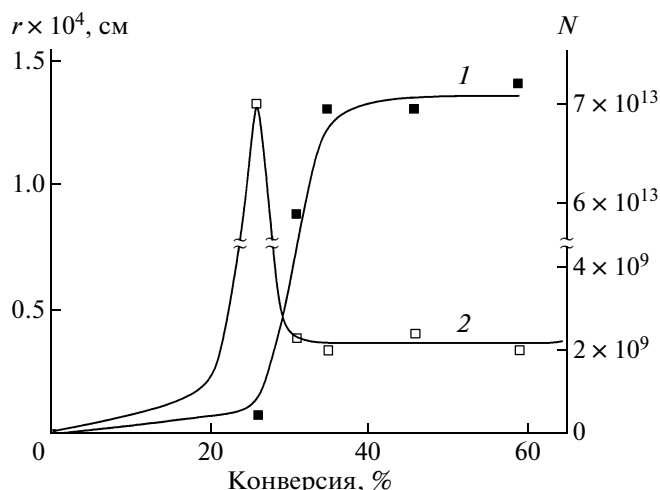


Рис. 7. Зависимости параметров светорассеяния полимеров ДМЭГ  $r$  (1) и  $N$  (2), полученных в присутствии 10 мас. % ПММА\*, от конверсии связей  $C=C$ .

ской микронеоднородности. Спектры полимеров с различной конверсией в координатах  $\lg D - \lg \lambda$  были аппроксимированы линейным участком с волновым экспонентом  $n$ . Конверсию связей  $C=C$  измеряли методом ИК-спектроскопии на образцах-спутниках, приготовленных полимеризацией смеси ДМЭГ–ПММА\* между стеклами КВг.

По ходу полимеризации с увеличением конверсии связей  $C=C$  наблюдается нарастание мутности, связанное с тем, что реакционная система из молекулярного раствора превращается в гетерогенную дисперсию полимерных частиц. На рис. 7 приведены зависимости радиусов рассеивающих центров и их числа в единице объема  $N$ , образующихся в ходе трехмерной радикальной полимеризации ДМЭГ в присутствии 10 мас. % ПММА\* в области поглощения с  $\lambda_{\text{ср}} \sim 500$  нм от конверсии связей  $C=C$ . Видно, что радиус рассеивающих центров и их число зависят от конверсии связей  $C=C$  образующегося полимера. В узком диапазоне конверсий при  $C \sim 25\text{--}35\%$  наблюдается резкий рост размера рассеивающих центров и снижение их числа, вероятно, в результате агрегации частиц. Этот этап соответствует стадии начала автоторможения – быстрого спада скорости полимеризации и монолитизации полимера, т.е. образования полимерного тела. Таким образом, увеличение размера рассеивающих частиц и скорость реакции меняются в противоположных направлениях. Затем при  $C > 35\%$  рост частиц существенно замедляется и достигает предельных значений, их концентрация с повышением конверсии практически не изменяется.

Следует отметить, что химическое строение диметакрилата оказывает значительное влияние

на оптические свойства полимеров, синтезируемых в присутствии ПММА\*. Так, полимеры ДМГД с добавками ПММА\* являются оптически более однородными и прозрачными, вероятно, в результате уменьшения фазового разделения в процессе их синтеза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована трехмерная радикальная полимеризация диметакрилатов в присутствии разветвленного полимера и изучены некоторые свойства образующихся полимеров. Показано, что полидиметакрилаты, синтезированные в присутствии ПММА\*, представляют собой многокомпонентные сетчатые макромолекулярные структуры, в которых разветвленный сополимер одновременно выступает в качестве химически активного макромономера и инертного полимерного наполнителя. Добавки ПММА\* приводят к значительным изменениям в кинетике полимеризации диметакрилатов, способствуют модификации структуры и свойств образующихся сетчатых полимеров.

Сложный состав ПММА\*, очевидно, не позволяет сформировать принципиально новый тип полимерной сетки, в которой элементами топологической и морфологической структуры действительно являются объемистые разветвленные макромолекулы ПММА\*, а не малые циклы и микрогелевые частицы, как в случае обычной трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов. Сетчатые полимеры, исследованные в работе, содержат элементы структуры, присущие трехмерной радикальной полимеризации – малые циклы и микрогелевые частицы. Их количество и размер контролируются добавками ПММА\*. Вместе с тем они, безусловно, содержат также и новые элементы структуры – объемистые разветвленные макромолекулы, химически активные в радикальной полимеризации, что позволяет перейти к формированию полимерных сетей нового поколения с необычным комплексом физико-химических свойств.

Авторы выражают благодарность Г.А. Эстриной за проведение хроматографических анализов и В.П. Грачеву за полезное обсуждение результатов работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
2. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб: Химиздат, 2006.
3. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.

4. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.
5. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 414.
6. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1081.
7. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8. С. 1480.
8. Крицкая Д.А., Курмаз С.В., Кочнева И.С. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 10. С. 1817.
9. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л., Ожиганов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 10. С. 1758.
10. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Севергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
11. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лебедева Л.Г. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 35. С. 1161.
12. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
13. Королев Г.В., Березин М.П., Грачев В.П., Зюзин И.Н. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 421.
14. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Ожиганов В.В., Бубнова М.Л. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 7. С. 1155.
15. Курмаз С.В., Ожиганов В.В., Березин М.П. // Изв. РАН. Сер. хим. (в печати).
16. Lu H., Lovell K.G., Bowman C.N. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 23. P. 8021.
17. Ogino K., Chen J.-S., Ober C. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 3833.
18. Рошупкин В.П., Озерковский Б.В., Калмыков Ю.Б., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 699.

УДК 541(64+24):542.954

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ КАРДОВЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

© 2009 г. А. И. Фоменков\*, И. В. Благодатских\*, Ив. И. Пономарев\*, Ю. А. Волкова\*,  
И. И. Пономарев\*, А. Р. Хохлов\*\*

\*Учреждение Российской академии наук

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 04.02.2008 г.

Принята в печать 01.12.2008 г.

Создан метод анализа молекулярно-массовых характеристик кардовых полибензимидазолов с помощью ГПХ. Показано, что в большинстве случаев протекание реакции между 4,4'-оксибензол-1,2-диамином и 4,4'-(3-оксо-1,3-дигидроизобензофуран-1,1-диил)дипбензойной кислотой в реактенте Итона сопровождается образованием микрогеля. Обнаружено, что в зависимости от условий синтеза (температуры, продолжительности нагревания, содержания пентаоксида фосфора в реакционной массе) можно получать полимеры как с унимодальным, так и с бимодальным ММР. Эффект образования фракции микрогеля наблюдается для многих представителей ряда полибензимидазолов различного химического строения. На основании полученных данных выдвинуто предположение о наиболее вероятном направлении протекания побочной реакции ветвления полибензимидазолов при их синтезе в реактенте Итона.

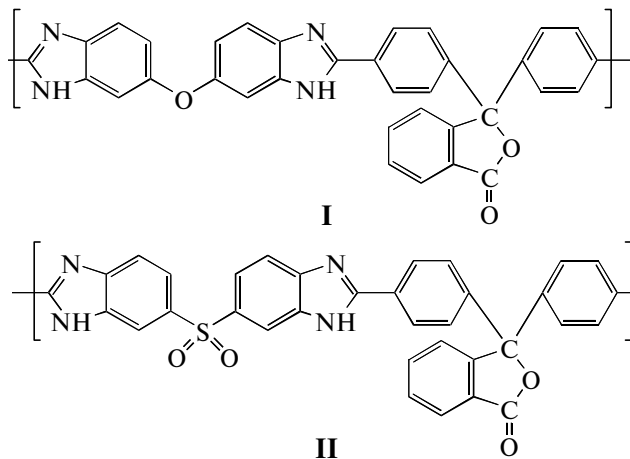
Известно, что полигетероарилены представляют большой интерес как в качестве термо-, тепло-, огне- и химически стойких систем, так и в качестве материалов для полимерно-электролитной мембраны топливных элементов. Исследования в области развития альтернативных экологически безопасных источников энергии [1] приобретают в настоящее время все большую актуальность. Наиболее интенсивно изучаемыми материалами для изготовления мембраны являются полибензимидазолы (ПБИ) [2]. Химическое строение и различные подходы к методам их синтеза известны уже давно. Проведение синтезов в реактенте Итона позволяет получать полимеры с высокими значениями приведенной вязкости [3]. В нашей предыдущей работе [4] методами динамического рассеяния света (ДРС) и седиментации в ультрацентрифуге показано, что ПБИ, содержащие кардовые фталидные группировки и синтезированные в реактенте Итона, характеризуются высокими значениями вязкости в разных растворителях и содержат фракцию микрогеля.

Настоящая работа посвящена исследованию молекулярно-массовых характеристик ПБИ раз-

личного строения методом ГПХ. Наиболее подробно изучены полимеры на основе 4,4'-оксибензол-1,2-диамина (ТАДЭ) и 4,4'-(3-оксо-1,3-дигидроизобензофуран-1,1-диил)дипбензойной кислоты (ДФФДК) в зависимости от условий синтеза (температуры, продолжительности нагревания, содержания пентаоксида фосфора в реакционной массе).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полибензимидазолы следующего строения



E-mail: fomenkov@polly.phys.msu.ru (Фоменков Александр Игоревич).

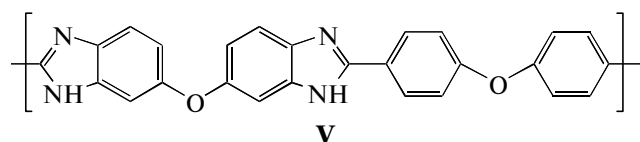
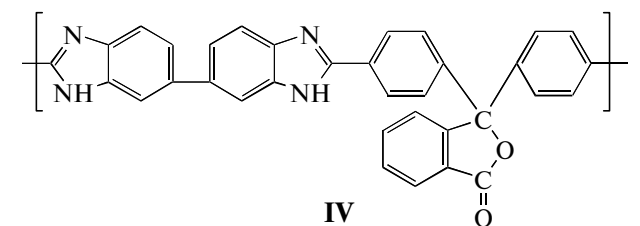
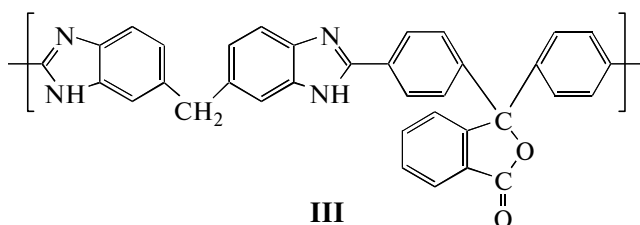
Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики образцов, полученные методом ГПХ

Полимер	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, ч	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Доля микрогеля	$\eta_{пр}^{**}$ , дл/г
ПБИ-I-1*	140	2	60.9	1.81	0.21–0.24	1.99
ПБИ-I-2	100	20	33.7	1.6	Нет	–
ПБИ-I-3	100	40	46.5	1.6	~0.01	–
ПБИ-I-4	100	65	56.1	1.8	0.17–0.20	–
ПБИ-I-5*	100	25	32.4	1.7	Нет	–
ПБИ-I-6*	100	50	44.3	1.6	Нет	–
ПБИ-II	140	6	206.5	1.9	0.25–0.31	1.7
ПБИ-III	140	2	49.3	1.7	~0.12	1.21
ПБИ-IV	140	5	106.9	1.9	0.24–0.33	2.81
ПБИ-V	140	2	74.4	2.0	0.26–0.30	2.92

Примечание. Полимеры получены в реагенте Итона с добавлением  $P_2O_5$ .

\* Получены в стандартном реагенте Итона.

\*\* N-метилпирролидон, 0,5 г/дл, 25°C.



получали методом поликонденсации в реагенте Итона по методикам, приведенным в работе [3]. Образцы, различающиеся по условиям синтеза, обозначены дополнительными числовыми индексами (таблица).

4,4'-Оксидибензол-1,2-диамин (Рубежанский химический комбинат) очищали перекристаллизацией из обескислороженной воды в токе аргона и сушили в вакууме (0.001 мм рт. ст.) при 60–70°C. Выход 65.7%,  $T_{пл} = 151.0–151.5^\circ\text{C}$  (по лит. данным [5])  $T_{пл} = 151^\circ\text{C}$ .

4,4'-Сульфонилдобензол-1,2-диамин очищали перекристаллизацией из обескислороженной воды в токе аргона и сушили в вакууме (0.001 мм рт. ст.) при 60–70°C. Выход 71.5%,  $T_{пл} = 174^\circ\text{C}$  (по лит. данным [5])  $T_{пл} = 174^\circ\text{C}$ .

Дифенил-3,3',4,4'-тетраамин (“Fluka”) очищали перекристаллизацией из метанола в токе аргона [6] и сушили в вакууме (0.001 мм рт. ст.) при 40–50°C. Выход 77.18%,  $T_{пл} = 178–179^\circ\text{C}$  (по лит. данным [6])  $T_{пл} = 178–179^\circ\text{C}$ .

4,4'-(3-Оксо-1,3-дигидроизобензофуран-1,1-диил)добензойную кислоту (“Союзглавреактив”) очищали перекристаллизацией из метанола с активированным углем и сушили в вакууме (0.001 мм рт. ст.) при 90–100°C.

4,4'-Оксидибензойную кислоту (“Aldrich”) сушили в вакууме (0.001 мм рт. ст.) при 90–100°C и использовали без дополнительной очистки.

Реагент Итона (смесь метансульфокислоты с пентаоксидом фосфора в весовом соотношении 9 : 1, “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Концентрацию мономеров при синтезе варьировали в интервале 10–20 мас. %. Все синтезы проводили в токе аргона. В ряде опытов для смещения равновесия в сторону полициклоконденсации в стандартный реагент Итона добавляли фосфорный ангидрид в эквимольном отношении к количеству каждого из мономеров (т.е. 1 : 1 : 1). Температурный режим синтезов 100–145°C. В процессе синтеза оценивали молекулярно-массовые характеристики полимера, выделенного из проб, взятых из реакционного раствора. Отобранные пробы обрабатывали водой, нейтрализовали водным аммиаком до слабощелочной реакции. Выпавший полимер отфильтровывали, отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 1 ч.

Синтез 2-фенилбензимидазола вели в среде стандартного реагента Итона при 150°C в течение 3 ч.

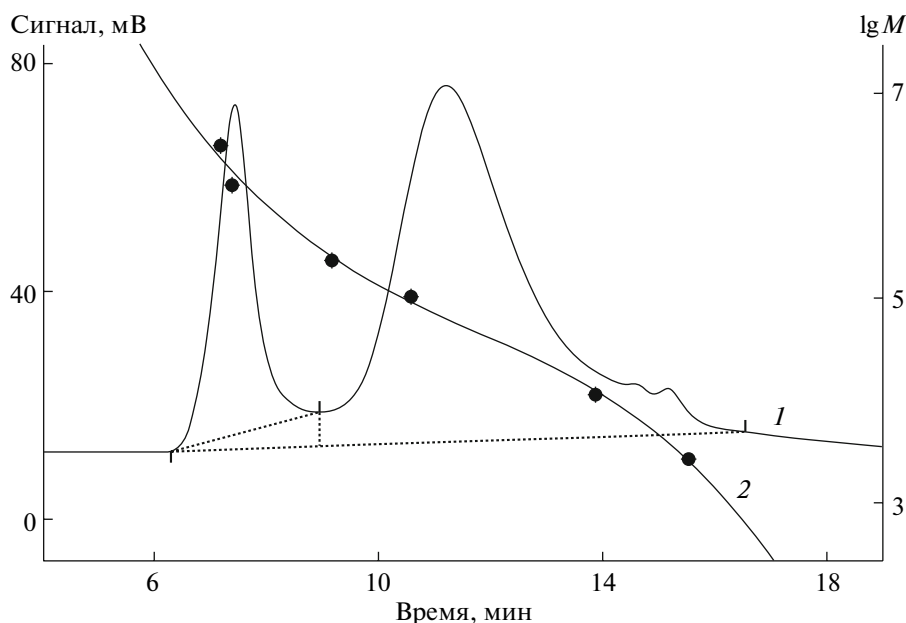


Рис. 1. Хроматограмма образца ПБИ-1-1 (1) и калибровочная кривая относительно ПС (2).

Модельную реакцию между ДФФДК и *o*-фенилендиамином проводили в среде стандартного реагента Итона при 150°C и в полифосфорной кислоте (ПФК) (84%, “Aldrich”) при 200°C в течение 3 ч.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 МГц в растворах ДМСО- $d_6$ .

Молекулярно-массовые характеристики анализировали методом ГПХ на приборе “Agilent 1100” с диодно-матричным детектором DAD 1315B ( $\lambda = 270$  нм для полистирола и 300 нм для образцов полимеров) с применением компьютерной системы обработки данных “Clarity”. В качестве элюента использовали раствор LiCl в ДМФА (50 или 100 ммоль/л), скорость подачи 0.5 мл/мин, температура 25°C. Калибровочную зависимость строили по ПС-стандартам [7].

Для оценки относительной площади пиков на хроматограммах использовали два способа разделения пиков, как показано на рисунках пунктирными линиями. В таблице приведен диапазон содержания разветвленной фракции, полученный обоими способами. Значения средних ММ рассчитаны при разделении пиков с помощью вертикали, опущенной из точки минимума.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нашей предыдущей работе [4] методами динамического рассеяния света и седиментации в ультрацентрифуге была обнаружена фракция микрогеля в образцах ПБИ, содержащих в цепи

фталидные фрагменты. Применение метода ГПХ позволяет получить более детальную информацию о молекулярной неоднородности полимеров. Проблемным моментом в применении ГПХ для анализа ПБИ является их нерастворимость в традиционных растворителях, применяемых в этом методе. ПБИ хорошо растворяются лишь в биполярных апротонных растворителях, таких как ДМСО, *N*-метилпирролидон (МП) и ДМФА [8], а также в смесях спиртов с водой, содержащих NaOH или KOH [4].

При использовании сорбентов на основе ПС и ДМФА в качестве элюента для хроматографии полимеров ароматическими фрагментами элюционное поведение часто осложняется адсорбционным взаимодействием с сорбентом. Для проведения ГПХ были выбраны колонки, заполненные сферическим сорбентом на основе гидролизованного сополимера глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом, описанным в работе [9]. Оказалось, что этот сорбент позволяет проводить анализ ароматических полимеров в ДМФА, содержащем 50–100 ммоль/л LiCl, в режиме ГПХ в широком интервале ММ с использованием ПС-стандартов. Хроматограммы, полученные в ДМФА без соли, имели сложную форму, что, возможно, объясняется ионизацией макромолекул ПБИ и появлением полиэлектролитного эффекта. Увеличение содержания соли от 50 до 100 ммоль/л не изменяло вида хроматограмм.

На рис. 1 представлена хроматограмма образца ПБИ-1-1, полученного по методике, описанной в работе [3], в среде реагента Итона с добавлением фосфорного ангидрида. Видно, что полимер

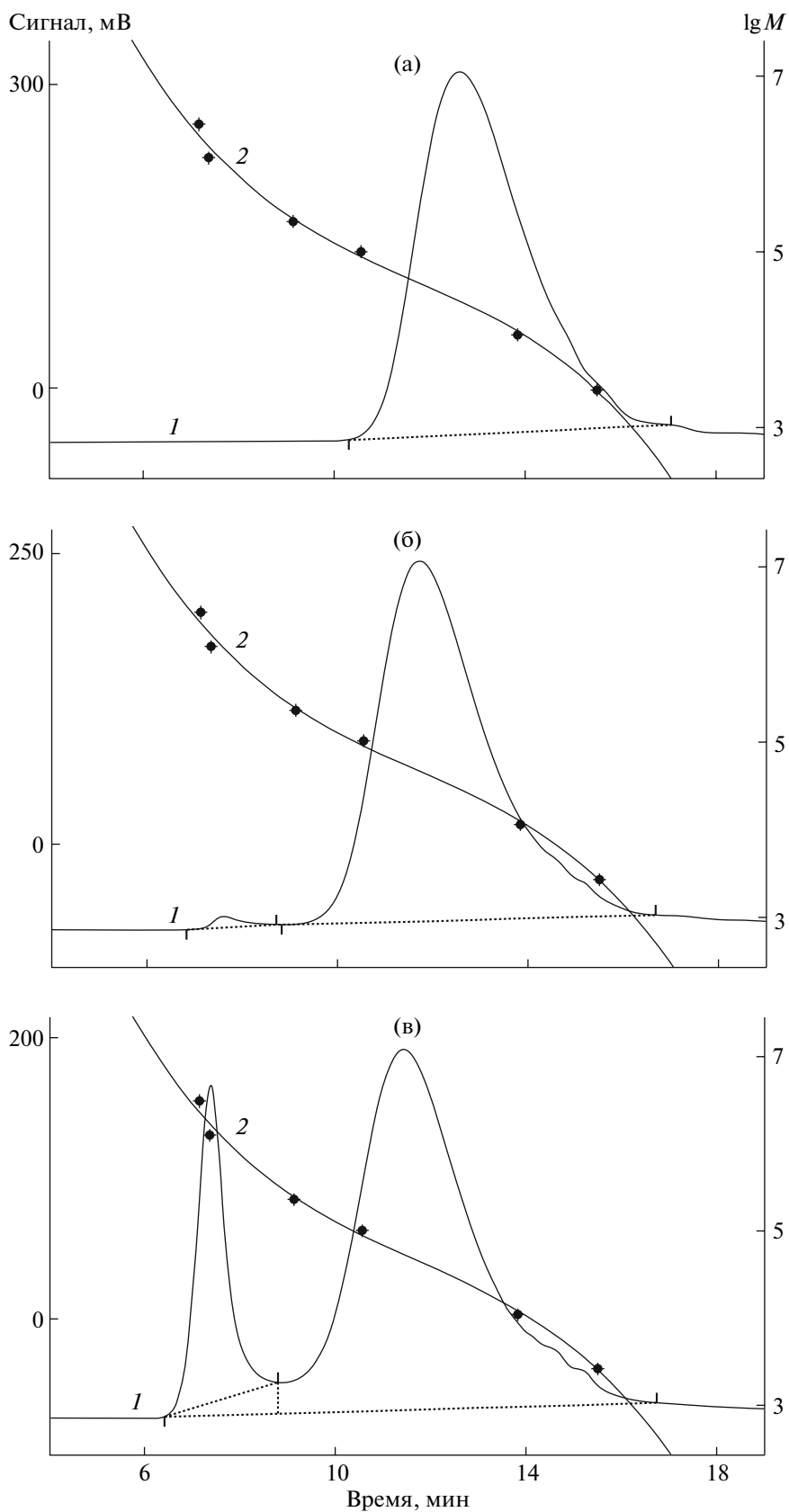


Рис. 2. Хроматограммы образцов ПБИ-1-2 (а), ПБИ-1-3 (б), ПБИ-1-4 (в) (1) и калибровочные кривые относительно ПС (2).

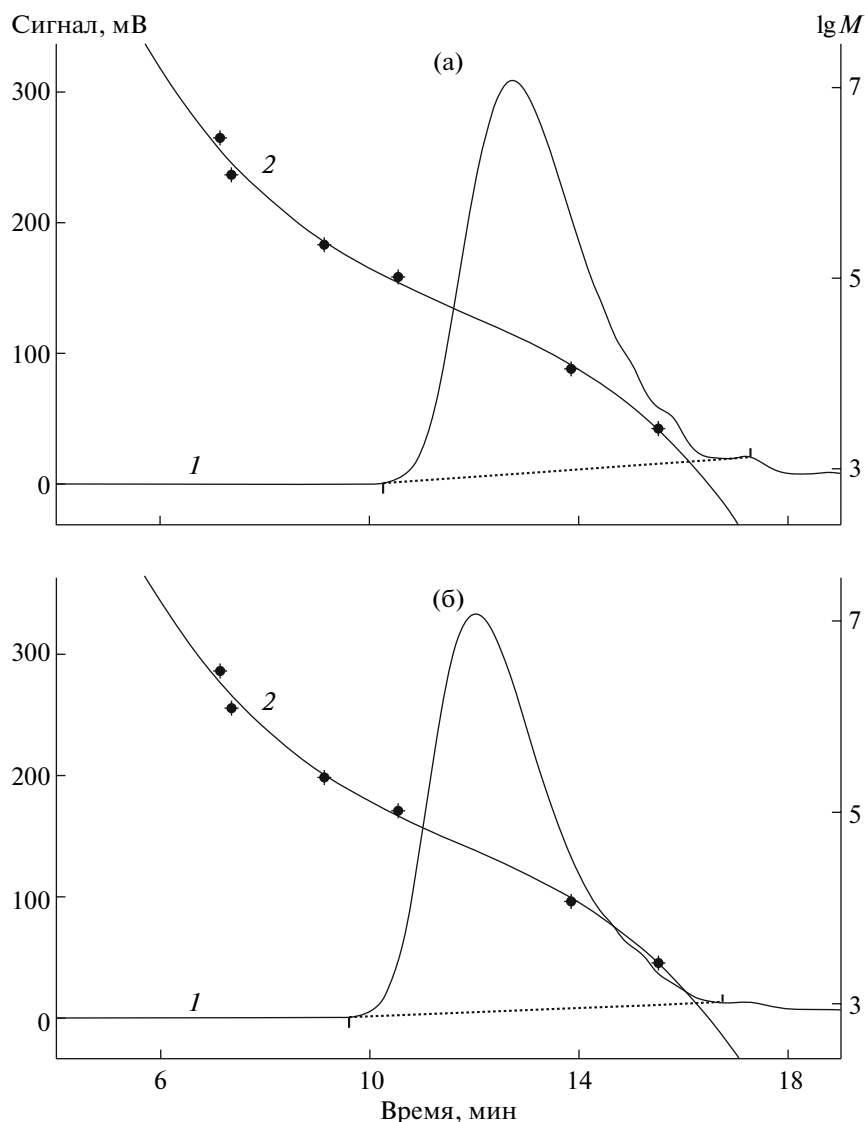


Рис. 3. Хроматограммы ПБИ-I-5 (а), ПБИ-I-6 (б) (1) и калибровочные кривые относительно ПС (2).

имеет бимодальное ММР и содержит значительное количество фракции, ММ которой соответствует пределу исключения колонки, составляющему около  $1 \times 10^6$ . Эти данные подтверждают описанные в работе [4] результаты исследования данного образца ПБИ методами ДРС и седиментации в ультрацентрифуге. По нашему предположению, наблюдаемая высокомолекулярная фракция представляет собой сильно разветвленные макромолекулы высокой ММ, т.е. микрогель.

С помощью ГПХ исследовали влияние температурно-временного режима синтеза и содержания фосфорного ангидрида в реакционной среде на ММР полибензимидазолов данного химического строения (ПБИ-I-1–ПБИ-I-6). Результаты представлены на рис. 2 и 3 и в таблице.

В среде реагента Итона, содержащего дополнительный пентаоксид фосфора, получен ряд полимеров при температуре  $100^\circ\text{C}$  и разной продолжительности реакции (20, 40 и 65 ч). Хроматограммы этих образцов приведены на рис. 2а–2в. Бимодальность появляется при продолжительности синтеза 40 ч и более. Образец ПБИ-I-3 имеет слабо выраженный пик в области свободного объема колонки. С увеличением продолжительности синтеза до 65 ч (ПБИ-I-4) содержание фракции микрогеля значительно возрастает.

Проведение поликонденсации в стандартном реагенте Итона приводит к получению полимеров, не содержащих микрогель, по данным ГПХ, при продолжительности синтеза до 50 ч и температуре реакционной массы  $100^\circ\text{C}$  (ПБИ-I-5 и ПБИ-I-6 – рис. 3). Кажущиеся значения  $M_w$  об-



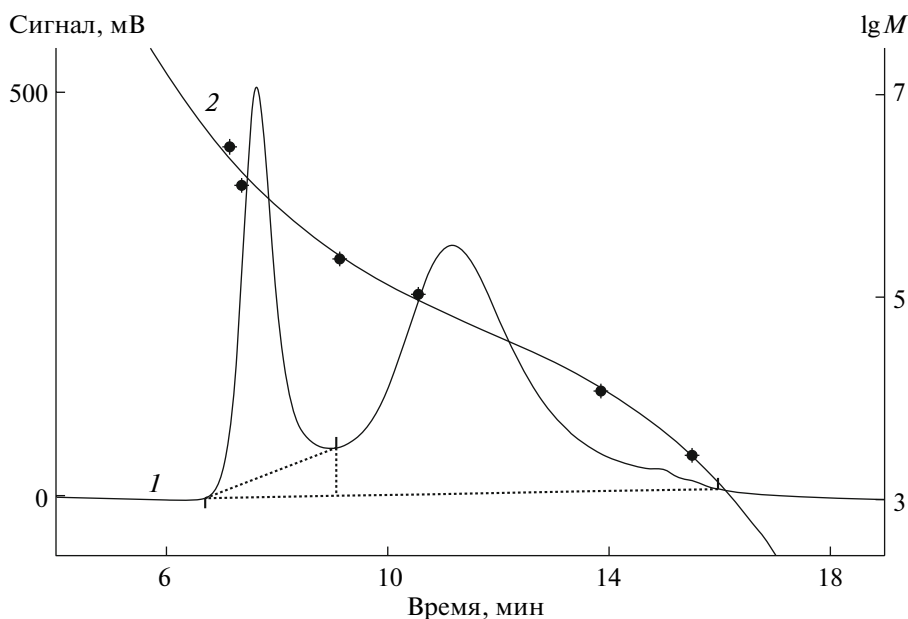


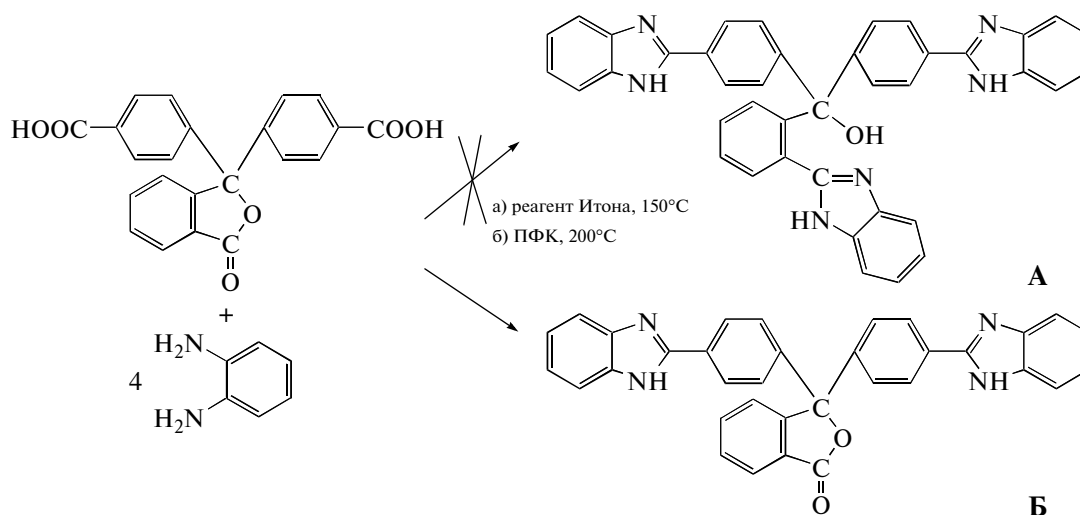
Рис. 4. Хроматограмма образца ПБИ-V (1) и калибровочная кривая относительно ПС (2).

разцов ПБИ, не содержащих микрогель, ограничены величиной  $\sim 45 \times 10^3$  (таблица).

Для сравнения было исследовано ММР ряда ПБИ, различающихся по химическому строению, и синтезированных в условиях, аналогичных получению образца ПБИ-I-1 (таблица). Оказалось, что все проанализированные полимеры, в том числе образец ПБИ-V на основе ТАДЭ и 4,4'-оксидибензойной кислоты, в структуре которого нет фталидной группы, имеют бимодальные

ММР, т.е. содержат фракцию микрогеля (рис. 4). Из этих данных следует, что наличие фталидного фрагмента в цепи ПБИ, вероятно, не является необходимым условием для возникновения точек разветвления.

Для решения вопроса о механизме возникновения центров ветвления при синтезе ПБИ исследован ряд модельных реакций, в частности реакция, моделирующая образование звена ПБИ-I, содержащего фталидный фрагмент:



Реакцию проводили с четырехкратным избытком бензол-1,2-диамина в реагенте Итона при

150°C (способ а) и в ПФК при 200°C (способ б). В обоих случаях в результате синтеза, согласно

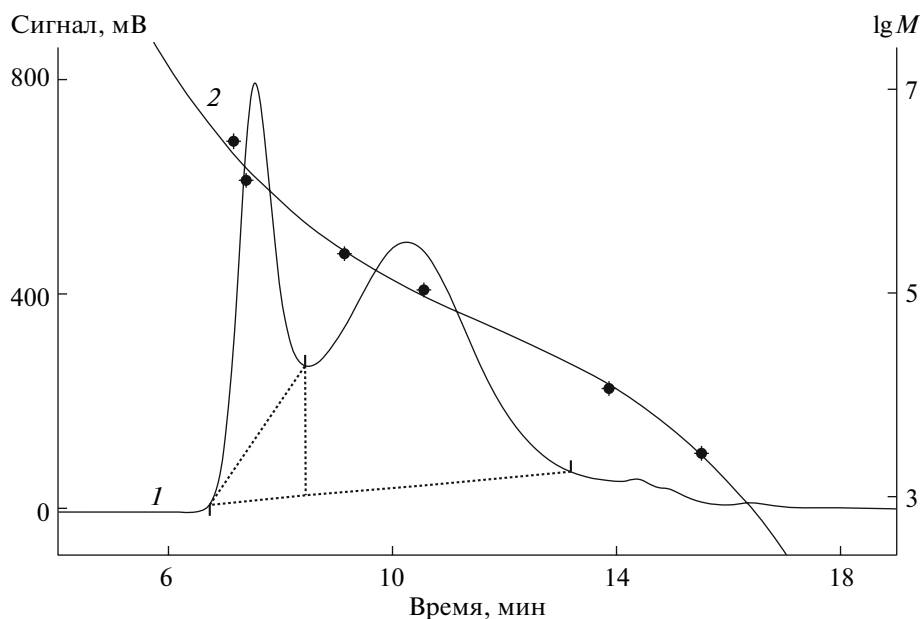
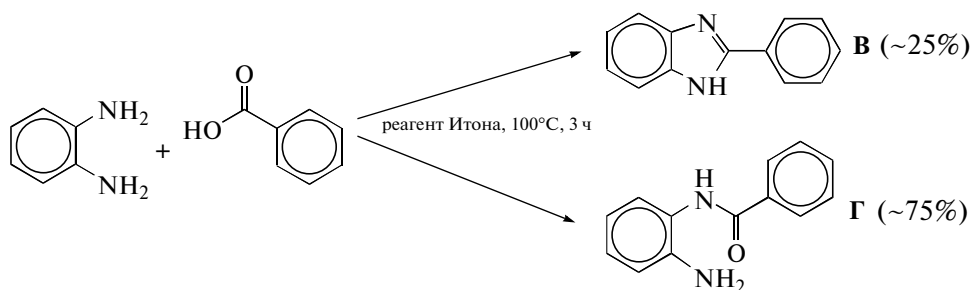


Рис. 5. Хроматограмма образца ПБИ-II (1) и калибровочная кривая относительно ПС (2).

данным ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии, получено с количественным выходом только одно соединение Б. Соединение А обнаружено не было.

Исследовали также модельную реакцию образования 2-фенилбензимидазола в реагенте Итона при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч:

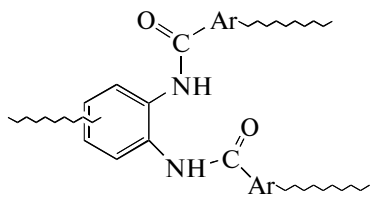


Известно, что образование пятичленного бензимидазольного цикла — термодинамически выгодный процесс, однако исследование продуктов проведенной модельной реакции методом ЯМР  $^1\text{H}$  показало, что полностью зациклизованными являются всего около 25% продуктов реакции (продукт В).

Очевидно, что открытая *o*-аминоамидная группировка, возникшая в результате неполной циклизации, может быть центром ветвления полимера. Для проверки гипотезы о возможном разветвлении на не вступивших в реакцию образования цикла аминогруппах мы исследовали раствор полимера, синтезированного в условиях, аналогичных условиям проведения модельной реак-

ции. В спектре ПМР наблюдали только сигналы, соответствующие чистому, полностью зациклизованному ПБИ. Из изложенного выше можно сделать вывод о том, что благодаря большей нуклеофильности ТАДЭ по сравнению с бензол-1,2-диамином полициклизация идет быстрее приведенной выше модельной реакции, и вполне вероятно, что метод ЯМР не позволяет определить незначительные количества недоциклизованных фрагментов в полимере, синтезированном за 3 ч в стандартном реагенте Итона.

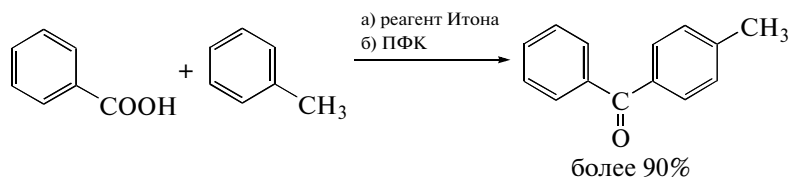
Это в какой-то степени противоречит результатам модельной реакции, но вполне согласуется с приведенными выше данными ГПХ. Об отсутствии *o*-амидоарильных ветвлений



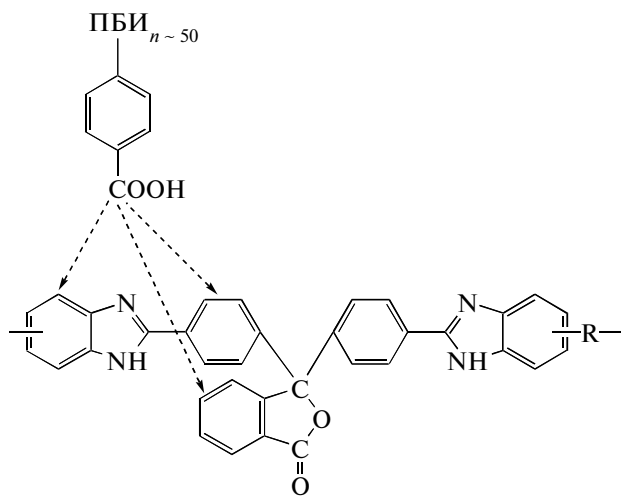
в ПБИ косвенно свидетельствует тот факт, что длительное хранение щелочных водно-спиртовых растворов частично растворимых полимеров

не приводит к их полному растворению. Хорошо известно, что ароматические полиамиды не вполне устойчивы к воздействию щелочей, и очевидно, что в случае присутствия в полимерах амидоарильных ветвлений происходили бы их гидролиз и растворение.

Известно, что, как ПФК, так и реагент Итона широко применяются для получения диарилкетонов [10]:



С учетом приведенной схемы полученные результаты позволяют предположить, что наиболее вероятной реакцией ветвления при синтезе ПБИ в реагенте Итона может быть электрофильная атака концевой карбоксильной группы полимера на практически любое ароматическое ядро полимерной цепи:



Возможные направления электрофильной атаки показаны стрелками. Вероятность протекания реакции по конкретному направлению зависит от химического строения элементарного звена ПБИ. Однако ветвление происходит практически всегда при проведении поликонденсации при температуре выше  $100^{\circ}\text{C}$  и при достижении степени полимеризации  $n \sim 50$ . По-видимому, данный предел обусловлен кинетическими причинами. К этому моменту концентрация *o*-фенилендиаминных и карбоксильных групп оказывается столь низкой, что заметную роль начинает играть конкурирующая с ней побочная реакция электрофильного замещения в ароматических ядрах звеньев полимера, поскольку в системе имеется

много ароматических ядер, чувствительных к электрофильной атаке концевой карбоксильной группой ПБИ. Возрастающая в процессе синтеза вязкость реакционной массы значительно уменьшает подвижность полимерных цепей, увеличивая вероятность ветвления. Последствием избыточного разветвления полимера может быть полное желирование реакционной массы. В сильно разветвленной макромолекуле ПБИ, сохранившей растворимость в органических растворителях (фракция микрогеля), согласно данным ГПХ, может быть объединено около 50 ( $M_w \sim 1.5 \times 10^6$ ) исходных макромолекул с  $n \sim 50$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе найдены условия для анализа ММР образцов ПБИ различного строения. Подробно исследована зависимость ММР карбовых ПБИ на основе 4,4'-оксибензол-1,2-диамина и 4,4'-(3-оксо-1,3-дигидроизобензофуран-1,1-диил)добензойной кислоты от условий синтеза.

Показано, что с увеличением продолжительности синтеза в среде реагента Итона при  $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$  и постоянном содержании пентаоксида фосфора в реакционной массе всегда образуются полимеры, содержащие микрогель. Установлено, что ПБИ различного химического строения, в том числе без фталидных фрагментов, синтезированные в аналогичных условиях, также характеризуются наличием в своем составе фракции микрогеля.

На основании полученных данных выдвинуто предположение о том, что наиболее вероятным направлением протекания побочной реакции ветвления является электрофильная атака концевой карбоксильной группой полимера бензольных ядер основной цепи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Winter M., Brodd R.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4245.
2. *Jayakody J.R.P., Chung S.H., Durantino L., Zhang H., Xiao L., Benicewicz B.C., Greenbaum S.G.* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 2. № 154. P. B242.
3. *Ueda M., Sato M., Mochizuki A.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2723.
4. *Фоменков А.И., Благодатских И.В., Тимофеева Г.И., Ронова И.А., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. (в печати).
5. *Still J.K., Campbell T.W.* // Condensation Monomers. New York: Wiley, 1972. P. 632.
6. *Vogel H., Marvel C.S.* // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. P. 511.
7. Polymer Handbook / Ed. by I. Brandrup, E.H. Immergurt. New York: Intersci. Publ, 1966.
8. *Бюлер К.* Термостойкие полимеры / Пер. с нем. под ред. Я.С. Выгодского. М.: Химия, 1984.
9. *Tennikova T.B., Blagodatskikh I.V., Svec F., Tennikov M.B.* // J. Chromatogr. 1990. V. 509. P. 233.
10. *Рафаэль Р.А., Тейлор Е.С., Винберг Х.* Успехи органической химии / Пер. с англ. под ред. Л.И. Кушняца. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:539.199

## ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С УДВОЕННЫМ ФУЛЛЕРЕН(C<sub>60</sub>)-ЦЕНТРОМ ВЕТВЛЕНИЯ

© 2009 г. Л. В. Виноградова, Е. Е. Кевер, А. П. Филиппов

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.04.2008 г.

Принята в печать 15.01.2009 г.

Синтезированы звездообразные регулярные гомополистиролы с числом лучей, равным 22, и гетеролучевые полимеры с 12 лучами из ПС и 10 лучами из поли-2-винилпиридина путем последовательных реакций сочетание–функционализация–сочетание. Синтез включает стадию получения продуктов исчерпывающего графтирования фуллерена C<sub>60</sub> цепями полистириллития (“живущие” гексааддукты); сочетание гексааддуктов с помощью диметилдихлорсилана или 1,4-дибромбутана в двенадцатилучевые макромолекулы с центром ветвления, представляющим собой две ковалентно связанные молекулы фуллерена C<sub>60</sub>; функционализацию двенадцатилучевых двуядерных ПС-“звезд” под действием избытка диалогенидов (замещение атомов лития на группы, содержащие атомы хлора или брома); сочетание “живущих” цепей ПС или поли-2-винилпиридина за счет реакций с галогенсодержащими группами на центре ветвления двуядерных ПС-“звезд”. Линейные “живущие” полимеры, использованные в качестве лучей, получены методом анионной полимеризации. Контроль за отдельными стадиями синтеза осуществлен методом эксклюзионной хроматографии. Молекулярные характеристики ПС-предшественника и звездообразных полимеров определены методами гидродинамики и светорассеяния.

### ВВЕДЕНИЕ

Звездообразные полимеры, сочетающие на общем центре ветвления цепи различной природы (гетеролучевые или  $\mu$ -звезды), обладают рядом свойств, отличающих их от звездообразных гомополимеров-аналогов, в частности, склонностью к образованию в растворах унимецелл и наноразмерных мицеллоподобных структур, что является определяющим фактором при формировании материалов микродоменной морфологии с высокой периодической упорядоченностью на молекулярном уровне [1, 2]. Подобные качества и свойства “smart”-полимеров в наибольшей мере проявляются у гибридных “звезд”, имеющих структуру, максимально приближенную к совершенной (эталонной).

В обзорах [3, 4] рассмотрены различные способы синтеза  $\mu$ -звезд с лучами неполярной и полярной природы, опирающиеся на механизмы “живой” и контролируемой анионной полимеризации, однако большинство из них обладает ограниченными возможностями для получения гетеролучевых звездообразных макромолекул с определенным числом ветвлений и заданными молекулярно-массовыми характеристиками отдельных лучей.

Для решения проблемы синтеза  $\mu$ -звезд со структурой, близкой к заданной, в литературе предложены методы, опирающиеся на первоначальный синтез звездообразного полифункционального макроинициатора путем сополимеризации-сшивки полистириллития (ПСЛ) с дивинилбензолом [5, 6]. На второй стадии синтеза полимеризацией соответствующего винилового мономера под действием активных центров звездообразного макроинициатора “выращивают” полярные лучи. Недостатками этого синтетического подхода являются трудность контроля за числом активных центров на ядре макроинициатора из сшитого дивинилбензола и осложнения на стадиях инициирования и роста при полимеризации полярного мономера, ухудшающие молекулярно-массовые характеристики полярных лучей.

Значительный интерес представляет подход к синтезу гетеролучевых звездообразных полимеров, опирающийся на использование функциональных неполимеризующихся дивинильных производных и проведение многократных последовательных актов функционализации и сочетания полимерных цепей [7, 8]. При существенной трудоемкости последних способов несомненное их достоинство – возможность химической “сборки” звездообразных макромолекул из заранее синтезированных полимерных лучей-фраг-

E-mail: vinogradovalv@rambler.ru (Виноградова Людмила Викторовна).

ментов, обладающих заданными характеристиками.

В наших предшествующих работах описаны методы синтеза гетеролучевых звездообразных макромолекул, у которых центром ветвления служит высокосимметричная молекула фуллерена  $C_{60}$  [9–11]. В основу этих методов положено использование звездообразных активных производных фуллерена, образующихся в результате реакции ПСЛ с фуллереном  $C_{60}$  (гексааддукты  $(PS^-)_6C_{60}(Li^+)_6$ ). Путем последующей модификации “живых” гексааддуктов (шестилучевые звездообразные ПС) с помощью 1,1-дифенилэтилена были получены гексафункциональные макроинициаторы и использованы для полимеризации полярных виниловых мономеров (*трет*-бутилметакрилат, 2-винилпиридин – **2-ВП**) [9–11].

В настоящей работе предложен новый подход к синтезу звездообразных гомо-ПС и гетеролучевых полимеров путем постадийной “сборки” “живущих” цепей ПС и, соответственно, цепей ПС и поли-2-винилпиридина (**П-2-ВП**) на центре ветвления, представляющим собой две ковалентно связанные через органический фрагмент молекулы фуллерена ( $C_{60}-\bullet-C_{60}$ ). В синтезе применены приемы функционализации и сочетания, а собственно анионная полимеризация использована для синтеза линейных “живущих” полимеров стирола и 2-ВП, служащих лучами звездообразных макромолекул.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Растворители и реагенты*

Подготовку и очистку растворителей (бензол, толуол, ТГФ) и мономеров (стирол, 2-ВП) проводили в соответствии с требованиями для высокочувствительных анионных систем [12].

Фуллерен с содержанием  $C_{60}$  более 99% (производство Общества с ограниченной ответственностью “Фуллереновые технологии”) очищали по методике [13] и использовали в виде раствора в толуоле.

Диметилдихлорсилан (ДМДХС) (“Aldrich”) сушили над прокаленным  $CaH_2$ , дегазировали и дозировали в мерные ампулы переконденсацией в вакуумной системе ( $10^{-3}$  мм рт. ст.).

1,4-Дибромбутан (ДББ) (“Aldrich”) перегоняли над  $CaH_2$  при давлении 25 мм рт. ст. ( $T_{кип} = 100-101^\circ C$ ), собирали в ампулу, которую отпаивали от системы, не нарушая вакуума. Дополнительную сушку ДББ осуществляли с помощью прокаленного  $CaH_2$  в условиях вакуума ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) с одновременным дегазированием. Высушенный реагент собирали в ампулы переконденсацией в вакууме и использовали в виде раствора в толуоле.

ПСЛ для всех опытов синтезировали путем полимеризации стирола под действием олигостирилития в бензоле при комнатной температуре [14]. ПС-предшественник, по данным эксклюзионной хроматографии, характеризовался значениями  $M_n = 7.8 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.05$ .

Синтез “живых” гексааддуктов  $(PS^-)_6C_{60}(Li^+)_6$  проводили путем графтирования фуллерена  $C_{60}$  цепями ПСЛ при соотношении реагентов ПСЛ :  $C_{60} = 6 : 1$  в течение 1 ч при комнатной температуре [13]. Пробы продуктов реакции отбирали в мерные ампулы в вакууме.

Все полимеризационные процессы и реакции осуществляли в специальной высоковакуумной ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) цельнопаянной стеклянной аппаратуре с разбиваемыми тонкостенными перегородками.

### *Синтез многолучевых звездообразных полимеров*

Реакцию “живого” гексааддукта с ДМДХС проводили в толуоле в течение 7 суток при  $40^\circ C$  и соотношении ДМДХС :  $C_{60}-Li = 60 : 1$ . По окончании реакции избыток ДМДХС удаляли переконденсацией в вакууме одновременно с растворителем. Для наиболее полного устранения следов ДМДХС растворитель (толуол) трижды меняли, затем отбирали пробу функционализированного продукта. К основной части реакционной смеси добавляли новую порцию ПСЛ в полуторакратном избытке по отношению к количеству ПСЛ, использованному для синтеза гексааддукта. Реакцию проводили при  $50^\circ C$  в течение  $\sim 25-30$  ч, после чего смесь дезактивировали раствором спирта в толуоле (1 : 3), не нарушая вакуума.

Реакцию “живого” гексааддукта с ДББ (соотношение ДББ :  $C_{60}-Li = 60 : 1$ ) осуществляли в толуоле при  $50^\circ C$  в течение 20 ч и далее при комнатной температуре в течение 5 суток. Избыточное количество ДББ удаляли переконденсацией в вакууме совместно с растворителем, затем проводили замену растворителя и дезактивацию реакционной смеси. Функционализированный продукт высаживали в этанол, сушили в вакууме, после чего очищали двукратным переосаждением из раствора в толуоле в этанол. Отдельные порции полимера дополнительно сушили в цельнопаянной вакуумной системе, где и готовили их растворы путем переконденсации толуола или ТГФ. Раствор функционализированного полимера в толуоле использовали для реакции с полуторакратным избытком ПСЛ, а раствор в ТГФ – для реакции с двукратным избытком “живого” П-2-ВП по отношению к количеству ПСЛ, использованному для синтеза гексааддукта-предшественника. С целью получения регулярных полимеров

теоретическая ММ ( $M_{\text{теор}}$ ) цепи П-2-ВП задавалась близкой к ММ полистирола ( $\sim 7 \times 10^3$ ).

Синтез “живого” П-2-ВП проводили в среде ТГФ в течение 1 ч при  $-70^\circ\text{C}$  по методике [12], затем в реакционную смесь вводили охлажденный раствор функционализированного полимера в ТГФ. Смесь перемешивали при той же температуре в течение 1 ч, после чего дезактивировали, не нарушая вакуума. Выделение полимера осуществляли осаждением в гексан.

Фракционирование полимерных продуктов на основе ПС проводили путем дробного осаждения метанолом из растворов в бензоле. Полимерные продукты, содержащие П-2-ВП, очищали от избытка полярного полимера многократным экстрагированием с помощью метанола.

#### Методики исследований

Эксклюзионную хроматографию полимеров и фракционированных полимерных продуктов проводили на микроколоночном хроматографе ХЖ-1309 (Научно-техническое объединение РАН), снабженном двумя детекторами – рефрактометрическим (RI) и фотометрическим (UV) при  $\lambda = 330$  нм. Использовали колонки с ультрастирогелем  $10^3$  Å. Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли линейные ПС-стандарты.

Молекулярные характеристики звездообразных полимеров определяли методом статического светорассеяния [15, 16] на фотогониодиффузомере ФПС-3М (Россия). Длина волны падающего света  $\lambda = 546$  нм. Калибровку осуществляли по бензолу, рэлеевское отношение для которого при данной длине волны составляло  $16.3 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Измерения проводили в растворах в ТГФ (плотность  $\rho_0 = 0.892 \text{ г/см}^3$ , динамическая вязкость  $\eta_0 = 0.461 \text{ сП}$ , показатель преломления  $n_0 = 1.405$ ) при  $21^\circ\text{C}$ . Величину  $M_w$  полимеров вычисляли по методу Дебая, используя соотношения

$$cH/R_{90} = 1/M_w + 2A_2c$$

$$H = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda_0^4$$

Здесь  $c$  – концентрация раствора;  $H$  – константа Дебая;  $R_{90}$  – рэлеевское отношение избыточной интенсивности света, рассеянного под углом  $90^\circ$  (с учетом поправки на рассеивающий объем и темновой ток);  $A_2$  – второй вириальный коэффициент;  $N_A$  – число Авогадро;  $dn/dc$  – инкремент показателя преломления, измеренный на рефрактометре ИРФ-4546 (Россия). Для исследованных полимеров значения  $dn/dc$  различались несущественно, что указывает на отсутствие влияния ядра фуллерена  $C_{60}$ .

Гидродинамическую молекулярную массу  $M_{SD}$  линейного ПС-предшественника, использованного в качестве лучей для синтеза гексааддуктов и

в реакциях сочетания, определяли методом седиментационно-диффузионного анализа. Эксперименты проводили в растворах в толуоле ( $\rho_0 = 0.867 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta_0 = 0.551 \text{ сП}$  и  $n_0 = 1.494$ ) при  $21^\circ\text{C}$ .

Поступательную диффузию изучали на диффузомере Цветкова, оснащенный поляризационным интерферометром Лебедева. Коэффициент диффузии  $D$  раствора концентрации  $c$  находили по методу площадей и максимальных ординат [15, 17]. Значение  $D$  вычисляли из величины начального наклона зависимости дисперсии  $\sigma^2$  диффузионной границы от  $t$ :  $D = \sigma^2/4t$ . Поскольку в области сильного разбавления коэффициент  $D$  обычно не зависит от  $c$ , в качестве константы поступательной диффузии  $D_0$  принимали значение коэффициента  $D$ , полученное при конечной концентрации:  $D_0 = (14.8 \pm 0.4) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Скоростную седиментацию исследовали с помощью аналитической ультрацентрифуги MOM-3180 (Венгрия). Частота вращения ротора  $\omega = 45000$  об/мин. Седиментационную границу формировали искусственно методом насливания раствора в растворитель и регистрировали с помощью рефрактометрической оптической системы Филпота–Свенссона.

Величину  $M_{SD}$  для линейного ПС-предшественника рассчитывали по формуле Сведберга

$$M_{SD} = [RT/(1 - \bar{v}\rho_0)](S_0/D_0)$$

Здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $S_0$  – константа седиментации, равная  $(1.04 \pm 0.05)$  ед. Сведберга. В качестве величины удельного парциального объема  $\bar{v}$  принимали среднее табличное значение  $\bar{v} = 0.91 \text{ см}^3/\text{г}$  [18].

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  полимеров измеряли в капиллярных вискозиметрах Оствальда с временами течения растворителя  $t_0 = 57.8$  с для ТГФ и  $78.4$  с для толуола. Концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c$  анализировали, используя уравнение Хаггинса

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$$

Здесь  $k'$  – константа Хаггинса, характеризующая термодинамическое взаимодействие полимер–растворитель и гидродинамическое поведение раствора [15, 19, 20].

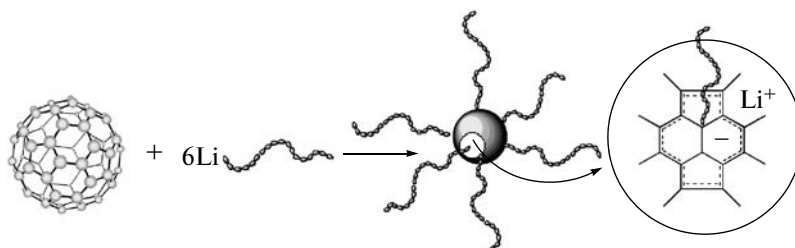
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Реакции “живых” гексааддуктов $(PS^-)_6C_{60}(Li^+)_6$ с диметилдихлорсиланом и 1,4-дибромбутаном

Звездообразные шестилучевые ПС (гексааддукты), образующиеся в результате исчерпывающего нуклеофильного присоединения цепей ПСЛ к одной молекуле фуллерена  $C_{60}$ , исследованы в ряде работ [21–23]. Показано, что при ис-

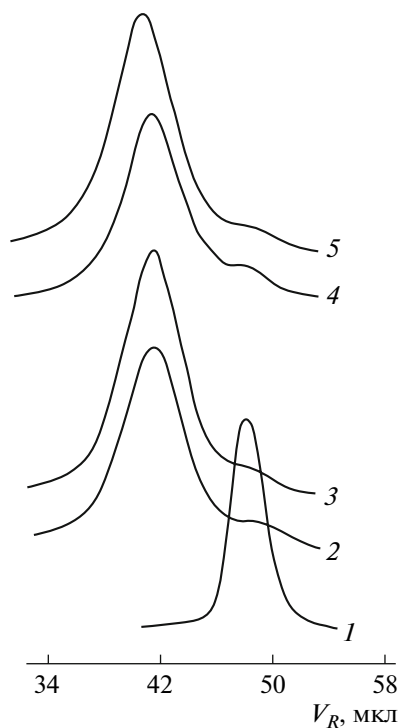
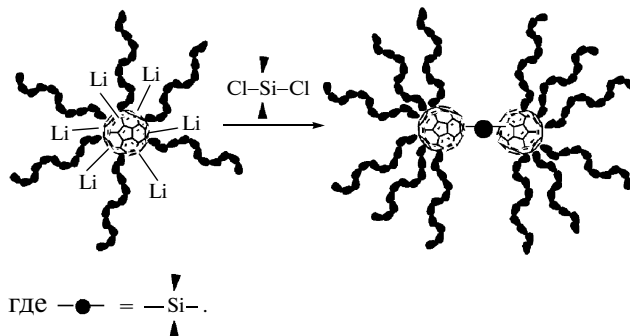
пользовании соотношения реагентов ПСЛ :  $C_{60} \geq 6 : 1$  образуются шестилучевые звездообразные полимеры высокой однородности ( $M_w/M_n \sim 1.1$ ),

содержащие лишь небольшую примесь ПС-предшественника в виде фракции, не содержащей фуллерен.



В наших предыдущих работах установлено, что в активном состоянии гексааддукт  $(PS^-)_6C_{60}(Li^+)_6$ , содержащий на ядре шесть центров  $C_{60}-Li$ , способен к участию в реакциях с различными низкомолекулярными агентами, в частности с бензоилхлоридом [24], 1,1-дифенилэтиленом [9–11] и ДМДХС [22, 24]. Гидродинамические исследования продуктов реакции гексааддукта с ДМДХС [22] показали, что при использовании дихлорсилана в количествах, близких к эквивалентным по отношению к числу  $C_{60}$ -ядер, происходит попарное сочетание шестилучевых звездообразных макромолекул с образованием регулярных двенадцатилучевых “звезд” с удвоен-

ным центром ветвления ( $C_{60}-\bullet-C_{60}$ ). По данным эксклюзионной хроматографии, характеристики гексааддукта и продукта его удвоения отличались лишь слабым сдвигом пика последнего в высокомолекулярную область [22], что свидетельствовало о близких гидродинамических размерах шести- и двенадцатилучевых макромолекул.



**Рис. 1.** Хроматограммы линейного ПС-луча (1), гексааддуктов (2, 4) и продуктов их удвоения под действием ДМДХС (3) и ДББ (5). RI-детектирование.

В настоящей работе мы дополнительно изучили реакцию “живого” гексааддукта с ДМДХС в среде толуола при использовании двух соотношений бифункционального агента к числу активных групп  $C_{60}-Li$  на гексааддукте, ДМДХС :  $C_{60}-Li = 2 : 1$  и ДМДХС :  $C_{60}-Li = 60 : 1$ . В обоих случаях, по данным эксклюзионной хроматографии, положение пиков на хроматограммах гексааддукта-предшественника и продуктов его сочетания (значения удерживаемого объема  $V_R$ ) отличалось слабо (рис. 1, кривые 2 и 3), из чего следовало, что гидродинамические размеры макромолекул после реакции с ДМДХС существенно не изменяются. Эти результаты соответствовали полученным ранее данным [22] и позволяли полагать, что избыток ДМДХС в реакционной смеси не приводит к образованию сложных структур, состоящих более чем из двух шестилучевых макромолекул. Вероятно, в неполярной среде ДМДХС первоначально реагирует только с одним из шести анионных центров  $C_{60}-Li$  гексааддукта  $(PS^-)_6C_{60}(Li^+)_6$ . После первичного акта взаимодействия бифункционального агента с одной группой  $C_{60}-Li$  реакционная способность остальных центров резко снижается из-за увеличения делокализации



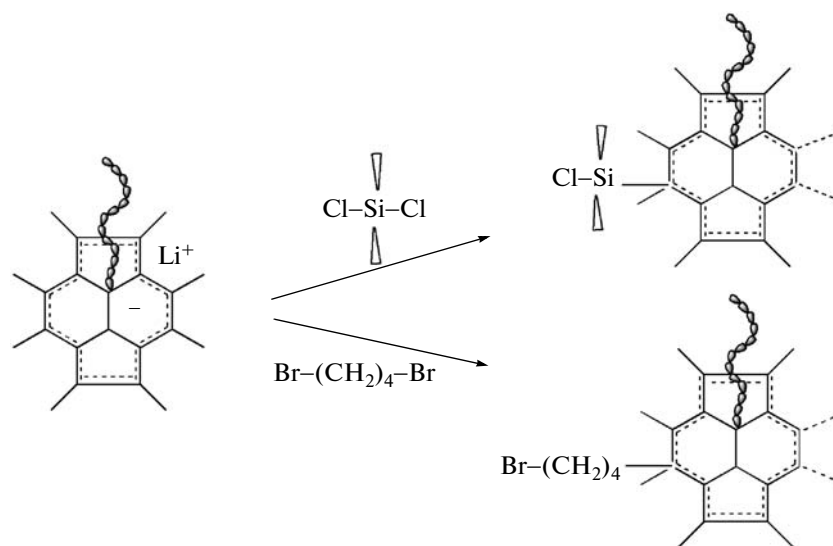
оставшихся пяти анионов по  $\pi$ -электронной системе фуллеренового ядра. Такое объяснение согласуется с заключениями, сделанными авторами работы [25], установившими, что при полимеризации стирола в неполярной среде под действием “живого” гексааддукта в инициировании процесса принимает участие только один из шести центров  $C_{60}$ -Li.

По-видимому, пассивность пяти непрореагировавших центров на гексааддукте способствует протеканию реакции функциональной группы Si-Cl с активным центром  $C_{60}$ -Li другого гексааддукта, что и приводит к сочетанию гексааддуктов в двудатерные структуры. Вероятно, играют роль и стерические условия, препятствующие протеканию дополнительных актов сочетания гексааддуктов.

Аналогичным образом были изучены реакции “живых” гексааддуктов с другим бифункциональным агентом сочетания – ДББ. Положение пика на хроматограмме продуктов сочетания, по-

лученных при использовании избытка дибромидом (рис. 1, кривая 5), отличалось от положения пика высокомолекулярной фракции полимера, синтезированного в присутствии избытка ДМДХС (рис. 1, кривая 3), лишь несколько большим смещением в высокомолекулярную область. Эти результаты давали основание полагать, что сочетание гексааддуктов дибромидом также ограничивалось образованием двенадцатилучевых структур по приведенной выше схеме.

Принимая во внимание результаты предшествующих исследований реакций гексааддукта с низкомолекулярными агентами [9–11, 24], мы допустили, что 10 активных центров  $C_{60}$ -Li, оставшихся на удвоенных гексааддуктах (двенадцатилучевые ПС-“звезды”), способны реагировать с дигалогенидами во времени; последние участвуют в таких взаимодействиях лишь одной группой Si-Cl или C-Br.



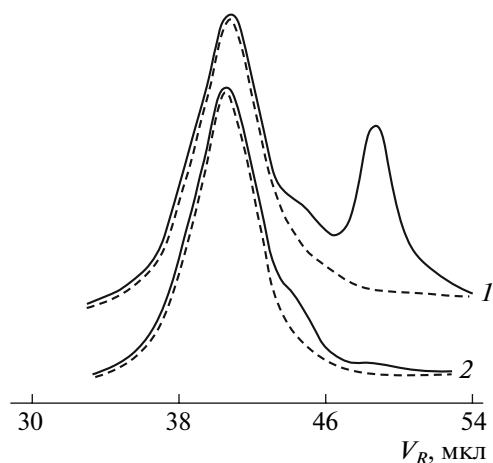
Подобные свойства известны для полихлорсиланов и использованы для получения продуктов моноприсоединения в реакциях “живущих” неполярных полимеров с избытком метилтрихлорсилана или тетрахлорсилана [26, 27].

Реакции двенадцатилучевых “звезд” с избытком дигалогенидов по одной группе Si-Cl или C-Br открывали возможность превращения всех центров  $C_{60}$ -Li на ядрах ( $C_{60}$ -•- $C_{60}$ ) двенадцатилучевых ПС в галогенсодержащие группы. Такие функционализированные ПС-“звезды”, содержащие до 10 активных атомов хлора или брома, могут быть агентами сочетания цепей “живущих” полимеров.

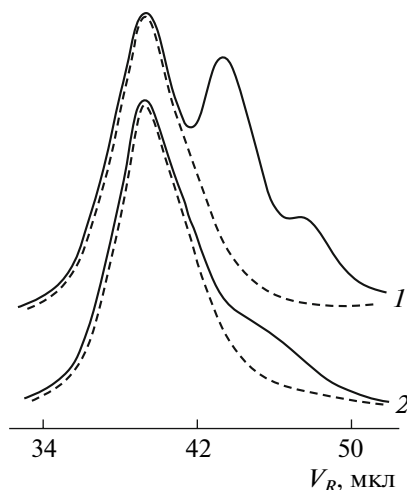
#### Реакции функционализированных двенадцатилучевых ПС-“звезд” с “живущими” полимерами

Известно, что взаимодействие “живущих” неполярных полимеров с полихлорсиланами протекает медленно, поэтому для достижения полноты присоединения цепей к каждой группе Si-Cl в реакциях обычно применяют значительный избыток полимера [28]. Учитывая эти данные, в настоящей работе для проведения реакций галогенсодержащих ПС-“звезд” с “живущими” полимерами мы использовали аналогичный подход (см. Экспериментальную часть).

Хроматограмма продуктов реакции хлорсодержащих макромолекул с ПСЛ представлена тремя пиками (рис. 2, кривая 1), из которых ос-



**Рис. 2.** Хроматограммы продуктов сочетания хлорсодержащих двенадцатилучевых двуядерных ПС-“звезд” с избытком ПСЛ до (1) и после фракционирования (2). Здесь и на рис. 3, 4 сплошные кривые — RI-детектирование, штриховые — UV-детектирование при  $\lambda = 330$  нм.



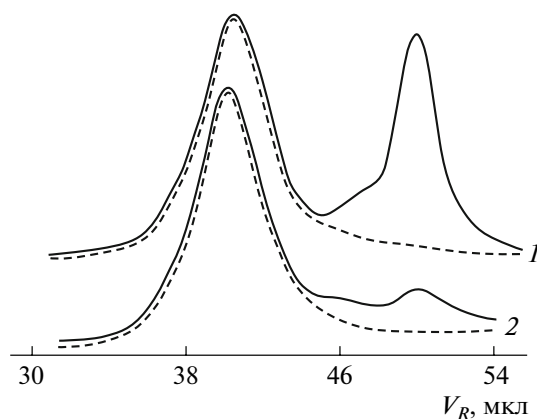
**Рис. 3.** Хроматограммы продуктов сочетания бромсодержащих двенадцатилучевых двуядерных ПС-“звезд” с избытком ПСЛ до (1) и после фракционирования (2).

новной, по данным селективного для фуллерена  $C_{60}$  фотометрического детектирования ( $\lambda = 330$  нм), относился к фуллеренсодержащему компоненту. Пик данной фракции (рис. 2) заметно сдвинут в высокомолекулярную область по сравнению с положением пика хлорсодержащего полимера-предшественника (рис. 1, кривая 3), что служит подтверждением образования звездообразных макромолекул с увеличенными гидродинамическими размерами и ММ. Пики не содержащих фуллерен фракций в области более высоких значений удерживаемого объема  $V_R$  отнесены в соответствии с калибровкой по ПС-стандартам к избытку ПС-предшественника и продукту удвоения ПСЛ за счет следов ДМДХС, не удаленного полностью при замене растворителя (см. Экспериментальную часть).

Аналогичные результаты получены при изучении продуктов реакции бромсодержащих звездообразных ПС с избытком ПСЛ. Хроматограмма совокупного продукта состоит из трех пиков (рис. 3). Не содержащие фуллерен фракции легко идентифицируются как ПС-предшественник (избыток) и продукт удвоения ПСЛ за счет реакции с примесью ДББ, фуллеренсодержащий продукт отнесен к звездообразной структуре (рис. 3, кривая 1).

Анализ литературы показал, что использование хлорсиланов для сочетания “живущих” полярных полимеров в звездообразные макромолекулы не является эффективным, однако известны случаи успешного сочетания растущих цепей полярных полимеров с помощью бромсодержащих агентов, например, тетраakis(бромметил)бензола или гексаkis(бромметил)бензола [29, 30]. Учитывая эти данные, в настоящей работе для сочета-

ния “живущих” цепей П-2-ВП мы использовали бромсодержащие звездообразные макромолекулы ПС, придерживаясь наиболее оптимальных условий проведения подобных реакций. Бромсодержащий полимер был приготовлен в виде раствора в полярном растворителе (ТГФ) и введен в раствор “живого” П-2-ВП сразу же после завершения полимеризации полярного мономера при  $-78^\circ\text{C}$  (см. Экспериментальную часть). Положение на хроматограмме пика высокомолекулярной фуллеренсодержащей фракции полученного полимера (рис. 4, кривая 1) оказалось близким к положению аналогичных пиков продуктов реакции хлор- и бромсодержащих полимеров с ПСЛ (рис. 2 и 3, кривые 1), из чего можно судить о подобии механизмов присоединения “живых”



**Рис. 4.** Хроматограммы продуктов сочетания бромсодержащих двенадцатилучевых двуядерных ПС-“звезд” с избытком “живущего” П-2-ВП до (1) и после фракционирования (2).

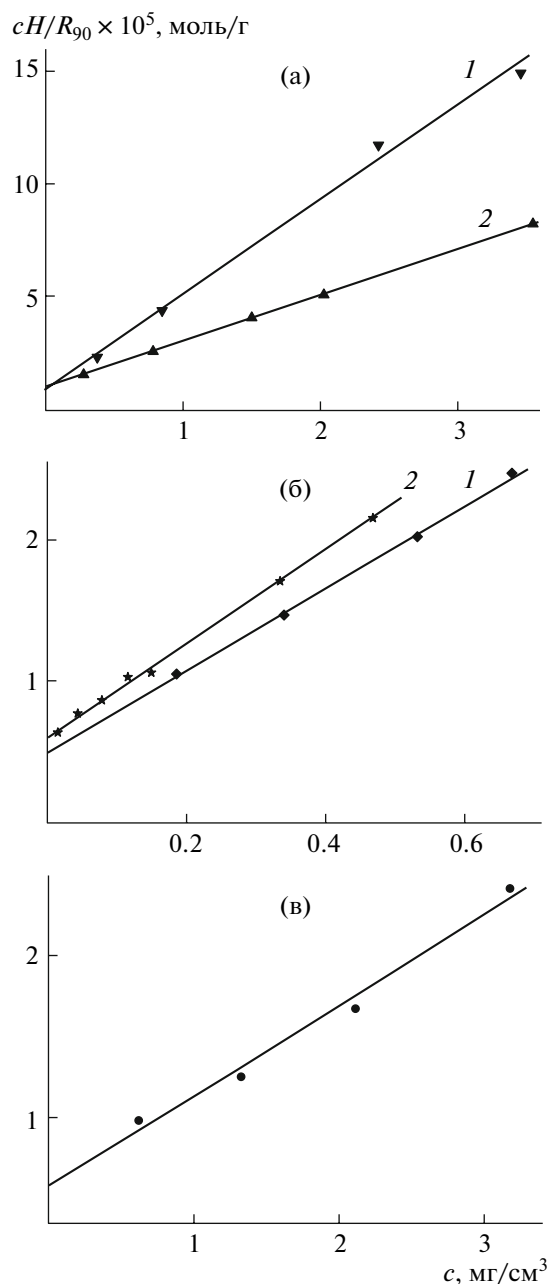
цепей полярного полимера и ПС к центру ветвления ( $C_{60}$ — $\bullet$ — $C_{60}$ ). Низкомолекулярные фракции, не содержащие фуллерен, отнесены к линейным продуктам (П-2-ВП-предшественник и продукт его удвоения соответственно).

*Молекулярные и структурные характеристики звездообразных полимеров по данным гидродинамических исследований*

Как известно, зависимость гидродинамических размеров звездообразных макромолекул регулярного строения от ММ проявляется очень слабо по сравнению с аналогичной зависимостью для их линейных аналогов. Разделить смесь звездообразных полимеров, различающихся числом ветвлений, на индивидуальные компоненты, и оценить их молекулярно-массовые характеристики методом эксклюзионной хроматографии пока не представляется возможным. Поэтому все приведенные выше выводы о структуре звездообразных полимеров, образующихся в результате функционализации и сочетания, могли носить лишь качественный характер. Для подтверждения приведенных заключений звездообразные полимерные продукты были исследованы методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния в растворах в ТГФ. Линейный ПС-предшественник (луч) был изучен методами седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии в толуоле, он имел характеристическую вязкость  $[\eta] = 12 \text{ см}^3/\text{г}$  и гидродинамическую молекулярную массу  $M_{SD} = 8.1 \times 10^3$ , что соответствует  $M_{\text{теор}}$ , заданной условиями синтеза, так и величине  $M_n$ , определенной методом эксклюзионной хроматографии (см. Экспериментальную часть).

Исследования звездообразных ПС показали, что коэффициент диффузии  $D_0$  гексааддукта в ТГФ составляет  $14.4 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . После реакции гексааддукта с ДМДХС значение  $D_0$  образующегося полимера уменьшается до  $8.1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , что обусловлено увеличением гидродинамических размеров макромолекул вследствие сочетания шестилучевых макромолекул. Определение ММ для этой же пары полимеров методом светорассеяния в ТГФ также свидетельствует о сочетании гексааддуктов в двенадцатилучевые двудерные структуры. Так, величина  $M_w$  для гексааддукта составляет  $45 \times 10^3$  (таблица). После реакции “живого” гексааддукта с ДМДХС значение  $M_w$  макромолекулы возрастает в  $\sim 2$  раза ( $110 \times 10^3$ ) (рис. 5а, кривая 1), что согласуется с полученными ранее результатами гидродинамического изучения подобных звездообразных ПС в бензоле [22].

Отношение ММ звездообразной макромолекулы к ММ луча фактически определяет число



**Рис. 5.** Концентрационная зависимость обратной интенсивности рассеянного света  $cH/R_{90}$  для растворов в ТГФ продуктов удвоения гексааддукта (а) под действием ДМДХС (1) и ДББ (2), многолучевых двудерных полимеров (б), полученных сочетанием хлорсодержащих (1) и бромсодержащих (2) ПС-“звезд” с ПСЛ, а также гетеролучевого двудерного полимера (в), полученного сочетанием бромсодержащих ПС-“звезд” с “живущим” П-2-ВП.

лучей  $f$ , присоединенных к центру ветвления. сопоставление соответствующих экспериментальных значений  $M_w$  с  $M_{SD}$  линейного ПС-предшественника приводит к числу ветвлений  $f = 5.6$  для гексааддукта и  $f = 13.7$  для продукта его удвоения, что с учетом погрешности соответствует шести- и

Молекулярные характеристики гексааддукта и двуядерных многолучевых звездообразных полимеров в ТГФ при 21°C

Образец	$M_{\text{теор}}^* \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> моль/г <sup>2</sup>	$[\eta]$ , см <sup>2</sup> /г	$k'$
Гексааддукт	48	45	1.6	22	0.25
Хлорсодержащий ПС + ПСЛ	176	207	1.5	22	0.64
Бромсодержащий ПС + ПСЛ	176	182	1.9	18	0.80
Бромсодержащий ПС + “живой” П-2-ВП	166	177	0.3	22	0.32

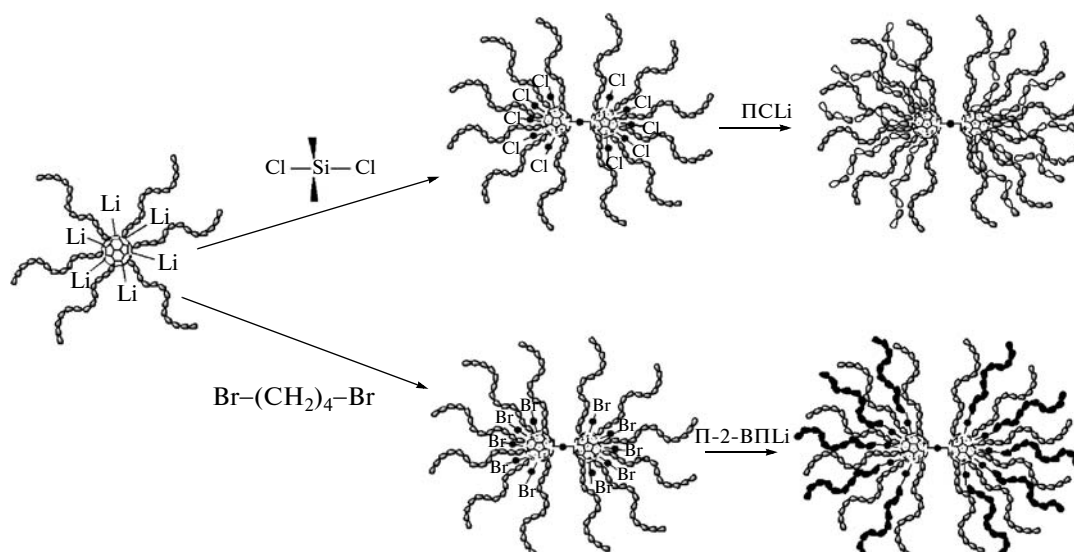
\* Рассчитано по числу лучей  $f=6$  (для гексааддукта) и  $f=(12+10)$  у центра ветвления “звезды” при значениях ММ луча из ПС и П-2-ВП, равных  $\sim 8 \times 10^3$  и  $\sim 7 \times 10^3$  соответственно.

двенадцатилучевым структурам. Аналогичные гидродинамические исследования продуктов реакции “живого” гексааддукта с ДББ также привели к выводу об образовании удвоенных (двенадцатилучевых) структур. Величина  $M_w = 102 \times 10^3$  продукта сочетания (рис. 5а, кривая 2) также в  $\sim 2$  раза превышала  $M_w$  гексааддукта ( $45 \times 10^3$ ).

Продукты реакций хлор- и бромсодержащих двуядерных ПС-“звезд” с ПСЛ или “живым” П-2-ВП содержали большое количество примесных линейных полимеров (рис. 2–4, кривые 1), поэтому для дальнейшего исследования их нужно было фракционировать (см. Экспериментальную часть). Высокомолекулярные фуллеренсодержащие фракции, очищенные от основного количества примесей (рис. 2–4, кривые 2), были исследованы методами вискозиметрии и светорассеяния. Как следует из полученных данных, значения характеристической вязкости  $[\eta]$  этих трех полимеров очень близки (таблица). При этом они существенно ниже аналогичных значений  $[\eta]$  для линейных ПС с такими же значениями ММ (линейные аналоги) в хороших растворителях [15], что типично для звездообразных полимеров.

На рис. 5б и 5в приведены зависимости обратной интенсивности светорассеяния  $cH/R_{90}$  от концентрации  $c$  для растворов многолучевых двуядерных “звезд”. Они имеют вид, характерный для разбавленных растворов полимеров, что позволяет надежно определять величины  $M_w$ . Второй вириальный коэффициент  $A_2$  для всех образцов положителен и имеет достаточно высокие значения (таблица), из чего следует, что ТГФ является для них термодинамически хорошим растворителем.

По данным светорассеяния, значения  $M_w$  многолучевых полимеров почти вдвое превышают значения  $M_w$ , найденные для двенадцатилучевых двуядерных ПС-“звезд”, и находятся в удовлетворительном соответствии со значениями  $M_{\text{теор}}$ , оцениваемыми суммой ММ всех полимерных лучей ( $f=12+10$ ), присоединенных к центру ветвления ( $C_{60}-\bullet-C_{60}$ ) (таблица). Таким образом, полученные результаты подтверждают образование многолучевых (гомо- и гетеро-) звездообразных макромолекул с удвоенным ( $C_{60}-\bullet-C_{60}$ )-центром ветвления по схеме



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в настоящей работе метод синтеза регулярных звездообразных полимеров, опирающийся на способы функционализации и сочетания, перспективен для получения гетеролучевых полимеров с лучами из ПС и полярного винилового полимера (или диблок-сополимера) на общем фуллерен( $C_{60}$ -•- $C_{60}$ )-центре ветвления. Несмотря на удовлетворительное соответствие гидродинамических данных характеристикам звездообразных макромолекул, заданных условиями синтеза, все же существует необходимость в получении доказательств их соответствия модельным структурам путем дополнительного исследования структуры полученных звездообразных полимеров после их более тщательной очистки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamauchi K., Akasaka S., Hasegawa H., Iatrou H., Hajichristidis N.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 19. P. 8022.
2. *Mavroudis A., Avgeropoulos A., Hajichristidis N., Thomas E.L., Lohse D.J.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 10. P. 1976.
3. *Hadjichristidis N.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. P. 857.
4. *Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3747.
5. *Lee H.-J., Lee K.W., Choi N.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 4. P. 870.
6. *Tsitsilianis C., Voulgaris D.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 17. P. 997.
7. *Hirao A., Matsuo A., Morofuji K., Takuda Y., Hayashi M.* // *Polym. Adv. Technol.* 2001. V. 12. P. 680.
8. *Hirao A., Hayashi M., Loykulnant S., Sugiyama K., Ryu S.W., Haraguchi N., Matsuo A., Higashihara T.* // *Progr. Polym. Sci.* 2005. V. 30. № 2. P. 111.
9. *Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Амиаров К.Ю., Згонник В.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
10. *Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Adler H.-J.P.* // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 9. С. 1595.
11. *Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Kuckling D., Adler H.-J. P.* // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 4. С. 655.
12. *Vinogradova L., Fedorova L., Adler H.-J. P., Kuckling D., Seifert D., Tsvetanov Ch. B.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. V. 206. № 11. P. 1126.
13. *Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
14. *Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
15. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
17. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
18. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut. New York: Wiley, 1975.
19. *Yamakawa H.* Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
20. *Rueb C.J., Zukoski C.F.* // *J. Reol.* 1998. V. 42. № 6. P. 1451.
21. *Ederle Y., Mathis C.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
22. *Лавренко П.Н., Виноградова Л.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
23. *Weber V., Duval M., Ederle Y., Marhis C.* // *Carbon*. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.
24. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 2. С. 213.
25. *Ederle Y., Mathis C.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 3. P. 554.
26. *Iatrou H., Hajichristidis N.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4649.
27. *Iatrou H., Hajichristidis N.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 10. P. 2479.
28. *Roovers J.E.L., Bywater S.* // *Macromolecules*. 1972. V. 5. № 4. P. 384.
29. *Pitsikalis M., Sioula S., Pispas S., Hajichristidis N., Cook D.C., Li J., Mays J.W.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 23. P. 4337.
30. *Lazzari M., Kitayama T., Janco M., Hatada K.* // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 17. P. 5734.

УДК 541.64:539.199

## РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТА ЗАМЕЩЕНИЯ НА ВЫХОД И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО РЕАКЦИЯМ СОВМЕСТНОЙ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ МОНО- И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

© 2009 г. Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак, Г. В. Малков, Я. И. Эстрин, Э. Р. Бадамшина

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 15.11.2007 г.

Принята в печать 11.09.2008 г.

Предложена кинетическая модель синтеза сверхразветвленных полимеров по реакции совместной циклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров с учетом влияния эффекта замещения. Выполнен расчет с применением математического аппарата производящих функций. Получены новые теоретические зависимости, позволяющие прогнозировать критическую конверсию, изменение структурных и молекулярно-массовых параметров сверхразветвленных полимеров по ходу реакции в зависимости от исходного соотношения мономеров, относительной реакционной способности функциональных групп и изменения реакционной способности в процессе реакции.

В работе [1] нами предложен новый подход к синтезу сверхразветвленных полимеров (совместная циклотримеризация моно- и диизоцианатов) и проведен теоретический анализ социклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров, а именно, рассчитаны критическая конверсия и топологические параметры сверхразветвленных полимеров, получаемых из мономеров с равной и отличающейся реакционной способностью функциональных групп вблизи точки гелеобразования. При этом, однако, не был рассмотрен случай изменяющейся реакционной способности функциональных групп по ходу реакции (так называемый эффект замещения). Остался также открытым вопрос о зависимости выхода целевых продуктов – сверхразветвленных полимеров от условий проведения синтеза.

Целью настоящей работы является теоретический анализ реакции социклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров с одинаковой, различной и изменяющейся реакционной способностью функциональных групп, а также расчет выхода и топологически значимых структурных и молекулярно-массовых параметров сверхразветвленных полимеров, получаемых по реакциям социклотримеризации.

E-mail: gmalkov@icp.ac.ru (Малков Георгий Васильевич).

### ИСХОДНАЯ МОДЕЛЬ И РАСЧЕТНЫЙ АППАРАТ

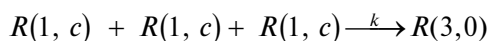
Циклотримеризация с кинетической точки зрения представляет собой особый случай процессов полиприсоединения, так как рост молекулы полимера осуществляется за счет взаимодействия не двух, как обычно, а трех функциональных групп. Реакционная способность функциональных групп мономеров, участвующих в реакции социклотримеризации, может быть близка, как, например, в смеси изоцианатов 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и 1-хлоргексаметилен-6-изоцианата (ХГМИ) [2–4], и может отличаться, как в случае социклотримеризации пары ароматический 2,4-толуиленидиизоцианат–алифатический ХГМИ. Поэтому при социклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров с разной реакционной способностью функциональных групп и с учетом эффекта замещения, который особенно ярко проявляется для ароматических бифункциональных мономеров (например, диизоцианатов [5, 6]), можно записать до 35 уравнений с разными константами скорости (см. работу [1], рис. 2). Само собой разумеется, что полный кинетический анализ такой системы весьма затруднен, в связи с чем в данной работе мы ограничились случаем эквивалентности функциональных групп бифункционального мономера. При этом, однако, считалось, что их реакционная способность может отличаться от реакционной спо-

собности группы монофункционального мономера и меняться по ходу реакции.

Кроме того, при построении кинетической модели синтеза сверхразветвленных полимеров по реакциям полисоциклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров (алкинов, изоцианатов и т.д.) с различной и изменяющейся реакционной способностью функциональных групп предполагались изотропия реакционной системы, аддитивность свободной энергии активации циклотримеризации разных функциональных групп, а также отсутствие побочных реакций (например, макроциклизации и других) и диффузионных затруднений.

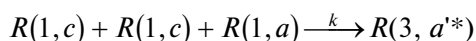
Для случая эквивалентности функциональных групп бифункционального мономера общую схему можно выразить следующим образом.

Циклотримеризация трех молекул монофункционального мономера:



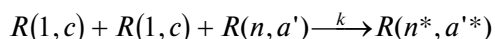
( $k = k_{ccc}$ ).

Социклотримеризация двух молекул монофункционального мономера и одной молекулы бифункционального мономера:



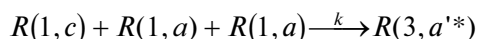
( $a^{**} = a - 1 = 1, k = k_{acc}$ ).

Социклотримеризация двух молекул монофункционального мономера и одной молекулы  $a'_i$ -функционального олигомера:



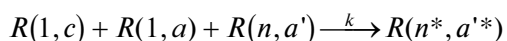
( $n^* = n + 2, a^{**} = a' - 1, k = k_{a'cc}$ ).

Социклотримеризация одной молекулы монофункционального мономера и двух молекул бифункционального мономера:



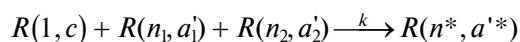
( $a^{**} = a + a - 2 = 2$  и  $k = k_{aac}$ ).

Социклотримеризация одной молекулы монофункционального мономера, одной молекулы бифункционального мономера и одной молекулы  $a'_i$ -функционального олигомера:



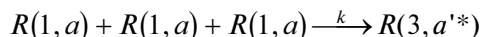
( $n^* = n + 2, a^{**} = a + a' - 2 = a'$  и  $k = k_{aa'c}$ ).

Социклотримеризация одной молекулы монофункционального мономера и двух молекул  $a'_i$ -функциональных олигомеров:



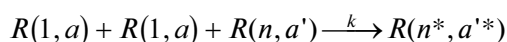
( $n^* = n_1 + n_2 + 1, a^{**} = a'_1 + a'_2 - 2$  и  $k = k_{a'a'c}$ ).

Социклотримеризация трех молекул бифункционального мономера:



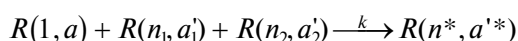
( $a^{**} = a + a + a - 3 = 3$  и  $k = k_{aaa}$ ).

Социклотримеризация двух молекул бифункционального мономера и одной молекулы  $a'_i$ -функционального олигомера:



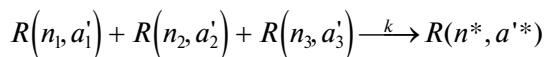
( $n^* = n + 2, a^{**} = a + a + a' - 3 = a' + 1$  и  $k = k_{aaa}$ ).

Социклотримеризация одной молекулы бифункционального мономера и двух молекул  $a'_i$ -функциональных олигомеров:



( $n^* = n_1 + n_2 + 1, a^{**} = a + a'_1 + a'_2 - 3 = a'_1 + a'_2 - 1$  и  $k = k_{aa'a'}$ ).

Социклотримеризация трех молекул  $a'_i$ -функциональных олигомеров:



( $n^* = n_1 + n_2 + n_3, a^{**} = a'_1 + a'_2 + a'_3 - 3$  и  $k = k_{a'a'a'}$ ).  
Здесь и далее  $R(1, c)$  – исходный монофункциональный мономер и его концентрация, причем  $c$  характеризует тип функциональной группы, а не количество, поскольку в  $R(1, c)$  всегда всего одна группа  $C$ , т.е.  $c = 1$ ;  $R(1, a)$  – исходный бифункциональный мономер и его концентрация, причем  $a$  также характеризует тип функциональной группы, а не количество, поскольку в  $R(1, a)$  всегда две группы  $A$ , т.е.  $a = 2$ ;  $R(n, a')$  –  $a'_i$ -функциональный олигомер и его концентрация;  $n$  – число звеньев в макромолекуле, причем  $n = 1, 3, 5, \dots$ ;  $a'$  – число функциональных групп типа  $A'$  (с реакционной способностью, условно принимаемой за  $a'$ ),  $a' = 0, 1, 2, \dots, (n + 3)/2$ ;  $k_{aaa}, k_{aaa'}, k_{aa'c}$  и т.д. – соответствующие кинетические константы, которые определяются реакционной способностью реагирующих групп, тройной индекс соответствует типу участвующих в реакции групп:  $C + C + C - k_{ccc}$ ;  $C + A' + A' - k_{a'a'c}$ ;  $A + A' + C - k_{aa'c}$  и т.д.

Очевидно, что эта схема не отражает кинетику процесса в узком смысле (конверсия во времени), но характеризует структурную кинетику (параметры структуры как функция конверсии).

Чтобы учесть разную реакционную способность функциональных групп, реакцию циклотримеризации различных соединений (алкинов, изоцианатов и т.д.) можно представить вне зависимости от химических особенностей механизма

как тримолекулярную в некотором фиктивном времени [7]. Вместо времени как независимой переменной [8] можно использовать конверсию. По сути, это и есть фиктивное время.

Допуская аддитивность свободной энергии активации, т.е. предполагая, что константу скорости  $k_{abc}$  реакции  $A + B + C$  можно выразить как

$$k_{abc} = k_a k_b k_c$$

в общем виде имеем

$$\begin{aligned} F &= k_a A + k_a' A' + k_c C \\ \frac{dR(1, c)}{dt} &= -k_c R(1, c) F^2 \\ \frac{dR(1, a)}{dt} &= -2k_a R(1, a) F^2 \\ \frac{dR(n, a')}{dt} &= -a' k_a R(n, a') F^2 + \\ &+ (a' + 1) k_c^2 R(1, c)^2 k_a R(n - 2, a' + 1) + \\ &+ \frac{1}{2} k_c R(1, c) k_a^2 \sum_{j=1}^{n-1} j(a' - j + 2) R(i, j) \times \\ &\times R(n - i, a' - j + 2) + 4(a' - 1) k_a^2 R(1, a)^2 k_a \times \\ &\times R(n - 2, a' - 1) + 2a' k_c R(1, c) k_a R(1, a) k_a \times \\ &\times R(n - 2, a') + k_a R(1, a) k_a^2 \sum_{j=1}^{n-1} j(a' - j + 2) \times \\ &\times R(i, j) R(n - i, a' - j + 2) + \\ &+ \frac{1}{3} k_a^3 \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=1}^{a'-2} j l (a' - j - l + 1) R(i, j) R(m, l) \times \\ &\times R(n - i - m, a' - j - l + 1) + \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $C$ ,  $A$  и  $A'$  – концентрация функциональных групп моно-, бифункциональных мономеров и полифункциональных олигомеров соответственно.

Системы с большим количеством дифференциальных уравнений могут быть решены только в свернутом виде. Наиболее простым является использование производящих функций [9, 10]

$$\Phi(s, q) = \sum_{n, a'} s^n q^{a'} R(n, a'),$$

где  $s$  и  $q$  – произвольные переменные, характеризующие число звеньев и число функциональных групп. При этом  $n = 3, 5, 7, \dots$ , следовательно, расчет проводится только для продуктов реакции, что позволяет трансформировать систему уравнений (1) и описать кинетику процесса системой уравнений

$$\begin{aligned} F &= k_c C + k_a A + k_a' A' \\ \frac{dR(1, c)}{dt} &= -k_c R(1, c) F^2 \\ \frac{dR(1, a)}{dt} &= -2k_a R(1, a) F^2 \\ \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial t} &= -k_a q \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial q} F^2 + \\ &+ \frac{1}{3} \left( sk_c R(1, c) + 2sqk_a R(1, a) + k_a' \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial q} \right)^3 \end{aligned} \quad (2)$$

с начальными условиями  $R(1, c) = C_0$ ,  $R(1, a) = A_0/2$ ,  $\Phi(1, 1) = sqR A_0' = 0$ , где  $A_0/2 + C_0 = S_0$ ,  $A_0$ ,  $A_0'$ ,  $C_0$  – начальные концентрации функциональных групп типа  $A$ ,  $A'$  и  $C$  соответственно, г-экв/л;  $S_0$  – начальная суммарная концентрация моно- и бифункциональных мономеров, моль/л;  $k_a$ ,  $k_a'$ ,  $k_c$  – компоненты соответствующих кинетических констант.

Вспоминая, что  $R(1, c) = C$ ,  $R(1, a) = A/2$ ,  $\Phi(1, 1) = N$ , а первые моменты производящей функции равны

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi(1, 1)}{\partial s} &\equiv \Phi_s = M \\ \frac{\partial \Phi(1, 1)}{\partial q} &\equiv \Phi_q = A' \end{aligned}$$

( $A$ ,  $A'$ ,  $C$  – концентрации функциональных групп типа  $A$ ,  $A'$  и  $C$  соответственно, г-экв/л;  $N$  – число цепей (степень полимеризации);  $M$  – концентрация полимера, моль/л), отсюда можно рассчитать среднечисленные степень полимеризации  $P_n$  и функциональность  $f_n$ :

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{\Phi_s}{\Phi(1, 1)} = \frac{M}{N} \\ f_n &= \frac{\Phi_q}{\Phi(1, 1)} = \frac{A'}{N} \end{aligned}$$

Вторые моменты производящей функции  $\frac{\partial^2 \Phi(1, 1)}{\partial i \partial j} \equiv \Phi_{ij}$ , где  $i, j = s, q$ , позволяют найти среднечисленную степень полимеризации  $P_w$  и функциональность  $f_w$ :

$$\begin{aligned} P_w &= \frac{\Phi_{ss}}{\Phi_s} + 1 \\ f_w &= \frac{\Phi_{qq}}{\Phi_q} + 1 \end{aligned}$$

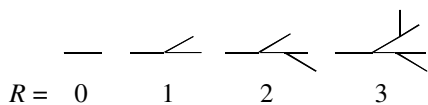
От системы (2) переходим к представленной в Приложении системе уравнений (5) для расчета моментов производящей функции.



Одним из основных параметров топологической структуры сверхразветвленных полимеров является степень разветвления  $D_B$ , которая характеризует отношение действительного количества направлений роста, дающих начало новым ответвлениям (продолжение ветвления цепи), к максимально возможному их числу [11]:

$$D_B = \frac{R}{R_{max}},$$

где  $R$  – параметр ветвления, равный количеству ответвлений от линейной структуры,  $R = 0$  (для линейного полимера), 1 (при одном ответвлении) и т.д.:



Следует подчеркнуть, что, как правило, свойства сверхразветвленных полимеров, отличающие их от обычных полимеров и микрогелей, проявляются при значениях параметра  $D_B$  выше 0.35–0.40 [11]. Поэтому на вопрос, насколько продукты социклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров соответствуют определению “сверхраз-

ветвленный”, можно ответить, рассчитав их степень разветвления  $D_B$ .

Степень разветвления можно выразить также через отношение

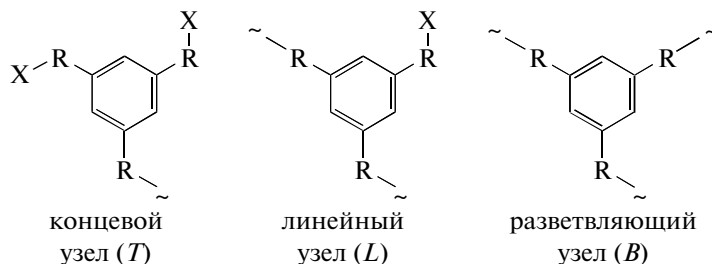
$$D_B = \frac{\sum_{i=3}^n (i-2)D_i}{\frac{n-2}{n-1} \sum_{i=1}^n (i-1)D_i}, \quad (3)$$

где  $n$  – максимальная функциональность узла;  $i$  – количество ветвей, принадлежащих узлу  $D_i$ ;

$\frac{n-2}{n-1} \sum_{i=1}^n (i-1)D_i$  – максимально возможное число направлений роста ветвей, выходящих из всех

имеющихся узлов;  $\sum_{i=3}^n (i-2)D_i$  – количество новых “разветвляющих” направлений роста ветвей, выходящих из разветвляющих узлов ( $i = 3, 4, \dots, n$ ).

В составе продуктов социклотримеризации можно выделить три различные структурные единицы – узлы  $D_i$ , пример которых для случая социклотримеризации моно- и дииннов показан ниже.



( $X$  это  $-C\equiv C-$  или другая функциональная группа, не вступающая в реакцию циклотримеризации).

Поэтому для со- и циклотримеризации максимальная связность узла  $n$  равна 3,  $D_1 \equiv T$ ,  $D_2 \equiv L$ ,  $D_3 \equiv B$  и уравнение (3) принимает вид

$$D_B = \frac{2B}{2B + L}, \quad (4)$$

где  $B$ ,  $L$  – количество или доля соответственно разветвленных и линейных фрагментов в цепи полимера.

Для нахождения концентраций  $B$  и  $L$  и расчета степени разветвления  $D_B$  была составлена система кинетических уравнений (6) (см. Приложение).

Следует отметить, что при расчете средней степени разветвления не учитывается вклад исходных мономеров, тримеров и пентамеров, а расчет молекулярно-массовых характеристик проводится только для продуктов реакции. В связи с этим необходимо знать, какую долю от общего веса ре-

акционной смеси занимают потенциально разветвленные полимеры и как влияют на выход полимерной части  $Y_{пол}$  условия проведения реакции. Нами за полимерную часть приняты полициклотримеры со степенью полимеризации больше семи (нонамер, ундекамер и т.д.), т.е. те, которые потенциально могут иметь хотя бы одно разветвление на молекулу. Для расчета  $Y_{пол}$  была составлена еще одна система кинетических уравнений (7) (см. Приложение), включающая в себя расчет концентрации мономеров и олигомеров со степенью полимеризации до семи включительно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

В рамках разработанного расчетного аппарата при помощи численного интегрирования систем дифференциальных уравнений (5)–(7) (см. Приложение) проведено прогнозирование критической конверсии функциональных групп (гель-точки), молекулярно-массовых характеристик,

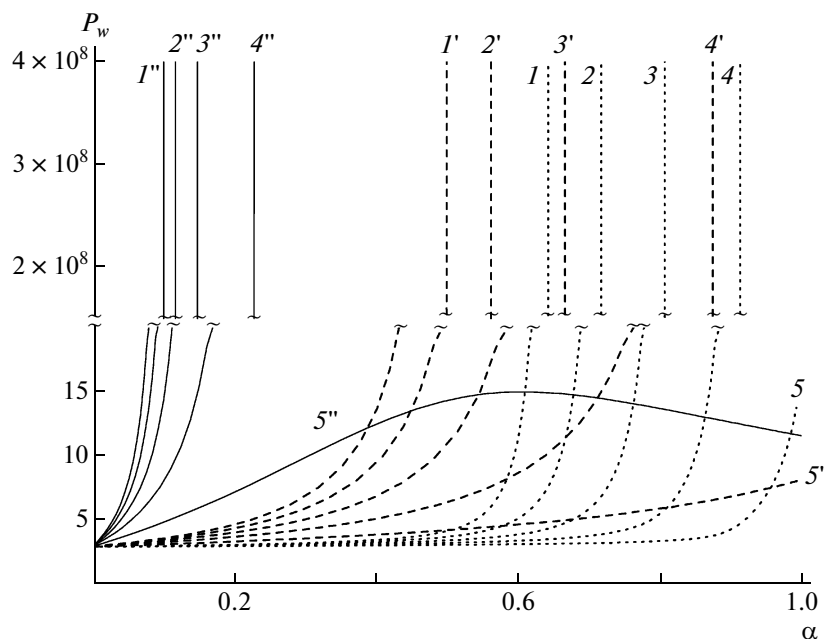


Рис. 1. Зависимость  $P_w$  от  $\alpha$  при  $k_a = 0.1$  (1–5), 1 (1'–5''), 10 (1''–5'') и  $n_1 = 0$  (1, 1', 1''), 0.2 (2, 2', 2''), 0.4 (3, 3', 3''), 0.6 (4, 4', 4''), 0.8 (5, 5', 5'').

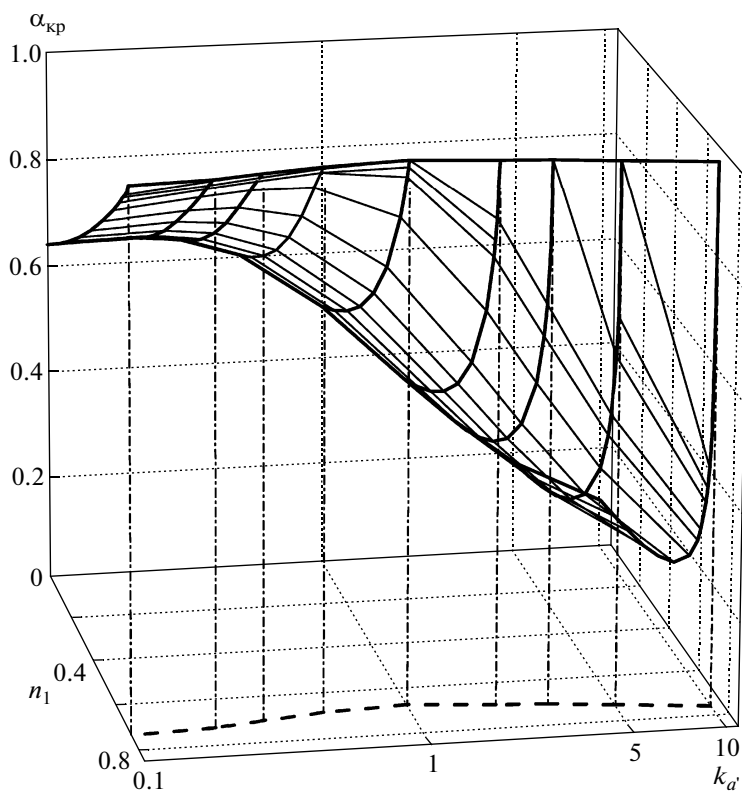
степени разветвления и выхода полимерного продукта. При этом в качестве исходных данных для расчетов использовали легко контролируемые или заранее известные параметры: исходные концентрации моно- и бифункциональных мономеров, соотношение реакционной способности функциональных групп и конверсию функциональных групп  $\alpha$ , до которой проводится реакция циклотримеризации.

Рассмотрим результаты расчета топологических параметров продуктов для варианта реакции социклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров при равной и отличающейся реакционной способности функциональных групп, а также при изменении в ходе циклотримеризации реакционной способности одной из функциональных групп в молекуле бифункционального мономера после того как первая (другая) прореагировала.

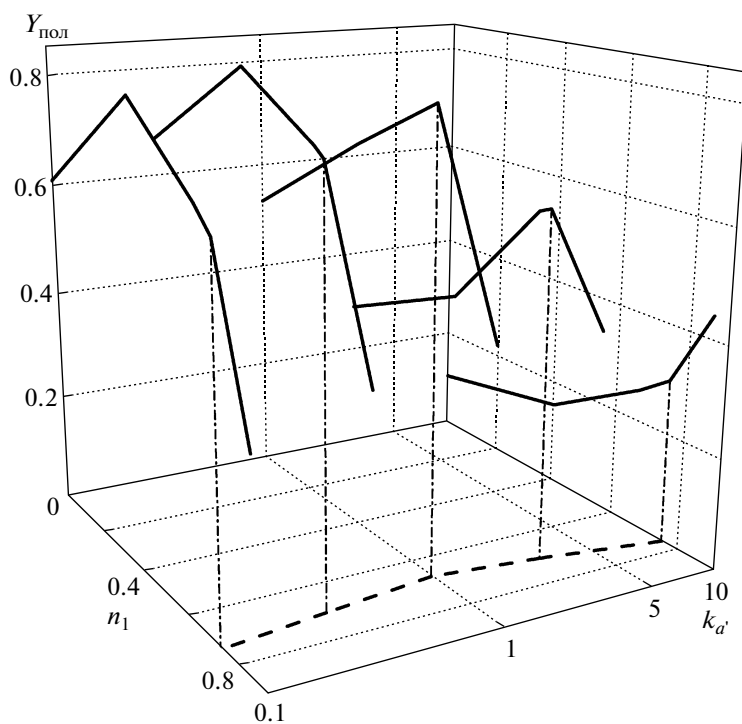
Как показано нами в работе [1], для получения сверхразветвленных продуктов совместной циклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров с максимальной среднечисленной степенью полимеризации  $P_n$  ключевым моментом является как можно более близкий подход к точке гелеобразования (критической конверсии  $\alpha_{кр}$ ). Точку геля определяли, как в работе [12], по резкому росту вторых моментов производящей функции, а топологические параметры сверхразветвленных полимеров рассчитывали, ограничивая сверху среднемолекулярную степень полимеризации  $P_w$  значениями  $10^{14}$ – $10^{15}$  (рис. 1).

Зависимость критической конверсии  $\alpha_{кр}$  от состава реакционной смеси и величины эффекта замещения (величины  $k_a$ ), т.е. от относительной реакционной способности функциональных групп типа А' при условии, что  $k_a = k_b = k_c = 1$  и  $k_a \equiv k_b$ , представлена на рис. 2. Характерно, что положительный эффект замещения (увеличение реакционной способности второй функциональной группы после того, как прореагировала первая,  $k_a' > k_a$ ) при относительно небольшом содержании монофункционального компонента приводит к значительному уменьшению критической конверсии, тогда как отрицательный ( $k_a' < k_a$ ) – к некоторому повышению  $\alpha_{кр}$ . Надо заметить, что эта закономерность типична для обычных процессов поликонденсации [13]. Изменение в реакционной способности практически не влияет на “пороговую” концентрацию монофункционального агента ( $n_1 \sim 0.67$ – $0.75$ ). Под “пороговой” понимается такая минимальная концентрация монофункционального реагента, при которой  $\alpha_{кр} = 1$ .

Эффект замещения оказывает также сильное влияние на выход полимера. На рис. 3 представлена зависимость массовой доли полимерной части в продуктах реакции от начальной концентрации монофункционального мономера  $n_1$  и от изменения реакционной способности второй группы бифункционального мономера  $k_a'$  после того, как прореагировала первая. Положительный эффект замещения, как и следовало ожидать, значительно снижает выход полимерной части, однако при



**Рис. 2.** Зависимость  $\alpha_{кр}$  от  $n_1$  и изменения реакционной способности второй функциональной группы бифункционального мономера ( $0.1 \leq k_{a'} \leq 10$ ) после того, как его первая функциональная группа прореагировала. Случай равной исходной реакционной способности всех функциональных групп ( $k_a = k_b = k_c = 1$ ) и эквивалентности обеих групп бифункционального мономера ( $k_a \equiv k_b$ ).



**Рис. 3.** Массовая доля полимерной части  $Y_{пол}$  в продукте реакции соиклотримеризации вблизи теоретической точки геля в зависимости от  $n_1$  и изменения реакционной способности второй функциональной группы бифункционального мономера ( $0.1 \leq k_{a'} \leq 10$ ) после того, как первая группа прореагировала.

$k_a = 10$  и значении  $n_1$ , превышающем “пороговую” концентрацию, выход полимера увеличивается. В случае меньших значений  $k_a$  доля полимера в продукте социклотримеризации резко падает при превышении “пороговой” концентрации монофункционального мономера.

Следует подчеркнуть, что при отрицательном эффекте замещения максимальный выход полимера (0.84, при  $k_a = 0.3$ ) достигается при исходной концентрации монофункционального мономера меньше “пороговой”. Эта особенность может быть использована в дальнейшем для получения с хорошим выходом сверхразветвленных полимеров, содержащих концевые функциональные группы (изоцианатные, тройные связи).

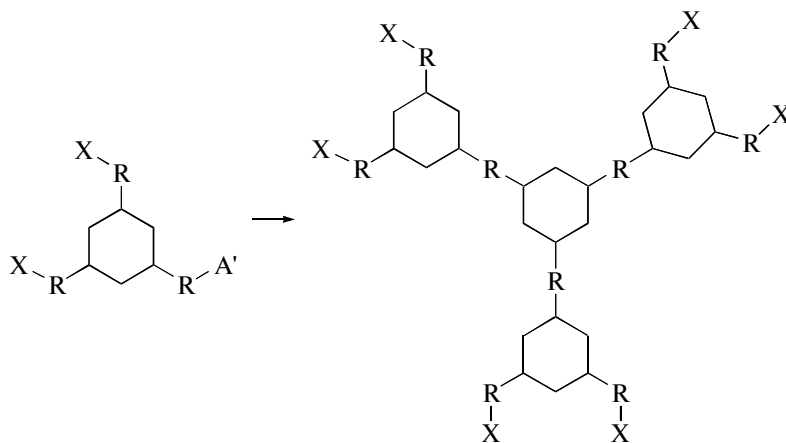
Отметим, что результаты расчета зависимости массовой доли мономера, тримера и олигомерной части от конверсии при циклотримеризации бифункционального мономера с равной реакционной способностью функциональных групп, приведенные на рис. 4, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными для случая циклотримеризации ГМДИ [4].

Результаты расчета массовой доли мономеров, тримеров и олигомерной части для случая социклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров (рис. 5) в целом удовлетворительно сов-

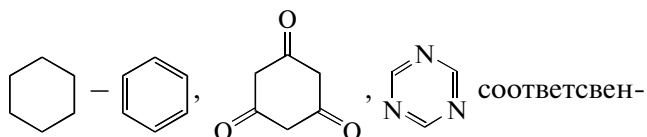
падают с экспериментальными данными для социклотримеризации моно- и диизоцианатов с равной реакционной способностью изоцианатных групп (ХГМИ–ГМДИ) при соотношении изоцианатов, близком к эквимольному [2]. Наблюдающееся небольшое различие в величинах массовой доли для тримеров и олигомеров связано, возможно, с неточностью экспериментальной методики, использовавшейся для определения массовых долей.

Интересные результаты были получены при расчете влияния эффекта замещения на степень разветвления. Так, положительный эффект замещения ( $k_a = 10$ ) приводит к небольшому уменьшению степени разветвления (рис. 6, кривые 1'–5') по сравнению со значениями  $D_B$  при равной реакционной способности (кривые 1–5), а отрицательный – к значительному увеличению, вплоть до  $D_B \approx 0.75–0.85$  (кривые 1–5).

Судя по всему, в случае отрицательного эффекта замещения исходные мономеры на начальной стадии быстро и практически нацело тримеризуются, затем образовавшиеся тримеры (имеющие в своем составе функциональные группы) медленно вступают в реакцию циклотримеризации и дают в итоге разветвленные нонамеры (для которых  $D_B = 1$ ) и т.д.:



где  $A'$  – группы  $-C\equiv C-$ ,  $-N=C=O$ ,  $-C\equiv N$  и т.д.,

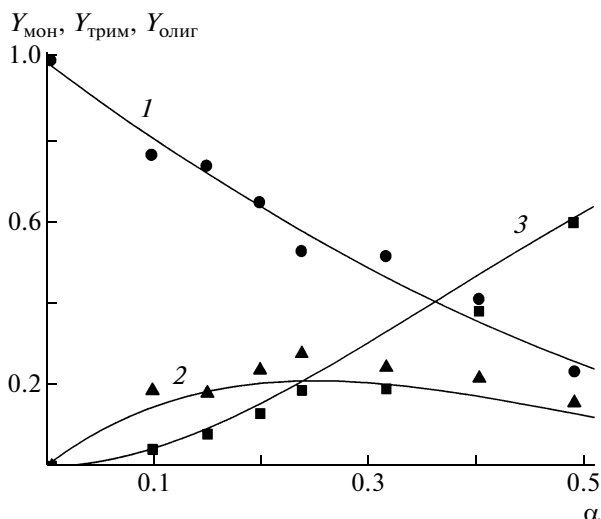


но,  $X$  – группа  $A'$  или другая функциональная группа, не вступающая в реакцию циклотримеризации.

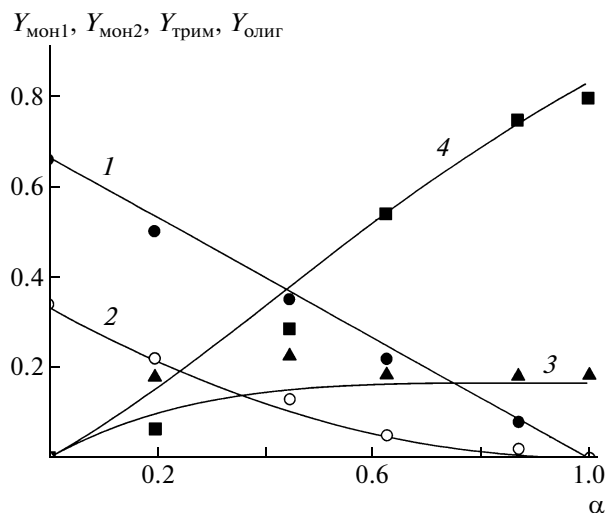
Этим можно объяснить также и то, что  $D_B$  начинает быстро возрастать только при степени

превращения больше 0.5, в отличие от случаев с  $k_a > 0.1$ , когда  $D_B$  увеличивается постепенно.

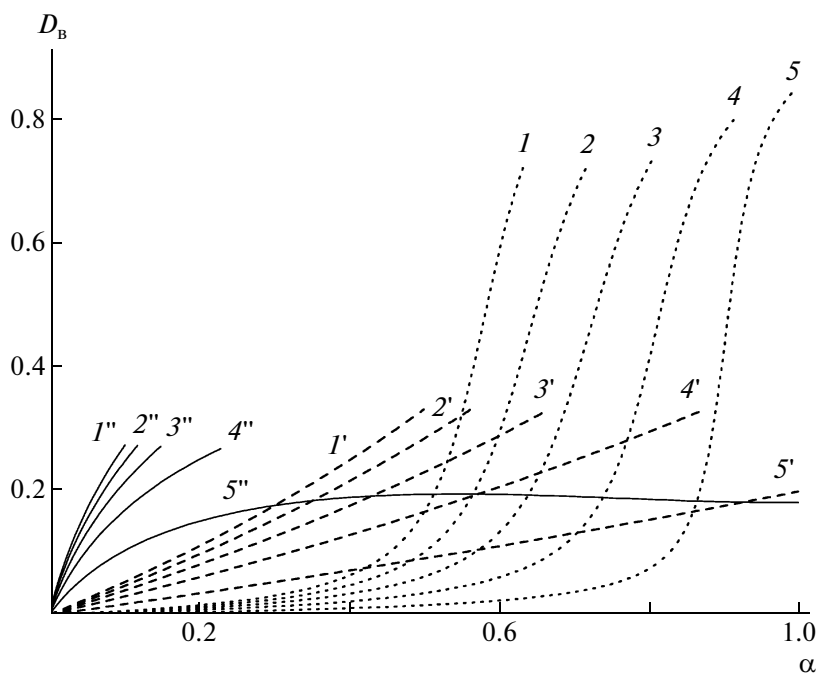
Приведенное выше объяснение подтверждают также результаты расчета зависимости среднечисленной степени полимеризации  $P_n$  продуктов реакции (без учета оставшегося мономера) от конверсии  $\alpha$ , доли монофункционального мономера в исходной смеси  $n_1$  и эффекта замещения  $k_a$  (рис. 7). Меньшие значения  $P_n$  для случая отрицательного эффекта замещения (рис. 7,



**Рис. 4.** Зависимость массовой доли мономера  $Y_{\text{мон}}$  (1), тримера  $Y_{\text{трим}}$  (2) и олигомерной части (пентамер и т.д.)  $Y_{\text{олиг}}$  (3) от  $\alpha$  при циклотримеризации бифункционального мономера с равной реакционной способностью функциональных групп. Точки – экспериментальные данные по циклотримеризации диизоцианата ГМДИ [4]; линии – рассчитанные значения.



**Рис. 5.** Зависимость массовой доли монофункционального мономера  $Y_{\text{мон1}}$  (1), бифункционального мономера  $Y_{\text{мон2}}$  (2), тримеров  $Y_{\text{трим}}$  (3) и олигомерной части  $Y_{\text{олиг}}$  (4) от  $\alpha$  при социклотримеризации эквимольной смеси моно- и бифункциональных мономеров с равной реакционной способностью функциональных групп. Точки – экспериментальные данные по социклотримеризации изоцианатов ХГМИ–ГМДИ,  $n_1 \approx 0.7$  [2]; линии – рассчитанные значения.



**Рис. 6.** Зависимость  $D_v$  от  $\alpha$  при  $k_a = 0.1$  (1–5), 1 (1'–5'), 10 (1''–5'') и  $n_1 = 0$  (1, 1', 1''), 0.2 (2, 2', 2''), 0.4 (3, 3', 3''), 0.6 (4, 4', 4''), 0.8 (5, 5', 5''). Кривые обрываются в теоретической точке геля.

кривые 1–5) указывают на то, что в продуктах такой социклотримеризации присутствует большее количество тримеров, чем для случаев с положительным эффектом замещения или без него. Кривые 5, 5', 5'' соответствуют концентрации

моноизоцианата, превышающей “пороговую”, чем и обусловлены их необычный вид и малое конечное значение  $P_n$ .

Эффект замещения оказывает также очень большое влияние на вид зависимости среднечис-

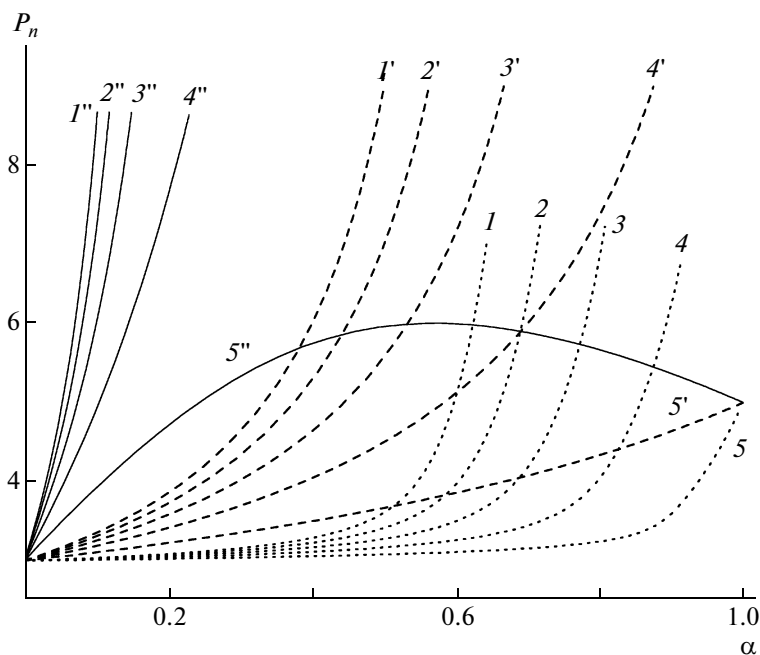


Рис. 7. Зависимость  $P_n$  продуктов реакции от  $\alpha$  при  $k_a' = 0.1$  (1–5), 1 (1'–5'), 10 (1''–5'') и  $n_1 = 0$  (1, 1', 1''), 0.2 (2, 2', 2''), 0.4 (3, 3', 3''), 0.6 (4, 4', 4''), 0.8 (5, 5', 5''). Кривые обрываются в теоретической точке геля.

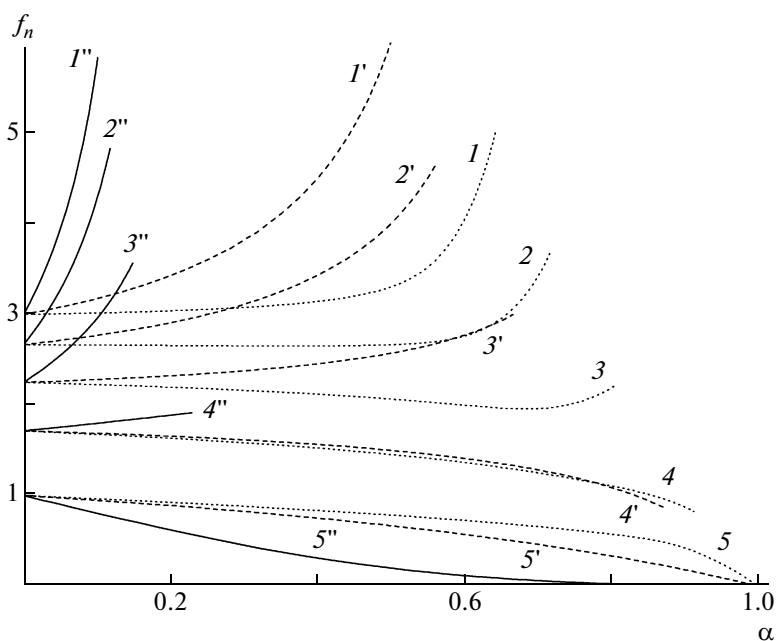


Рис. 8. Зависимость  $f_n$  продуктов реакции от  $\alpha$  при  $k_a' = 0.1$  (1–5), 1 (1'–5'), 10 (1''–5'') и  $n_1 = 0$  (1, 1', 1''), 0.2 (2, 2', 2''), 0.4 (3, 3', 3''), 0.6 (4, 4', 4''), 0.8 (5, 5', 5''). Кривые обрываются в теоретической точке геля.

ленной функциональности  $f_n$  продуктов реакции (без учета оставшегося мономера) от конверсии  $\alpha$  и доли монофункционального мономера в исходной смеси  $n_1$  (рис. 8).

Заметим, что распределение по функциональности является не менее важной характеристикой

сверхразветвленных продуктов со- и циклотримеризации, чем  $D_w$  и ММР, дополняющей картину зависимости свойств и структуры полимеров от условий синтеза. Действительно, именно число и качество периферийных функциональных групп определяют такие свойства сверхразветв-

ленных полимеров, как сорбционная способность, адгезия к подложке, возможность химического модифицирования и т.п.

Таким образом, в результате расчета определены критическая конверсия, выход полимерной части и некоторые топологические параметры продуктов реакции, синтезируемых вблизи точки геля (среднечисленная и среднемассовая степень полимеризации, среднечисленная и среднемассовая функциональность, степень разветвления), в зависимости от исходного соотношения моно- и бифункциональных мономеров и от относительной реакционной способности функциональных групп. Показано чрезвычайно сильное влияние на рассмотренные параметры сверхразветвленных полимеров эффекта замещения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного расчета можно сказать, что в зависимости от требований, предъявляемых к синтезируемым сверхразветвленным полимерам (например, неполная конверсия по функциональным группам для последующей модификации, меньшая или большая степень разветвления или ММ), оптимальные условия могут быть различными. Так, для получения сверхразветвленных полимеров по реакции социклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров с полной конверсией функциональных групп и максимальной ММ наиболее подходящими условиями являются мольная доля монофункционального мономера  $n_1 \approx 0.667$  и равная реакционная способность всех групп. В то же время для синтеза сверхразветвленных полимеров с концевыми функциональными группами предпочтителен выбор такой системы, в которой одна из функциональных групп бифункционального мономера или изначально имеет меньшую реакционную способность, чем остальные группы, или приобретает ее в процессе реакции (отрицательный эффект замещения).

Полученные данные могут быть полезными для планирования экспериментов по синтезу сверхразветвленных полимеров по реакциям социклотримеризации, они позволят рационально подойти к формированию структуры сверхразветвленных полимеров, а следовательно, и их свойств, опираясь на количественные данные по кинетическим закономерностям циклотримеризации моно- и бифункциональных мономеров.

Эти результаты необходимы также для оценки вклада побочных реакций и других неучтенных в модели факторов, в структуру и свойства получаемых сверхразветвленных полимеров.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Система уравнений для расчета моментов производящей функции:

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi(1,1)}{dt} &= -k_a \cdot \Phi_q F^2 + \frac{1}{3} F^3 \\ \frac{d\Phi_s}{dt} &= (k_c R(1,c) + 2qk_a R(1,a) + k_a \cdot \Phi_{sq}) \times \\ &\times \left( sk_c R(1,c) + 2sqk_a R(1,a) + k_a \cdot \frac{\partial \Phi(s,q)}{\partial q} \right)^2 - \\ &- k_a \cdot q \Phi_{sq} F^2 = (k_c R(1,c) + 2k_a R(1,a)) F^2 \\ \frac{d\Phi_{ss}}{dt} &= 2(k_c R(1,c) + 2qk_a R(1,a) + k_a \cdot \Phi_{sq})^2 \times \\ &\times \left( sk_c R(1,c) + 2sqk_a R(1,a) + k_a \cdot \frac{\partial \Phi(s,q)}{\partial q} \right) + \\ &+ k_a \cdot \Phi_{ssq} \left( sk_c R(1,c) + 2sqk_a R(1,a) + \right. \\ &\left. + k_a \cdot \frac{\partial \Phi(s,q)}{\partial q} \right)^2 - k_a \cdot q \Phi_{ssq} F^2 = \\ &= 2(k_c R(1,c) + 2k_a R(1,a) + k_a \cdot \Phi_{sq})^2 F \\ \frac{d\Phi_{sq}}{dt} &= (2k_a R(1,a) + k_a \cdot \Phi_{sq}) (sk_c R(1,c) + \\ &+ 2sqk_a R(1,a) + k_a \cdot \Phi_q)^2 + 2(2sk_a R(1,a) + \\ &+ k_a \cdot \Phi_{qq}) (k_c R(1,c) + 2qk_a R(1,a) + k_a \cdot \Phi_{sq}) F - \\ &- k_a \cdot \Phi_{sq} F^2 - k_a \cdot q \Phi_{sq} F^2 = 2(2k_a R(1,a) + \\ &+ k_a \cdot \Phi_{qq}) (k_c R(1,c) + 2k_a R(1,a) + k_a \cdot \Phi_{sq}) F - \\ &- k_a \cdot \Phi_{sq} F^2 + 2k_a R(1,a) F^2 \\ \frac{d\Phi_q}{dt} &= -k_a \cdot \Phi_q F^2 - k_a \cdot q \Phi_{qq} F^2 + \\ &+ \left( sk_c R(1,c) + 2sqk_a R(1,a) + \right. \\ &\left. + k_a \cdot \frac{\partial \Phi(s,q)}{\partial q} \right)^2 (k_a \cdot \Phi_{qq} + 2sk_a R(1,a)) = \\ &= 2k_a R(1,a) F^2 - k_a \cdot \Phi_q F^2 \\ \frac{d\Phi_{qq}}{dt} &= -2k_a \cdot \Phi_{qq} F^2 - k_a \cdot q \Phi_{qq} F^2 + \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
& + k_a \cdot \Phi_{qqq} \left( sk_c R(1, c) + 2sqk_a R(1, a) + \right. \\
& \left. + k_a \cdot \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial q} \right)^2 + 2(2sk_a R(1, a) + k_a \cdot \Phi_{qq})^2 \times \\
& \times \left( sk_c R(1, c) + 2sqk_a R(1, a) + k_a \cdot \frac{\partial \Phi(s, q)}{\partial q} \right) = \\
& = 2F \left( (k_a \cdot \Phi_{qq} + 2k_a R(1, a))^2 - k_a \cdot \Phi_{qq} F \right)
\end{aligned}$$

Начальные условия  $t = 0$ ,  $R(1, c) = C_0$ ,  $R(1, a) = A_0/2$ ,

$R(1, a') = A_0' = 0$ ,  $\Phi(s, q) = 0$ ; соответственно и все моменты производящей функции равны нулю:

$$\Phi_s = \Phi_q = \Phi_{ss} = \Phi_{sq} = \Phi_{qq} = 0.$$

Система уравнений для расчета степени разветвления:

$$\begin{aligned}
F &= k_a A + k_c C + k_a' A' \\
\frac{dA'}{dt} &= 2k_a R(1, a) F^2 - k_a' A' F^2 \\
\frac{dR(1, c)}{dt} &= -k_c R(1, c) F^2 \\
\frac{dR(1, a)}{dt} &= -2k_a R(1, a) F^2 \\
\frac{dB}{dt} &= \frac{1}{3} k_a^3 A^3 \\
\frac{dL_0}{dt} &= k_c k_a^2 R(1, c) A^2 \\
\frac{dL_1}{dt} &= 2k_a k_a^2 R(1, a) A^2 - k_a' L_1 F^2 \\
\frac{dT_0}{dt} &= k_c^2 k_a' A' R(1, c)^2 \\
\frac{dT_1}{dt} &= 2k_c k_a k_a' R(1, c) R(1, a) A' - k_a' T_1 F^2 \\
\frac{dT_2}{dt} &= 4k_a^2 k_a' R(1, a)^2 A' - 2k_a' T_2 F^2 \\
D_B &= \frac{2B}{2B + L_1 + L_0}
\end{aligned} \quad (6)$$

Начальные условия

$$\begin{aligned}
t = 0, \quad R(1, c) &= C = n_1, \\
R(1, a) &= A/2 = (1 - n_1)/2, \\
A' = B = L_i = T_i &= 0,
\end{aligned}$$

где  $i$  – количество реакционноспособных функциональных групп (изоцианатных, тройных связей и т.п.).

Система уравнений для расчета полимерной части продукта реакции:

$$\begin{aligned}
F &= k_c C + k_a A + k_a' A' \\
\frac{dC}{dt} &= -k_c C F^2 \\
\frac{dA}{dt} &= -2k_a A F^2 \\
\frac{\partial A'}{\partial t} &= k_a A F^2 - k_a' A' F^2 \\
\frac{dR(1, c)}{dt} &= -k_c R(1, c) F^2 \\
\frac{dR(1, a)}{dt} &= -2k_a R(1, a) F^2 \\
\frac{dR(3, 0)}{dt} &= k_c^3 R(1, c)^3 \\
\frac{dR(3, 1)}{dt} &= 2k_c^2 k_a R(1, c)^2 R(1, a) - k_a' R(3, 1) F^2 \\
\frac{dR(3, 2)}{dt} &= 4k_c k_a^2 R(1, c) R(1, a)^2 - 2k_a' R(3, 2) F^2 \\
\frac{dR(3, 3)}{dt} &= k_a R(1, a)^3 - 3k_a' R(3, 3) F^2 \\
\frac{dR(5, 0)}{dt} &= k_c^2 k_a' R(1, c)^2 R(3, 1) \\
\frac{dR(5, 1)}{dt} &= 2k_c^2 k_a' R(1, c)^2 R(3, 2) + \\
& + 2k_c k_a k_a' R(1, c) R(1, a) R(3, 1) - k_a' R(5, 1) F^2 \\
\frac{dR(5, 2)}{dt} &= 3k_c^2 k_a' R(1, c)^2 R(3, 3) + \\
& + 4k_c k_a k_a' R(1, c) R(1, a) R(3, 2) + \\
& + 4k_a^2 k_a' R(1, a)^2 R(3, 1) - 2k_a' R(5, 2) F^2 \\
\frac{dR(5, 3)}{dt} &= 6k_c k_a k_a' R(1, c) R(1, a) R(3, 3) + \\
& + 8k_a^2 k_a' R(1, a)^2 R(3, 2) - 3k_a' R(5, 3) F^2 \\
\frac{dR(5, 4)}{dt} &= 12k_a^2 k_a' R(1, a)^2 R(3, 3) - \\
& - 4k_a' R(5, 4) F^2 \\
\frac{dR(7, 0)}{dt} &= k_c k_a^2 R(1, c) R(3, 1)^2 + \\
& + k_c k_a^2 R(1, c) R(5, 1) \\
\frac{dR(7, 1)}{dt} &= 2k_a k_a^2 R(1, a) R(3, 1)^2 +
\end{aligned} \quad (7)$$



$$\begin{aligned}
& + 2k_c k_a^2 R(1, c) R(3, 1) R(3, 2) + \\
& + 2k_c^2 k_a R(1, c)^2 R(5, 2) + \\
& + 2k_c k_a k_a R(1, c) R(1, a) R(5, 1) - k_a R(7, 1) F^2 \\
& \frac{dR(7, 2)}{dt} = -2k_a R(7, 2) F^2 + \\
& + 4k_a k_a^2 R(1, a) R(3, 1) R(3, 2) + \\
& + 4k_c k_a^2 R(1, c) R(3, 2) R(3, 2) + \\
& + 3k_c^2 k_a R(1, c)^2 R(5, 3) + \\
& + 4k_c k_a k_a R(1, c) R(1, a) R(5, 2) + \\
& + 4k_a^2 k_a R(1, a)^2 R(5, 1) \\
& \frac{dR(7, 3)}{dt} = 6k_a k_a^2 R(1, a) R(3, 1) R(3, 3) + \\
& + 6k_c k_a^2 R(1, c) R(3, 2) R(3, 3) + \\
& + 8k_a k_a^2 R(1, a) R(3, 2)^2 + 4k_c^2 k_a R(1, c)^2 R(5, 4) + \\
& + 6k_c k_a k_a R(1, c) R(1, a) R(5, 3) + \\
& + 8k_a^2 k_a R(1, a)^2 R(5, 2) - 3k_a R(7, 3) F^2 \\
& \frac{dR(7, 4)}{dt} = 12k_a k_a^2 R(1, a) R(3, 2) R(3, 3) + \\
& + 9k_c k_a^2 R(1, c) R(3, 3)^2 + \\
& + 8k_c k_a k_a R(1, c) R(1, a) R(5, 4) + \\
& + 12k_a^2 k_a R(1, a)^2 R(5, 3) - 4k_a R(7, 4) F^2 \\
& \frac{dR(7, 5)}{dt} = 18k_a k_a^2 R(1, a) R(3, 3)^2 + \\
& + 16k_a^2 k_a R(1, a)^2 R(5, 4) - 5k_a R(7, 5) F^2 \\
& Y_{\text{пол}} = 1 - \frac{R(1, a) + R(1, c) + \sum_{n=1}^7 \sum_{a'} R(n, a')}{R(1, a)_0 + R(1, c)_0}
\end{aligned}$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак Т.Ф., Иржак В.И., Малков Г.В., Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 91.
2. Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батулин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 157.
3. Badamshina E.R., Grigorieva V.A., Komratova V.V., Kuzaev A.I., Ol'khov Yu.A., Lodygina V.P., Gorbushina G.A., Baturin S.M. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 19. № 1–2. P. 117.
4. Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батулин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.
5. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишный В.Н., Мацюян С.Г. Политриазины. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987.
6. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
7. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 649.
8. Stanford J.L., Stepto R.F.T. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1975. V. 71. P. 1292.
9. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
10. Ray W.H. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 2. P. 162.
11. Holter D., Burgath A., Frey H. // Acta Polymerica. 1997. V. 48. № 298. P. 30.
12. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.
13. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.

УДК 541(64+24+14+515)

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2009 г. А. Н. Никитин

Учреждение Российской академии наук Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН  
140700 Шатура Московской обл., ул. Святоозерская, 1

Поступила в редакцию 24.04.2008 г.

Принята в печать 18.11.2008 г.

Выведены аналитические выражения для расчета молекулярно-массовых распределений, формируемых при инициировании полимеризации акрилатов импульсно-периодическим излучением. Показано, что наличие внутримолекулярной передачи цепи на полимер обуславливает известные в литературе аномалии молекулярно-массовых распределений при полимеризации акрилатов. Получено соотношение, которое характеризует как периодическую структуру молекулярно-массовых распределений, так и применимость первого пика для определения средней константы скорости роста цепи.

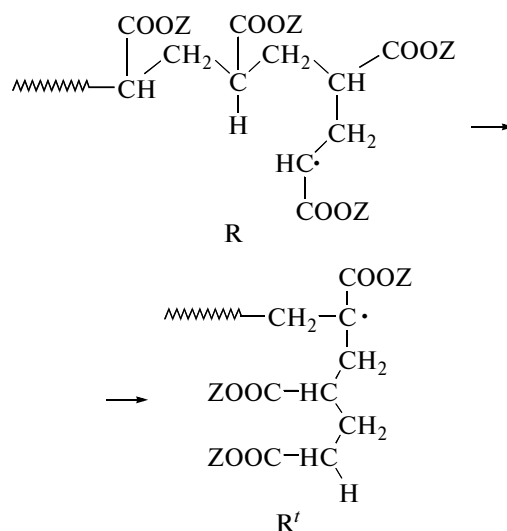
Аномальное поведение акрилатов при радикальной полимеризации известно давно [1, 2]. Такое поведение, например, обнаруживается при исследовании скорости полимеризации, определяемой выражением

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{0.5} [M][I]^{0.5}, \quad (1)$$

где [M] и [I] – концентрации мономера и инициатора,  $f$  – эффективность инициирования,  $k_d$  – константа скорости распада инициатора,  $k_p$  и  $k_t$  – константы скорости реакции роста и обрыва цепи соответственно. В экспериментах найдено, что порядок реакции по концентрации инициатора для скорости полимеризации акрилатов действительно равен  $\sim 0.5$ , а порядок по концентрации мономера выше единицы и меняется в зависимости от концентрации мономера [1–7]. Константы скорости реакции роста цепи, полученные при применении лазерного PLP-метода [8, 9] к акрилатам, оказались значительно выше значений, необходимых для описания кинетики стационарной полимеризации [10]. К тому же не удавалось определить эти константы при температурах выше  $30^\circ\text{C}$ . При таких температурах ММР, формируемые при инициировании полимеризации акрилатов импульсно-периодическим излучением, уширены и лишены характерных особенностей, позволяющих определять  $k_p$ .

Было предложено множество объяснений [1–7] кинетическим аномалиям в радикальной полимеризации акрилатов. Scott и Sinogles [1] предпо-

ложили, что внутримолекулярная передача цепи на полимер является причиной этих аномалий. Недавние исследования показали, что она действительно играет существенную роль при полимеризации акрилатов даже при низких температурах. Эта передача цепи протекает по схеме [10]



(Z – алкильный заместитель).

Подвижность водорода при внутримолекулярной передаче цепи для акрилатов оказалась заметно выше той, что получена при отщеплении растущим радикалом атома водорода от метиленовой группы ( $-\text{CH}_2-$ ) при полимеризации этилена [11], для которого впервые такая передача была обнаружена в работе [12]. В результате этой передачи образуется “серединный” (третичный) радикал  $R'$ , реакционная способность которого значительно ниже, чем “концевых” (вторичных)

E-mail: anatoly\_nikitin@mail.ru (Никитин Анатолий Николаевич).

радикалов R из-за влияния стерических факторов. Наличие срединных радикалов при полимеризации акрилатов обнаружено в случае применения спектроскопии ЭПР при  $-48^{\circ}\text{C}$  и выше [13–15]. Спектры ЯМР образцов, полученных в результате полимеризации акрилатов, показали наличие высокой концентрации атомов углерода, химически связанных с другими атомами углерода [16, 17]. Следовательно, при полимеризации акрилатов происходит интенсивное разветвление цепей, что может быть результатом меж- или внутримолекулярной передачи цепи на полимер. На основе анализа экспериментальных данных, измеренных при использовании невысоких концентраций мономера, авторы работ [16, 17] пришли к заключению, что внутримолекулярная передача цепи доминирует над межмолекулярной передачей. Такое же заключение сделали и авторы работ [18, 19], исследуя эмульсионную полимеризацию акрилатов и их полимеризацию в присутствии нитросоединений. Теоретические исследования также показали, что кинетические аномалии в радикальной полимеризации акрилатов могут быть объяснены наличием внутримолекулярной передачи цепи [20–24]. Таким образом, экспериментальные и теоретические результаты свидетельствуют о необходимости учета этой передачи цепи при исследовании кинетики полимеризации акрилатов.

В настоящее время для определения кинетических параметров полимеризации акрилатов интенсивно применяется PLP-метод [8, 9]. Это связано не только с тем, что данный метод признан подкомитетом ИЮПАК “Моделирование кинетики и процессов полимеризации” наиболее точным и надежным при нахождении  $k_p$  [10]. Как оказалось, применение такого метода при разных частотах лазерного излучения позволяет также определить константы реакций внутримолекулярной передачи цепи на полимер ( $k_{bb}$ ) и повторного инициирования цепи ( $k_p^t$ ), как было сделано для процесса полимеризации *n*-бутилакрилата в работе [25]. Все эти константы определяются по данным ММР, формируемым при иницировании радикальной полимеризации импульсно-периодическим лазерным излучением. Предметом теоретического исследования настоящей работы являются необычные особенности таких ММР, обнаруженные в экспериментах по полимеризации акрилатов [26–30]. В работах [20, 21] впервые показано, что эти особенности могут быть объяснены наличием внутримолекулярной передачи цепи. Используя для расчетов кинетические параметры, определенные недавно для *n*-бутилакрилата, в настоящей работе продолжены исследования тех особенностей ММР, которые существенны при определении кинетических параметров по данным этих распределений. Для рас-

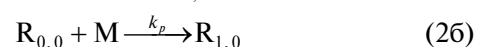
чета ММР получены новые аналитические выражения. Впервые подтверждено расчетами, что из-за влияния внутримолекулярной передачи цепи распределения меняются с температурой таким образом, что зависимость Аррениуса для значений  $k_p$ , определенных по данным этих распределений, выходит на плато. В работе получено также новое соотношение, которое показывает, как эта передача цепи влияет на периодическую структуру распределений, используемую для определения кинетических параметров. Впервые теоретически исследованы ММР, формируемые при полимеризации *n*-бутилакрилата в инертном разбавителе для разных концентраций мономера, с целью разработки нового метода определения кинетических параметров для процесса полимеризации акрилатов.

### МЕТОД РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

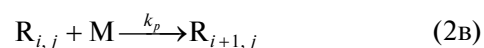
#### *Кинетическая модель полимеризации акрилатов*

Рассматриваемая в настоящей работе схема радикальной полимеризации акрилатов учитывает следующие реакции.

Иницирование



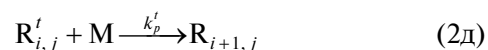
Рост



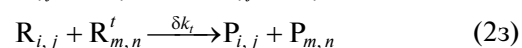
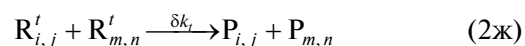
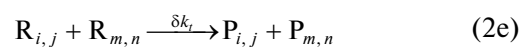
Внутримолекулярная передача цепи на полимер



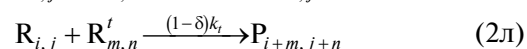
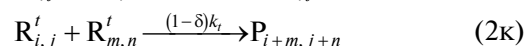
Повторное иницирование



Обрыв цепи путем диспропорционирования



Обрыв цепи путем рекомбинации



Здесь  $R_{0,0}$  – первичные радикалы,  $R_{i,j}$  и  $R_{i,j}^t$  – вторичные и третичные радикалы с длиной цепи  $i$  и числом разветвлений  $j$ ,  $P_{i,j}$  – неактивные макромолекулы с длиной цепи  $i$  и числом разветвлений  $j$ ,  $\delta$  – доля обрыва цепи путем диспропорционирования.

Предложенная схема может быть использована для описания радикальной полимеризации акрилатов при температурах не выше 80°C. При таких температурах можно пренебречь реакцией β-разрыва цепи, играющей важную роль для акрилатов при высокотемпературной полимеризации [10]. Также не учитывается реакция передачи цепи на мономер в соответствии с результатами, полученными в работах [20, 21].

В соответствии с приведенной схемой особенностью внутримолекулярной передачи цепи на полимер является и то, что макрорадикалы имеют только один активный центр, превращаясь последовательно из вторичных в третичные (2г), а из третичных обратно во вторичные радикалы (2д). Эта особенность отличает ее от межмолекулярной передачи, для которой образование макрорадикалов с более чем одним активным центром является существенным [31, 32].

### Метод расчета ММР

В соответствии со схемой радикальной полимеризации (2а)–(2л) система уравнений для концентраций радикалов  $[R_{i,j}]$ ,  $[R_{i,j}^t]$  и неактивных макромолекул  $[P_{i,j}]$  имеет вид

$$\frac{d[R_{0,0}]}{dt} = v_i - k_p[R_{0,0}][M] - 2k_t[R_{0,0}] \sum_{k=0}^j \sum_{j=0}^{\infty} [R_{j,k}^s] - k_{bb}[R_{0,0}] \quad (3а)$$

$$\frac{d[R_{i,1}^t]}{dt} = k_{bb}[R_{i,0}] - k_p^t[R_{i,1}^t][M] - 2k_t[R_{i,1}^t] \sum_{k=0}^j \sum_{j=0}^{\infty} [R_{j,k}^s] \quad (3б)$$

$$\frac{d[R_{i,m}]}{dt} = k_p^t[R_{i-1,m}^t][M] + k_p[R_{i-1,m}][M] - k_p[R_{i,m}][M] - 2k_t[R_{i,m}] \sum_{k=0}^j \sum_{j=0}^{\infty} [R_{j,k}^s] - k_{bb}[R_{i,m}] \quad (3в)$$

$$\frac{d[R_{i,m}^t]}{dt} = k_{bb}[R_{i,m-1}] - k_p^t[R_{i,m}^t][M] - 2k_t[R_{i,m}^t] \sum_{k=0}^j \sum_{j=0}^{\infty} [R_{j,k}^s] \quad (3г)$$

$$\frac{d[P_{i,m}]}{dt} = (1-\delta)k_t \sum_{k=0}^m \sum_{j=0}^i [R_{j,k}^s][R_{i-j,m-k}^s] + 2\delta k_t[R_{i,m}^s] \sum_{k=0}^j \sum_{j=0}^{\infty} [R_{j,k}^s] \quad (3д)$$

Здесь  $[R_{i,m}^s] = [R_{i,m}] + [R_{i,m}^t]$ .

В работе [21] предложен новый подход для решения системы бесконечных уравнений для радикальной полимеризации, инициируемой импульсно-периодическим лазерным излучением. В соответствии с этим подходом система уравнений (3а)–(3г) решается для начальных условий

$$[R_{i,k}]|_{t=0} = [R_{i,k}]|_{t=t_d} = A_{i,k} \quad (4а)$$

$$[R_{i,k}^t]|_{t=0} = [R_{i,k}^t]|_{t=t_d} = A_{i,k}^t, \quad (4б)$$

где  $A_{i,k}$  и  $A_{i,k}^t$  – концентрации вторичных и третичных радикалов с длиной цепи  $i$  и с числом разветвлений цепи  $k$  непосредственно в момент времени после облучения системы очередным лазерным импульсом,  $t_d$  – период инициирования.  $A_{i,k}$  и  $A_{i,k}^t$  рассматриваются как константы, значения которых необходимо определить.

Условия (4) получены в предположении, что после некоторого числа лазерных импульсов в системе устанавливается так называемый “псевдостационарный” режим полимеризации [8, 9, 33]. Этот режим характеризуется тем, что концентрации растущих радикалов в полимеризующейся системе меняются периодически с интервалом  $t_d$ .

Решение системы уравнений (3а)–(3г) для случая инициирования полимеризации импульсно-периодическим лазерным излучением приведено в Приложении. В соответствии с этим решением распределения неактивных макромолекул рассчитывают по соотношению

$$[P_{i,m}] = (1-\delta)k_t \int_0^{t_d} \sum_{k=0}^m \sum_{j=0}^i [R_{j,k}^s][R_{i-j,m-k}^s] dt + \delta V \int_0^{t_d} \frac{[R_{i,m}^s]}{1+Vt} dt \quad (5)$$

(значение  $V$  определяется как в Приложении).

Одним из достоинств полученного решения является то, что оно позволяет рассчитывать двумерные распределения (по длине и по числу разветвлений цепи) для концентраций радикалов и неактивных макромолекул. В качестве сравнения, например, можно указать, что расчет таких двумерных распределений невозможен при использовании известного и широко распространенного пакета программ PREDICI [34].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При инициировании полимеризации импульсно-периодическим излучением в ММР следует ожидать появление пиков, которые локализованы на длине цепи [9]

$$L_n = nk_p[M]t_d, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

Соотношение (6) используют для определения  $k_p$  в PLP-методе. При этом значения  $L_n$  рекомендуют определять по точке перегиба перед максимумом первого пика (для  $n = 1$ ) [35]. Точки перегиба находят по длине цепи, соответствующей максимумам кривых, которые получаются при дифференцировании ММР. В настоящее время считается, что распределение в форме  $w(\lg M) \approx f(M)M^2$  ( $f(M)$  – распределение по ММ) и кривая его дифференцирования  $dw(\lg M)/d\lg M$  позволяют наиболее точно определить значение  $k_p$  по PLP-методу [35].

Известны следующие наиболее важные критерии надежности PLP-метода определения  $k_p$  [35]: наряду с первым максимумом на длине цепи  $L_1$  по крайней мере следующий пик на длине цепи  $L_2 \approx 2L_1$  должен присутствовать на кривых, полученных при дифференцировании ММР; найденные в эксперименте значения  $k_p$  не должны зависеть от концентрации инициатора, плотности и частоты лазерного излучения.

При нахождении  $k_p$  для акрилатов при температурах выше 30°C не соблюдаются указанные критерии надежности PLP-метода [26–30]. Причиной может быть наличие внутримолекулярной передачи цепи при полимеризации акрилатов. Поэтому далее ММР и определение  $k_p$  по ним, следуя PLP-методу, будут рассмотрены с учетом этой передачи цепи.

В настоящее время наиболее изученным мономером является *n*-бутилакрилат, для процесса полимеризации которого известны кинетические константы реакций. Эти константы, приведенные в таблице, использованы для расчетов ММР.

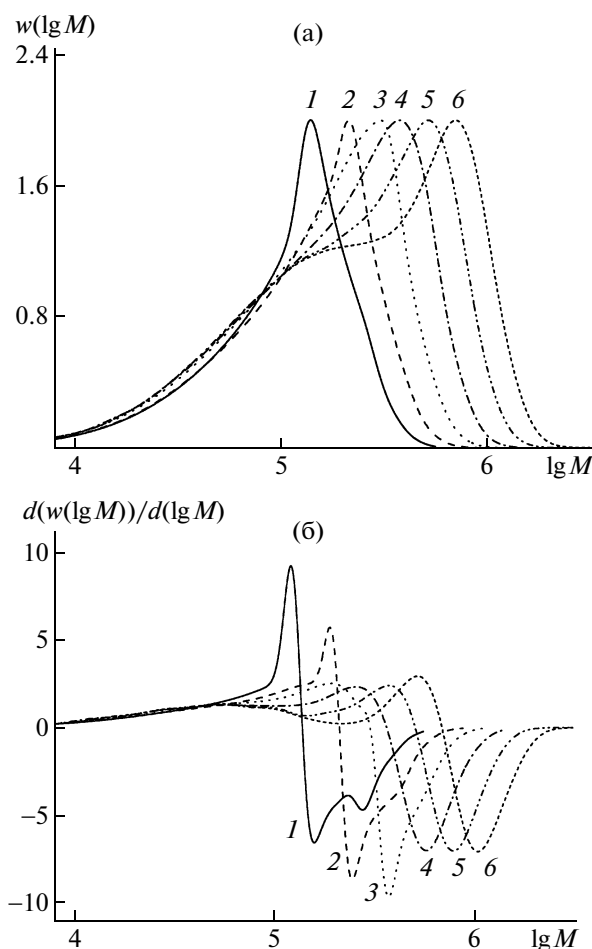
*Особенности ММР при иницировании и полимеризации лазерным излучением разной частоты*

На рис. 1 приведены распределения и их дифференциальные производные, рассчитанные для разных частот лазерного излучения, иницирующего полимеризацию *n*-бутилакрилата в массе при 20°C. При расчете не учитывалось распределение макромолекул по числу разветвлений цепи, а распределение по длине цепи определялось как  $[D_i] = \sum_{m=0}^{\infty} [P_{i,m}]$ . В качестве механизма обрыва цепи выбрана рекомбинация радикалов ( $\delta = 0$ ) [25]. Уширение распределений из-за применения ГПХ моделируется с параметром дисперсии  $\sigma_v b = 0.04$  [25] в соответствии с приведенной в работе [37] процедурой. При использовании частоты  $f = 100$  Гц кривая дифференцирования ММР содержит два пика, максимумы которых связаны

Параметры Аррениуса для констант скоростей реакций полимеризации *n*-бутилакрилата

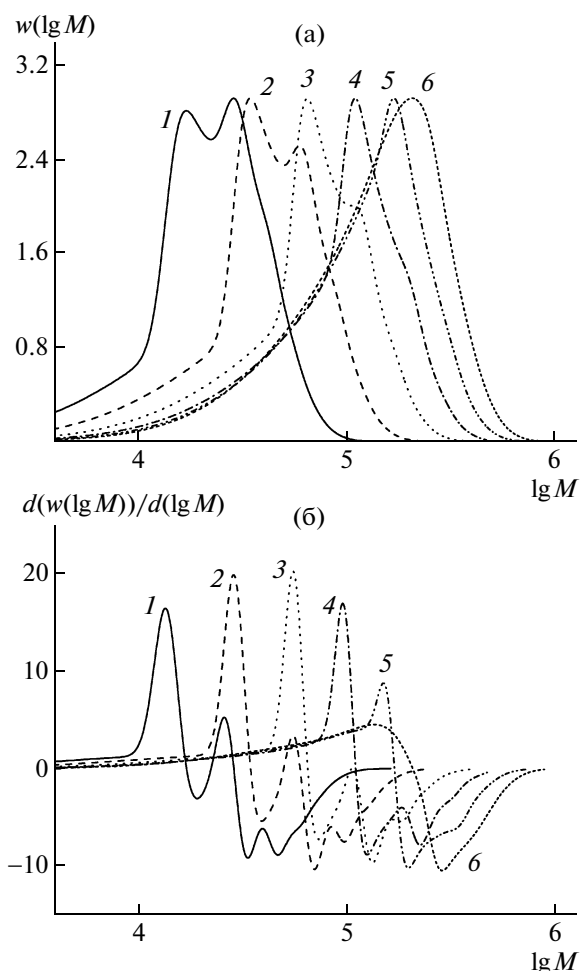
Константы	Предэкспонент, л/моль·с или с <sup>-1</sup>	Энергия активации, кДж/моль	Литература
$k_p$	$2.21 \times 10^7$	17.9	[10]
$k_{bb}$	$4.84 \times 10^7$	31.7	[25]
$k_p^t$	$1.52 \times 10^6$	28.9	[25]
$k_t$	$6.7 \times 10^8$	5.58	[36]

соотношением  $L_2 \approx 2L_1$  (рис. 1). Уменьшение частоты приводит к исчезновению второго пика: для  $f = 62$  Гц вместо ожидаемого пика на длине цепи  $L_2 \approx 2L_1$  присутствует только выступ; для  $f < 62$  Гц на-



**Рис. 1.** ММР (а) и их дифференциальные производные (б) для полимеризации *n*-бутилакрилата в массе при 20°C при иницировании лазерными импульсами разной частоты:  $f = 100$  (1), 62 (2), 39 (3), 24 (4), 15 (5) и 10 Гц (6). Рассчитаны для  $[M] = 7.02$  моль/л,  $\rho = 5 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\delta = 0$ ,  $\sigma_v b = 0.04$  с использованием кинетических параметров, приведенных в таблице.

Особенности ММР  
при разной температуре

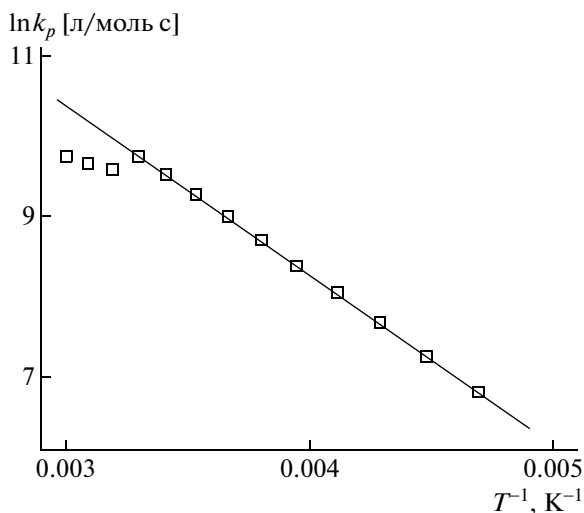


**Рис. 2.** ММР (а) и их дифференциальные производные (б) для полимеризации *n*-бутилакрилата в массе при разных температурах:  $T = -50$  (1),  $-30$  (2),  $-10$  (3),  $10$  (4),  $30$  (5) и  $50^\circ\text{C}$  (6). Рассчитаны для  $f = 100$  Гц,  $[M] = 7.02$  моль/л,  $\rho = 5 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\delta = 0$ ,  $\sigma_{\nu b} = 0.04$  с использованием кинетических параметров, приведенных в таблице.

блюдается полное отсутствие второго пика. Следствием уменьшения частоты лазерного импульса является также уширение первого пика, которое приводит к тому, что определяемые по этому пику значения константы скорости роста цепи  $k_p^{\text{онп}}$  по РЛР-методу значительно меньше значения  $k_p$ , использованного для расчета ММР. Такие изменения рассчитанных ММР полностью совпадают с теми, что были обнаружены в экспериментах [25, 26–30] по полимеризации акрилатов. Значит, наличие внутримолекулярной передачи цепи полностью объясняет особенности изменения ММР с частотой лазерного излучения. Данный вывод согласуется с результатами, полученными в работе [25].

Анализ распределений, рассчитанных для различных частот лазерного излучения (рис. 1), позволяет сделать вывод о том, что при определении  $k_p$  для акрилатов по РЛР-методу необходимо использовать высокочастотное излучение. Но при применении лазеров с частотой 100 Гц при разной температуре обнаружены дополнительные особенности ММР. Чтобы показать эти особенности, на рис. 2 приведены распределения и их дифференциальные производные, рассчитанные для полимеризации *n*-бутилакрилата в массе при различной температуре. Увеличение температуры приводит к такой же картине изменений распределений, какая получена выше при уменьшении частоты лазерного излучения. Особенности этих изменений согласуются с результатами экспериментов [27–30]. Следующие факторы вызывают аномальные изменения распределений. Во-первых, к моменту появления нового очередного лазерного импульса концентрация вторичных радикалов, которые не подверглись внутримолекулярной передаче цепи и были созданы предыдущим *i*-м лазерным импульсом, пропорциональна  $\exp(-ik_{bb}t_p)$  из-за реакции (2г). Произведение  $k_{bb}t_p$  увеличивается как при повышении температуры, так и при уменьшении частоты лазерного излучения. Тогда это увеличение приводит к сильному уменьшению концентрации вторичных радикалов и ослаблению пиков, создаваемых в ММР этими радикалами. Во-вторых, те радикалы, которые превратились из вторичных в третичные (из-за реакции (2г)), также обрываются (реакции (2ж), (2з), (2к) и (2л)), создавая уширяющий фон для пиков в ММР.

Эксперименты по полимеризации *n*-бутилакрилата показали [29], что если определить  $k_p^{\text{онп}}$  по РЛР-методу от первого пика распределений, измеренных при разной температуре, то зависимость Аррениуса для  $k_p^{\text{онп}}$  отклоняется от линейной, выходя на плато. Эта особенность также воспроизводится моделированием, если  $k_p^{\text{онп}}$  определить по распределениям, рассчитанным для разных температур. На рис. 3 показан результат такого моделирования в диапазоне  $-60 \dots +60^\circ\text{C}$ . Часть использованных при этом распределений приведена на рис. 2. Уширение первого пика приводит к тому, что примерно при  $20^\circ\text{C}$  и выше значения  $k_p^{\text{онп}}$ , полученные из рассчитанных ММР, отклоняются от линейной зависимости. Когда же роль обрыва цепи вторичных радикалов, которые не подверглись внутримолекулярной передаче цепи, в образовании первого пика становится не существенной, тогда  $k_p^{\text{онп}}$  выходит на плато (при температурах 40, 50 и  $60^\circ\text{C}$ ).



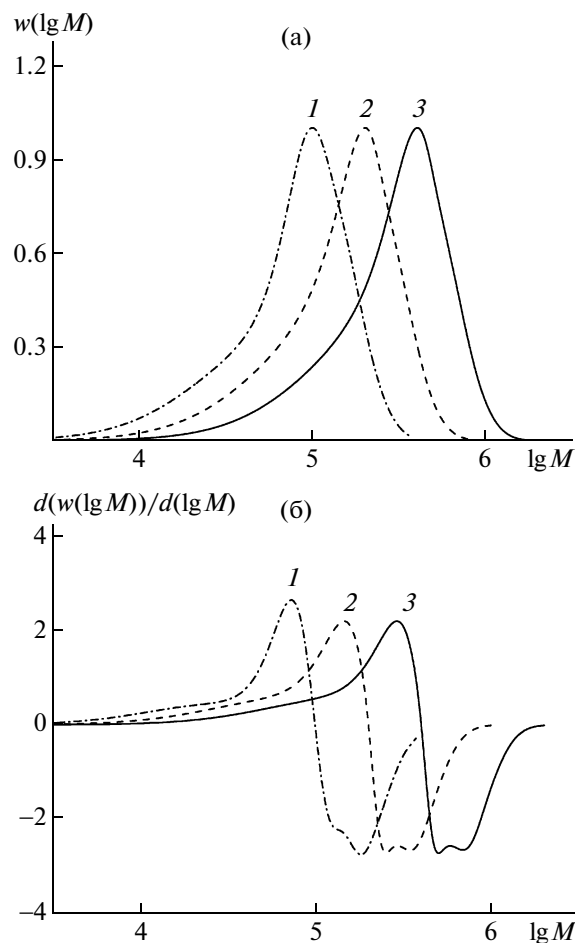
**Рис. 3.** Зависимость Аррениуса для  $k_p$  *n*-бутилакрилата. Сплошная линия – зависимость, рекомендованная ИЮПАК [10]. Точки соответствуют  $k_p^{\text{опр}}$ , определенным по PLP-методу от MMP, рассчитанных для  $f = 100$  Гц,  $[M] = 7.02$  моль/л,  $\rho = 5 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\delta = 0$ ,  $\sigma_{\nu}b = 0.04$  и кинетических параметров, приведенных в таблице.

#### Периодическая структура MMP при импульсно-периодическом иницировании

Рассмотрим полимеризацию акрилатов в условиях ( $t_d \gg 1/k_{bb}$ ), когда растущие радикалы претерпевают внутримолекулярную передачу цепи несколько раз в течение времени  $t_d$ . В соответствии с результатами моделирования [38], в этих условиях применение PLP-метода позволяет определить константу средней скорости роста цепей  $k_p^{av}$ , для которой получено соотношение

$$k_p^{av} = k_p - \frac{k_p - k_p^t}{1 + \frac{k_p^t [M]}{k_{bb}}} \quad (7)$$

При этом  $k_p^{av}$  определено из распределений, периодическая структура (наличие двух или более равноудаленных друг от друга максимумов на кривой дифференцирования распределения) в которых сохраняется, несмотря на влияние внутримолекулярной передачи цепи. Однако в соответствии с результатами, показанными на рис. 1, эта структура отсутствует в распределениях, рассчитанных для частот  $f = 24, 15$  и  $10$  Гц. Возникшее противоречие связано с тем, что значения кинетических констант  $k_{bb}$  и  $k_p^t$ , использованных для расчетов в работе [38], отличаются от использованных в настоящей работе для полимеризации при той же температуре.



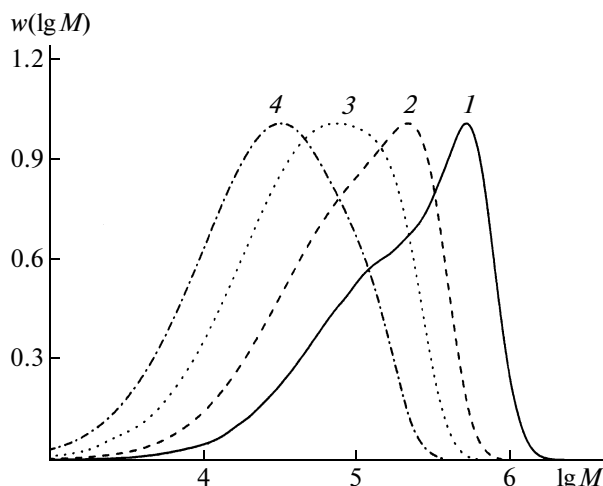
**Рис. 4.** MMP (а) и их дифференциальные производные (б), рассчитанные для полимеризации *n*-бутилакрилата при 20°C для разных значений  $k_p^t$ ,  $k_{bb}$  и  $[M]$ .

$[M] = 2.0$  (1), 3.51 (2) и 7.02 моль/л (3);  $k_p^t = 119.7$  (1), 34.1 (2) и 17.1 л/моль с (3);  $k_{bb} = 217.6$  (1), 108.8 (2) и 108.8 с $^{-1}$  (3) при условии  $q = 1.1$ . Другие константы для расчетов выбраны согласно таблице. При этом использовали  $f = 30$  Гц,  $\rho = 1.6 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\delta = 0$  и  $\sigma_{\nu}b = 0.04$ .

Численные исследования показали, что возникновение периодической структуры в распределениях связано с параметром

$$q = \frac{k_p^t [M]}{k_{bb}} \quad (8)$$

Выявлено, что при  $q \geq 0.8$  в распределениях обнаруживается периодическая структура, несмотря на наличие внутримолекулярной передачи цепи при полимеризации акрилатов, как показано на рис. 4. Видно также, что различные комбинации значений концентрации мономера, констант  $k_{bb}$  и  $k_p^t$  приводят к одинаковой форме распределений, если для этих комбинаций параметров  $q = \text{const}$ . Таким образом подтверждает-



**Рис. 5.** ММР для полимеризации *n*-бутилакрилата при 20°C для разных концентраций мономера:  $[M] = 7.02$  (1), 3.9 (2), 2.2 (3) и 1.2 моль/л (4). Рассчитаны с использованием кинетических параметров, приведенных в таблице. При этом использовали  $\rho = 5 \times 10^{-6}$  моль/л,  $\delta = 0$  и  $\sigma_{\nu} b = 0.04$ .

ся, что соотношение (8) характеризует периодическую структуру ММР.

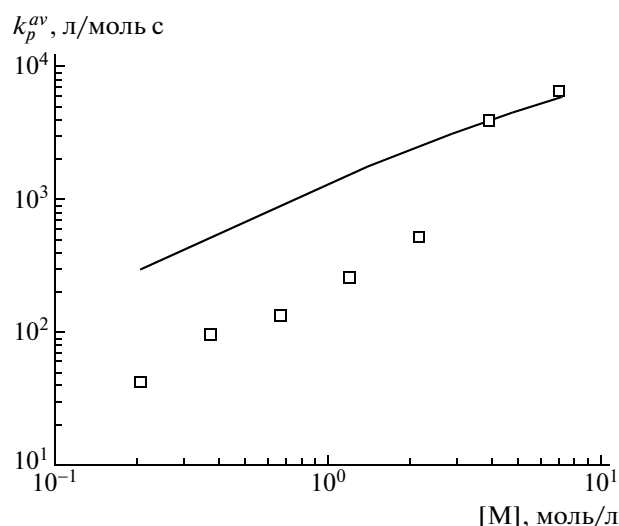
Несмотря на отсутствие следов второго пика, первый пик также может быть использован для определения  $k_p^{av}$  [25]. На рис. 1 видно, что первый пик, позволяющий определить эту константу, смещается вдоль горизонтальной оси при уменьшении частоты (для частот  $f = 39, 24, 15$  и  $10$  Гц). При этом для максимумов указанных пиков выполняется соотношение, которое согласуется с выражением (6),

$$k_p^{av}[M]M_0 = \frac{M_2^{max} - M_1^{max}}{t_{p2} - t_{p1}}, \quad (9)$$

где  $M_2^{max}$  и  $M_1^{max}$  – ММ, соответствующие максимумам первого пика в распределениях, рассчитанных для импульсного излучения с периодами  $t_{p2}$  и  $t_{p1}$  соответственно;  $M_0$  – ММ мономера.

#### Об определении констант $k_{bb}$ и $k_p^t$

В соответствии с выражением (7) зависимость средней скорости роста цепей от концентрации мономера можно использовать для определения констант  $k_{bb}$  и  $k_p^t$  при полимеризации в инертном разбавителе. Например, если измерены  $k_p^{av1}$  и  $k_p^{av2}$  при концентрациях  $[M]_1$  и  $[M]_2$ , то эти константы определяются по соотношениям



**Рис. 6.** Зависимость средней скорости роста цепи  $k_p^{av}$  от концентрации мономера. Сплошная линия – зависимость, определенная по соотношению (10), точки – значения  $k_p^{av}$ , определенные по данным ММР, рассчитанных для разных концентраций мономера.

$$k_p^t = \frac{k_p^{av1} - \gamma k_p^{av2}}{1 - \gamma} \quad (10a)$$

$$k_{bb} = k_p^t [M]_1 \frac{k_p - k_p^{av1}}{k_p^{av1} - k_p^t}, \quad (10б)$$

где  $\gamma = \frac{[M]_1 k_p - k_p^{av1}}{[M]_2 k_p - k_p^{av2}}$ , или же измеренные значения зависимости  $k_p^{av} = k_p^{av}([M])$  аппроксимируют кривой  $y = k_p - \frac{k_p - a}{1 + \frac{ax}{b}}$ ; тогда по константам  $a$  и  $b$ , полученным в результате аппроксимации, определяют  $k_p^t = a$  и  $k_{bb} = b$ .

Далее рассмотрена возможность определения  $k_{bb}$  и  $k_p^t$  с применением РЛР-метода, который используется для нахождения  $k_p^{av}$  при разных концентрациях мономера. В численных экспериментах частота лазерного излучения выбрана достаточно небольшой, для того чтобы растущий радикал в среднем претерпевал не меньше двух внутримолекулярных передач цепи. Тогда  $k_p^{av}$  становится примерно равной константе  $k_p^{онп}$ , определенной по рассчитанным ММР в соответствии с РЛР-методом [38]. Обнаружено, что при уменьшении концентрации мономера ММР претерпевает изменения, которые не способствуют точному определению  $k_p^{av}$ . Как показано на рис. 5, происходит как уширение, так и ослабление первого



пика, используемого для нахождения этой константы. Это согласуется с выражением (8), которое, таким образом, характеризует не только степень наличия периодической структуры у ММР, но и степень применимости первого пика в распределении для определения  $k_p^{av}$ . Согласно расчетным экспериментам примерно для  $q \leq 0.2$  первый пик в распределении становится непригодным для нахождения  $k_p^{av}$ . На рис. 6 приведены результаты одного из численных экспериментов. Здесь определялись значения  $k_p^{av}$  по PLP-методу от первого пика распределений, рассчитанных для различных концентраций мономера. С одной стороны, несмотря на то, что существует область концентраций мономеров (равных 3.9 моль/с и выше), для которых получаемые по PLP-методу  $k_p^{av}$  примерно равны значениям, показанным на рис. 6 сплошной линией, предложенный метод нахождения  $k_{bb}$  и  $k_p^t$  не применим на практике из-за того, что уширение первого пика приводит к большой погрешности определения  $k_p^{av}$ . С другой стороны, для указанной области концентраций мономера требования к точности нахождения  $k_p^{av}$  очень высоки. Например, для достижения точности 20% при определении  $k_{bb}$  и  $k_p^t$  по соотношениям (10а) и (10б) точность нахождения  $k_p^{av}$  должна быть не меньше 0.1%. В настоящее время PLP-метод не может обеспечить такую точность при определении этой константы.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

*Решение системы уравнений (3а)–(3г) для случая инициирования полимеризации периодическим импульсным лазерным излучением*

Решение системы уравнений (3а)–(3г) найдено с использованием процедуры, которая подробно описана в работе [21] и здесь для краткости не приведена. Пусть при импульсно-периодическом инициировании с периодом  $t_d$  каждый импульс излучения создает концентрацию радикалов  $\rho$ . Тогда для распределения радикалов по длине цепи  $i$  и по числу разветвлений цепи  $j$  в момент времени  $t$  между импульсами  $0 \leq t \leq t_d$  получены выражения

$$[R_{i,j}] = \frac{\exp(-(U_1 + k_{bb})t)}{1 + Vt} \times \left[ \sum_{v=0}^j \sum_{k=v}^{i-j+v} C_k^v A_{i-k,j-v} U_1^{k-v} (k_{bb} U_2)^v \phi_{v+1}^k(t) + U_2 \sum_{v=0}^{j-1} \sum_{k=v}^{i-1-j+v} C_k^v A_{i-k-1,j-v}^t U_1^{k-v} (k_{bb} U_2)^v \phi_{v+1}^k(t) \right] \quad (П1)$$

$$[R_{i,j}^t] = \frac{\exp(-(U_1 + k_{bb})t)}{1 + Vt} \times \left[ k_{bb} \sum_{v=0}^{j-1} \sum_{k=v}^{i-j+v+1} C_k^v A_{i-k,j-v-1} U_1^{k-v} (k_{bb} U_2)^v \phi_{v+1}^k(t) + U_2 \sum_{v=0}^{j-2} \sum_{k=v}^{i-j+v+1} C_k^v A_{i-k-1,j-v-1}^t \times U_1^{k-v} (k_{bb} U_2)^v \phi_{v+2}^k(t) \right] + \frac{\exp(-U_2 t)}{1 + Vt} A_{i,j}^t \quad (П2)$$

где  $C_j^k = \frac{j!}{k!(j-k)!}$  – биномиальные коэффициенты,  $U_1 = k_p[M]$ ,  $U_2 = k_p^t[M]$ ,  $V = 2k_p \rho \left[ \frac{1}{2} + \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{2k_p \rho t_d} \right)^{1/2} \right]$  и

$$\phi_j^i(t) = \frac{1}{(U_1 - U_2 + k_{bb})^{i+j}} \times \left[ (-1)^j \sum_{k=0}^i C_{j+k-1}^{j-1} \frac{((U_1 - U_2 + k_{bb})t)^{i-k}}{(i-k)!} + \exp((U_1 - U_2 + k_{bb})t) \times \sum_{k=0}^{j-1} C_{i+k}^i \frac{((U_1 - U_2 + k_{bb})t)^{j-k-1}}{(j-k-1)!} (-1)^k \right], \quad j \geq 1$$

$$\phi_0^i(t) = \frac{t^i}{i!}$$

Концентрации  $A_{i,k}$  и  $A_{i,k}^t$  определяют по выражениям

$$A_{0,0} = \frac{\rho(1 + Vt_d)}{1 + Vt_d - \exp(-(U_1 + k_{bb})t_d)} \quad (П3)$$

$$A_{j,j} = \frac{\exp(-(U_1 + k_{bb})t_d)}{1 + Vt_d - \exp(-(U_1 + k_{bb})t_d)} \times \left[ \sum_{k=1}^j A_{j-k,j-k} (k_{bb} U_2)^k \phi_k^k(t_d) + U_2 \sum_{k=0}^{j-1} A_{j-k-1,j-k}^t (k_{bb} U_2)^k \phi_{k+1}^k(t_d) \right] \quad (П4)$$

$$A_{j-1,j}^t = \frac{\exp(-(U_1 + k_{bb})t_d)}{1 + Vt_d - \exp(-U_2 t_d)} \times \left[ k_{bb} \sum_{k=0}^{j-1} A_{j-k-1,j-k-1} (k_{bb} U_2)^k \phi_{k+1}^k(t_d) + \sum_{k=0}^{j-2} A_{j-k-2,j-k-1}^t (k_{bb} U_2)^{k+1} \phi_{k+2}^k(t_d) \right] \quad (П5)$$

$$A_{i,j} = \frac{\exp(-(U_1 + k_{bb})t_d)}{1 + Vt_d - \exp(-(U_1 + k_{bb})t_d)} \times$$

$$\times \left[ \sum_{v=1}^j \sum_{k=v}^{i-j+v} C_k^v A_{i-k,j-v} U_1^{k-v} (k_{bb} U_2)^v \Phi_v^k(t_d) + \right.$$

$$+ U_2 \sum_{v=0}^{j-1} \sum_{k=v}^{i-j+v} C_k^v A_{i-k-1,j-v} U_1^{k-v} (k_{bb} U_2)^v \Phi_{v+1}^k(t_d) +$$

$$\left. + \sum_{k=1}^{i-j} A_{i-k,j} U_1^k \Phi_0^k(t_d) \right] \quad (\text{П6})$$

$$A_{i,j}^t = \frac{\exp(-(U_1 + k_{bb})t_d)}{1 + Vt_d - \exp(-U_2 t_d)} \times$$

$$\times \left[ k_{bb} \sum_{v=0}^{j-1} \sum_{k=v}^{i-j+v+1} C_k^v A_{i-k,j-v-1} \times \right.$$

$$\times U_1^{k-v} (k_{bb} U_2)^v \Phi_{v+1}^k(t_d) +$$

$$\left. + U_2 \sum_{v=0}^{j-2} \sum_{k=v}^{i-j+v+1} C_k^v A_{i-k-1,j-v-1} U_1^{k-v} (k_{bb} U_2)^v \Phi_{v+2}^k(t_d) \right] \quad (\text{П7})$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

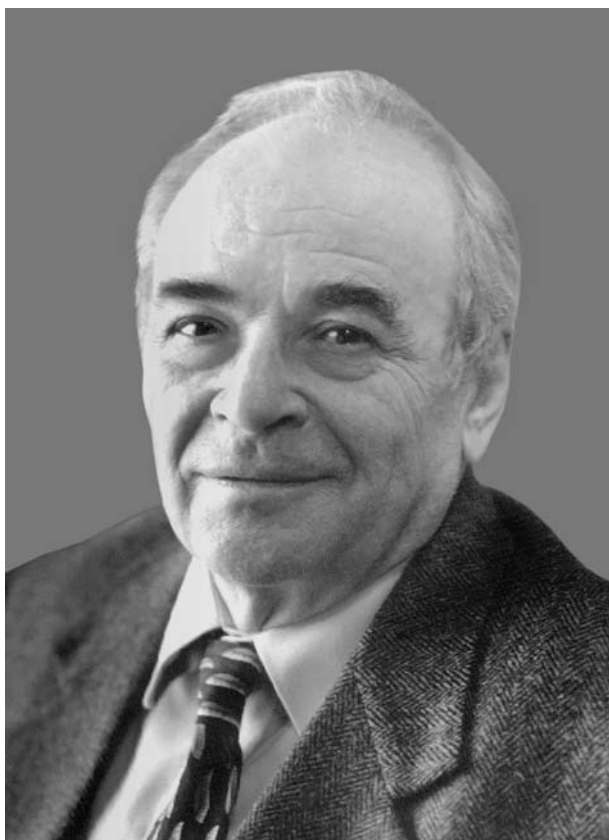
1. Scott G.E., Senogles E. // J. Macromol. Sci. C. 1973. V. 9. № 1. P. 49.
2. Winderlich W. // Makromol. Chem. 1976. B. 177. № 4. S. 973.
3. Kaszas G., Földes-Berezsnich T., Tüdös F. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 6. P. 469.
4. McKenna T.F., Villanueva A., Santos A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 5. P. 571.
5. Fernández-García M., Fernández-Sanz M., Madruga E. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 14. P. 1840.
6. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 338.
7. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 774.
8. Александров А.П., Генкин В.Н., Кутай М.С., Смирнов И.М., Соколов В.В. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 5. С. 976.
9. Olaj O.F., Bitai I., Hinkelmann F. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 7. S. 1689.
10. Asua J.M., Beuermann S., Buback M., Castignolles P., Charleux B., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Leiza J.R., Nikitin A.N., Vairon J.-P., van Herk A.M. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 16. P. 2151.
11. McCord E.F., Shaw W.H., jr., Hutchinson R.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 2. P. 246.
12. Roedel M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 24. P. 6110.
13. Gilbert B.C., Lindsay Smith J.R., Milne E.C., Whitwood A.C., Taylor P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1994. № 8. P. 1759.
14. Yamada B., Azukizawa M., Yamazoe H., Hill D.J.T., Pomery P.J. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 5611.
15. Willemse R.X.E., van Herk A.M., Panchenko E., Junkers T., Buback M. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 12. P. 5098.
16. Ahmad N.M., Heatley F., Lovell P.A. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2822.
17. Plessis C., Arzamendi G., Alberdi J.M., van Herk A.M., Leiza J.R., Asua J.M. // Macromol. Rapid Commun. 2003. V. 24. № 2. P. 173.
18. Plessis C., Arzamendi G., Leiza J.R., Schoonbrood H.A.S., Charmot D., Asua J.M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 1. P. 4.
19. Farcet C., Belleney J., Charleux B., Pirri R. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 13. P. 4912.
20. Arzamendi G., Plessis C., Leiza J.R., Asua J.M. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 5. P. 315.
21. Nikitin A.N., Castignolles P., Charleux B., Vairon J.-P. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 6. P. 440.
22. Peck A.N.F., Hutchinson R.A. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 16. P. 5944.
23. Nikitin A.N., Hutchinson R.A. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 5. P. 1581.
24. Nikitin A.N., Hutchinson R.A. // Macromol. Theory Simul. 2006. V. 15. № 2. P. 128.
25. Nikitin A.N., Hutchinson R.A., Buback M., Hesse P. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8631.
26. Lyons R.A., Hutovic J., Piton M.C., Christie D.I., Clay P.A., Manders B.G., Kable S.H., Gilbert R.G. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 6. P. 1918.
27. Beuermann S., Paquet D.A., McMinn J.H., jr., Hutchinson R.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4206.
28. Manders B. Ph. D. Thesis. Eindhoven, the Netherlands: Techn. Univ. Eindhoven, 1997.
29. Plessis C. Ph. D. Thesis. Donostia-San Sebastián, Spain: The Univ. of the Basque Country, 2001.
30. Castignolles P. Ph. D. Thesis. Paris, France: Université P. et M. Curie, 2003.
31. Кучанов С.И., Письмен Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2035.
32. Кучанов С.И., Горячев П.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 7. С. 532.
33. Никитин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 1019.
34. Wulkow M. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. № 3. P. 393.
35. Beuermann S., Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Olaj O.F., Russell G.T., Schweer J., van Herk A.M. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 5. P. 1545.
36. Beuermann S., Buback M. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 5. P. 191.
37. Buback M., Busch M., Lämmel R.A. // Macromol. Theory Simul. 1996. V. 5. № 13. P. 845.
38. Nikitin A.N., Castignolles P., Charleux B., Vairon J.-P. // Macromol. Rapid Commun. 2003. V. 24. № 2. P. 778.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 6, с. 915–916

### ВИКТОР АЛЕКСАНДРОВИЧ КАБАНОВ (К 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



15 января 2009 г. исполнилось бы 75 лет со дня рождения академика Виктора Александровича Кабанова, выдающегося ученого в области высокомолекулярных соединений.

Виктор Александрович Кабанов родился в январе 1934 г. в Москве. После окончания химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в 1956 г. он работал на кафедре высокомолекулярных соединений, где прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего кафедрой (1970 г.), став достойным преемником своего учителя и основателя кафедры академика В.А. Кар-

гина. С 1962 по 1989 г. Виктор Александрович руководил также группой исследователей в Институте нефтехимического синтеза АН СССР.

Кинетика и механизм полимеризации, интерполиэлектролитные реакции и интерполимерные комплексы, моделирование биополимеров и создание биологически активных полимерных агентов (в том числе искусственных иммуногенов), полимерные металлокомплексы и гель-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы – вот далеко не полный перечень направлений, в которых работал В.А. Кабанов. В числе фундаментальных научных достижений Виктора Александровича – открытие и объяснение явления аномально быстрой низкотемпературной полимеризации твердых мономеров при фазовых переходах “стекло–кристалл” (Ленинская премия, 1980 г.); открытие спонтанной полимеризации 4-винилпиридина на полианионных матрицах, обоснование концепции комплексно-радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров как особой разновидности полимеризационных процессов, в которых комплексообразователи выступают в роли катализаторов или замедлителей элементарных актов роста, обрыва и передачи цепи; установление принципиальных особенностей радикальной полимеризации ионных мономеров (премия АН СССР им. С.В. Лебедева, 1984 г.); обнаружение и исследование реакций макромолекулярного обмена и замещения в интерполиэлектролитных комплексах, которые имеют решающее значение при “молекулярном узнавании” и самоорганизации супрамолекулярных структур. Его пионерские исследования строения и свойств растворов комплексов полиэлектролитов и ионогенных поверхностно-активных веществ в малополярных органических растворителях привели к важному заключению о том, что способность молекул ДНК к образованию компактных структур является внутренним свойством незаряженной двойной спирали ДНК (Ломоносовская премия, 1999 г.).

Фундаментальные исследования В.А. Кабанова в области интерполиэлектролитных реакций сыграли важную роль в разработке научных основ полимер-субъединичных иммуногенов и вакцин нового поколения и привели к созданию одной из наиболее популярных вакцин против гриппа “Гриппол” (Государственная премия РФ, 2001 г.). В 2001 г. за выдающийся вклад в развитие химии высокомолекулярных соединений Виктор Александрович был также удостоен Демидовской премии – старейшей в России конкурсной научной награды, учрежденной в первой половине XIX века.

Талант В.А. Кабанова и его неизменную способность находить блестящие решения для практического применения фундаментальных научных разработок прекрасно иллюстрируют создание и внедрение в 1980 г. в производство технологии получения полипропиленовых пленочных нитей с повышенными прочностными характеристиками. Другим ярким примером может служить разработка рецептуры на основе интерполиэлектролитных комплексов для предотвращения миграции радиоактивной пыли в зоне чернобыльской аварии. Оптимальное техническое решение было найдено благодаря ранее проведенным фундаментальным исследованиям, а личное участие Виктора Александровича в практических работах, в том числе и на месте аварии, позволило в кратчайшие сроки пройти путь от лабораторных и полевых испытаний до промышленного производства и применения этой рецептуры.

Признанием научных заслуг В.А. Кабанова стало избрание его в 1968 г. членом-корреспондентом, а в 1987 г. – действительным членом Академии наук СССР. В 1989 г. он был избран иностранным членом Бельгийской Королевской академии, в 1991 г. – Европейской академии и в 2000 г. – Национальной академии наук Украины. Виктор Александрович – первый российский

ученый, который стал президентом Макромолекулярного отделения Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

В 1972–1977 гг. под редакцией В.А. Кабанова была издана “Энциклопедия полимеров”. Он также являлся членом редколлегии Химического энциклопедического словаря и многие годы работал членом редколлегии журнала “Высокомолекулярные соединения”. Виктор Александрович входил в состав редколлегий ряда российских и международных журналов: “Природа”, “Наука в России”, “Journal of Polymer Science”, “Journal of Biomaterials Science”, “Polymers for Advanced Technologies” и “Polymer Journal”. С 1991 г. В.А. Кабанов был главным редактором центрального периодического издания РАН “Доклады Академии наук”.

Виктор Александрович Кабанов был крупным организатором отечественной науки. В 1988 году он стал членом Президиума, а в 1992 г. – академиком-секретарем Отделения общей и технической химии РАН. С 1988 г. – председатель Научного совета РАН по высокомолекулярным соединениям, входил в целый ряд научных советов, координирующих государственные научно-технические программы по химии полимеров и полимерному материаловедению.

Выдающийся вклад Виктора Александровича в науку о полимерах и ее практическое приложение высоко оценен государством и научным сообществом. В числе его наград орден Ленина, два ордена Трудового Красного Знамени, орден “За заслуги перед Отечеством” III степени.

При подготовке этого номера журнала редколлегия не ставила целью представить все направления и подвести итог многогранной научной деятельности В.А. Кабанова за многие годы. Мы лишь собрали некоторые текущие статьи его учеников и тех, кто трудился вместе с ним или развивает научные заделы, созданные при его участии.

УДК 541.64

## THE SCIENTIFIC WORK OF VICTOR A. KABANOV A TRIBUTE TO AN HONOURED COLLEAGUE

© 2009 г. А. Eisenberg

*Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke Street West,  
Montreal, Quebec, H3A 2K6, Canada  
e-mail: adi.eisenberg@mcgill.ca*

In contemplating the scientific accomplishments of the late Victor A. Kabanov, one is struck by four factors: The exceptionally high productivity, the intellectual range of the achievements, the depth in which some of the studies were performed, and, most importantly, the creativity and novelty of the results.

Numbers, in this case, are a good starting point. SciFinder Scholar returns an astonishing 994 references (after removal of duplicates) to the work. Given that not all published papers are actually listed in SciFinder (for example, some conference proceedings are not considered), one is confronted by well over 1000 contributions. This body of work spans exactly 50 years, from the first listed publication [1] in 1958 in the *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, to the (for now) last one [2] in the *Journal of Physical Chemistry*. The journal placement is, perhaps, accidental, but is nonetheless most revealing. Both papers appeared in physical chemistry journals, one in the then Soviet Union, the other in the USA. Victor was after all, a physical chemist, with a global reach.

Kabanov's early work, initially in the group of Kargin, but progressively more independent as time went by, focused on two areas, synthesis and physical properties. The synthetic side, even then, reveals a very broad range of interests, including Ziegler catalysis [3], molecular beams [3, 4], polymerization in the solid state [5, 6], photopolymerization [7], pressure effects [8], mechanochemical initiation [9] and autocatalysis [10], to mention just a few randomly selected topics from that period. Kabanov's interest in polymeric acids and bases and salts was already clear at that time [11–14]. Victor's interest in novel polymeric materials was already evident also; for example, in topics such as semiconductors [15, 16], conjugated systems [17], and heterocyclics [18]. These topics give but a brief glance at the range of interests started in the first few years of Kabanov's career, but which remained a continuous theme of interest for many years.

The work on polyelectrolyte complexes, which was to occupy large part of Kabanov's activities for many years, also started at that time. Early examples include vinyl pyridine and styrene sulfonic acid [19], as well as the role of complexes in polymerization [20–22] and their properties [23]. Topics of biological relevance al-

so started late 1960s, with a model of a proteolytic enzyme [24], or polymers with antitumor activity [25–28], or the modeling of biopolymers [29]; again, topics of biological interest, which started then, became more active as Victor's career proceeded. An example from the mid 70s deals with the effect of heparin and some synthetic polymers on migration of stem cells [30]. Cooperative interactions between polyelectrolytes were becoming a topic of major interest [31], including biological systems [32]. The general topic was to remain a very active one [33–36] and of continuing interest for many years.

By the mid-1970s, the strong biological focus of Kabanov's work was becoming clear. Papers from that period include the effect of polyampholytes on interaction of T and B lymphocytes [37], or the nature of active centers of a polymeric catalase analog [38], or a study of the mechanism of action of synthetic polyelectrolytes and polyampholytes on the immune system [39], or cooperative binding of serum albumin with quaternized poly(4-vinyl pyridine) and the structure of the resulting complexes [40]. Another study involved reversibly soluble penicillin amidase immobilized in polyelectrolyte complexes [41]. The early 1980s witnessed the appearance of a paper on the modification of immune response by an antigen bound to synthetic polyelectrolytes [42] based on a new principle of the development of synthetic immunogens [43], on congenital laryngeal dystopia [44], and on properties of nonstoichiometric polyelectrolyte complexes containing enzymes [45], or on the vaccinating effect of conjugates of influenza virus surface antigens with a synthetic polymer carrier [46]. By now, a considerable portion of Kabanov's work was focused on bio-related topics, without, however, neglecting classical topics in polymer science, such as kinetics and mechanisms of polymerization or the mechanical properties of polymers, or the long-time favourite, polyelectrolyte complexes.

By the mid to late 1980s Kabanov's interest was drawn progressively more to the study of micelles, which he pursued in close collaboration with his son, A.V. Kabanov. An example of a study from that period deals with the development of conjugates of natural and synthetic macromolecules using reverse micelles

as microreactors [47]. The 1990s were characterized by what has become, perhaps, the most enduring aspect of Kabanov's work, the application of micelles in the delivery of various agents to cells, and the use of DNA complexes, both again in collaboration with his son. One paper from the early 1990s reports on the study of DNA interpolyelectrolyte complexes as a tool for efficient cell transformation [48, 49], and of Pluronic micelles in delivery of low molecular compounds into cells [50, 51]. A highly cited paper from that period involved the study of micelle formation and solubilisation of fluorescent probes in micellar solutions [52], and an absolute classic, "DNA Complexes with Polycations for the Delivery of Genetic Material into Cells" [53]. These two topics, DNA and its complexes as well as the use of micelles in delivery to cells, form perhaps the high point in the scientific contributions of Kabanov.

While contemplating these peaks of scientific achievement, we must not neglect a range of other papers which illustrate the breadth of the work. A paper from the late 1970s seems absolutely pre-scient in the light of modern developments in ATRP; specifically, the paper describes the synthesis of block copolymers by radical polymerization without termination in the presence of orthophosphoric acid [54]. As additional examples, one can cite catalytic air cleaning [55], or the paper "Bioelectrocatalysis. Enzyme active center-semiconductor matrix electron transfer" [56]. Another example includes a paper on a complex organomineral fertilizer [57]. But perhaps the greatest immediate benefit to humanity from Kabanov's work came from a study of binders for soil strengthening [58, 59], which was to have a major impact in dramatically reducing the spread of radioactivity after the Chernobyl accident.

The preceding was a very brief and very personal glimpse at the scientific work of a true giant of polymer science, whose work was characterised by creativity and originality, depth, and, most obviously breadth. I was fortunate enough to collaborate with him, along with A.V. Kabanov and several of their colleagues, in a most rewarding and enjoyable manner on series of studies. Finally, and most importantly, Kabanov has mentored a large number of the current leaders in polymer science not only in the former Soviet Union, but also on the world scene. Through these scientists, and through all of us who followed his work and learned from him, his scientific legacy will endure.

The assistance of Dr. Shaoyong Yu in the preparation of this manuscript is gratefully acknowledged.

## REFERENCES

1. V. A. Kargin and V. A. Kabanov, *Zh. Fiz. Khim.* **32**, 520 (1958).
2. P. S. Chelushkin, E. A. Lysenko, T. K. Bronich, A. Eisenberg, V. A. Kabanov, and A. V. Kabanov, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7732 (2008).
3. V. A. Kabanov, V. P. Zubov, and V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin.* **1**, 1422 (1959).
4. V. A. Kabanov, G. B. Sergeev, V. P. Zubov, and V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin.* **1**, 1859 (1959).
5. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, and V. P. Zubov, *Vysokomol. Soedin.* **2**, 303 (1960).
6. I. M. Papisov, V. A. Kabanov, and V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin.* **7**, 1779 (1965).
7. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, and V. P. Zubov, *Vysokomol. Soedin.* **2**, 765 (1960).
8. V. P. Zubov, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, and A. A. Shchetinin, *Vysokomol. Soedin.* **2**, 1722 (1960).
9. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, and N. Y. Rapoport-Molodtsova, *Vysokomol. Soedin.* **3**, 787 (1961).
10. V. A. Kabanov and V. A. Kargin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **150**, 1073 (1963).
11. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, and G. P. Andrianova, **1**, 301 (1959).
12. V. A. Kargin, S. Y. Mirlina, V. A. Kabanov, and G. A. Mikheleva, *Vysokomol. Soedin.* **3**, 139 (1961).
13. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, and O. V. Kargina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **153**, 845 (1963).
14. V. A. Kabanov, T. I. Patrikeeva, and V. A. Kargin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **168**, 1350 (1966).
15. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, and V. P. Zoobov, *GB Patent* 892 566, (1962).
16. V. A. Kargin and V. A. Kabanov, *US Patent* 3 164 555, (1965).
17. D. A. Topchiev, V. G. Popov, V. A. Kabanov, and V. A. Kargin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 391 (1964).
18. V. A. Kabanov, V. A. Kargin, V. P. Kovaleva, and D. A. Topchiev, *Vysokomol. Soedin.* **6**, 1852 (1964).
19. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, and O. V. Kargina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **161**, 1131 (1965).
20. V. A. Kargin and V. A. Kabanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **167**, 124 (1966).
21. V. P. Zubov, M. B. Lachinov, L. I. Valuev, V. B. Golubev, V. A. Kabanov, and V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin., Ser. B* **9**, 667 (1967).
22. V. F. Kulikova, I. V. Savinova, V. P. Zubov, V. A. Kabanov, L. S. Polak, and V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **9**, 299 (1967).
23. V. A. Kabanov, O. V. Kargina, and V. A. Petrovskaya, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **13**, 348 (1971).
24. Y. E. Kirsh, V. A. Kabanov, and V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **10**, 349 (1968).
25. O. V. Zubova, Y. E. Kirsh, T. S. Lebedeva, A. A. Shorokhova, A. B. Silaev, V. A. Kabanov, and V. A. Kargin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **186**, 477 (1969).
26. V. A. Kabanov, *Zh. Vses. Khim. O-va im. D.I. Mendeleeva* **16**, 446 (1971).
27. O. V. Zubova, A. A. Shorokhova, L. I. Samoilovich, Y. E. Kirsh, T. S. Lebedeva, A. B. Silaev, and V. A. Kabanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **198**, 710 (1971).
28. O. V. Zubova, Y. E. Kirsh, T. S. Lebedeva, L. I. Samoilovich, A. A. Shorokhova, A. B. Silaev, and V. A. Kabanov, *Aktual. Vop. Sovrem. Onkol.* (3), 260 (1973).

29. V. A. Kabanov, in *Simp. Fiziol. Akt. Sint. Polim. Makromol. Modelyam Biopolim.*, Plenar. Dokl., 3rd, p. 92 (1973).
30. V. P. Evdakov, A. N. Gvozdetskii, A. A. Gorokhov, V. A. Kabanov, and R. V. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **214**, 970 (1974).
31. A. B. Zezin, V. V. Lutsenko, V. A. Izumrudov, and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **16**, 600 (1974).
32. M. M. Fel'dshtein, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov, *Mol. Biol. (Moscow)* **8**, 218 (1974).
33. N. P. Pavlova, Y. E. Kirsh, and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **21**, 2062 (1979).
34. O. A. Kharenko, A. V. Kharenko, V. A. Kasaikin, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **21**, 2726 (1979).
35. N. M. Kabanov, A. M. Khvan, V. B. Rogacheva, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. B* **21**, 535 (1979).
36. V. A. Kasaikin, O. A. Kharenko, A. V. Kharenko, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. B* **21**, 84 (1979).
37. V. P. Evdakov, V. A. Kabanov, E. V. Kozhinova, R. V. Petrov, I. V. Savinova, N. A. Fedoseeva, R. M. Khaitov, and L. I. Khaustova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **224**, 464 (1975).
38. V. S. Pshezhetskii, S. G. Ikryannikov, T. A. Kuznetsova, and V. A. Kabanov, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **14**, 2595 (1976).
39. A. A. Batyrbekov, V. P. Evdakov, V. A. Kabanov, E. V. Kozhinova, R. V. Petrov, I. V. Savinova, N. A. Fedoseeva, R. M. Khaitov, and L. I. Khaustova, *Tsiptologiya* **18**, 1259 (1976).
40. V. A. Kabanov, V. P. Evdakov, M. I. Mustafaev, and A. D. Antipina, *Mol. Biol. (Moscow)* **11**, 582 (1977).
41. A. L. Margolin, V. A. Izumrudov, V. Svedas, A. B. Zezin, V. A. Kabanov, and I. V. Berezin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **253**, 1508 (1980).
42. R. V. Petrov, V. A. Kabanov, R. M. Khaitov, M. I. Mustafaev, A. S. Norimov, and E. D. Filatova, *Zh. Mikrobiol., Epidemiol. Immunobiol.*, 58 (1981).
43. V. A. Kabanov, R. V. Petrov, and R. M. Khaitov, *Zh. Vses. Khim. O-va im. D. I. Mendeleeva* **27**, 417 (1982).
44. V. A. Kabanov, *Vestnik otorinolaringologii*, 83 (1982).
45. V. A. Izumrudov, A. L. Margolin, S. F. Sherstyuk, V. Svadas, A. B. Zezin, and V. A. Kabanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **269**, 631 (1983).
46. R. V. Petrov, V. M. Zhdanov, V. A. Kabanov, R. M. Khaitov, A. S. Norimov, I. G. Kharitonov, A. V. Nekrasov, R. Y. Podchernyaeva, M. S. Sinyakov, and M. V. Shchipanova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **277**, 752 (1984).
47. A. V. Kabanov, V. Y. Alakhov, E. Y. Klinskii, M. M. Khrutskaya, A. A. Rakhnyanskaya, A. S. Polinskii, A. A. Yaroslavov, E. S. Severin, A. V. Levashov, and V. A. Kabanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **302**, 735 (1988).
48. A. V. Kabanov, I. V. Astaf'eva, M. L. Chikindas, G. F. Rozenblat, V. I. Kiselev, E. S. Severin, and V. A. Kabanov, *Biopolymers* **31**, 1437 (1991).
49. V. A. Kabanov, A. V. Kabanov, and I. N. Astaf'eva, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **32**, 592 (1991).
50. A. V. Kabanov, V. I. Slepnev, L. E. Kuznetsova, E. V. Batrakova, V. Y. Alakhov, N. S. Melik-Nubarov, P. G. Sveshnikov, and V. A. Kabanov, *Biochem. Int.* **26**, 1035 (1992).
51. A. V. Kabanov, E. V. Batrakova, N. S. Melik-Nubarov, N. A. Fedoseev, T. Y. Dorodnich, V. Y. Alakhov, V. P. Chekhonin, I. R. Nazarova, and V. A. Kabanov, *J. Controlled Release* **22**, 141 (1992).
52. A. V. Kabanov, I. R. Nazarova, I. V. Astafieva, E. V. Batrakova, V. Y. Alakhov, A. A. Yaroslavov, and V. A. Kabanov, *Macromolecules* **28**, 2303 (1995).
53. A. V. Kabanov and V. A. Kabanov, *Bioconjugate Chem.* **6**, 7 (1995).
54. A. V. Olenin, M. B. Lachinov, V. A. Kasaikin, V. P. Zubov, and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **20**, 407 (1978).
55. V. A. Kabanov, L. Y. Margolis, and L. L. Pavlovskii, *Lakokrasoch. Mater. Ikh Primen.*(4), 60 (1972).
56. S. D. Varfolomeev, S. O. Bachurin, I. V. Osipov, K. V. Aliev, I. V. Berezin, and V. A. Kabanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **239**, 348 (1978).
57. G. Sulga, L. N. Mozheiko, F. Reknens, V. A. Kabanov, A. B. Zezin, I. M. Papisov, and A. Metra. SU Patent 912 727, (1982).
58. S. V. Aksenov, P. I. Loginova, V. A. Tkachev, V. Y. Baranovskii, V. A. Kabanov, I. M. Papisov, E. M. Lukina, F. N. Shomina, and V. S. Etlis. SU Patent 659 682, (1979).
59. S. V. Aksenov, V. P. Kuznetsov, P. I. Loginova, V. A. Tkachev, A. B. Zezin, V. A. Kabanov, R. I. Kalyuzhnaya, and I. M. Papisov. SU Patent 642 411, (1979).

УДК 541(64+49)

## ОБРАЗОВАНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИИ ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ ГЕЛЬ–АМФОЛИТНЫЙ ДЕНДРИМЕР–ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО<sup>1</sup>

© 2009 г. О. А. Новоскольцева\*, В. Б. Рогачева\*, А. Б. Зезин\*, J. Joosten\*\*, J. Brackman\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*DSM Research

P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, the Netherlands

Изучены реакции комплексных гелей, образованных в результате сорбции слабо сшитыми полиэлектrolитными гидрогелями противоположно заряженного полипропилениминового амфолитного дендримера четвертой генерации, с ионогенными мицеллообразующими ПАВ. Установлено, что сорбция комплексными гелями ионов ПАВ, одноименно заряженных с амфолитным дендримером в составе комплекса, обусловлена двумя параллельными химическими реакциями, контролируемые концентрацией ПАВ и pH среды, которые приводят к формированию тройных комплексов сетка–дендример–ПАВ. Показано, что реакции комплексных гелей с ионами ПАВ, одноименно заряженными с сетчатым полиэлектrolитом, позволяют получать в зависимости от pH среды как отрицательно, так и положительно заряженные гидрогели, армированные дисперсными частицами комплекса дендример–ПАВ.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что интерполиэлектrolитные комплексы противоположно заряженных сетчатых и линейных полиэлектrolитов (ИПЭК) способны при определенных условиях сорбировать ионогенные мицеллообразующие ПАВ из водных растворов, превращаясь в полимер-коллоидные комплексы (ПКК). Такие реакции замещения линейных полиионов ионами ПАВ, или наоборот, ионов ПАВ линейными полиионами обнаружены и изучены для широкого ряда тройных систем, включающих катионные или анионные гели, линейные полиионы и ПАВ [1–3]. Установлено, что в зависимости от знака заряда компонентов тройной системы продуктами конкурентных реакций могут быть новые индивидуальные соединения (ИПЭК или ПКК) или тройные композиты, в которых ПКК формируется в фазе полиэлектrolитного геля.

Исследование конкурентных реакций с участием широкого ряда линейных полиэлектrolитов [2, 3], а также строго регулярных дендритных полиаминов – полипропилениминовых дендримеров [4] позволило выявить зависимость равно-

весия конкурентной реакции от химической природы, ММ и величины заряда полииона, а также от длины алифатического радикала ПАВ.

В настоящей работе впервые изучены конкурентные реакции в тройных системах, включающих амфолитный дендример, содержащий внутренние третичные аминогруппы и внешние карбоксильные группы. Наличие ионогенных групп с разным знаком заряда в одной дендримерной молекуле, как оказалось, привносит существенные особенности в равновесие конкурентных реакций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слабо сшитые поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия (ПАМПС-Na) и поли-N-диаллил-N-диметиламмоний хлорид (ПДМАХ) получали радикальной сополимеризацией 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или N-диаллил-N-диметиламмоний хлорида с N,N'-метиленабисакриламидом в 20% и 50%-ном водном растворе соответственно. Инициатором служили персульфат аммония и метабисульфит натрия (по 0.25% от массы мономера). Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 40°C в течение суток. Полученный гель поликислоты переводили в солевую форму, выдерживая в избыточном количестве NaOH в течение недели. Гели ПАМПС-Na и ПДМАХ отмывали в течение месяца дистиллиро-

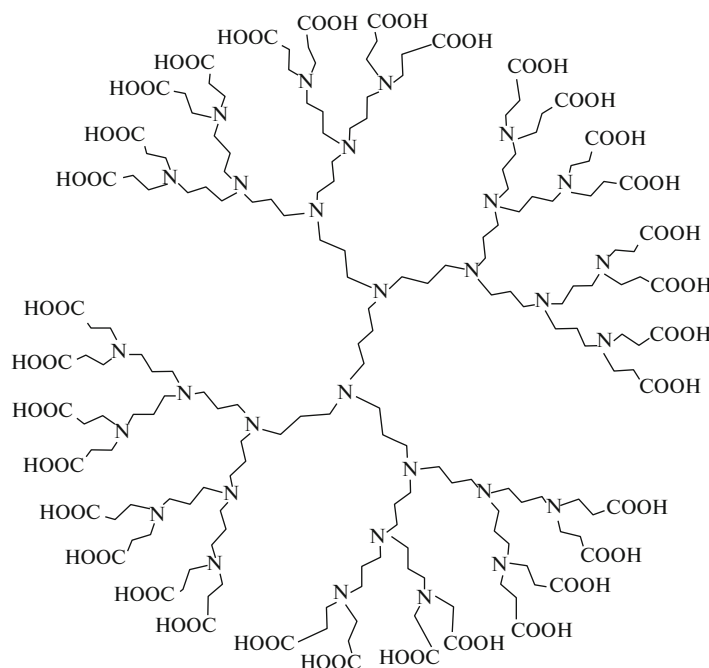
<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32318) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-168.2008.3).

E-mail: nsn07@yandex.ru (Новоскольцева Ольга Александровна).



ванной водой. Равновесную степень набухания гелей определяли как  $H = (m_n - m_c)/m_c$ , где  $m_n$  и  $m_c$  — массы равновесно набухшего и высушенного до постоянной массы образцов. Степень набухания полностью ионизованных гидрогелей в бессолевой среде составляла 300.

В работе использовали амфолитный дендимер четвертой генерации DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>, синтезированный фирмой DSM (Голландия). Структура DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>, содержащего 32 внешние карбоксильные группы и 30 внутренних третичных аминогрупп, показана ниже.



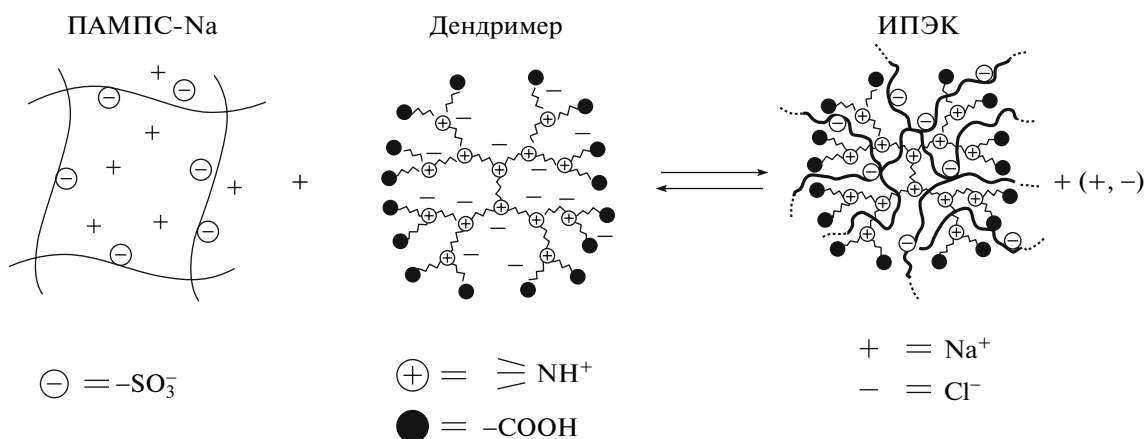
Концентрацию DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub> определяли методом потенциометрического титрования с помощью рН-метра “Radiometer рНМ-83” (Дания). Точность измерений  $\pm 0.02$  ед. рН.

В качестве ПАВ применяли додецилпиридиний хлорид (ДДПХ), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) и додецилбензосульфат натрия (ДДБС-Na) фирмы “Serva”. Концентрацию ПАВ определяли спектрофотометрически по полосе поглощения  $\lambda = 259$  нм ( $\epsilon = 4100$ ) в случае пиридиновых ПАВ и  $\lambda = 260$  нм ( $\epsilon = 420$ ) для ДДБС-Na. Измерения проводили на спектрофотометре “Hitachi 150-20” (Япония).

Исходными объектами для изучения конкурентных реакций в тройных системах служили образцы стехиометричных ИПЭК, которые получали, помещая образцы равновесно набухшего полностью ионизованного гидрогеля (ПАМПС-Na или ПДМАХ) в водные растворы амфолитного дендримера (концентрация дендримера 0.01 осново-моль/л, мольное соотношение противоположно заряженных групп дендримера и сетки равно двум). Заметим, что исходный ИПЭК (ПАМПС-DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) получали

сорбцией гелем ПАМПС-Na полностью протонированного DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub> из кислых сред (рН водного раствора дендримера составлял 2.6), в которых карбоксильные и аминные группы дендримера протонированы, и заряд дендримера определяется содержанием третичных аминогрупп. Соответственно ИПЭК (ПДМА-DAB-dendr-(COO)<sub>32</sub>) получали в щелочных средах (рН 9) в результате сорбции гелем ПДМАХ отрицательно заряженного амфолитного дендримера, содержащего полностью ионизованные карбоксильные группы. Реакции катионного и анионного гелей с амфолитными дендримерами были детально изучены в работе [5].

Ниже в качестве примера схематически показана реакция полисульфонатного геля с протонированным амфолитным дендримером. В результате сорбции образуется электронейтральный ИПЭК, содержащий эквимольные количества противоположно заряженных групп сетчатого полиэлектролита и дендримера [5]:



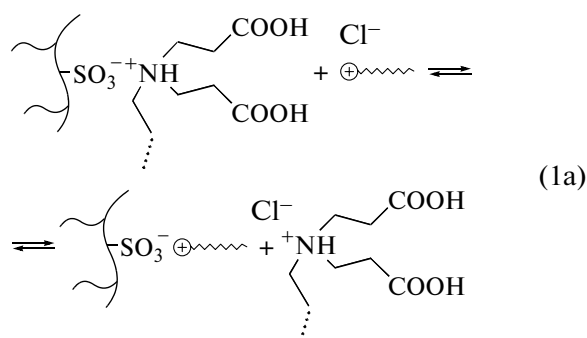
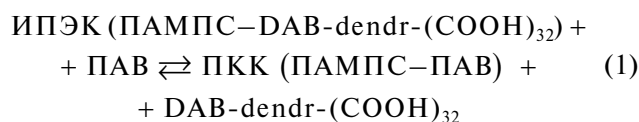
При этом изначально прозрачный сильно набухший гель превращается в матовый слабо набухающий комплексный гель, объем которого на два порядка меньше объема исходного образца, и степень набухания  $H \sim 1$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим вначале тройные системы, включающие анионный гель (ПАМПС-Na), протонированный DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub> и катионное ПАВ (ДДПХ или ЦПХ), в которых положительно заряженные дендример и ПАВ конкурируют за связывание с противоположно заряженным гидрогелем. Исходными объектами в этом случае служили ИПЭК (ПАМПС-DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>), включающие эквимольные количества противоположно заряженных сульфогрупп сетки и протонированных третичных аминогрупп дендримера. Образцы комплексных гелей с массой 100–200 мг помещали в водные бессолевые растворы ПАВ и далее следили за изменением концентрации дендримера и ПАВ в окружающем растворе и изменением внешнего вида образцов.

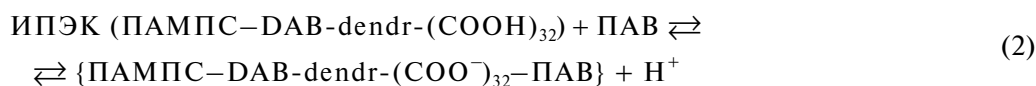
Оказалось, что при помещении ИПЭК (ПАМПС-DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) в водные растворы катионного ПАВ (как ДДПХ, так и ЦПХ) происходит сорбция ПАВ сетчатыми комплексными образцами. В принципе, сорбция катионов ПАВ в тройных системах, включающих амфолитный дендример, может быть обусловлена двумя химическими реакциями. В первую очередь это реакция замещения, в результате которой 30 молекул ПАВ могут замещать одну макромолекулу дендримера, содержащую 30 протонированных аминогрупп. Такая реакция, схематически пока-

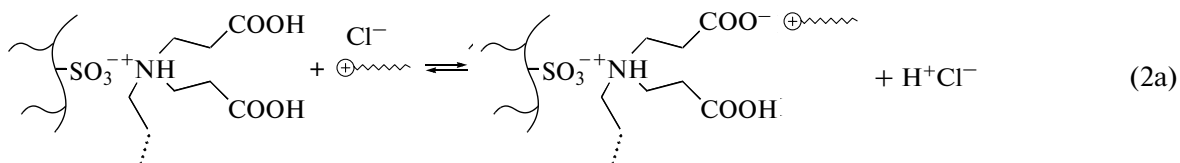
занная ниже (реакция (1) или (1a)), должна сопровождаться выделением в окружающий раствор дендримерных молекул, полностью утративших ионные контакты с сеткой, и образованием нового комплекса ПАМПС-ПАВ.



Аналогичные реакции замещения были изучены нами ранее для тройных систем, включающих вместо амфолитного дендримера положительно заряженные полипропилениминовые дендримеры [4] или линейные полиионы различной химической природы [2, 3].

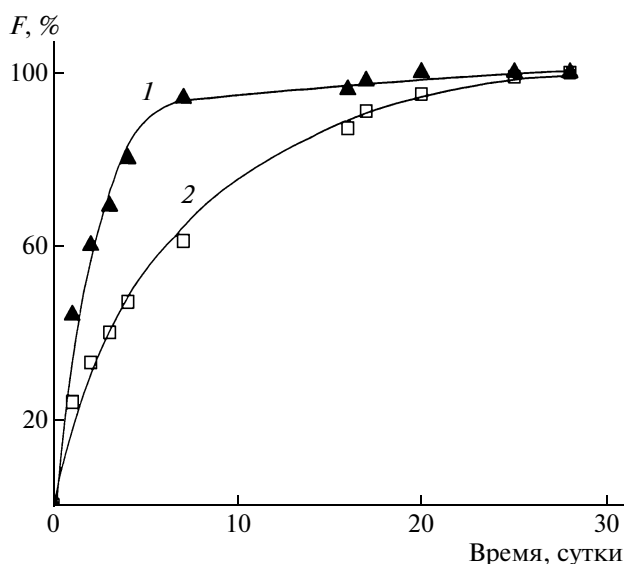
Кроме того, в состав исходного комплексного геля ИПЭК (ПАМПС-DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) входят периферийные карбоксильные группы амфолитного дендримера, непосредственно не участвующие в образовании электростатического комплекса с сеткой, которые также способны взаимодействовать с катионами ПАВ. Схема такой реакции представлена ниже.





Подобные реакции между поликарбоновыми кислотами и линейными поликатионами или катионными мицеллообразующими ПАВ были детально изучены в работах [6, 7].

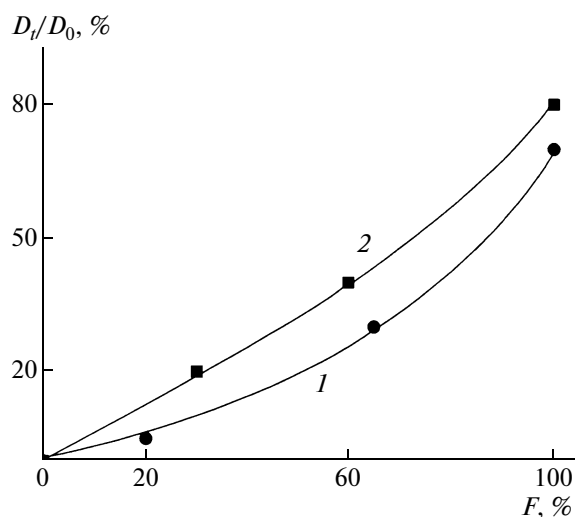
Рассмотрим результаты исследования конкурентной сорбции ПАВ в тройных системах, включающих анионный гель, положительно заряженный амфолитный дендример четвертой генерации и катионное ПАВ. На рис. 1 приведены кинетические кривые сорбции ДДПХ и ЦПХ образцами стехиометричных ИПЭК (ПАМПС-DAV-dendr-(COOH)<sub>32</sub>). Данные представлены в виде временной зависимости степени сорбции ПАВ  $F = (n_{\text{ПАВ}}/n_{\text{ПАМПС-Na}}) \times 100\%$ , где  $n_{\text{ПАВ}}$  и  $n_{\text{ПАМПС-Na}}$  — количество молей поглощенного ПАВ и сульфогрупп сетчатого полиэлектролита соответственно. Значение pH окружающего геля раствора для разных образцов составляло 4.0–4.5. В этих условиях равновесие обеих рассмотренных выше реакций (1) и (2) должно быть смещено в сторону связывания катионов ПАВ. Как видно на рис. 1, поглощение ПАВ комплексным гелем протекает медленно и завершается в течение 10–15 суток в случае ДДПХ и 20–25 суток в случае ЦПХ.



**Рис. 1.** Кинетические кривые сорбции ДДПХ (1) и ЦПХ (2) образцами ИПЭК (ПАМПС-DAV-dendr-(COOH)<sub>32</sub>).  $m_{\text{ИПЭК}} = 100\text{--}200$  мг,  $c_{\text{ПАВ}} = 0.045$  моль/л,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Сорбция ПАВ гелями ИПЭК сопровождается выделением молекул дендримера в окружающий раствор. Однако в отличие от изученных ранее полипропилениминовых дендримеров [4] амфолитный дендример переходит в окружающий раствор не полностью. На рис. 2 приведена степень десорбции амфолитного дендримера  $D_i/D_0$ , где  $D_i$  и  $D_0$  — количество молей дендримера, выделившегося в раствор в текущий момент времени и включенного в исходный образец ИПЭК (ПАМПС-DAV-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) соответственно, в зависимости от степени сорбции ПАВ. Для получения кривых образцы ИПЭК помещали в раствор ПАВ, содержащий 20–30 мол. % ПАВ по отношению к количеству дендримера (или сетки) в образце ИПЭК. После установления равновесия (~30 суток) определяли концентрацию ПАВ и DAV-dendr-(COOH)<sub>32</sub> в окружающем растворе методами спектрофотометрии и потенциометрического титрования соответственно, и образцы переносили в растворы ПАВ того же объема и той же начальной концентрации.

Из рис. 2 следует, что при всех степенях сорбции ДДПХ или ЦПХ количество выделившегося DAV-dendr-(COOH)<sub>32</sub> меньше количества поглощенного ПАВ. После завершения сорбции в



**Рис. 2.** Зависимость степени десорбции амфолитного дендримера из фазы геля в окружающий раствор от степени сорбции ДДПХ (1) и ЦПХ (2).  $c_{\text{ПАВ}} = 0.045$  моль/л,  $m_{\text{ИПЭК}} = 100\text{--}200$  мг,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

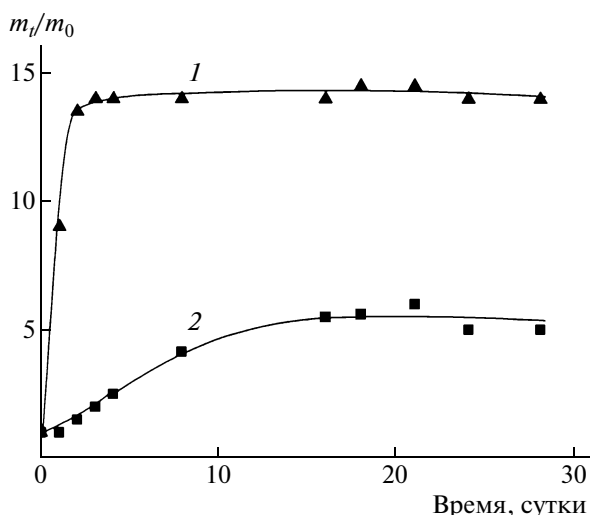


Рис. 3. Изменение относительной массы образцов ИПЭК (ПАМПС–DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) при их взаимодействии с эквимольным количеством ДДПХ (1) и ЦПХ (2).  $m_0 = 100–200$  мг,  $c_{\text{ПАВ}} = 0.045$  моль/л,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

окружающем растворе методом потенциометрического титрования обнаруживается только 80 мол. % (в случае сорбции ЦПХ) или 70 мол. % (в случае сорбции ДДПХ) дендримера, включенного в исходный образец ИПЭК. Другими словами, в фазе геля после завершения сорбции ПАВ остается 20–30 мол. % амфолитного дендримера. Такие системы очень стабильны, полного выделения амфолитного дендримера из фазы геля не наблюдается при выдерживании образцов в реакционной смеси в течение нескольких месяцев. Образование смешанных тройных систем подтверждает и внешний вид образцов, которые имеют характерный белый цвет. Степень набухания таких образцов в несколько раз превосходит степень набухания комплексов, образующихся при непосредственном взаимодействии геля ПАМПС–Na с теми же ПАВ ( $H \sim 1$ ). На рис. 3 показано, как изменяется относительная масса образцов  $m_t/m_0$  ( $m_t$  и  $m_0$  – масса образца в текущий момент времени и масса исходного равновесно набухшего ИПЭК) в процессе сорбции ПАВ. Видно, что в результате сорбции ДДПХ масса образцов комплексного геля и соответственно степень набухания увеличиваются в 15 раз, а в случае ЦПХ – в 5 раз.

Полученные результаты подтверждают высказанные выше соображения о протекании двух параллельных реакций (1) и (2) в изученных тройных системах. Можно предположить, что в продукте конкурентной реакции, протекающей в системе ПАМПС–DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>–ПАВ при данных условиях, 70–80 мол. % сульфогрупп

геля связано с катионами ПАВ, вытеснившими молекулы амфолитного дендримера, а остальные 20–30 мол. % – с аминогруппами амфолитного дендримера. При этом карбоксильные группы дендримера связывают катионный ПАВ в соответствии с реакцией (2).

Из реакций (1) и (2) следует, что равновесие обеих реакций контролируется концентрацией ПАВ в смеси. Проведенные нами ранее исследования конкурентных реакций в тройных системах, включающих анионный гель, ЦПХ и поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид или пропилениминовые дендримеры, показали, что конкурентная сорбция ЦПХ с выделением поликатиона в окружающий раствор может протекать только при концентрации ПАВ, близкой к ККМ [2–4]. В то же время при изучении взаимодействия линейных и сетчатых поликарбоновых кислот (полиакриловой, полиметакриловой или их сополимеров с акриламидом) с алкиламмоний галогенидами и алкилпиридиний галогенидами было установлено, что такие реакции осуществляются при концентрации ПАВ на два–три порядка ниже ККМ и контролируются pH среды [8, 9]. Так, образование комплекса сетчатого полиакрилата натрия с ДДПХ происходит при  $c_{\text{ДДПХ}} \geq 10^{-4}$  моль/л [9], в то время как ККМ для этого ПАВ составляет около  $1.5 \times 10^{-2}$  моль/л [10].

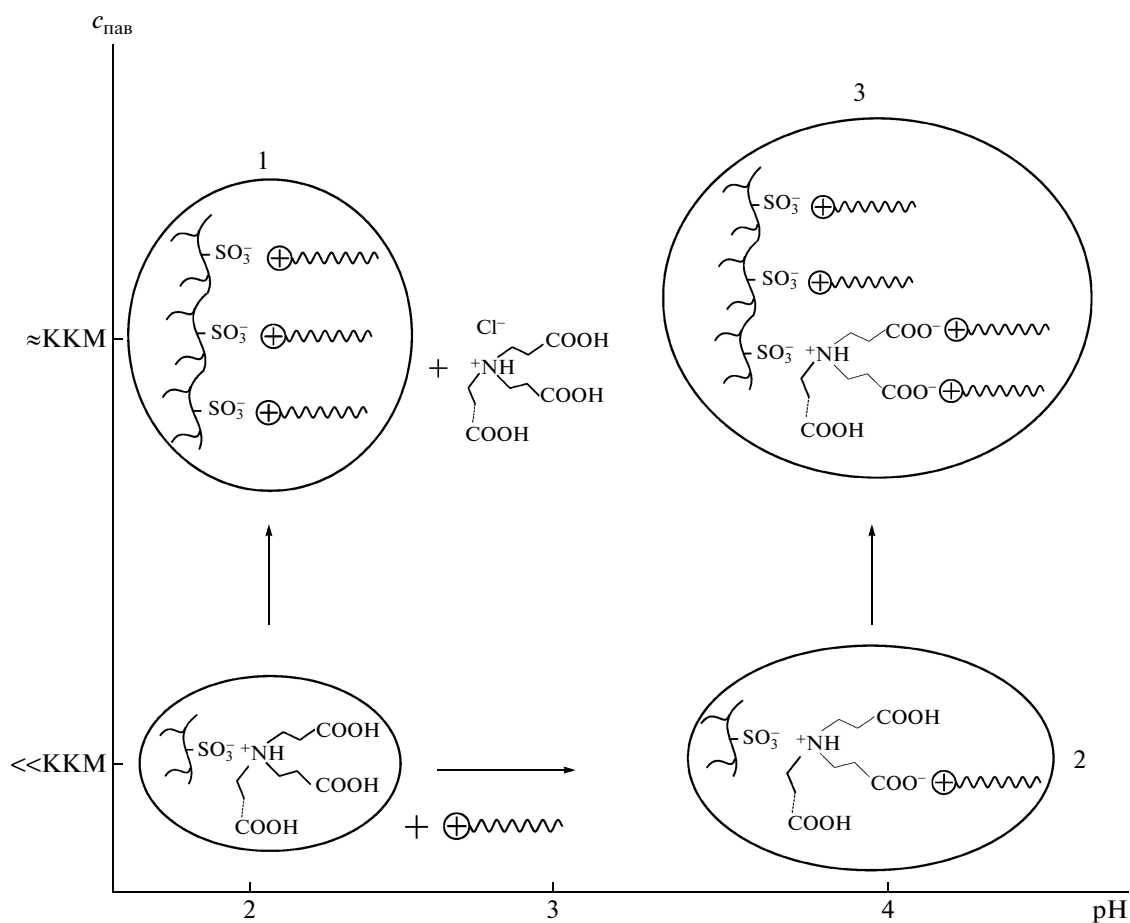
На рис. 4 приведены изотермы сорбции ДДПХ образцами ИПЭК (ПАМПС–DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>). Для получения изотерм сорбции образцы ИПЭК, в которых степень протонирования карбоксильных групп дендримера  $\alpha_{\text{COOH}}$  составляла 1, 0.7 и 0.6, инкубировали в растворах ДДПХ заданной концентрации в течение месяца. После экспериментального определения равновесной концентрации ПАВ в окружающем растворе рассчитывали степень сорбции ПАВ  $F^* = (n_{\text{ПАВ}}^* / n_{\text{ПАМПС-Na}}) \times 100\%$  ( $n_{\text{ПАВ}}^*$  – максимальное количество молей сорбированного ПАВ при данной равновесной концентрации). На рисунке видно, что изотермы сорбции ПАВ состоят из двух частей – пологой, располагающейся в области равновесных концентраций ПАВ  $c_{\text{ДДПХ}} < 10^{-2.2}$  моль/л, и крутой участка, расположенного в области концентраций ДДПХ, близких к ККМ. Из представленных выше соображений понятно, что основная крутая часть изотермы отражает конкурентное связывание ПАВ, сопровождающееся вытеснением амфолитного дендримера из исходного ИПЭК, а связыванию катионов ДДПХ периферийными карбоксильными группами амфолитного дендримера соответствует левая пологая часть изотерм. При этом конкурентная сорбция ДДПХ образцом ИПЭК (ПАМПС–DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>), включающим полностью протонированный дендример (рис. 4, кривая 1), происходит при равновес-

ной концентрации ДДПХ, близкой к ККМ. При уменьшении  $\alpha_{\text{COOH}}$ , т.е. уменьшении суммарного положительного заряда на молекуле амфолитного дендримера, изотермы сорбции смещаются в область меньших равновесных концентраций ПАВ (рис. 4, кривые 2 и 3).

При  $c_{\text{ПАВ}} \ll \text{ККМ}$  равновесие реакции (1) должно быть полностью смещено влево, что позволяет вычлнить вклад реакции (2) в общий процесс. Действительно, образец ИПЭК (ПАМПС-DAV-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) с массой 50–100 мг, погруженный в 5 мл  $10^{-3}$  моль/л водного раствора ДДПХ ( $\text{ККМ}_{\text{ДДПХ}} = 1.5 \times 10^{-2}$  моль/л при 25°C [10]), сорбирует ~5 мол. % (по отношению к количеству молей карбоксильных групп дендримера) ДДПХ, а pH окружающего раствора уменьшается от значения 4.0–4.5 до ~3.0. При этом дендример в окружающий раствор не выделяется, и масса образца практически не изменяется. Следовательно, в данных условиях протекает именно реакция образования солевых связей между катионами ДДПХ и карбоксильными группами амфолитного дендримера, сопровождающаяся выделением протонов (реакция (2)). При добавлении 0.1 N

водного раствора NaOH в количестве 30 мол. % (по отношению к количеству карбоксильных групп дендримера в образце) к трехкомпонентной реакционной смеси увеличивается количество сорбированного ДДПХ до 30 мол. % в отсутствие выделения дендримера. Наоборот, добавление к реакционной смеси соляной кислоты приводит к смещению равновесия реакции (2) влево (в сторону разрушения солевых связей между  $-\text{COO}^-$  и ДДП<sup>+</sup>) и соответственно к уменьшению количества сорбированного ПАВ. Специальные эксперименты показали, что в очень кислых средах (pH < 2.0) продуктом взаимодействия ИПЭК (ПАМПС-DAV-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) с ДДПХ или ЦПХ при концентрации ПАВ, близкой к ККМ, является ПКК (ПАМПС-ПАВ), практически не включающий молекулы амфолитного дендримера.

С учетом рассмотренных равновесий (1) и (2) ниже схематически показаны продукты взаимодействия исходного ИПЭК (ПАМПС-DAV-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) с ДДПХ, формирующиеся в фазе геля при различных pH и концентрации ПАВ.



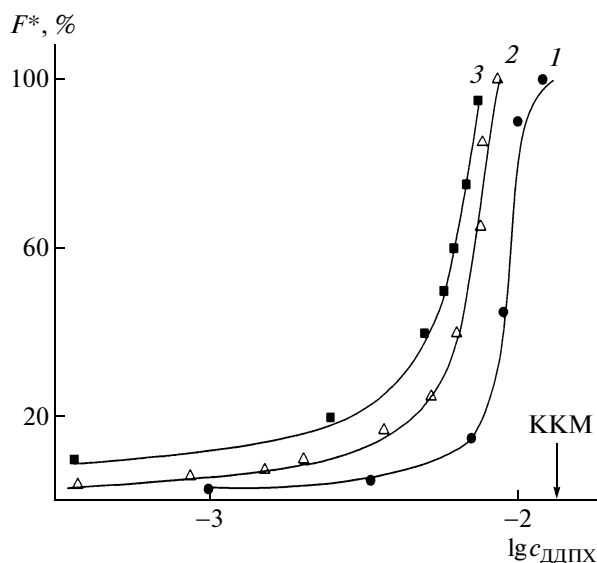


Рис. 4. Изотермы сорбции ДДПХ образцами ИПЭК (ПАМПС–ДАВ-dendr-(COOH)<sub>32</sub>).  $\alpha_{\text{COOH}} = 1$  (1), 0.7 (2) и 0.6 (3).  $T = 20^\circ\text{C}$ .  $m_{\text{ИПЭК}} = 100$  мг. Стрелкой указано значение  $\text{ККМ}_{\text{ДДПХ}}$  при  $25^\circ\text{C}$  [10].

Как видно, в сильно кислых средах, в которых равновесие реакции (2) полностью смещено влево, ИПЭК (ПАМПС–ДАВ-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) может взаимодействовать с алкилпиридиний галогенидами только при концентрациях ПАВ, близких к ККМ, превращаясь в ПКК (ПАМПС–ПАВ) – продукт 1 на диаграмме. При этом весь дендример выделяется в окружающий раствор в полностью протонированной форме. Однако при увеличении pH карбоксильные группы дендритного амфолита, включенного в исходный ИПЭК, связывают катионы ПАВ даже при очень низких концентрациях ПАВ. Образующийся при  $c_{\text{ПАВ}} \ll \text{ККМ}$  тройной комплекс (ПАМПС–амфолитный дендример–катионное ПАВ) включает эквимольные количества дендримера и сетки, а также 5–30 мол. % ПАВ (продукт 2 на диаграмме).

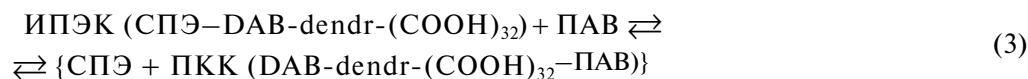
При концентрациях ПАВ, близких к ККМ, параллельно протекает реакция замещения аминогрупп дендримера катионами ПАВ (реакция (1)), и в результате двух параллельных реакций (1) и (2) образующийся продукт включает анионную сетку и ПАВ, а также 20–30 мол. % амфолитного дендримера (продукт 3 на диаграмме). Образование такого продукта, по-видимому, сопровождается возникновением дефектов, представляющих собой свободные ионогенные группы, заряд которых нейтрализован малыми противоионами. На-

личие последних и вызывает дополнительное набухание образцов (рис. 3).

В рамках этой работы представляет интерес также сравнить описанное выше поведение амфолитного дендримера ДАВ-dendr-(COOH)<sub>32</sub> и поведение катионного полипропилениминового дендримера третьей генерации ДАВ-dendr-(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>HCl, в котором суммарное количество внешних первичных и внутренних третичных аминогрупп совпадает с количеством третичных аминогрупп в молекуле амфолитного дендримера. Ранее нами было показано [4], что равновесие реакции замещения (1) для ДАВ-dendr-(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>HCl полностью смещено в сторону образования ИПЭК (ПАМПС–ДАВ-dendr-(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>H), т.е. вплоть до концентрации ПАВ, равной ККМ, ни ДДПХ, ни ЦПХ не способен вытеснить ДАВ-dendr-(NH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>HCl из образцов ИПЭК.

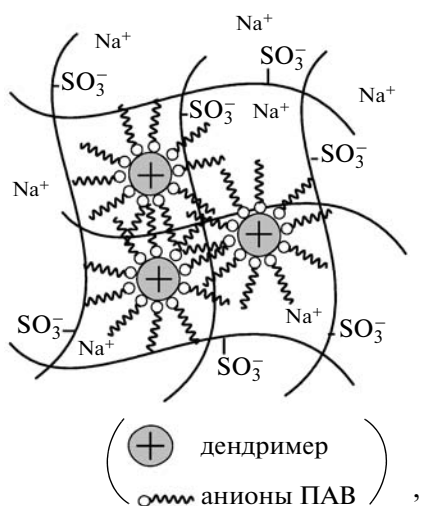
Следовательно, замена первичных аминогрупп полипропилениминовых дендримеров на третичные аминогруппы амфолитного аналога оказывается решающим фактором для изменения направления конкурентной реакции (1). Это, очевидно, обусловлено различной стабильностью комплексов, образованных первичными и третичными дендритными полиаминами. Известно, что объемные алкильные заместители при атоме азота, препятствующие сближению противоположно заряженных групп, существенно понижают стабильность ИПЭК на основе полиаминов. Так, ИПЭК на основе полиакриловой кислоты и первичных полиаминов (поли-L-лизина, разветвленного полиэтиленimina) устойчив вплоть до  $c_{\text{NaCl}} = 1.5\text{--}1.7$  моль/л [11]. В то же время ИПЭК, образованные поликарбоновыми кислотами и четвертичными полиаминами, разрушаются уже при достижении  $c_{\text{NaCl}} = 0.5$  моль/л [12]. Можно думать, что уменьшение стабильности исходного ИПЭК при переходе от полипропилениминового к амфолитному дендримеру и определяет различные направления реакции (1).

Представляет интерес также рассмотреть поведение тройных систем другого типа, включающих одноименно заряженные сетчатый полиэлектролит (СПЭ) и ПАВ, конкурирующие за связывание с противоположно заряженным амфолитным дендримером. В этом случае образцы ИПЭК сорбируют ионы ПАВ из водных растворов, что приводит к замещению фрагментов сетки одноименно заряженными ионами ПАВ и образованию нового соединения ПКК (ДАВ-dendr-(COOH)<sub>32</sub>–ПАВ), который остается в фазе геля:

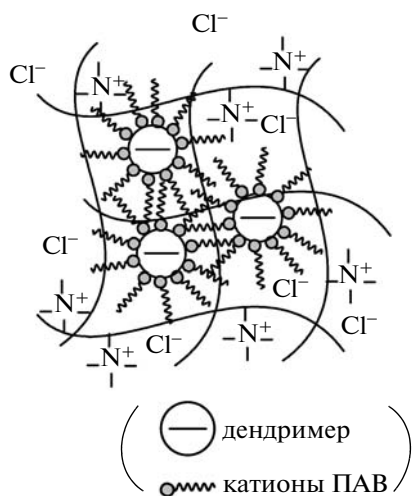


Аналогичные реакции были подробно рассмотрены для тройных систем, включающих линейные полиамины [1] и полипропилениминовые дендримеры [4]. Продуктом такой реакции является композит, представляющий собой полиэлектролитную сетку, армированную частицами ПКК. При этом частицы ПКК сохраняют некоторое число зацеплений с сетчатой матрицей, что значительно снижает степень набухания армированных гелей ( $H \approx 50$ ) по сравнению со степенью набухания слабо сшитого полиэлектролитного гидрогеля ( $H = 300$ ).

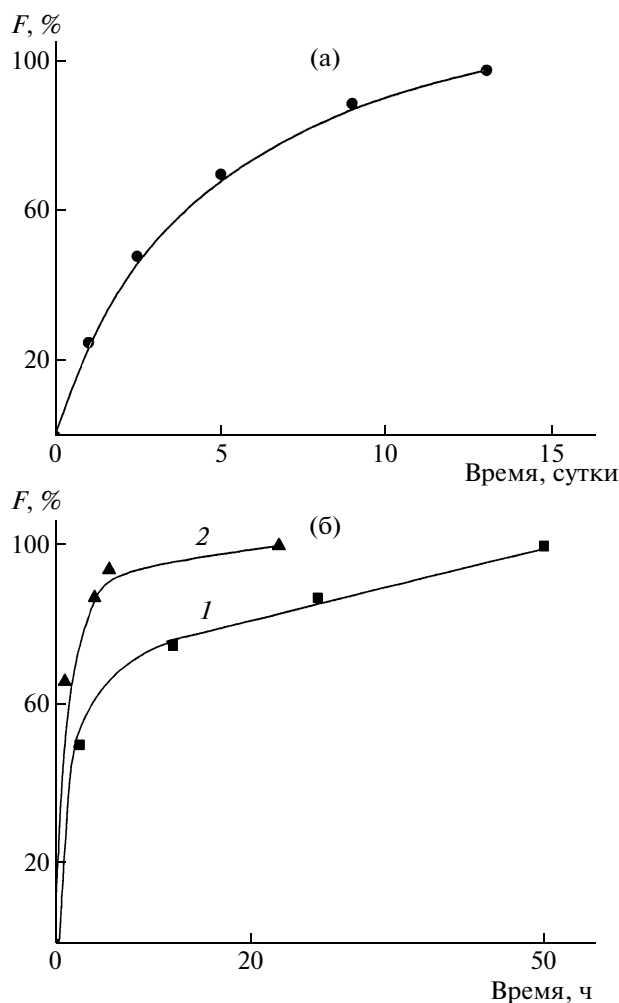
Очевидно, возможности получения армированных структур существенно расширяются при использовании в реакции (3) амфолитных дендримеров. В этом случае в зависимости от заряда амфолитной дендримерной частицы, величина которого контролируется pH среды, могут быть получены как анионные



так и катионные гидрогели, включающие дисперсные частицы ПКК:



В качестве примера на рис. 5а представлена кинетическая кривая сорбции анионного ПАВ (ДБС-Na) комплексным гелем ИПЭК (ПАМПС-DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) при  $\alpha_{\text{COOH}} = 1$ ;



**Рис. 5.** Кинетические кривые сорбции ПАВ комплексным гелем. а: ПАВ – ДДБС-Na, гель ИПЭК (ПАМПС–DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) при  $\alpha_{\text{COOH}} = 1$ ; б: ПАВ – ДДПХ (1) и ЦПХ (2), гель ИПЭК (ПДМА–DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) при степени протонирования аминогрупп дендримера в комплексном геле  $\alpha_{\text{N}^+} = 0$ .  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{ИПЭК}} = 100$  мг,  $c_{\text{ДДБС-Na}} = 0.005$  моль/л,  $c_{\text{ДДПХ}} = 0.025$  моль/л,  $c_{\text{ЦПХ}} = 0.005$  моль/л.

(ПАМПС-DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub>) в кислых средах, где DAB-dendr-(COOH)<sub>32</sub> является поликатионом, а на рис. 5б приведены аналогичные кривые для поглощения катионных ПАВ (ДДПХ и ЦПХ) гелем ИПЭК (ПДМА-DAB-dendr-(COO)<sub>32</sub>) из щелочных сред, в которых амфолитный дендример является полианионом. Видно, что предельное количество сорбируемого ПАВ определяется количеством противоположно заряженных групп дендримера в исходном образце ИПЭК. Из рис. 5 также следует, что образование новых комплексных структур на основе катионного геля (с участием периферических карбоксильных групп дендримера, рис. 5б) протекает значительно быстрее (за 1–2 суток), чем реакция замещения с участием внутренних аминогрупп

дендримеров, продолжающаяся несколько недель (рис. 5а).

Следует отметить, что заряд дендримерной частицы, включенной в состав армированного геля, можно варьировать, меняя рН окружающего раствора. Это вызывает изменение состава комплекса дендример–ПАВ и соответственно перераспределение компонентов между фазами геля и раствора.

Таким образом, в зависимости от знака и величины заряда амфолитной дендримерной частицы конкурентные реакции в тройных системах могут приводить к получению различных комплексных материалов на основе сетчатых полиэлектролитов, причем незначительное изменение рН или концентрации ПАВ сопровождается существенным изменением состава и свойств продуктов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоскольцева О.А., Крупенина Т.В., Сульянов С.Н., Бельченко Н.Н., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1146.
2. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Новоскольцева О.А. // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 1. С. 51.
3. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Novoskoltseva O.A., Kabanov V.A. // Macromol. Symp. 2004. V. 211. № 1. P. 157.
4. Рогачева В.Б., Новоскольцева О.А., Зезин А.Б., Joosten J., Brackman J. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1649.
5. Рогачева В.Б., Панова Т.В., Быкова Е.В., Зезин А.Б., Joosten J., Brackman J. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 3. С. 369.
6. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 772.
7. Ибрагимова З.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
8. Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 969.
9. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Khandurina Yu.V., Novoskoltseva O.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 126. P. 79.
10. Goddard E.D. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins. Boca Raton: CRC, 1993.
11. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.
12. Гуляева Ж.Г., Алдошина И.В., Зансохова М.Ф., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 776.



УДК 541.64:532.77

## СМЕШАННЫЕ МИЦЕЛЛЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО И АНИОННОГО АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ИДЕНТИЧНЫМ ГИДРОФОБНЫМ БЛОКОМ<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. А. Лысенко\*, А. Н. Трусов\*, П. С. Челушкин\*, Т. К. Бронич\*\*,  
А. В. Кабанов\*, \*\*, А. Б. Зезин\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Department of Pharmaceutical Sciences

University of Nebraska Medical Center

986025 Nebraska Medical Center, 68198–6025, Omaha, Nebraska, USA

Методами турбидиметрии, УФ-спектрофотометрии, флуоресцентной спектроскопии, динамического светорассеяния и скоростной седиментации исследовано мицеллообразование и комплексообразование катионного (ПС–поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид) и анионного (ПС–полиакрилат натрия) диблок-сополимеров с идентичным ПС-блоком в разбавленных водно-солевых растворах. Смешение заранее приготовленных водных дисперсий индивидуальных мицелл сополимеров сопровождается образованием только нерастворимых продуктов, предположительно межмицеллярных интерполиэлектrolитных комплексов. В то же время смешение диблок-сополимеров в неселективном растворителе с его последующей градиентной заменой на воду в условиях подавления интерполиэлектrolитных взаимодействий приводит к получению смешанных диблок-сополимерных мицелл, дисперсионно устойчивых при избытке заряженных звеньев любого из полимерных компонентов. Мицеллы состоят из нерастворимого ПС-ядра и смешанной интерполиэлектrolитной короны, а их гидродинамические характеристики определяются соотношением заряженных звеньев смешиваемых диблок-сополимеров. Обнаружена способность смешанных мицелл связывать макромолекулы гомополиэлектrolита (полистиролсульфоната натрия) из водных растворов с образованием трехкомпонентных комплексов. При этом в зависимости от состава смешанных мицелл трехкомпонентные комплексы могут быть как дисперсионно-устойчивыми, так и агрегировать с образованием осадка.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди обширного класса блок-сополимеров особое место занимают амфифильные блок-сополимеры с полиэлектrolитными и неполярными блоками, образующие в водных средах структуры с гидрофобным ядром и заряженной гидрофильной короной. Сочетание полиэлектrolитных и мицеллообразующих свойств открывает перспективы практического применения таких сополимеров как наноконтейнеров для комбинированного связывания противоположно заряженных макромолекул, ионов металлов, молекул амфифильных соединений, солюбилизации неполярных органических веществ. В насто-

ящее время такие сополимеры приобретают все большее значение для целей катализа, модификации поверхностей, а также для направленного транспорта лекарственных препаратов в клетки [1].

Одним из способов усложнения структурной организации блок-сополимерных наночастиц и расширения их функциональных возможностей является получение смешанных (гибридных) структур с общим гидрофобным ядром и химически разнородной короной. Такие частицы могут быть как однокомпонентными, образованными трехблочным сополимером с гидрофобным и двумя разными гидрофильными блоками [2, 3], так и многокомпонентными, получаемыми при смешении нескольких диблок-сополимеров с химически идентичным гидрофобным блоком [4–6]. Второй подход представляется весьма перспективным, поскольку он позволяет изменять свойства блок-сополимерных структур несинтетическими способами, т.е. путем самосборки

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32964 и 06-03-90153-ННФ\_а), National Science Foundation, США (грант DMR-0513699) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-168.2008.3).

E-mail: lysenko@genebee.msu.su (Лысенко Евгений Александрович).

различных диблок-сополимеров с варьируемым соотношением компонентов в смеси.

К настоящему времени в литературе описаны несколько примеров двухкомпонентных смешанных мицеллярных структур с короной из гидрофильного неионного и полиэлектролитного блоков. В частности, детально исследованы смешанные мицеллы на основе блок-сополимеров ПС–полиметакриловая кислота и ПС–полиэтиленоксид [4, 5], а также везикулы на основе блок-сополимеров положительно заряженный протонированный ПС–поли-4-винилпиридин и незаряженный ПС–полиакриловая кислота в кислых средах [6].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения двухкомпонентных полимерных мицелл с общим гидрофобным ядром и смешанной катионно-анионной короной на основе противоположно заряженных амфифильных диблок-сополимеров с идентичным гидрофобным блоком, изучению влияния соотношения смешиваемых компонентов на дисперсионную устойчивость, молекулярные и интерполиэлектролитные свойства таких частиц. В данном случае речь идет о получении гибридных полимерных наночастиц, сочетающих свойства полимерных мицелл, катионных и анионных полиэлектролитов и интерполиэлектролитных комплексов. Предлагаемая статья является первой публикацией, посвященной данному вопросу.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катионного амфифильного диблок-сополимера использовали ПС–поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭПБ) [7], а в качестве анионного амфифильного диблок-сополимера – ПС–полиакриловую кислоту (ПАК) [8]. Средневесовая степень полимеризации  $P_w$  всех блоков была одинакова и составила 100 звеньев. Также использовали образец<sup>2</sup> ПС–ПАК(500) ( $P_w = 100$  для ПС-блока и  $P_w = 500$  для ПАК-блока), модифицированный введением некоторого числа ковалентно связанных с основной цепью 4'-аминометилфлуоресцеиновых групп, которые служили флуоресцентными метками [9]. Модифицированный ПС–ПАК(500) (далее обозначенный как ПС–ПАК\*) содержал в среднем 1 метку на 5100 карбоксильных групп. Гомополиэлектролитом служил образец полистиролсульфоната натрия (ПСС-Na, "Polysciences Inc.", США) со средневязкостной степенью полимеризации  $P_n = 2400$ . В работе также использовали трис(гид-

роксиметил)аминометан (ТРИС), NaCl (о.с.ч.), NaOH (о.с.ч.) и бидистиллированную воду.

Водные дисперсии индивидуальных мицелл ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК готовили методом диализа по единой методике. Изначально образцы блок-сополимеров растворяли в неселективном смешанном растворителе (ДМФА : метанол = 80 : 20 об. %). Далее при интенсивном перемешивании в раствор по каплям добавляли двукратный избыток воды. Полученную водно-органическую смесь тщательно перемешивали в течение суток, после чего диализовали относительно воды. Концентрацию блок-сополимеров в полученных водных дисперсиях определяли либо потенциометрически (ПС–ПАК), либо спектрофотометрически при длине волны  $\lambda = 257$  нм (ПС–ПЭПБ). В результате получили водные дисперсии мицелл ПС–ПЭПБ или ПС–ПАК. Мицеллы имели сферическую морфологию, а их гидродинамический радиус составил 25 нм для ПС–ПЭПБ и 50 нм для натриевой соли полностью нейтрализованной ПС–ПАК (ПС–ПАК-Na).

Водные дисперсии смесей ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК-Na готовили двумя различными способами. Первый способ (смешение индивидуальных мицелл ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК-Na) состоял в непосредственном смешении предварительно приготовленных водных растворов индивидуальных мицелл сополимеров в кислых средах, в которых ПАК полностью протонирована, чтобы предотвратить интерполиэлектролитные взаимодействия ( $pH < 2$ ), с последующим повышением pH до полного заряжения ПС–ПАК ( $pH 9$ ).

Второй способ (совместное мицеллообразование ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК) состоял в предварительном растворении смеси ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК (или ПС–ПАК\*) заданного состава в неселективном растворителе (ДМФА : метанол = 80 : 20 об. %). В полученный прозрачный раствор при интенсивном перемешивании по каплям добавляли двукратный избыток водного раствора соляной кислоты,  $pH \approx 1.5$  (соляная кислота необходима для предотвращения интерполиэлектролитных взаимодействий ПЭПБ и ПАК на стадии мицеллообразования). Полученную водно-органическую смесь тщательно перемешивали в течение суток, после чего диализовали относительно водного раствора соляной кислоты ( $pH \approx 1.5$ ). Концентрацию блок-сополимеров в водных дисперсиях определяли спектрофотометрически по поглощению ПС- и ПЭПБ-звеньев при  $\lambda = 257$  нм. Далее в приготовленные водные дисперсии смеси диблок-сополимеров вводили NaOH до полной нейтрализации HCl и ПС–ПАК.

Все эксперименты проводили в буферном растворе ТРИС/HCl (0.01 моль/л) для поддержания постоянного щелочного pH 9, т.е. в условиях полного заряжения обоих компонентов.

<sup>2</sup> Образцы исходного ПС–поли-4-винилпиридина, ПС–ПАК и ПС–ПАК(500) были синтезированы и любезно предоставлены нам проф. А. Eisenberg (McGill University, Montreal, Quebec, Canada).

Турбидиметрические измерения выполняли на УФ-спектрофотометре “Lambda-25” (“Perkin-Elmer”, США) в кварцевых кюветах толщиной 1 см при длине волны 500 нм, при которой все полимерные компоненты оптически прозрачны. Мутность системы  $\tau$  рассчитывали как  $\tau = (100 - T)/100$ , где  $T$  – светопропускание раствора (%).

УФ-спектры водных смесей ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК-Na регистрировали на спектрофотометре “Lambda-25” (“Perkin-Elmer”, США) в кварцевых кюветах толщиной 1 см. В случае фазового разделения нерастворимую фазу предварительно отделяли от раствора на препаративной ультрацентрифуге “Eppendorf” (Германия) в течение 15 мин при скорости вращения ротора 13200 об/мин, после чего записывали УФ-спектры супернатанта. Совокупную концентрацию обоих блок-сополимеров в растворе определяли при  $\lambda = 257$  нм, соответствующей максимуму поглощения ПЭПБ- и ПС-звеньев в УФ-диапазоне.

Спектры возбуждения и флуоресценции растворов, содержащих ПС–ПАК\*-Na, записывали на спектрофлуориметре “Hitachi-2000” (Япония) с использованием кварцевой кюветы для флуоресценции толщиной 1 см,  $\lambda_{\text{возб}} = 495$  нм и  $\lambda_{\text{флуор}} = 520$  нм. Все измерения проводили при комнатной температуре не ранее чем через 1 сутки после приготовления растворов.

Седиментационные измерения осуществляли на аналитической центрифуге “Beckman” (США) при скорости вращения ротора 20000 об/мин. Измерения проводили в сканирующем варианте при длине волны 280 нм. Коэффициенты седиментации  $S$  (в единицах Сведберга) рассчитывали по скорости смещения границы седиментационного профиля.

Эксперименты по динамическому светорассеянию выполняли на фотометре рассеянного лазерного света ALV-5 фирмы ALV (Германия), с He-Ne-лазером мощностью 25 мВт,  $\lambda = 630$  нм, в качестве источника света и углом рассеяния  $\theta = 90^\circ$ . Перед всеми измерениями образцы тщательно обеспыливали двукратным фильтрованием через мембранные фильтры “Millipore” (США) со средним размером пор 0.45 мкм. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли при помощи 72-канального коррелометра “ФотоКорр-М” (Россия). Значения коэффициентов диффузии рассчитывали методами кумулянтов и регуляризации автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света. Эффективные гидродинамические радиусы  $R_h$  определяли из коэффициентов диффузии по уравнению Стокса.

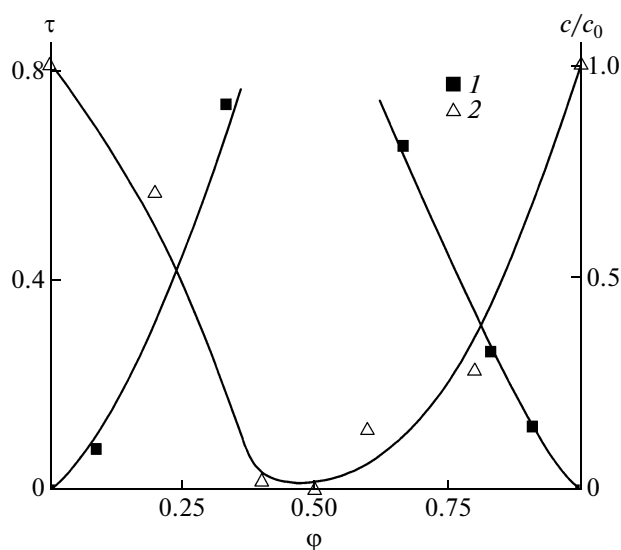


Рис. 1. Диаграммы дисперсионной устойчивости смесей ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК-Na, полученных смешением водных растворов индивидуальных мицелл, как зависимости  $\tau$  (1) и  $c/c_0$  (2) от  $\phi$ ;  $c_0 = ([\text{ПАК-Na}] + [\text{ПЭПБ}])_0 = 1 \times 10^{-3}$  осново-моль/л,  $[\text{NaCl}] = 0.1$  моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Фазовое поведение водных смесей (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК-Na)

Дисперсионную устойчивость смесей (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК-Na) в воде исследовали методами турбидиметрии и фазового анализа. В качестве критериев стабильности изучаемых дисперсий были выбраны их мутность  $\tau$  и относительное содержание блок-сополимеров в растворе  $c/c_0$  ( $c = [\text{ПЭПБ}] + [\text{ПС}]$  – равновесная концентрация звеньев ПС и ПЭПБ в супернатанте после отделения нерастворимых продуктов, а  $c_0$  – их общая концентрация в системе). Состоянию устойчивой дисперсии (образованию растворимых частиц) соответствуют области составов с  $\tau \approx 0$  и  $c/c_0 \approx 1$ .

Зависимости мутности и относительного содержания блок-сополимеров в растворе от соотношения компонентов в смесях (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК-Na), приготовленных первым способом (т.е. смешением водных растворов индивидуальных мицелл), приведены на рис. 1. В качестве характеристики состава смеси выбрана мольная доля анионных групп  $\phi$ :

$$\phi = \frac{[\text{ПАК-Na}]}{[\text{ПАК-Na}] + [\text{ПЭПБ}]}$$

При этом исходным компонентам соответствуют значения  $\phi = 0$  (ПС–ПЭПБ) и  $\phi = 1$  (ПС–ПАК-Na). Состав  $\phi = 0.5$  отвечает стехиометрии заряженных групп сополимеров в смеси, область  $0 < \phi < 0.5$  – избыточному содержанию поликати-

онного, а область  $0.5 < \varphi < 1$  — избыточному содержанию полианионного компонента.

На рис. 1 видно, что водные дисперсии, полученные смешением растворов мицелл ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК-Na, претерпевают фазовое разделение независимо от соотношения полимерных компонентов.

В водных средах при умеренных температурах ПС-ядро находится в стеклообразном состоянии [10], что делает невозможным структурные перестройки ядер мицелл при взаимодействии их корон. Следовательно, дисперсионная неустойчи-

вость смесей разноименно заряженных мицелл ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК-Na может быть интерпретирована образованием нерастворимых межмицеллярных интерполиэлектrolитных комплексов (ИПЭК). Появление таких ИПЭК обусловлено электростатическим связыванием звеньев противоположно заряженных ионных блоков сополимеров и образованием дисперсионно неустойчивых межмицеллярных агрегатов (схема 1, для простоты малые противоионы на схеме не показаны).

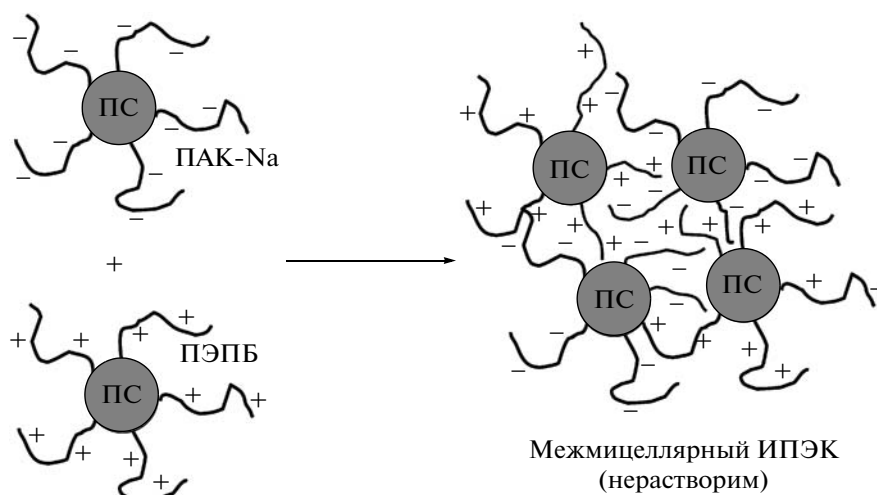


Схема 1.

Качественно иная картина фазового поведения наблюдается для систем (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК-Na), полученных путем совместного мицеллообразования диблок-сополимеров. Нерастворимые частицы в этом случае образуются только в области стехиометрии ( $\varphi \approx 0.5$ ), тогда как при определенном избытке заряженных звеньев любого из блок-сополимеров ( $\varphi \leq 0.3$  и  $\varphi \geq 0.7$ ) на диаграммах растворимости появляются области с  $\tau \approx 0$  и  $c/c_0 \approx 1$ , т.е. система становится дисперсионно устойчивой (рис. 2).

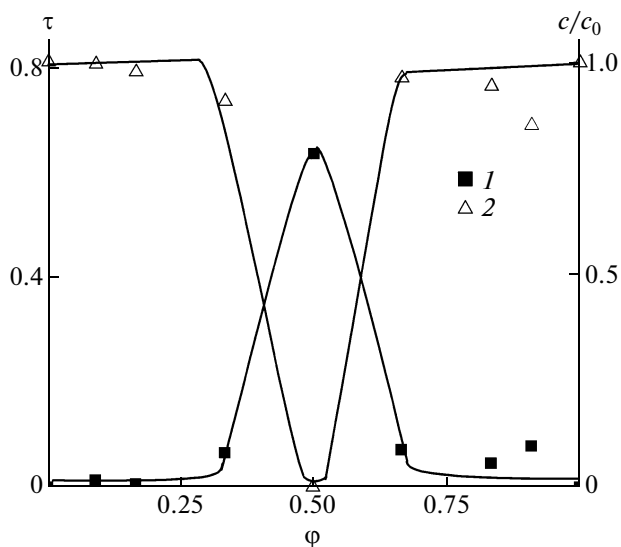
Для ответа на вопрос об интерполиэлектrolитных взаимодействиях противоположно заряженных звеньев блок-сополимеров в областях образования гомогенных растворов в смесях (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК-Na), полученных путем совместного мицеллообразования, было исследовано тушение флуоресценции в системе (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК\*-Na) в зависимости от  $\varphi$ .

На рис. 3 представлены зависимости относительной интенсивности флуоресценции меток  $I/I_0$  ( $I$  — флуоресценция раствора (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК\*-Na),  $I_0$  — флуоресценция раствора ПС–ПАК\*-Na в отсутствие катионного сополимера) для растворимых дисперсий блок-сополи-

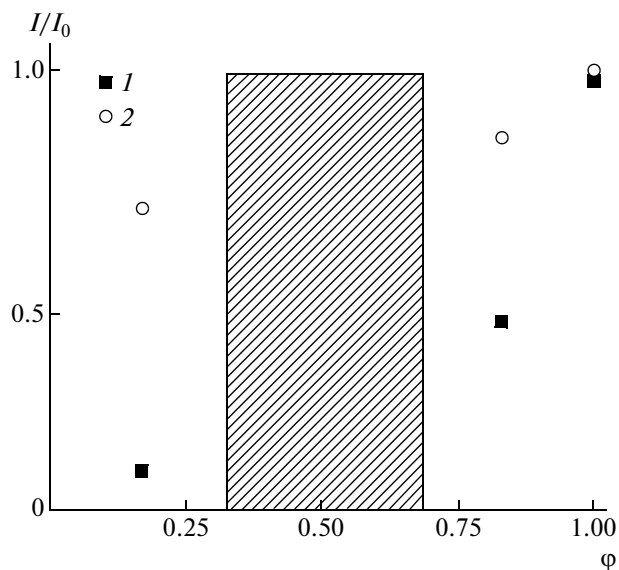
меров, полученных в ходе их совместного мицеллообразования, от  $\varphi$  при двух различных значениях ионной силы раствора ( $[NaCl] = 0.1$  и  $1.0$  моль/л соответственно).

Видно, что при  $[NaCl] = 0.1$  моль/л наблюдается существенное уменьшение значений  $I/I_0$  в избытке полианионного компонента ( $\varphi = 0.83$ ) и практически полное тушение флуоресценции в избытке поликатионного компонента ( $\varphi = 0.17$ ). Такое поведение свидетельствует об образовании контактов метка–тушитель. Поскольку тушителями в данной системе являются пиридиновые звенья, а флуоресцентные метки ковалентно связаны с полианионными цепями, образование контактов метка–тушитель должно происходить за счет электростатического связывания звеньев ПЭПБ и ПАК\*-Na.

Известно, что электростатические взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов эффективно экранируются введением в раствор избытка низкомолекулярной соли [11]. Следовательно, повышение концентрации NaCl должно сопровождаться разрушением интерполимерных солевых связей, ослаблением контактов метка–тушитель и увеличением интенсивности флуоресценции звеньев ПАК\*-Na в растворе.



**Рис. 2.** Диаграммы дисперсионной устойчивости смесей ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК-Na, полученных путем совместного мицеллообразования диблок-сополимеров, как зависимости  $\tau$  (1) и  $c/c_0$  (2) от  $\phi$ .  $c_0 = ([\text{ПАК-Na}] + [\text{ПЭПБ}])_0 = 1 \times 10^{-3}$  осново-моль/л,  $[\text{NaCl}] = 0.1$  моль/л.



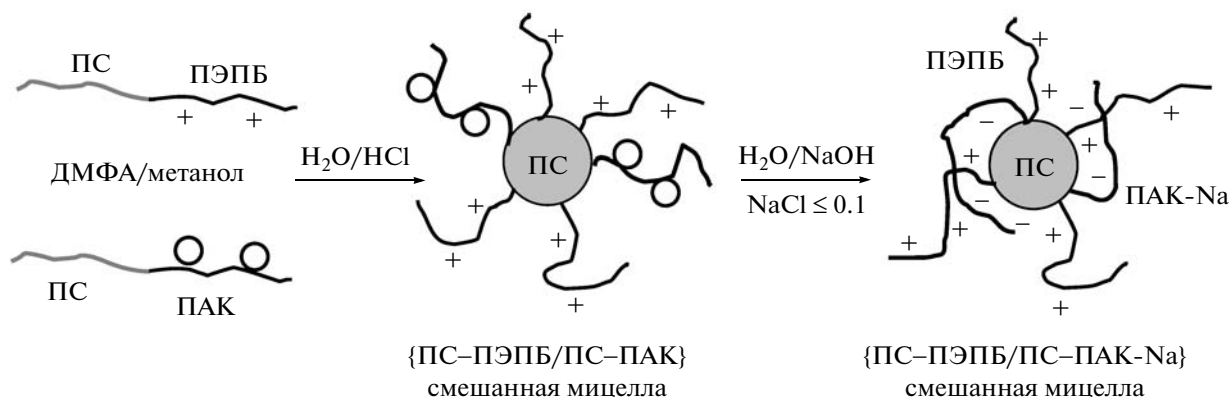
**Рис. 3.** Зависимость относительной интенсивности флуоресценции ( $I/I_0$ ) ПС–ПА\*-Na в водных дисперсиях, полученных путем совместного мицеллообразования ПС–ПЭПБ и ПС–ПАК\*-Na, от  $\phi$  при  $[\text{NaCl}] = 0.1$  (1) и  $[\text{NaCl}] = 1.0$  моль/л (2).  $[\text{ПАК*-Na}] = 7 \times 10^{-4}$  осново-моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 495$  нм,  $\lambda_{\text{флуор}} = 520$  нм. Заштрихованная область – область нерастворимости.

Действительно, повышение ионной силы до  $[\text{NaCl}] = 1.0$  моль/л приводит к возгоранию флуоресценции ПС–ПАК\*-Na (рис. 3). Полученный результат указывает на то, что образование контактов метка–тушитель в данной системе действительно носит электростатический характер и является следствием образования ИПЭК между блоками ПЭПБ и ПАК\*-Na.

Таким образом, данные турбидиметрии и фазового анализа продемонстрировали принципиальное различие дисперсионного поведения смеси индивидуальных мицелл и смеси (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК-Na), полученной методом совместного мицеллообразования. Необходимо, однако, отметить,

что метод тушения флуоресценции свидетельствует об образовании растворимых интерполиэлектролитных комплексов в системе (ПС–ПЭПБ) + (ПС–ПАК-Na), полученной методом совместного мицеллообразования при избытке заряженных звеньев одного из сополимеров.

Совокупность представленных данных может быть интерпретирована образованием смешанных агрегатов (мицелл) с общим ПС-ядром и интерполиэлектролитной (ПЭПБ/ПАК-Na)-коронкой в процессе совместного мицеллообразования диблок-сополимеров (схема 2, для определенности представлен случай, когда  $\phi < 0.5$ , малые противоионы на схеме не показаны).



**Схема 2.**

Вывод об образовании смешанных мицелл хорошо объясняет факт неполного возгорания флуоресценции в области высоких концентраций NaCl (рис. 3). Этот эффект в обсуждаемом случае обусловлен сохранением контактов между полиэлектролитными блоками даже в условиях полного экранирования электростатических взаимодействий между заряженными блоками ионами соли, т.е. о включении обоих сополимеров в единую структуру.

Причиной образования смешанных мицелл может быть увеличение комбинаториальной энтропии системы на стадии мицеллообразования в водно-органическом растворителе с низким содержанием воды при условии свободного обмена блок-сополимерных цепей между образующимися мицеллами [10] и отсутствии сильных интерполиэлектролитных взаимодействий. При дальнейшем повышении содержания воды наблюдается переход ПС-ядра в стеклообразное состояние, что в свою очередь приводит к кинетическому “замораживанию” смешанных мицеллярных структур.

Хотя исследование структуры смешанных мицелл не было предметом данной публикации, можно высказать некоторые предварительные соображения относительно строения мицеллярной короны. По-видимому, катионные и анионные блоки в короне более или менее перемешаны, т.е. такие мицеллы не являются янус-мицеллами [12]. В противном случае, с большой долей вероятности, следовало бы ожидать межмицеллярной агрегации в системе. Однако представленные ниже данные по гидродинамическим свойствам смешанных мицелл не подтвердили факта такой агрегации.

Основываясь на аналогии с уже изученными ИПЭК на основе мицелл ионного амфифильного диблок-сополимера и макромолекул противоположно заряженного линейного гомополиэлектролита [13, 14], а также смешанных мицелл {ПС-полиметакриловая кислота/ПС-полиэтиленоксид} [5], можно предположить “псевдо-мульти-слоистую” (термин, предложенный в работе [5]) структуру короны мицелл {ПС-ПЭПБ/ПС-ПАК-Na} в области концентраций NaCl, отвечающей образованию ИПЭК. Корона состоит из прилегающего к ядру гидрофобизованного слоя из электростатически связанных звеньев ПЭПБ и ПАК-Na и внешнего лиофилизующего слоя преимущественно из заряженных звеньев избыточного сополимера (схема 2). Такое строение короны качественно отвечает как требованиям кооперативной стабилизации ИПЭК, так и требованиям стабилизации коллоидных частиц в водных растворах [13].

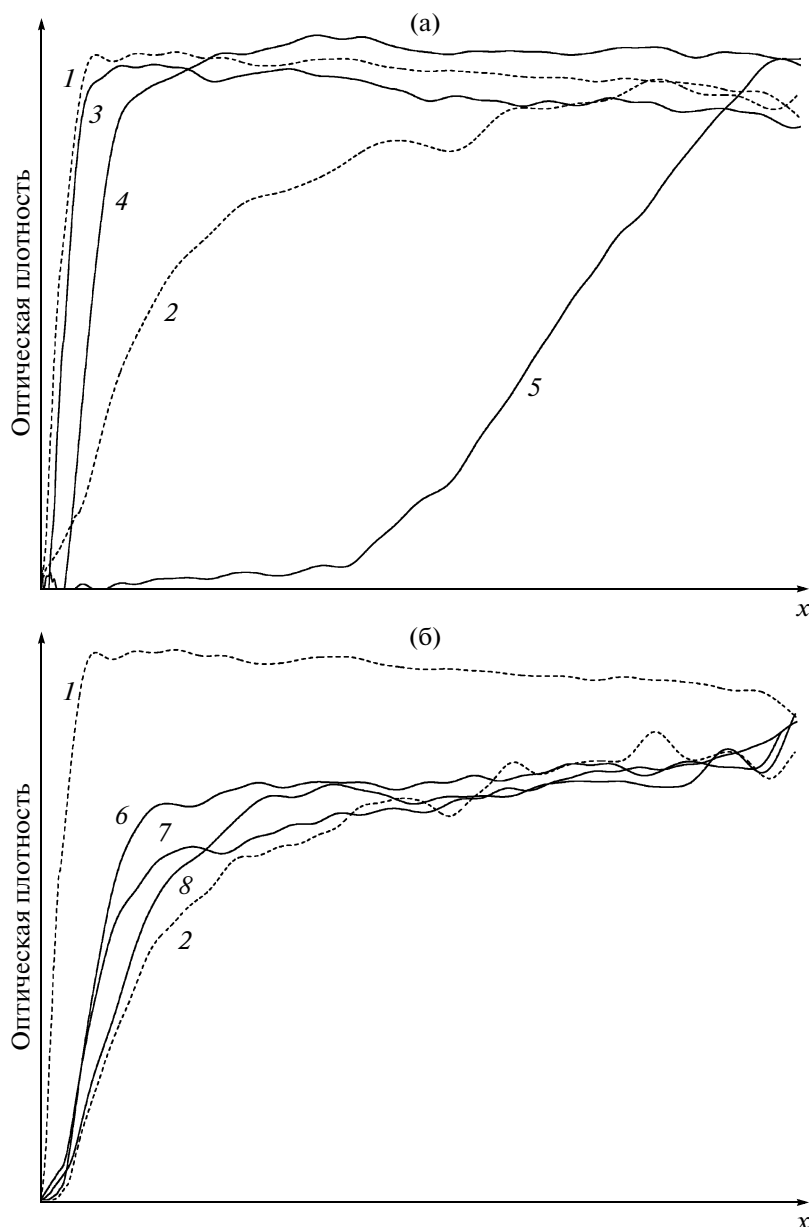
*Влияние состава смешанных мицелл  
{ПС-ПЭПБ/ПС-ПАК-Na}  
на их гидродинамические свойства*

Гидродинамические свойства смешанных мицелл {ПС-ПЭПБ/ПС-ПАК-Na} в разбавленных водных растворах исследованы методами скоростной седиментации и динамического светорассеяния. На рис. 4 представлены седиментационные профили исходных компонентов ПС-ПЭПБ (кривая 1), ПС-ПАК-Na (кривая 2), а также смешанных мицелл {ПС-ПЭПБ/ПС-ПАК-Na} различного состава, содержащих избыток катионного (кривые 3–5) или анионного (кривые 6–8) диблок-сополимера, полученные в сканирующем режиме. Хотя измерения проводили при длине волны  $\lambda_{\text{скан}} = 280$  нм, т.е. в области поглощения обоих блок-сополимеров, однако в силу большого различия в коэффициентах молярного поглощения ПС- и ПЭПБ-звеньев вклад поглощения ПС-ПЭПБ в величину суммарной оптической плотности значительно превышал вклад ПС-ПАК-Na. Поэтому для мицелл состава  $\varphi = 0.09, 0.17$  и  $0.33$  седиментационный профиль регистрируется только по ПС-ПЭПБ (таблица).

Примечательно, что во всех изученных случаях (мицелл ПС-ПЭПБ, мицелл ПС-ПАК-Na и смешанных мицелл {ПС-ПЭПБ/ПС-ПАК-Na}) на седиментограммах наблюдали только одну ступень (рис. 4). При этом значения коэффициентов седиментации индивидуальных мицелл составили 15 и 38 ед. Сведберга для ПС-ПЭПБ и ПС-ПАК-Na соответственно (таблица). Так как значения коэффициентов седиментации индивидуальных мицелл различаются более чем в 2 раза, наличие одной ступени (по крайней мере для составов  $\varphi = 0.67, 0.83$  и  $0.90$ , где вклад в поглощение обоих блок-сополимеров экспериментально различим) однозначно указывает на присутствие в системе частиц только одного типа – смешанных мицелл {ПС-ПЭПБ/ПС-ПАК-Na}.

Рассмотрим поведение смешанных мицелл в избытке поликатионного компонента (рис. 4а, кривые 3–5). Видно, что седиментационные профили составов  $\varphi = 0.09$  и  $0.17$  очень напоминают поведение индивидуальных мицелл ПС-ПЭПБ (рис. 4а, кривая 1), а их коэффициенты седиментации близки к значению коэффициента седиментации мицелл ПС-ПЭПБ (таблица). Качественно иная картина наблюдается для мицелл с  $\varphi = 0.33$ : при этом составе в системе обнаруживаются частицы с очень высоким значением коэффициента седиментации  $S = 120$  ед. Сведберга.

Седиментационное поведение смешанных мицелл в избытке полианионного компонента (рис. 4б, кривые 6–8) в свою очередь напоминает поведение индивидуальных мицелл ПС-ПАК-Na (кривая 2), а их коэффициенты седиментации



**Рис. 4.** Седиментационные профили ПС–ПЭПБ (1), ПС–ПАК-Na (2) и смешанных мицелл {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК-Na} (3–8) в избытке поликатионного (3–5) и полианионного (6–8) компонентов. Состав смесей  $\varphi = 0.09$  (3), 0.17 (4), 0.33 (5), 0.67 (6), 0.83 (7) и 0.90 (8). [ПЭПБ] =  $1 \times 10^{-3}$  осново-моль/л (1), [ПАК-Na] =  $1 \times 10^{-3}$  осново-моль/л (2), [ПЭПБ] + [ПАК-Na] =  $1 \times 10^{-3}$  осново-моль/л (3–8), [NaCl] = 0.1 моль/л,  $\lambda_{\text{скан}} = 280$  нм,  $\omega = 20000$  об/мин. Время сканирования 16–18 мин.

близки к значению коэффициента седиментации мицелл ПС–ПАК-Na (таблица).

На рис. 5 представлены полученные из анализа автокорреляционных функций кривые распределения нормированных интенсивностей рассеянного света по размерам частиц для мицелл {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК-Na} разной концентрации в избытке поликатионного ( $\varphi = 0.17$ , рис. 5а) и полианионного ( $\varphi = 0.83$ , рис. 5б) компонентов. Наблюдаемая унимодальность распределения ча-

стиц по размерам хорошо коррелирует с унимодальностью профилей скоростной седиментации. Величины  $(R_h)_0$ , характеризующие гидродинамические размеры изолированных частиц, определены путем экстраполяции концентрационных зависимостей  $R_h$  к нулевой концентрации и приведены в таблице.

Данные таблицы позволяют заключить, что при значительном избытке одного из блок-сополимеров ( $\varphi \leq 0.17$  и  $\varphi \geq 0.83$ ) смешанные мицеллы

Гидродинамические характеристики индивидуальных ПС–ПЭПБ ( $\varphi = 0$ ), ПС–ПАК-Na ( $\varphi = 1$ ) и смешанных {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК-Na} ( $0 < \varphi < 1$ ) мицелл; [NaCl] = 0.1 моль/л

$\varphi$	Количество звеньев ПАК-Na на 1 звено ПЭПБ	$S$ , ед. Сведберга	$(R_h)_0$ , нм	Вклад ПС–ПЭПБ в суммарную оптическую плотность при $\lambda = 280$ нм, %
0	–	15	25	100
0.09	0.1	14	21	99
0.17	0.2	16	20	98
0.33	0.5	120	40	96
0.67	2	38	22	86
0.83	5	38	48	71
0.90	10	44	60	54
1	–	38	49	0

по своим гидродинамическим характеристикам похожи на индивидуальные мицеллы сополимера, включенного в избытке.

Однако при уменьшении избытка одного из компонентов гидродинамические характеристики смешанных мицелл могут существенно изменяться. Так, для мицелл состава  $\varphi = 0.67$  (двукратный избыток звеньев ПАК-Na по отношению к звеньям ПЭПБ) гидродинамический радиус частиц уменьшается в 2 раза по сравнению с исходными мицеллами ПС–ПАК-Na, т.е. наблюдается компактизация смешанных мицелл. Такая компактизация может быть обусловлена высоким содержанием интерполиэлектrolитных солевых связей в короне мицелл (2/3 ионных групп обоих блок-сополимеров образуют солевые связи).

Совсем другое гидродинамическое поведение характерно для мицелл состава  $\varphi = 0.33$  (двукратный избыток звеньев ПЭПБ по отношению к звеньям ПАК-Na). В этом случае происходит восьмикратный рост коэффициента седиментации, а также двукратное увеличение гидродинамического радиуса (по сравнению с мицеллами ПС–ПЭПБ). Одновременный рост размеров и коэффициентов седиментации частиц может быть обусловлен только ростом их ММ, что является, скорее всего, следствием прогрессирующей агрегации смешанных мицелл.

Агрегация обогащенных ПЭПБ смешанных мицелл состава  $\varphi = 0.33$  может быть связана с высоким сродством ПЭПБ к бромид-противоионам [15]. Вследствие этого при двукратном избытке ПЭПБ лиофилизующей способности свободных заряженных звеньев катионного блок-сополимера может быть недостаточно для поддержания дисперсионной устойчивости смешанных мицелл в растворе, что приводит к их агрегации. Можно предположить, что подобная агрегация будет наблюдаться и для мицелл, обогащенных ПАК-Na, в области составов  $0.50 < \varphi \leq 0.67$ .

#### *Интерполиэлектrolитные взаимодействия смешанных мицелл {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК-Na} с макромолекулами ПСС-Na*

Так как изученные в работе смешанные мицеллы содержат катионно-анионную корону, они могут вступать в интерполиэлектrolитные реакции с другими заряженными макромолекулами. Исследование возможности протекания интерполиэлектrolитных реакций с участием смешанных мицелл было проведено на примере их взаимодействия с отрицательно заряженным полиэлектrolитом ПСС-Na.

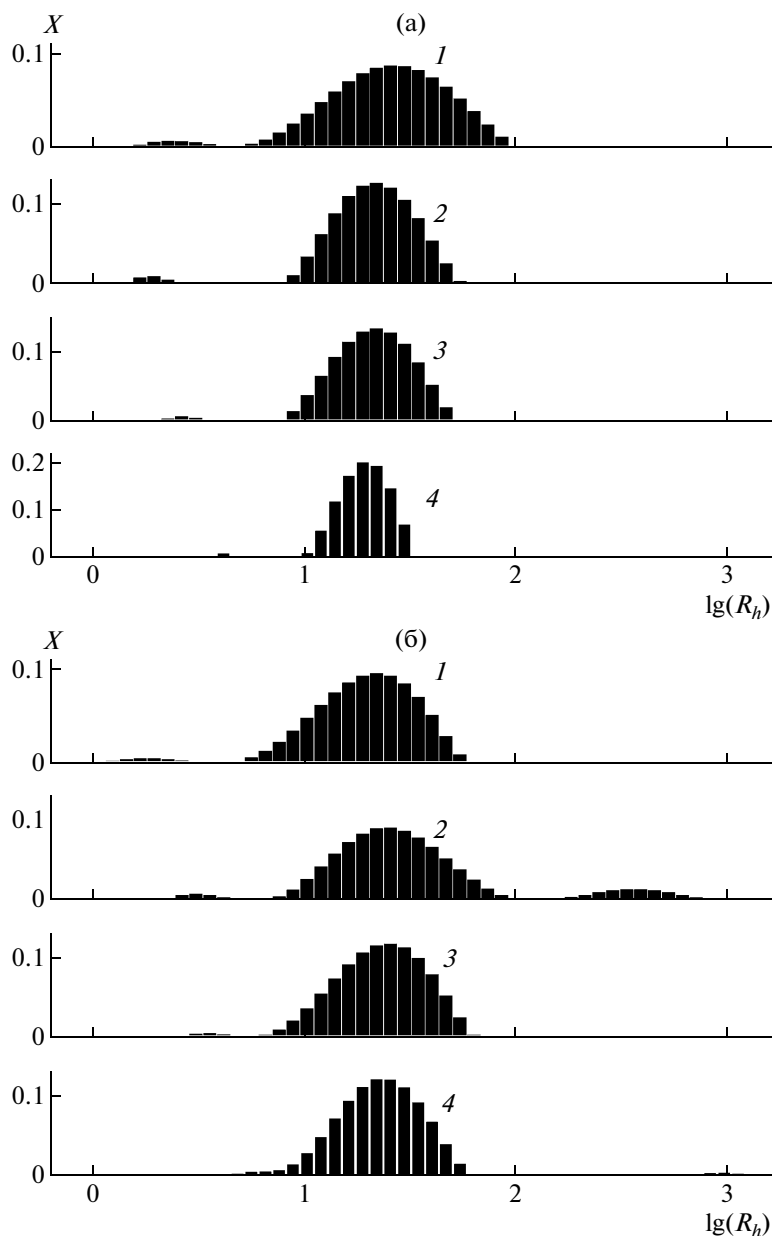
Известно, что полианионы с сульфатными группами обычно вытесняют карбоксилатные полианионы из их ИПЭК с полимерными четвертичными аминами [16] вследствие специфического сродства сульфатных групп к четвертичным аминогруппам [17]. Таким образом, добавляемый в раствор ПСС-Na должен связываться со звеньями ПЭПБ, вытесняя полиакрилатные звенья из внутримицеллярных солевых связей (ПЭПБ/ПАК-Na). При этом следует ожидать образования трехкомпонентного мицеллярного комплекса: {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК-Na}/ПСС-Na.

Рассмотрим взаимодействие ПСС-Na со смешанными мицеллами {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК-Na}, содержащими избыток заряженных звеньев одного из компонентов. В качестве характеристики состава смеси выберем зарядовое отношение отрицательно заряженных сульфатных групп к положительно заряженным пиридиновым группам:

$$v = \frac{[\text{ПСС-Na}]}{[\text{ПЭПБ}]}$$

Введение линейного полианиона в раствор смешанных мицелл с избыточным содержанием катионного компонента ( $\varphi = 0.33$ ) способствует образованию нерастворимых продуктов и фазовому разделению в системе. На рис. 6 показана за-

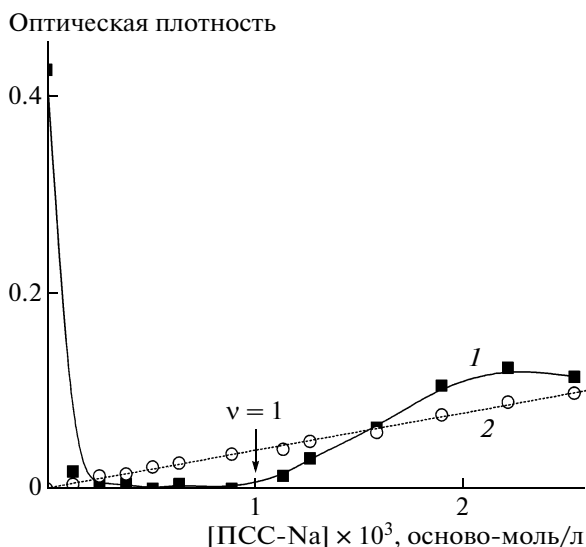




**Рис. 5.** Распределение нормированной интенсивности рассеяния  $X$  по размерам для смешанных мицелл {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК–Na} состава  $\varphi = 0.17$  (а) и  $0.83$  (б). [ПЭПБ] + [ПАК–Na] =  $5.0 \times 10^{-3}$  (1),  $2.5 \times 10^{-3}$  (2),  $1.3 \times 10^{-3}$  (3) и  $6.1 \times 10^{-4}$  осново-моль/л (4), [NaCl] = 0.1 моль/л,  $\theta = 90^\circ$ ,  $\lambda = 630$  нм.

висимость суммарной оптической плотности супернатанта в системе {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК–Na ( $\varphi = 0.33$ )} + ПСС–Na после отделения осадка (кривая 1) при  $\lambda = 257$  нм. Для сравнения на том же графике представлена зависимость оптической плотности раствора чистого ПСС–Na от концентрации при той же длине волны (кривая 2). Видно, что введение линейного сульфополианиона в раствор смешанных мицелл с избыточным содержанием катионного компонента приводит к резкому уменьшению оптической плотности супернатанта, т.е. переходу полимеров

в нерастворимую фазу вследствие электростатического связывания ПСС–Na со звеньями ПЭПБ и нейтрализации заряда смешанных мицелл. При этом в интервале  $0.1 < v < 0.95$  супернатант оптически прозрачен, что свидетельствует о количественном связывании компонентов в нерастворимый трехкомпонентный комплекс {ПС–ПЭПБ/ПС–ПАК–Na}/ПСС–Na. В области  $v > 0.5$  такое связывание возможно только за счет вытеснения полиакрилатных звеньев из внутримицеллярных солевых связей со звеньями ПЭПБ. В области  $v > 0.95$  происходит некоторое



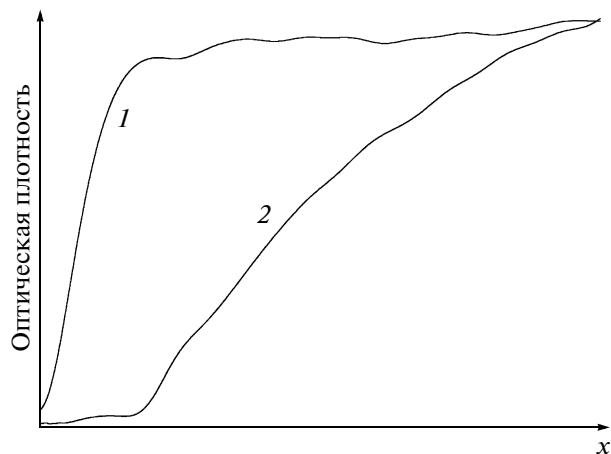
**Рис. 6.** Зависимость оптической плотности супернатанта {PS–ПЭПБ/PS–ПАК–Na ( $\varphi = 0.33$ )} + PSS–Na (1) и раствора PSS–Na (2) от концентрации PSS–Na в растворе.  $\lambda = 257$  нм, [NaCl] = 0.1 моль/л, [ПЭПБ] =  $1 \times 10^{-3}$  осново-моль/л.

увеличение оптической плотности супернатанта. Причина такого увеличения не совсем ясна. Оно может быть обусловлено как накоплением избыточного PSS–Na в супернатанте, так и незначительной пептизацией (менее 20%) образовавшегося ранее нерастворимого тройного комплекса.

Качественно иная картина наблюдается при взаимодействии PSS–Na с мицеллами {PS–ПЭПБ/PS–ПАК–Na}, обогащенными отрицательно заряженными звеньями полианионного компонента ( $\varphi > 0.5$ ). В этом случае выделения осадка не наблюдается, а дисперсии сохраняют устойчивость во всем изученном интервале значений  $v$ .

Седиментограммы смешанных мицелл состава  $\varphi = 0.67$  (кривая 1) и их смеси с PSS–Na при  $v = 1$  (кривая 2) представлены на рис. 7. Измерения проводили при длине волны  $\lambda_{\text{скан}} = 280$  нм, при этом в силу большого различия в коэффициентах мольного поглощения мицелл и сульфополианиона регистрировали только седиментационные профили смешанных мицелл: вклад поглощения PSS–Na в величину суммарной оптической плотности составил менее 8%. Видно, что в системе {PS–ПЭПБ/PS–ПАК–Na ( $\varphi = 0.67$ )} + PSS–Na (кривая 2) присутствуют частицы одного типа, коэффициент седиментации которых в 2 раза превосходит значение коэффициента седиментации исходных смешанных мицелл.

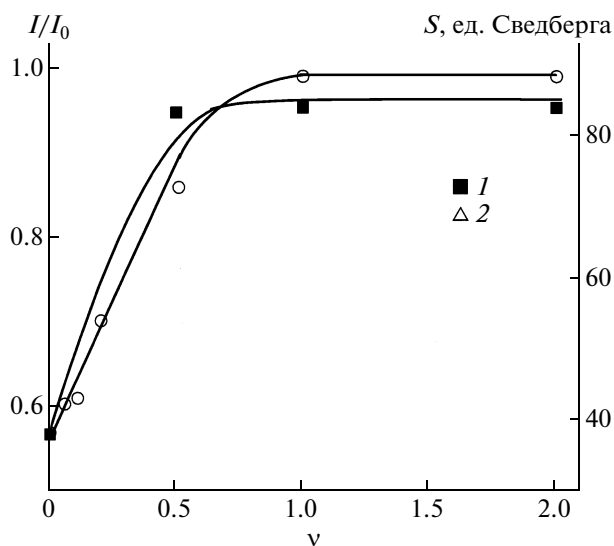
Полученный результат свидетельствует о связывании PSS–Na с мицеллами {PS–ПЭПБ/PS–ПАК–Na} и образовании дисперсионно устойчивого



**Рис. 7.** Седиментационные профили {PS–ПЭПБ/PS–ПАК–Na} ( $\varphi = 0.67$ ) (1) и их смеси с PSS–Na при  $v = 1$  (2). [ПАК–Na] =  $7 \times 10^{-4}$  осново-моль/л, [NaCl] = 0.1 моль/л,  $\lambda_{\text{скан}} = 280$  нм,  $\omega = 20000$  об/мин. Время сканирования 18 мин.

трехкомпонентного мицеллярного комплекса {PS–ПЭПБ/PS–ПАК–Na ( $\varphi = 0.67$ )/PSS–Na.

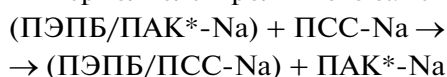
Рассмотрим влияние соотношения компонентов  $v$  на характер взаимодействия сульфополианиона с мицеллами и гидродинамические свойства образующихся комплексов. На рис. 8 представлены зависимости коэффициентов седиментации системы {PS–ПЭПБ/PS–ПАК–Na ( $\varphi = 0.67$ )/PSS–Na и относительной интенсивности флуоресценции системы {PS–ПЭПБ/PS–



**Рис. 8.** Зависимости от  $v$  коэффициента седиментации {PS–ПЭПБ/PS–ПАК–Na ( $\varphi = 0.67$ )/PSS–Na (1) и относительной интенсивности флуоресценции {PS–ПЭПБ/PS–ПАК\*–Na ( $\varphi = 0.83$ )/PSS–Na (2). [NaCl] = 0.1 моль/л, [ПАК\*–Na] = [ПАК–Na] =  $7 \times 10^{-4}$  осново-моль/л,  $\lambda_{\text{возб}} = 495$  нм,  $\lambda_{\text{флуор}} = 520$  нм.

ПАК\*-Na ( $\varphi = 0.83$ )/ПСС-Na от  $\nu$ . Следует отметить симбатное возрастание величин  $I/I_0$  и  $S$ , а также насыщение зависимостей  $I/I_0$  и  $S$  от  $\nu$  в области составов  $\nu = 0.5$  (седиментация) и 1.0 (флуоресценция). При этом в области насыщения наблюдается полное возгорание флуоресценции ПС-ПАК\*-Na и двукратное увеличение коэффициента седиментации смешанных мицелл.

Данные по тушению флуоресценции однозначно указывают на вытеснение полиакрилатных звеньев из внутримицеллярных солевых связей (ПЭПБ/ПАК-Na), т.е. о протекании в короне реакции интерполиэлектролитного замещения:



При этом полное возгорание флуоресценции в области  $\nu = 1.0$  свидетельствует о том, что такое замещение протекает количественно. В результате образуется трехкомпонентный растворимый комплекс {ПС-ПЭПБ/ПС-ПАК-Na}/ПСС-Na, в котором блоки ПЭПБ электростатически связаны с макромолекулами ПСС-Na, а блоки ПАК-Na образуют заряженную мицеллярную корону.

По-видимому, строение таких комплексов подобно структуре смешанных мицелл, т.е. частицы состоят из ПС-ядра, промежуточного нерастворимого слоя из взаимно нейтрализованных звеньев ПЭПБ и ПСС-Na, а также внешней лиофилизующей короны из звеньев заряженного ПАК-Na. Вместе с тем, учитывая, что макромолекула ПСС-Na более чем в 20 раз длиннее блока ПЭПБ, можно предположить и образование проходных цепей ПСС-Na, связывающих одновременно несколько мицелл. В пользу такого предположения свидетельствует значительный рост коэффициента седиментации смешанных мицелл в области малых  $\nu$  и независимость  $S$  от  $\nu$  при дальнейшем введении ПСС-Na.

Таким образом, в зависимости от состава смешанных мицелл в системе {ПС-ПЭПБ/ПС-ПАК-Na}/ПСС-Na возможно связывание линейного гомополиэлектролита как в нерастворимый ( $\varphi < 0.5$ ), так и в растворимый ( $\varphi > 0.5$ ) трехкомпонентные комплексы. Другими словами, смешанные блок-сополимерные мицеллы с интерполиэлектролитной катионно-анионной короной могут рассматриваться как потенциальные наноконтейнеры для связывания и концентриро-

вания заряженных макромолекул из водных растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications / Ed. by P. Alexandridis, B. Lindman. Amsterdam: Elsevier, 2000.
2. Liu F., Eisenberg A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 49. P. 15059.
3. Sfika V., Tsitsilianis C., Kiriy A., Gorodyska G., Stamm M. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 25. P. 9551.
4. Stepanek M., Podhajecka K., Tesarova E., Prochazka K., Tuzar Z., Brown W. // Langmuir. 2001. V. 17. № 14. P. 4240.
5. Podhajecka K., Stepanek M., Prochazka K., Brown W. // Langmuir. 2001. V. 17. № 14. P. 4245.
6. Luo L., Eisenberg A. // Angew. Chem., Int. Ed. 2002. V. 41. № 6. P. 1001.
7. Chelushkin P.S., Lysenko E.A., Bronich T.K., Eisenberg A., Kabanov V.A., Kabanov A.V. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 29. P. 8419.
8. Zhong X.F., Varshney S.K., Eisenberg A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 26. P. 7160.
9. Adamczyk M., Fino L., Fishpaugh J.R., Johnson D.D., Mattingly P.G. // Bioconjugate Chem. 1994. V. 5. № 5. P. 459.
10. Tian M., Qin A., Ramireddy C., Webber S.E., Munk P., Tuzar S., Prochazka K. // Langmuir. 1993. V. 9. № 7. P. 1741.
11. Кабанов В.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5.
12. Erhardt R., Boker A., Zettl H., Kaya H., Pychhout-Hintzen W., Kraush G., Abetz V., Muller A.H.E. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 4. P. 1069.
13. Челушкин П.С., Лысенко Е.А., Бронич Т.К., Eisenberg A., Кабанов А.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 799.
14. Pergushov D.V., Remizova E.V., Gradzielski M., Lindner P., Feldthusen J., Zezin A.B., Müller A.H.E., Kabanov V.A. // Polymer. 2004. V. 45. № 2. P. 367.
15. Нефедов Н.К., Ермакова Т.Г., Касакин В.А., Зезин А.Б., Лопырев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1496.
16. Изумрудов В.А., Бронич Т.К., Новикова М.П., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 339.
17. Гуляева Ж.Г., Зансохова М.Ф., Разводовский Е.Ф., Ефимов В.С., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1238.

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА–ПОЛИКАТИОН В КИСЛЫХ СРЕДАХ<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. А. Литманович, С. О. Захарченко, Г. В. Стойчев, А. Б. Зезин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Методами статического и динамического светорассеяния исследованы процессы фазового разделения в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с поликатионами (полидиаллилдиметиламмоний хлоридом, поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфатом) в присутствии децимолярной соляной кислоты. Установлено, что системы имеют верхнюю критическую температуру растворения. В области однофазности обнаружена температурно зависимая ассоциация макромолекул. Понижение температуры приводит к фазовому расслоению; состав разбавленной фазы определяется температурой и составом исходной смеси, состав концентрированной фазы остается практически постоянным. Вероятной причиной ассоциации в смесях является образование интерполимерного комплекса за счет ион-дипольных взаимодействий карбоксильных групп полиакриловой кислоты с функциональными группами поликатиона.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение фазового равновесия в многокомпонентных полимерных системах является одной из важнейших фундаментальных задач современной науки о полимерах. Исследование закономерностей процессов фазового разделения необходимо как для теоретического описания термодинамики растворов полиэлектролитов, так и для разработки методов прогнозирования и направленного изменения свойств растворов. Особое значение такие исследования имеют для водных растворов интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК), образующихся в результате реакций ионного обмена между противоположно заряженными полиэлектролитами. ИПЭК находят все более широкое применение в качестве высокоэффективных реагентов в процессах водоочистки, укрепления грунтов, стабилизаторов коллоидных дисперсий, создания новых биосовместимых материалов [1]. К настоящему времени в литературе детально рассмотрено фазовое разделение по типу раствор–осадок в разбавленных растворах ИПЭК [2]. Установлено, что фазовое разделение происходит в определенном интервале концентраций низкомолекулярных солей и сопровождается диспропорционированием, т.е. перераспределением макромолекулярных компонентов между частицами комплекса. При этом в осадок выделяется стехиометричный ИПЭК, а в раство-

ре остаются частицы растворимого комплекса, обогащенные избыточным полиэлектролитом [3]. Поскольку фазовое состояние таких систем определяется ионной силой раствора, традиционным подходом стало построение фазовых диаграмм ИПЭК в координатах концентрация соли–концентрация ИПЭК [4]. Однако фазовые диаграммы ИПЭК в классических координатах температура–концентрация, насколько нам известно, в литературе не описаны. Это связано со слабым влиянием температуры на состояние систем, стабилизированных межцепными солевыми связями. Между тем в условиях подавления образования солевых связей могут проявиться другие типы взаимодействий (гидрофобные, ион-дипольные, водородные связи), и растворы таких комплексов могут быть температурно-чувствительными. Если хотя бы один из компонентов комплекса является слабым полиэлектролитом, степень превращения в реакции образования солевых связей зависит от рН раствора. В частности, добавление соляной кислоты к растворам комплексов на основе поликарбоновых кислот сдвигает равновесие реакции в сторону исходных полиэлектролитов за счет подавления диссоциации карбоксильных групп. В данной работе исследованы системы полиакриловая кислота–поликатион в 0.1 М HCl, т.е. в условиях полного подавления реакции образования межцепных солевых связей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты исследования

В работе использовали полиакриловую кислоту (ПАК) (Научно-исследовательский институт

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00445).

E-mail: elit@genebee.msu.su (Литманович Екатерина Аркадьевна).

химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина, г. Дзержинск) с  $M_w = 1.61 \times 10^5$ ; полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДМАХ) марки Agefloc WT 35 VHВ (СРС Chem. Comp. Inc., США) с  $M_w = 4.15 \times 10^5$ ; поли-1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфат (ПВПМС) (Научно-производственное предприятие “КФ”, г. Волжский) с  $M_w = 2.61 \times 10^6$ .

Молекулярную массу  $M_w$  использованных в работе полимеров определяли методом светорассеяния.

Растворы HCl готовили из фиксаналов “Testal” (Германия). Гидроксид натрия (о.с.ч.) и ацетон (ч. д. а.) использовали без дополнительной очистки.

Для приготовления смесей исходные 34%-ные растворы ПАК и поликатиона разбавляли вдвое 0.2 М HCl, растворы сливали и тщательно перемешивали в течение нескольких дней. Рабочие растворы получали разбавлением исходной смеси 0.1 М HCl до требуемой концентрации при перемешивании при 70°C. Состав смеси  $\phi$  характеризовали как отношение осново-мольных концентраций поликатиона и ПАК:  $\phi = [N^+]/[COOH]$ .

Были исследованы смеси ПДМАХ–ПАК состава  $\phi = 0.18, 0.36, 0.55$  и 1.0, а также ПВПМС–ПАК с  $\phi = 0.18$ .

### Методы исследования

**Динамическое и статическое светорассеяние.** Измеряли светорассеяние при помощи фотометра “Photocor Complex” фирмы “Photocor Instruments” (США), источник света He-Ne-лазер мощностью 10 мВт,  $\lambda = 633$  нм. Инкременты показателя преломления растворов определяли на дифференциальном рефрактометре “Chromatix КМХ16” (Германия) с He-Ne-лазером ( $\lambda = 633$  нм, 5 мВт) в качестве источника света.

Все растворы обеспыливали фильтрованием через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм. Построение диаграмм Зимма проводили в интервале углов 30°–150°. Результаты статического светорассеяния обрабатывали с использованием уравнения Дебая–Зимма [5]:

$$\frac{Kc}{R_0} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} R_g^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2 c,$$

где  $K$  – оптическая постоянная раствора,  $c$  – концентрация,  $R_0$  – отношение Рэлея,  $n_0$  – показатель преломления растворителя,  $\lambda_0$  – длина волны,  $R_g$  – радиус инерции,  $\theta$  – угол рассеяния,  $A_2$  – второй вириальный коэффициент.

Критическую опалесценцию исследовали, охлаждая растворы от 50°C с шагом 1°C, а вблизи температуры фазового разделения  $T_{ф.р}$  с шагом 0.2°C, выдерживая при каждой температуре в те-

чение 15 мин. Величину  $T_{ф.р}$  в смесях поликатион–ПАК в 0.1 М HCl определяли по максимуму интенсивности рассеянного света [6].

Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света  $g_2(\tau)$  при изучении динамического светорассеяния измеряли с помощью 288-канального коррелятора “Photocor-FC” (“Photocor Instruments”, США). Математическую обработку проводили при помощи программы DynaLS по уравнению [7]

$$g_2(\tau) = 1 + a \left[ \int_{D_{min}}^{D_{max}} z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2$$

Здесь  $a$  – численный параметр,  $z(D)$  – функция распределения рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии,  $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$  – волновой вектор,  $\tau$  – время удерживания сигнала.

Решение уравнения производилось методом кумулянтов и методом регуляризации по Тихонову. Результатом являлся  $z$ -средний коэффициент диффузии (метод кумулянтов) или функция  $z(D)$  (метод регуляризации). Гидродинамический радиус рассеивающих частиц рассчитывали из коэффициента диффузии по формуле Эйнштейна–

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}.$$

**Потенциометрическое титрование.** Потенциометрическое титрование проводили при помощи рН-метра рН-211 производства “Hanna Instruments” (Германия) с комбинированным стеклянным электродом и термокомпенсацией. Погрешность измерения рН составляла  $\pm 0.03$  ед. рН. Серии растворов, приготовленные для анализа состава сосуществующих фаз, выдерживали при постоянной температуре в течение месяца до достижения состояния равновесия. Содержание полимеров в фазах определяли титрованием раствором NaOH в смешанном растворителе вода : ацетон (1:1 по объему). Полагали, что при фазовом разделении HCl равномерно распределяется между фазами, т.е. концентрация HCl в каждой фазе составляет 0.1 моль/л. Первый скачок на кривой титрования соответствовал HCl и кислоте, выделившейся при образовании эквимольного ( $\phi = 1$ ) комплекса поликатион–ПАК, т.е. определял суммарное количество HCl и ПАК, вошедшей в эквимольный комплекс. Разница между первым и вторым скачками соответствовала свободной ПАК. Таким образом, результаты титрования позволяли определить количество как ПАК, так и поликатиона в смеси.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазового состояния смесей ПАК–поликатион–0.1 М HCl показало, что в ин-

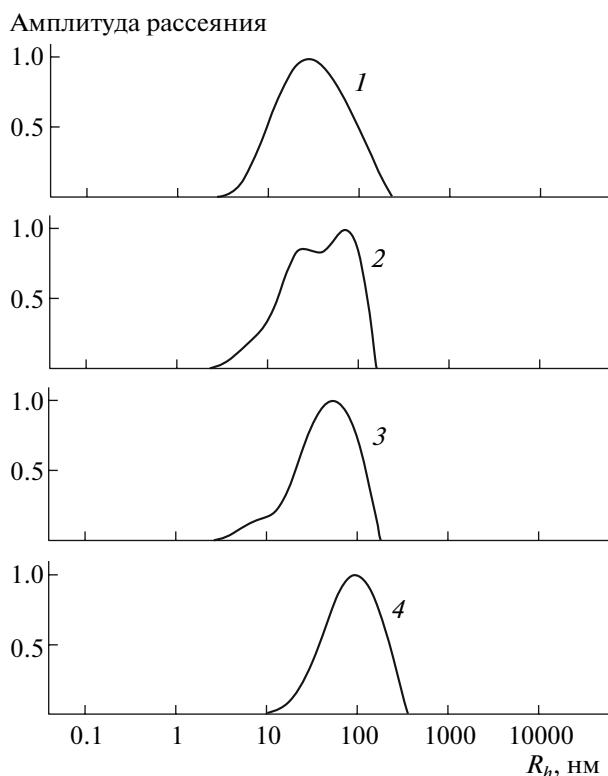


Рис. 1. Распределение рассеивающих частиц по гидродинамическим радиусам в смеси ПАК–ПДМАХ–0.1 М НСl.  $\varphi = 0.18$ ;  $T = 70$  (1), 60 (2), 50 (3) и 40°С (4).

тервале 35–70°С системы однофазны при всех изученных составах (0.18–1.0) и концентрациях компонентов (0.01–17%). Как правило, получение совместимых полимерных смесей является сложной и часто неразрешимой задачей, однако теория и немногочисленные эксперименты показали [8], что совместимость полимеров в общем растворителе существенно улучшается при зарядении одного из компонентов. В этом случае высокая совместимость достигается за счет энтропии противоионов, стремящихся равномерно распределиться по всему объему раствора.

Гомогенные смеси были изучены методом динамического светорассеяния. На рис. 1 представлено распределение рассеивающих частиц по размерам для смеси ПАК–ПДМАХ состава  $\varphi = 0.18$  при разной температуре. При 70°С средний гидродинамический радиус частиц равен 28 нм, что

соответствует размерам клубка поликатиона (27 нм). Макромолекулы ПАК имеют радиус 12 нм и не дают отдельного пика распределения. Понижение температуры приводит к тому, что наряду с исходными в растворе появляются крупные частицы, и при 40°С наблюдается только один тип частиц со средним радиусом 97 нм. Изменения, происходящие в системе, обратимы: повышение температуры сопровождается исчезновением крупных частиц. Таким образом, в системе обнаруживается температурно зависимая ассоциация макромолекул.

Молекулярно-массовые характеристики ассоциатов при 40°С определены методом статического светорассеяния и представлены в табл. 1. Там же для сравнения приведены данные для ПАК и ПДМАХ. Молекулярная масса ассоциата соответствует одной цепи поликатиона, связанной с шестью–семью макромолекулами ПАК. Следует отметить, что значительный рост гидродинамического радиуса  $R_h$  при ассоциации сопровождается небольшим увеличением радиуса инерции  $R_g$ . Отношение  $R_h/R_g$  для ассоциатов составляет 1.2, что соответствует плотным частицам ( $R_h/R_g$  для сплошной твердой сферы равно 1.29 [9]). Полученные данные позволяют предположить, что в присутствии 0.1 М НСl между ПАК и поликатионом существует взаимодействие, усиливающееся с понижением температуры. Движущей силой образования ассоциатов могут служить ион-дипольные взаимодействия между карбоксильными группами ПАК и четвертичными атомами азота поликатиона.

Дальнейшее понижение температуры сопровождается появлением критической опалесценции (рис. 2). Интенсивность рассеяния резко увеличивается, что связано с ростом флуктуаций концентрации при приближении к температуре фазового разделения. Образование микрофазы приводит к уменьшению интенсивности рассеяния, поэтому максимум интенсивности приходится на начало фазового разделения. При медленном охлаждении фазовое разделение начинается при достижении спинодали. Точки, соответствующие максимумам интенсивности, составляют поверхность спинодали в координатах концентрация ПАК–концентрация поликатиона–температура. Измерения при фиксированном составе смеси дают сечение поверхности

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПАК, ПДМАХ и их смеси при 40°С

Полимер	$M_w \times 10^{-5}$	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ , нм	$R_h$ , нм	$A_2$ , моль см <sup>3</sup> /г <sup>2</sup>
ПАК	1.61	–	12	$1.8 \times 10^{-4}$
ПДМАХ	4.15	73	27	$1.77 \times 10^{-3}$
Смесь ( $\varphi = 0.18$ )	15.00	81	97	$-1 \times 10^{-5}$

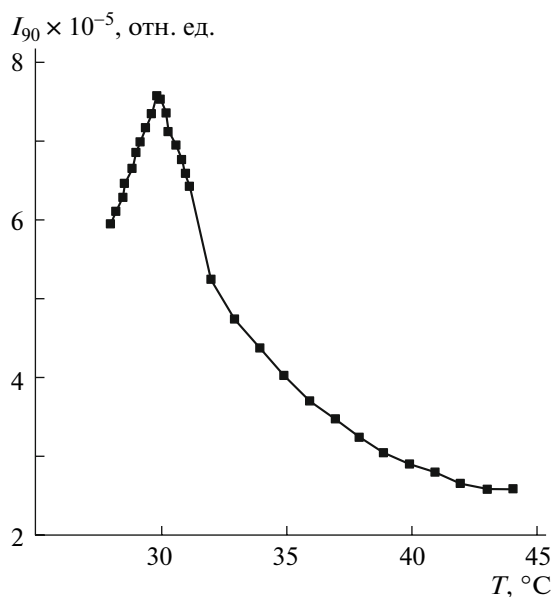


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света для смеси ПАК–ПДМАХ–0.1 М НСl.  $\varphi = 0.18$ ,  $\theta = 90^\circ$ ,  $c = 0.4\%$ .

спинодали плоскостью, отвечающей данному составу. Полученные линии спинодали для систем ПАК–ПВПМС и ПАК–ПДМАХ приведены на рис. 3. Видно, что исследованные системы характеризуются ВКТР, причем увеличение содержания поликатиона приводит к снижению ВКТР и сужению двухфазной области.

В области внутри спинодали происходит фазовое расслоение по типу коацервации: система разделяется на две прозрачные жидкие фазы. Состав сосуществующих фаз анализировали методом потенциометрического титрования (см. Экспериментальную часть). Методику отработывали на модельных смесях, содержащих известное количество компонентов. На рис. 4 приведены кривые титрования смесей ПАК–НСl и ПАК–ПВПМС–НСl. Первый скачок отвечает титрованию сильной кислоты (НСl на кривой 1 и НСl + метилсульфокислоты на кривых 2–4). Расчет по кривым титрования модельных смесей показал, что количество кислоты, выделившейся при реакции ПАК с поликатионом, соответствует количеству функциональных групп поликатиона в растворе. Это означает, что в процессе титрования образуется ИПЭК поликатион–ПАК эквимольного состава. Второй скачок отвечает титрованию избыточной ПАК. Таким образом, по данным потенциометрического титрования можно рассчитать концентрации как ПАК, так и поликатиона в смеси, что позволило применить этот метод для определения состава фаз при фазовом разделении.

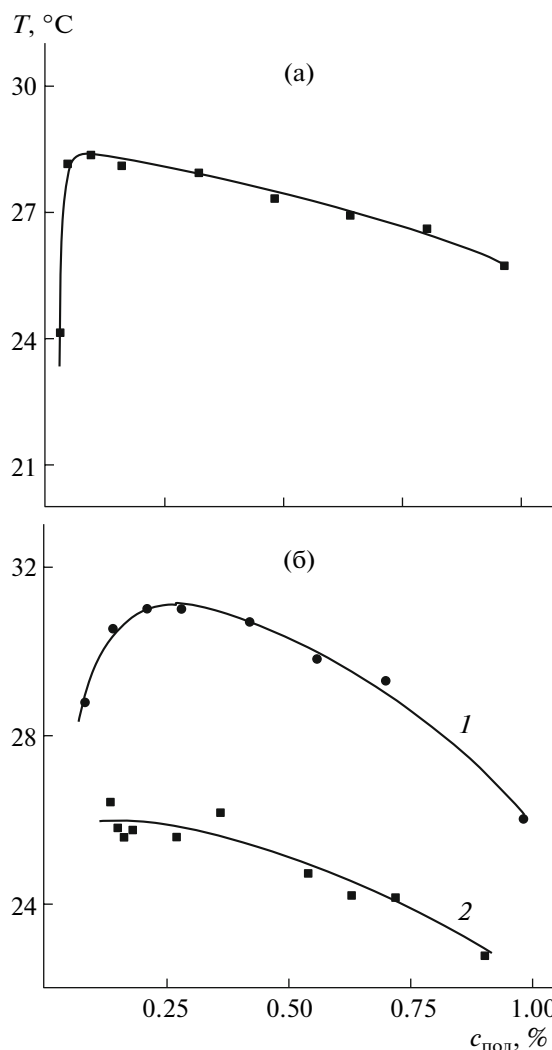


Рис. 3. Сечения спинодалей для смесей ПАК–ПВПМС–0.1 М НСl,  $\varphi = 0.18$  (а) и ПАК–ПДМАХ–0.1 М НСl,  $\varphi = 0.18$  (1) и 0.36 (2) (б).

Результаты анализа состава фаз, приведенные в табл. 2, показали, что и разбавленная, и концентрированная фазы содержат оба полимерных компонента. Во всех случаях разбавленная фаза  $\varphi_1$  обогащена поликатионом по сравнению с исходной смесью, в то время как концентрированную фазу  $\varphi_2$  – полианионом. Это является довольно необычным результатом, поскольку при фазовом разделении в растворах ИПЭК в концентрированную фазу, как правило, выделяется комплекс эквимольного состава, а в разбавленной присутствует либо полиэлектролит, включенный в исходный поликомплекс в избытке, либо комплекс, обогащенный лиофилизующим полиэлектролитом. В нашем случае, во-первых, состав концентрированной фазы далек от эквимольного, а, во-вторых, разбавленная фаза обогащена по сравнению с исходной смесью поли-

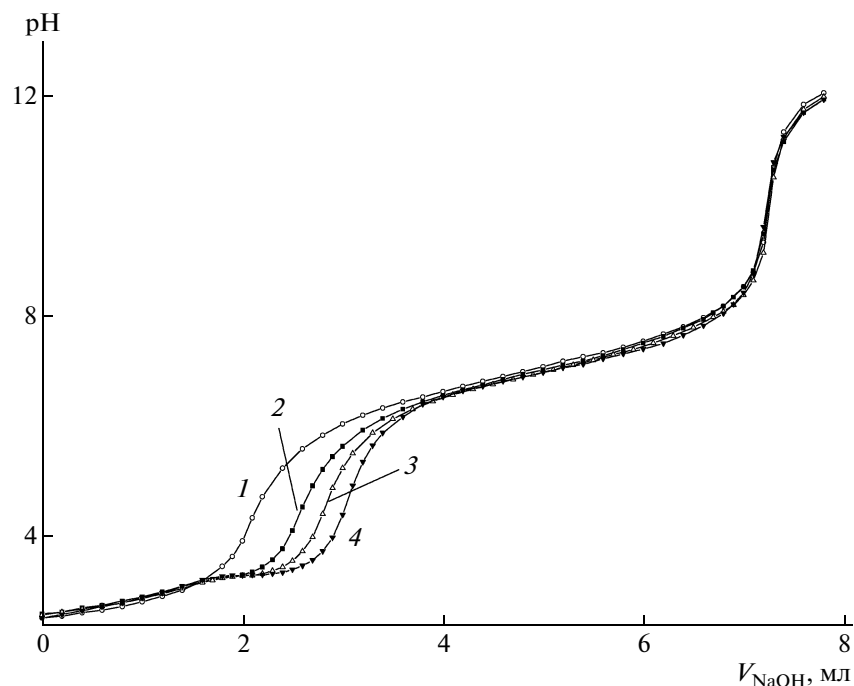


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования смесей ПАК–НСІ (1) и ПАК–ПВПМС–НСІ.  $\varphi = 0.1$  (2), 0.15 (3) и 0.2 (4).

электролитом, присутствующим в недостатке. Ранее нерастворимые комплексы, обогащенные поликарбоновыми кислотами, были обнаружены при исследовании ИПЭК в интервале рН 2–4 [10, 11], и в качестве причины их образования рассматривались свернутая конформация поликислоты и возможность образования межцепных водородных связей между карбоксильными группами.

Важно отметить, что состав концентрированной фазы очень слабо зависит как от состава исходной смеси, так и от температуры. Соотношение полимерных компонентов в концентрированной фазе в системе ПАК–ПДМАХ соответствует шести–деяти цепям ПАК на одну

цепь поликатиона, что близко к молекулярному составу ассоциатов, образующихся в растворах смесей в области, предшествующей фазовому разделению. Можно сделать вывод о том, что концентрированная фаза в основном состоит из комплекса характеристического состава, растворимость которого уменьшается с понижением температуры.

Понять причины фазового разделения при понижении температуры позволяет исследование влияния температуры на термодинамическое качество растворителя для компонентов комплекса. На рис. 5 приведены температурные зависимости второго вириального коэффициента  $A_2$  растворов ПДМАХ, ПАК и смеси состава  $\varphi = 1.0$  в 0.1 М НСІ, полученные методом статического светорассеяния. В растворах поликатиона незначительное уменьшение  $A_2$  с понижением температуры связано с вкладом энтропии противоионов в свободную энергию смешения. Однако во всем исследованном интервале температур значения  $A_2$  характерны для раствора полимера в хорошем растворителе. Иная картина наблюдается в растворах ПАК:  $A_2$  обращается в нуль при температуре около 10°C, что соответствует  $\theta$ -условиям. Для растворов ПАК в кислых средах такое поведение объясняется возрастанием доли водородных связей между карбоксильными группами при понижении температуры. Для смеси полимеров в общем растворителе  $A_2$  не имеет такого простого физического смысла, как для растворов индиви-

Таблица 2. Составы сосуществующих фаз в смесях ПАК–поликатион–0.1 М НСІ при разной температуре

Система	$\varphi$	$T, ^\circ\text{C}$	Состав фаз	
			$\varphi_1$	$\varphi_2$
ПАК–ПДМАХ	0.18	8	$0.48 \pm 0.02$	$0.13 \pm 0.03$
	0.18	14	$0.33 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.02$
	0.18	19	$0.21 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.02$
	0.36	8	$0.57 \pm 0.02$	$0.2 \pm 0.1$
	0.36	14	$0.40 \pm 0.02$	$0.19 \pm 0.02$
	0.55	8	$0.75 \pm 0.02$	$0.18 \pm 0.02$
ПАК–ПВПМС	0.18	8	$0.26 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.02$



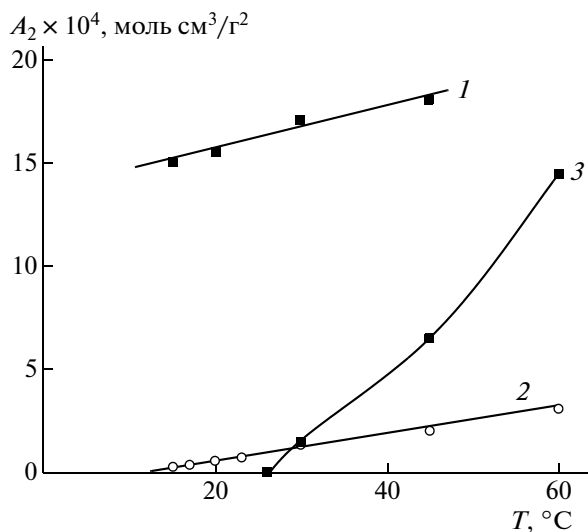


Рис. 5. Температурная зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  для растворов ПДМАХ (1), ПАК (2) и их смеси с  $\varphi = 1$  (3) в 0.1 М НСІ.

дуальных полимеров, тем не менее очевидно резкое падение  $A_2$ , сопровождающее образование комплекса при охлаждении. Поскольку комплекс содержит значительный избыток ПАК, ход температурной зависимости качества растворителя для комплекса определяется влиянием температуры на состояние ПАК в растворе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований поведение смесей ПАК—поликатион—0.1 М НСІ можно описать следующим образом: при высоких температурах (порядка 70°C) система представляет собой совместимую смесь ионизованного (поликатион) и неионизованного (ПАК) полимеров в общем растворителе. Неограниченная совместимость компонентов в указанном температурном диапазоне, по-видимому, достигается за счет энтропии противоионов поликатиона. Снижение температуры до 40°C сопровождается об-

разованием комплекса ПАК—поликатион, стабилизированного ион-дипольными взаимодействиями. Дальнейшее охлаждение приводит к усилению взаимодействий и в конечном счете к фазовому разделению, при этом концентрированная фаза представляет собой комплекс неэквивалентного состава. Состав разбавленной фазы определяется составом исходной смеси и температурой. Процесс фазового разделения полностью обратим. Таким образом, смеси ПАК с поликатионами в сильно кислых средах представляют собой новый тип равновесных температурно чувствительных полимерных систем.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 595.
2. Michaels A.S., Miekka R.G. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1765.
3. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.
4. Рогачева В.Б., Рыжиков С.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1674.
5. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
6. Jacob J., Anisimov M.A., Sengers J.V., Dechabo V., Yudin I.K., Gammon R.W. // Appl. Opt. 2001. V. 40. № 24. P. 4160.
7. Yudin I.K., Anisimov M.A., Agayan V.A., Kosov V.I., Nikolaenko G.L., Sengers J. // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. P. 1237.
8. Василевская В.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
9. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
10. Зезин А.Б., Луценко В.В., Изумрудов В.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 600.
11. Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 400.

УДК 541(64+49)

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И КОНКУРЕНТНЫЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПОЛИ-N-ОКСИЭТИЛ-4-ВИНИЛПИРИДИНИЕВОГО КАТИОНА<sup>1</sup>

© 2009 г. В. А. Изумрудов, М. В. Жирякова

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.*

*Химический факультет*

*119991 Москва, Ленинские горы*

Флуоресцентными методами с использованием пиренил-меченой поликарбоновой кислоты и интеркалирующего красителя бромистого этидия изучено взаимодействие поли-N-оксиэтил-4-винилпиридиниевого катиона с полиметакрилатным анионом и ДНК в водных и водно-солевых средах. Показано, что наличие группы ОН в каждом положительно заряженном звене поликатиона по-разному влияет на устойчивость полиэлектrolитных комплексов к разрушающему действию водного хлорида натрия. Если для ДНК наблюдается незначительная дестабилизация комплексов во всем изученном интервале рН (5.5–9.0), то в случае полиметакрилатного аниона комплексы стабилизируются, причем переход из нейтральных в слабо кислые среды приводит к существенному упрочнению комплекса из-за формирования системы водородных связей между группами ОН поликатиона и группами СООН поликарбоновой кислоты. Вопреки гораздо более высокой устойчивости комплексов мало ионизированной полиметакриловой кислоты к действию соли, в слабо кислых средах поликатионы предпочтительно связываются с высоко заряженной ДНК, что свидетельствует о преобладающей роли электростатических взаимодействий в комплексобразовании. Результаты работы могут быть особенно полезны при разработке рН-чувствительных полиэлектrolитных систем на основе заряженных биополимеров (в том числе полисахаридов) с контролируемой стабильностью в водно-солевых средах.

### ВВЕДЕНИЕ

Изменение кислотности среды может оказывать большое влияние на межмакромолекулярные реакции, протекающие в водных средах с участием разноименно заряженных полимерных компонентов. Наличие во взаимодействующих цепях ионогенных групп с рН-зависимой ионизацией наделяет образующиеся полиэлектrolитные комплексы чувствительностью к изменению кислотности среды и приводит к их диссоциации и полному разрушению в той области рН, где один из полимерных компонентов теряет свой заряд. Значимость рН как фактора, контролирующего стабильность полиэлектrolитных комплексов, заметно возрастает, если в качестве слабого полиэлектrolита использовать полимер, способный образовывать водородные связи. Так, в трехкомпонентных системах, содержащих слабую поликислоту (полиакриловую или полиметакриловую), слабое полиоснование (поли-2-ви-

нилпиридин или олигоэтиленмин) и полимер, способный образовывать водородные связи (ПЭГ), реакционная способность полимерных компонентов и природа образующихся комплексов существенно зависят от рН раствора [1]. В кислой среде, где слабая поликислота находится преимущественно в недиссоциированной форме, ее взаимодействие с ПЭГ приводит к возникновению комплекса, стабилизированного межмолекулярными водородными связями. В нейтральной области и слабая поликислота, и слабое полиоснование частично заряжены, что создает условия для образования еще и полиэлектrolитного комплекса. В щелочной среде, где слабая поликислота полностью ионизована, а слабое полиоснование не заряжено, взаимодействие между компонентами отсутствует вовсе.

Способность карбоксильных групп поликарбоновых кислот взаимодействовать друг с другом за счет образования водородных связей открывает дополнительные возможности регулирования стабильности полиэлектrolитных комплексов изменением кислотности среды. В работе [2] изучены пары, составленные из различных карбоксилсодержащих полианионов и их положительно заряженных партнеров. В подавляющем большинстве случаев продукты взаимодействия отлич-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00228).

E-mail: izumrud@genebee.msu.ru (Изумрудов Владимир Алексеевич).

чались высокой чувствительностью к изменению рН, существенно упрочняясь в слабо кислых средах по отношению к разрушающему действию вводимой соли. Тем же свойством обладали комплексы глобулярных белков с поликатионами. Из совокупности данных [2] и результатов предыдущих работ [3–5] следует, что стабилизация комплексов обусловлена возникновением системы водородных связей между карбоксильными группами мало ионизированной поликарбоновой кислоты или глобулярного белка. Способность к резкому и обратимому изменению устойчивости при незначительном варьировании рН делает поликарбоксилатные полиэлектролитные комплексы привлекательными для решения прикладных задач. Особенно ценным является их свойство претерпевать указанные изменения в слабо кислых средах, пригодные для функционирования биополимеров (белков, ферментов, антител, нуклеиновых кислот), что может служить отправной точкой для разработки биотехнологических систем разделения биологических смесей.

В настоящей работе предпринята попытка усилить стабилизирующее действие водородных связей на полиэлектролитный комплекс. С этой целью вместо ранее изученного поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭП) [2–5] в качестве поликатиона использовали поли-N-оксиэтил-4-винилпиридиний бромид (ПЭП-ОН). В каждом положительно заряженном звене ПЭП-ОН помимо кватернизованного пиридиниевого катиона имеется группа ОН, способная к образованию водородной связи с группой СООН поликарбоновой кислоты. Результаты сравнительного изучения комплексов ПЭП-ОН и ПЭП с полиметакрилатным (ПМА) анионом подтвердили значимость химической модификации поликатиона группами ОН как способа повышения устойчивости полиэлектролитного комплекса. Использование модифицированного поликатиона ПЭП-ОН вместо ПЭП привело к сдвигу области рН-зависимой стабилизации из слабо кислых в нейтральные среды, что может существенно расширить круг биотехнологических задач, решаемых с помощью подобных комплексов. Кроме того, в работе изучены тройные системы, в которых полианионы ПМА и ДНК конкурировали за связывание с поликатионом ПЭП или ПЭП-ОН. Полученные результаты позволили выявить главенствующую роль электростатических взаимодействий в конкурентных реакциях и продемонстрировать непригодность общепринятого подхода к оценке и прогнозированию положения равновесия конкурентного замещения, основанного лишь на сравнении устойчивости соответствующих двойных полиэлектролитных комплексов в водно-солевых средах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катионный краситель бромистый этидий (БЭ), NaCl и буферные соли MES, HEPES и TRIS фирмы “Sigma” (США) использовали без дополнительной очистки. Концентрацию БЭ в растворах определяли спектрофотометрически, полагая мольный коэффициент экстинкции  $\epsilon_{480} = 5600$  л/моль см [6]. Во всех экспериментах растворителем служила бидистиллированная вода.

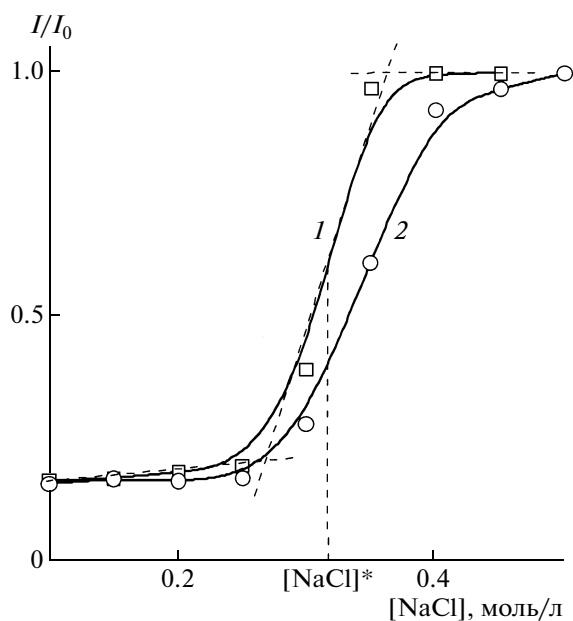
Фракции поли-4-винилпиридина со среднемассовой степенью полимеризации 1600, 340 и 100, а также фракцию со среднечисленной степенью полимеризации 30 получали радикальной полимеризацией 4-винилпиридина в присутствии ДАК с последующим фракционированием продукта дробным осаждением в смесях метанол–этилацетат. Среднемассовую степень полимеризации образцов определяли методом светорассеяния в метаноле при комнатной температуре, а среднечисленную – методом эбуллиоскопии.

Алкилированием полученных фракций поли-4-винилпиридина различных степеней полимеризации (СП) соответственно бромистым этилом или этиленбромгидрином синтезировали фракции поликатионов поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида (ПЭП<sub>СП</sub>) или поли-N-оксиэтил-4-винилпиридиний бромида (ПЭП-ОН<sub>СП</sub>). Алкилирование осуществляли нагреванием раствора поли-4-винилпиридина в метаноле (концентрация звеньев 1 моль/л) с пятикратным избытком алкилирующего агента в атмосфере аргона при 60°C в течение суток с последующим высаживанием продуктов в диэтиловый эфир. Степень алкилирования полученных поликатионов, которую определяли по интенсивности полос поглощения алкилированного ( $\nu = 1640$  см<sup>-1</sup>) и неалкилированного ( $\nu = 1600$  см<sup>-1</sup>) пиридиновых звеньев в ИК-спектрах образцов по методике [7], превышала 92%.

Использовали образец полиметакриловой кислоты со степенью полимеризации 1840 фирмы “Polysciences” (США). Флуоресцентно-меченую полиметакриловую кислоту (ПМА\*) получали взаимодействием того же образца с пиренилдиазометаном. По данным УФ-спектроскопии ( $\epsilon_{346} = 50000$  л/моль см [8]), на 420 звеньев цепи меченой поликислоты приходилась в среднем одна пиренильная метка.

Натриевую соль ДНК из тимуса телят (степень полимеризации ~10000 пар оснований) фирмы “Sigma” (США) применяли без дополнительной очистки. Концентрацию ДНК в растворе [Р] выражали в молях фосфатных групп на литр и определяли спектрофотометрически ( $\epsilon_{260} = 6500$  л/моль см [9]).

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре “Hitachi 150-20” (Япо-



**Рис. 1.** Зависимость относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  от концентрации вводимой соли в смесях раствора ПМА\* с растворами ПЭП<sub>100</sub> (1) и ПЭП-ОН<sub>100</sub> (2). рН 9.0. Здесь и на рис. 2 и 3  $[ПМА^*] = 1 \times 10^{-4}$  осново-моль/л,  $[N] : [ПМА^*] = 0.4$ .

ния) в термостатированной ячейке при постоянном перемешивании.

Интенсивность флуоресценции определяли на спектрофлуориметре “Jobin-Yvon-3CS” (Франция), снабженном термостатированной ячейкой, при постоянном перемешивании и температуре 25°C. Длина волн возбуждения и регистрации составляла соответственно 346 и 395 нм в случае ПМА\* и 535 и 595 нм в случае БЭ. Во всех экспериментах с ДНК использовали смесь ДНК и БЭ с соотношением  $[P] : [БЭ] = 4 : 1$ . Растворы полиэлектролитных комплексов получали непосредственным смешением реагентов в буферном растворе (0.02 М) во флуориметрической кювете. Титрование раствором NaCl осуществляли в той же кювете введением раствора соли в раствор комплекса. Интервал между добавлениями порций титранта составлял 3 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Устойчивость комплексов полиметакрилатного аниона в водно-солевых средах*

Кватернизованные пиридиниевые группы поликатионов являются эффективными тушителями флуоресценции анионных полимерных флуорофоров, в частности пиренил-меченых поликарбоновых кислот. Это свойство положено в основу флуоресцентного метода исследования поли-

электролитных комплексов в водных растворах (см. обзор [10]).

Добавление к раствору меченого ПМА\* аниона раствора поликатиона ПЭП или ПЭП-ОН приводило к образованию комплекса, что сопровождалось снижением интенсивности флуоресценции  $I$  из-за контакта пиреновых меток полиметакриловой кислоты с пиридиниевыми группами поликатиона. Разрушение контактов при диссоциации комплекса влекло за собой возгорание флуоресценции. Профили разрушения полиэлектролитных комплексов в водно-солевых средах обычно представляют в виде зависимости относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  ( $I_0$  — интенсивность флуоресценции раствора ПМА\* в тех же условиях) от концентрации вводимой соли. Типичные кривые флуориметрического титрования смесей полиэлектролитов раствором хлорида натрия, полученные при рН 9.0 для поликатионов степени полимеризации 100 (рис. 1), имеют ярко выраженный S-образный вид, характерный для разрушения кооперативных систем. За критерий устойчивости комплекса примем значение концентрации соли  $[NaCl]^*$ , при котором возгорание флуоресценции составляет 50% от максимально возможного (отмечено на рис. 1 штриховыми линиями). Как следует из сравнения кривых 1 и 2, соответствующих ПЭП<sub>100</sub> и ПЭП-ОН<sub>100</sub>, введение в поликатион групп ОН приводит к заметной стабилизации комплекса к разрушающему действию вводимой соли. Ту же закономерность наблюдали для поликатионов другой степени полимеризации, которую варьировали в широких пределах — от 30 до 1600 (рис. 2). Значения  $[NaCl]^*$ , определенные из кривых флуориметрического титрования смесей растворов ПМА\* и ПЭП при рН 9.0, возрастают с увеличением СП поликатиона (рис. 2, кривая 1), что согласуется с полученными ранее данными [11]. Аналогичная кривая для ПЭП-ОН (кривая 2) по виду не отличается от кривой 1, но располагается над ней, свидетельствуя о более высокой стабильности комплексов, содержащих группы ОН.

Характерно, что понижение рН от 9.0 до 7.0 практически не сказывается на диссоциации комплексов ПМА\* с ПЭП (рис. 3, кривые 1–3), но приводит к заметному росту значений  $[NaCl]^*$  при использовании ПЭП-ОН (кривые 4–6). Ситуация кардинально меняется при дальнейшем подкислении среды. Устойчивость продуктов взаимодействия полианиона с поликатионами к действию соли значительно возрастает, причем для поликатионов с группами ОН упрочнение комплексов выражено особенно ярко. Так, для сравнительно коротких цепей ПЭП-ОН<sub>30</sub> (рис. 3, кривая 4) и ПЭП-ОН<sub>100</sub> (кривая 5) наблюдается более чем двукратное увеличение  $[NaCl]^*$  при изменении рН от 7.0 до 5.5. В случае высокомолеку-

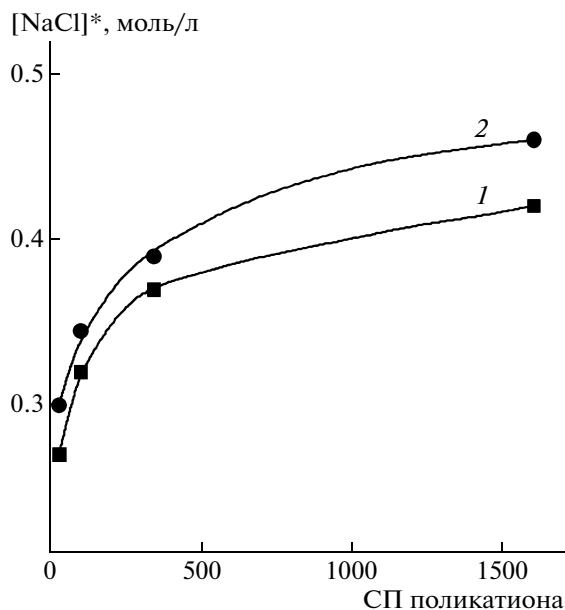


Рис. 2. Зависимость критической концентрации соли, соответствующей диссоциации комплексов ПМА\* с поликатионами ПЭП (1) и ПЭП-ОН (2), от степени полимеризации поликатионов.

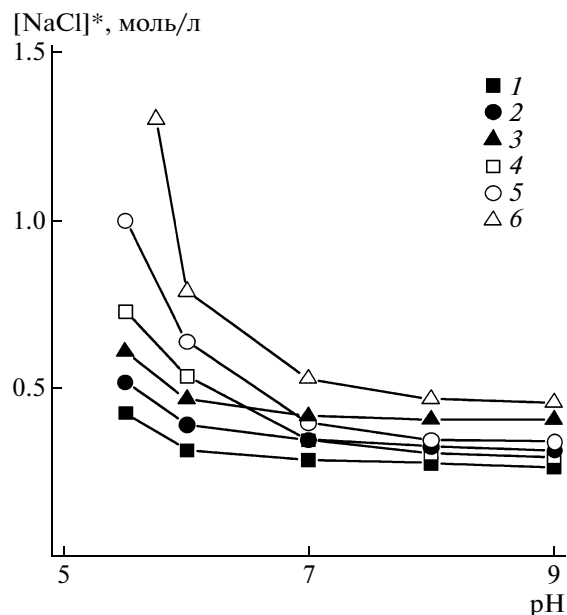


Рис. 3. pH-зависимость критической концентрации соли, соответствующей диссоциации комплексов ПМА\* с поликатионами ПЭП (1–3) и ПЭП-ОН (4–6) со степенью полимеризации, равной 30 (1, 4), 100 (2, 5) и 1600 (3, 6).

лярного ПЭП-ОН<sub>1600</sub> (кривая 6) эффект столь велик, что диссоциацию комплекса при pH 5.5 зарегистрировать не удастся, даже если использовать в качестве титранта насыщенный раствор хлорида натрия. Стабилизация комплексов с поликатионами ПЭП, не содержащими группы OH, осуществляется в более кислых средах при pH < 6.0 (рис. 3, кривые 1–3), что находится в хорошем соответствии с данными турбидиметрического титрования [2] и объясняется формированием системы водородных связей между группами COOH полиметакриловой кислоты в комплексе [2–5].

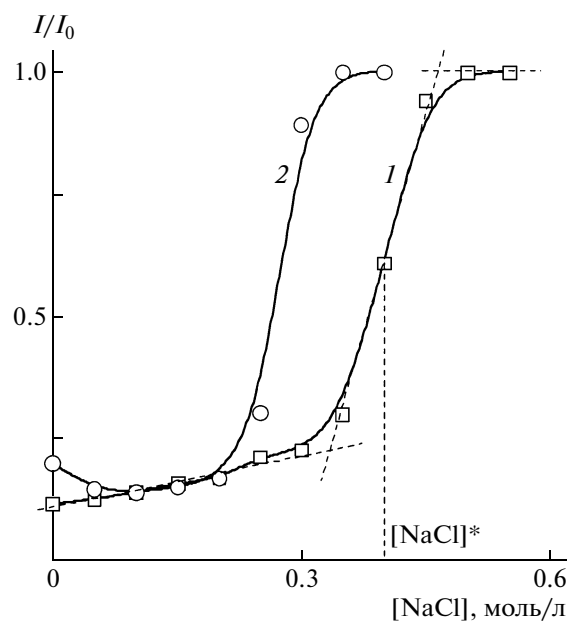
Таким образом, наличие в поликатионе групп OH, способных образовывать водородные связи с группами COOH полианиона, приводит к существенному упрочнению комплекса и сдвигу профиля его разрушения в нейтральные среды. Как известно [12], в комплексах поликарбоновых кислот, стабилизированных водородными связями, для образования участков кооперативного связывания с полимерным партнером требуется не менее 50 взаимодействующих звеньев. Очевидно, что ПЭП-ОН<sub>1600</sub> и ПЭП-ОН<sub>100</sub> могут обеспечивать формирование таких участков, что согласуется с резким возрастанием устойчивости их комплексов с ПМА\* в одном и том же диапазоне pH (рис. 3, кривые 5, 6). Для ПЭП-ОН<sub>30</sub> упомянутое условие заведомо невыполнимо, но даже при использовании столь короткого поликатиона наблюдается аналогичный эффект, хотя и менее выраженный (рис. 3, кривая 4). По всей вероятно-

сти, механизм pH-индуцированной стабилизации заключается в образовании кооперативной системы водородных связей в комплексе, чему способствует стабилизирующее действие ионных пар, которое понижает “критическое” количество звеньев, необходимых для ее формирования.

#### Устойчивость комплексов ДНК в водно-солевых средах

За взаимодействием ДНК с поликатионом следили по изменению интенсивности флуоресценции *I* интеркалированного красителя бромистого этидия (см. обзор [13]). Электростатическое связывание поликатиона с комплексом ДНК · БЭ приводит к конформационным изменениям нуклеиновой кислоты и конкурентному вытеснению катиона БЭ в раствор, что сопровождается уменьшением *I*.

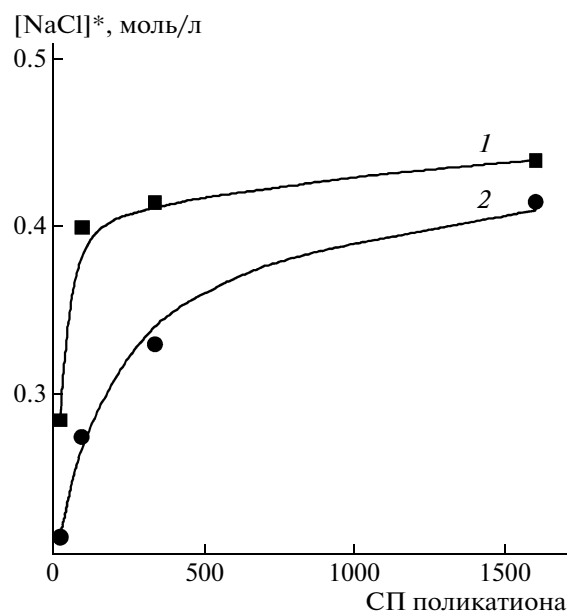
Кривые флуориметрического титрования ДНК · БЭ растворами ПЭП-ОН мало отличались от кривых титрования растворами ПЭП, которые в свою очередь полностью соответствовали данным, полученным ранее для смесей ДНК · БЭ и ПЭП [11]. Добавление полимерного титранта вызывало существенное понижение *I*, а исчерпывающее тушение флуоресценции наступало вблизи эквимольного соотношения пиридиновых групп поликатиона и фосфатных групп ДНК в смеси [N] : [P] ≈ 1.



**Рис. 4.** Зависимость относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  от концентрации вводимой соли в смесях раствора комплекса ДНК · БЭ с растворами ПЭП<sub>100</sub> (1) и ПЭП-ОН<sub>100</sub> (2). pH 9.0. Здесь и на рис. 5 и 6  $[P] = 4 \times 10^{-5}$  моль/л,  $[N] : [P] = 2$ .

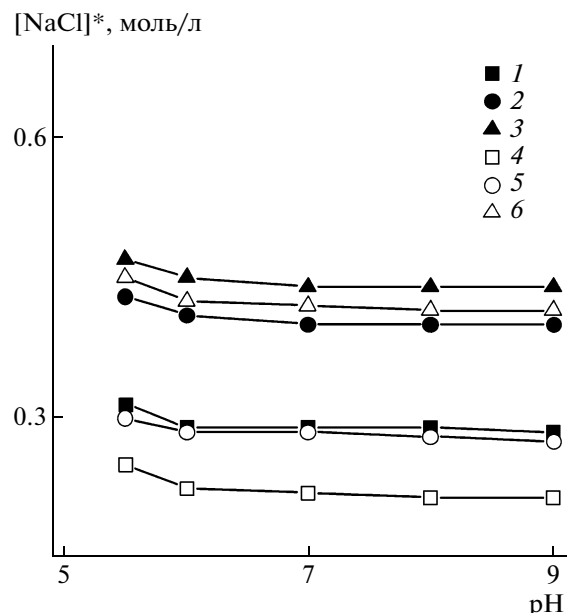
Для исследования устойчивости образующихся комплексов использовали тот же принцип. Диссоциация ионных пар полиэлектролитного комплекса под действием вводимого низкомолекулярного электролита сопровождается ростом относительной интенсивности флуоресценции  $I/I_0$  ( $I_0$  — интенсивность флуоресценции раствора ДНК · БЭ в тех же условиях) из-за встраивания БЭ в освобождающиеся участки ДНК [13]. Типичные кривые титрования смесей растворов ДНК, БЭ и поликатиона раствором хлористого натрия, полученные при pH 9.0 для ПЭП<sub>100</sub> и ПЭП-ОН<sub>100</sub> (рис. 4), напоминают профили разрушения комплексов ПМА\* с указанными поликатионами (рис. 1). Однако в рассматриваемом случае кривые меняются местами, отражая негативное влияние групп ОН поликатиона на стабильность комплексов ДНК. Ту же закономерность наблюдали для поликатионов другой степени полимеризации. Значения  $[NaCl]^*$ , определенные из кривых флуориметрического титрования смесей растворов ДНК и поликатиона при pH 9.0 (аналогично тому, как показано на рис. 4 штриховыми линиями), возрастали с увеличением СП поликатиона (рис. 5). Кривая для ПЭП-ОН (кривая 2) располагалась под кривой для ПЭП (кривая 1), подтверждая относительно низкую стабильность комплексов, содержащих ОН-группы.

Сводный график pH-зависимости значений  $[NaCl]^*$ , определенных указанным образом для смесей ДНК с ПЭП или ПЭП-ОН различной



**Рис. 5.** Зависимость критической концентрации соли, соответствующей диссоциации комплексов ДНК с поликатионами ПЭП (1) и ПЭП-ОН (2), от степени полимеризации поликатионов.

длины (рис. 6), убедительно демонстрирует отсутствие влияния кислотности среды на обе системы при понижении pH до 6.0 и весьма незначительное упрочнение комплексов при дальнейшем подкислении. Очевидно, что нечувствительность



**Рис. 6.** pH-зависимость критической концентрации соли, соответствующей диссоциации комплексов ДНК с поликатионами ПЭП (1–3) и ПЭП-ОН (4–6) со степенью полимеризации 30 (1, 4), 100 (2, 5) и 1600 (3, 6).

систем к изменению рН в слабо кислых и нейтральных средах обусловлена неспособностью фосфатных групп ДНК к формированию системы водородных связей в комплексах с поликатионами.

Этот результат является весомым аргументом в пользу предлагаемого механизма рН-зависимой стабилизации комплексов ПМА\* за счет водородных связей. Дополнительным подтверждением тому служит закономерное понижение значений  $[NaCl]^*$  в смесях ПМА\* с катионами ПЭП-ОН при увеличении рН от 7.0 до 9.0 (рис. 3, кривые 4–6), отражающее глубокое разрушение системы водородных связей в комплексе из-за ионизации карбоксильных групп поликарбоновой кислоты. Как уже отмечено, в смесях ПМА\* с катионами ПЭП, не способными к образованию водородных связей, величины  $[NaCl]^*$  в том же диапазоне рН остаются неизменными (рис. 3, кривые 1–3).

Знаменательно, что замена поликатионов ПЭП на ПЭП-ОН упрочняет комплексы ПМА\* в нейтральных и слабо щелочных средах (рис. 2), тогда как в случае ДНК аналогичная процедура вызывает обратный эффект, понижая устойчивость комплексов к вводимой соли (рис. 5). Разнонаправленность действия групп ОН поликатиона на те и другие комплексы представляет особый интерес, поскольку может приводить к смещению равновесия конкурентного связывания в тройных полимерных системах, рассмотренных в следующем разделе. Что касается причин выявленного различия, то определенный вклад в стабилизацию комплексов ПМА\* в слабо щелочных средах могут вносить водородные связи групп  $COOH$  с группами ОН поликатиона, остающиеся после разрушения кооперативной системы, хотя при рН 9.0 ионизация карбоксильных групп ПМА\*, препятствующая возникновению указанных водородных связей, близка к максимальной. Понятно, что для комплексов ДНК, не содержащих групп  $COOH$ , подобный ход рассуждений вряд ли применим. Другой причиной повышенной устойчивости комплексов ПМА\* могло бы стать образование водородных связей между группами ОН поликатиона в комплексе. Способность групп ОН взаимодействовать друг с другом хорошо известна, именно она является причиной нерастворимости ПВС в воде без предварительного длительного нагревания, разрушающего водородные связи. Однако действие этого фактора должно проявляться и в случае ДНК, что противоречит наблюдаемому понижению прочности комплексов ДНК при введении в поликатион групп ОН (рис. 5). Заметим, что последнее обстоятельство тоже нуждается в объяснении. Можно полагать, что использование гидрофильного катиона ПЭП-ОН в качестве партнера ДНК ослабляет гидрофобные взаимодействия, которые могут существенно повышать устойчивость

полиэлектролитных комплексов к действию соли [14]. Не исключено, что свой вклад в наблюдаемую дестабилизацию вносят стерические затруднения, обусловленные наличием группы ОН в N-этильном заместителе пиридиниевого кольца поликатиона. Ясно, что негативное действие обоих упомянутых факторов должно распространяться и на комплексы ПЭП-ОН с ПМА\*, которые, тем не менее, отличаются повышенной стабильностью. Остается предположить, что наблюдаемые различия являются результатом совместного действия нескольких факторов, выявление которых составляет предмет дальнейших исследований.

#### *Конкурентные интерполиэлектролитные реакции в тройных полимерных системах*

Селективность связывания полимера в смесях макромолекулярных партнеров исследована для систем, в которых комплексы стабилизированы как водородными связями [15], так и образующимися ионными парами [8]. Одним из партнеров может служить ДНК [16–18]. Продемонстрированная в этих работах способность макромолекул практически безошибочно выбирать оптимального партнера может быть использована для количественного разделения сложных смесей (био)полимеров. Кроме того, эффективность носителя генетического материала, осуществляющего доставку ДНК в ядро живой клетки, во многом определяется обратимостью связывания поликатиона с нуклеиновой кислотой [19], обусловленной способностью полиэлектролитного комплекса вступать в клетке в реакции замещения с высвобождением доставляемой ДНК [20, 21]. Поэтому изучение селективных взаимодействий в системах ДНК–поликатион–полианион представляется важным как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

Использование ДНК и полиметакриловой кислоты в качестве полианионов, конкурирующих за связывание с поликатионом ПЭП или ПЭП-ОН, позволило выявить влияние водородных связей и электростатических взаимодействий на направление интерполиэлектролитного замещения. Опыты проводили в 0.14 М NaCl, т.е. при ионной силе раствора, близкой к физиологической. Поскольку одним из полимерных компонентов является ДНК, за положением равновесия конкурентного связывания следили по изменению флуоресценции БЭ в смесях растворов ДНК, немеченой ПМА и ПЭП<sub>100</sub> (или ПЭП-ОН<sub>100</sub>). Введение ПЭП<sub>100</sub> в раствор комплекса ДНК · БЭ при рН 7.1 (рис. 7, кривая 1) сопровождается линейным понижением  $I$  до точки эквивалентности полиионов по заряженным группам,  $[N] : [P] = 1$ . Титрование раствором ПЭП<sub>100</sub> эквивалентной смеси ДНК и ПМА ( $[COOH + COO^-] : [P] = 1$ ) также

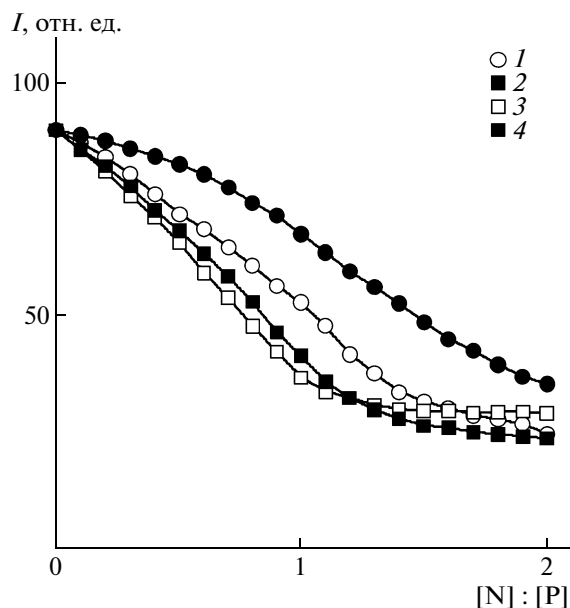


Рис. 7. Кривые флуориметрического титрования растворами ПЭП<sub>100</sub> (1, 2) и ПЭП-ОН<sub>100</sub> (3, 4) растворов комплекса ДНК · БЭ (1, 3) и эквимольной смеси ДНК · БЭ с ПМА (2, 4) при рН 7.1 (1, 2) и 5.5 (3, 4). [ПМА] = [P] =  $4 \times 10^{-5}$  моль/л, 0.14 М NaCl.

приводит к уменьшению величины  $I$  (кривая 2). Однако в этом случае эффективность тушения флуоресценции значительно ниже, чем в отсутствие ПМА (кривая 1), что свидетельствует о связывании части вводимого поликатиона конкурирующим анионом ПМА.

Практически линейный ход кривых на начальных этапах титрования (рис. 7) позволяет поставить интенсивность флуоресценции в однозначное соответствие с составом комплекса ДНК–поликатион [22]. Отношение тушения флуоресценции в системе ДНК–поликатион–ПМА ( $I_0 - I_1$ ) к таковому в отсутствие полианиона-конкурента ПМА ( $I_0 - I_0$ ) при фиксированном значении  $r = [N] : [P]$  численно равно доле  $\Theta$  солевых связей, образованных поликатионом с ДНК в конкурентной реакции,  $\Theta = \frac{(I_0 - I_1)}{(I_0 - I_0)}$ .

В рассмотренном случае  $\Theta \approx 0.5$  (рис. 8, кривая 1), т.е. при рН 7.1 вводимый поликатион ПЭП<sub>100</sub> распределяется примерно поровну между полианионами ДНК и ПМА. Результаты экспериментов, сделанных аналогичным образом и в тех же условиях с поликатионом ПЭП-ОН<sub>100</sub>, свидетельствуют о значительном смещении равновесия конкурентной реакции в сторону образования комплекса ПМА (рис. 8, кривая 2). Предпочтительность связывания ПЭП-ОН<sub>100</sub> с ПМА можно объяснить относительно небольшой, но надежно регистрируемой более высокой стабиль-

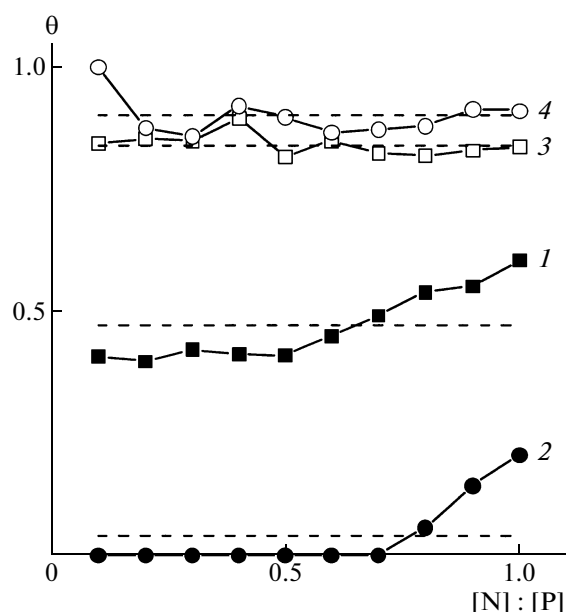


Рис. 8. Зависимость относительной доли солевых связей  $\Theta$ , образованных ДНК с ПЭП<sub>100</sub> (1, 3) и ПЭП-ОН<sub>100</sub> (2, 4) в эквимольной смеси ДНК и ПМА при рН 7.1 (1, 2) и 5.5 (3, 4). Данные рассчитаны из кривых флуориметрического титрования, полученных в условиях, указанных в подписи к рис. 7. Штриховые линии – значения  $\Theta_{cp} = 0.47$  (1), 0.04 (2), 0.84 (3) и 0.90 (4).

ностью такого комплекса в нейтральных средах, если сравнивать с комплексом того же поликатиона и ДНК (рис. 3).

В слабо кислых растворах указанное различие в устойчивости комплексов ПЭП-ОН возрастает многократно, а при рН 5.5 тот же эффект наблюдается в растворах ПЭП (левые ветви кривых на рис. 3). Тем не менее, присутствие в растворе полиметакриловой кислоты, образующей с поликатионами гораздо более стабильные комплексы, не оказывает заметного влияния на комплексообразование поликатионов с ДНК. При рН 5.5 кривые флуориметрического титрования раствором ПЭП-ОН<sub>100</sub> раствора ДНК·БЭ (рис. 7, кривая 3) и того же раствора, но содержащего эквивалентное количество ПМА (кривая 4), практически совпадают, указывая на подавляющее преимущество ДНК в конкурентном связывании (рис. 8, кривая 4). Ситуация мало меняется при использовании катиона ПЭП, который тоже явно предпочитает ДНК в качестве партнера (рис. 8, кривая 3). Иными словами, в тройной системе в слабо кислых средах равновесие интерполиэлектролитной реакции полностью сдвинуто в сторону образования комплексов с высоко заряженной ДНК, тогда как цепи ПМА, мало ионизованные в этих условиях, не могут составить им серьезной конкуренции. Данный результат убедительно свиде-



тельствует о главенствующей роли электростатических взаимодействий в конкурентной реакции и демонстрирует несостоятельность попыток прогнозирования конкурентного замещения в системах со смешанным типом взаимодействия по разнице в устойчивости соответствующих двойных полиэлектролитных комплексов в водно-солевых средах.

Таким образом, использованием модифицированного поликатиона ПЭП-ОН вместо ПЭП удалось сместить области рН-зависимой стабилизации комплексов ПМА из слабо кислых в нейтральные среды, благоприятные для биополимеров. Другим важным следствием указанной замены явилось создание полимерной системы ДНК–ПЭП-ОН–ПМА, чутко реагирующей на незначительное изменение рН радикальным перераспределением цепей поликатиона между конкурирующими полианионами. Оба эти результата могут составить основу для разработки простых и эффективных методов разделения смесей (био)полимеров. Так, одним из вариантов выделения и очистки ДНК из клеточных лизатов может быть количественное связывание нуклеиновой кислоты вводимым поликатионом ПЭП-ОН в слабо кислых средах с последующей ее регенерацией в нейтральных средах путем конкурентного вытеснения ДНК из образующегося комплекса анионом ПМА.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования модифицированных группами ОН поликатионов, в том числе положительно заряженных полисахаридов, в качестве носителей генетического материала. Их применение может способствовать высвобождению доставляемой ДНК из комплекса с носителем за счет предпочтительного связывания указанных поликатионов с карбоксилсодержащими заряженными клеточными компонентами при физиологических значениях рН и ионной силы раствора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abe K., Koide M., Tsuchida E. // *Macromolecules*. 1977. V. 10. № 6. P. 1259.
2. Изумрудов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 4. С. 691.
3. Изумрудов В.А., Рыкунова А.И., Сеницын А.А. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1993. Т. 34. № 4. С. 405.
4. Izumrudov V.A., Sukhishvili S.A. // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 13. P. 5188.
5. Izumrudov V.A., Kharlampieva E., Sukhishvili S.A. // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. № 3. P. 1782.
6. Waring M.J. // *J. Mol. Biol.* 1965. V. 13. № 1. P. 269.
7. Starodubtsev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A. // *Eur. Polym. J.* 1977. V. 10. № 3. P. 739.
8. Izumrudov V.A., Bronich T.K., Saburova O.S., Zevin A.B., Kabanov V.A. // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1988. V. 9. № 1. P. 7.
9. Olins D.E., Olins A.L., von Hippel P.H. // *J. Mol. Biol.* 1967. V. 24. № 2. P. 157.
10. Кabanov В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
11. Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V. // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 200. № 11. P. 2533.
12. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // *Adv. Polym. Sci.* 1989. V. 90. P. 139.
13. Жирякова М.В., Изумрудов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 12. С. 2029.
14. Шифрина З.Б., Кучкина Н.В., Русанов А.Л., Изумрудов В.А. // *Докл. РАН*. 2007. Т. 416. № 1. С. 66.
15. Литманович А.А., Ануфриева Е.В., Панисов И.М., Кabanov В.А. // *Докл. АН СССР*. 1979. Т. 246. № 4. С. 923.
16. Izumrudov V.A., Kargov S.I., Zhiryakova M.V., Zevin A.B., Kabanov V.A. // *Biopolymers*. 1994. V. 35. № 5. P. 523.
17. Trukhanova E.S., Izumrudov V.A., Litmanovich A.A., Zelikin A.N. // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. № 6. P. 3198.
18. Zelikin A.N., Trukhanova E.S., Putnam D.A., Izumrudov V.A., Litmanovich A.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 45. P. 13693.
19. Wong S.Y., Pelet J.M., Putnam D. // *Prog. Polym Sci.* 2007. V. 32. № 8–9. P. 799.
20. Kabanov A.V. // *Pharm. Sci. Technol. Today*. 1999. V. 2. № 9. P. 365.
21. Kabanov A.V., Bronich T.K. // *Pharmaceutical Prospective of Nucleic Acid-Based Therapeutics* / Ed. by S.W. Kim, R. Machato. London; New York: Taylor and Francis, 2002. P. 164.
22. Зеликин А.Н., Труханова Е.С., Изумрудов В.А., Литманович А.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 2003. Т. 45. № 9. С. 1595.

УДК 541(64+49):547.915

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАМФОЛИТОВ С АНИОННЫМИ ЛИПОСОМАМИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Т. А. Ситникова\*, А. А. Рахнянская\*, Е. Г. Ярославова\*, А. Н. Сергеев-Черенков\*\*,  
Г. Б. Хомутов\*\*, В. Я. Гринберг\*\*\*, Т. В. Бурова\*\*\*, А. А. Ярославов\*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.*

*\*Химический и \*\*физический факультеты*

*119991 Москва, Ленинские горы*

*\*\*\*Учреждение Российской академии наук Институт  
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Алкилированием поли-4-винилпиридина  $\omega$ -бромкарбоновыми кислотами синтезирована серия полиамфолитов и исследовано их взаимодействие с отрицательно заряженными бислойными липидными везикулами (липосомами). Кватернизованные пиридиновые звенья в этих полимерах представляли собой цвиттер-ионные (бетаиновые) группировки, в которых катионные и анионные группы были связаны между собой через мостики  $-(\text{CH}_2)_n-$ . Методами флуоресценции, лазерного светорассеяния, ДСК показано, что длина метиленовой развязки в бетаиновой группировке оказывает решающее влияние на способность полимера взаимодействовать с анионными липосомами и вызывать структурные перестройки в липосомальной мембране. При  $n = 1$  полибетаин не связывается с анионными липосомами. В случае  $n = 2$  полибетаин адсорбируется на мембране, не вызывая при этом существенных структурных перестроек в бислое. При  $n = 3$  адсорбция полибетаина индуцирует латеральную сегрегацию липидов во внешнем слое мембраны. При  $n = 5$  адсорбция полимера сопровождается латеральной сегрегацией и флип-флопом липидных молекул, в результате чего в микрофазовом разделении принимают участие все анионные липиды мембраны. Полученные результаты представляют интерес для целенаправленного конструирования полимеров и комплексов/конъюгатов на их основе для биомедицинского применения.

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянно расширяющееся использование синтетических водорастворимых полимеров в биологии и медицине заставляет обратиться к исследованию их поведения в биологическом окружении и в первую очередь к изучению механизмов их взаимодействия с клетками. При рассмотрении физико-химических аспектов такого взаимодействия наряду с клетками часто используют модельные системы, среди которых широкое распространение получили сферические бислойные везикулы (липосомы), сформированные из липидов и синтетических липидоподобных соединений [1]. Систематические исследования адсорбции полимеров на биологических мембранах проводят с 60-х годов XX века. В литературе описаны состав и строение комплексов полимеров и липидных систем [2, 3]; индуцированные полимерами структурные перестройки в клеточных и липосомальных мембранах [2, 4–8]; конформа-

ционные переходы в адсорбированных макромолекулах [9, 10]; влияние полимеров на проницаемость мембран [8, 11–13]; агрегация, слияние и разрушение мембран под действием полимеров [3, 14, 15] и ряд других эффектов.

Основное внимание в этих работах было уделено катионным и неионным полимерам. Первые были выбраны из-за их высокого сродства к отрицательно заряженным клеточным и модельным липидным мембранам [16]. Кроме того, было показано, что поликатионы образуют прочные комплексы с олигонуклеотидами и молекулами ДНК [17, 18], существенно повышая тем самым эффективность внутриклеточной доставки генетического материала. Интерес к неионным блок-сополимерам полиэтиленоксида и полипропиленоксида (плюрониам) был связан с их способностью ускорять мембранный транспорт низкомолекулярных биологически активных веществ, например противоопухолевых лекарств антрациклинового ряда [19, 20]. Однако оказалось, что наряду с очевидными положительными эффектами поликатионы характеризуются довольно высоким уровнем цитотоксичности [21, 22], а низкотоксичные плюроники демонстрируют низкую аффинность к биологическим мембранам [23].

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00744а).

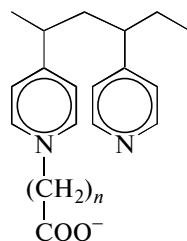
E-mail: yaroslav@genebee.msu.ru (Ярославов Александр Анатольевич).

В настоящей работе мы описываем поведение липидных мембран в присутствии полимеров, содержащих в своем составе катионные и анионные группы. Такие полимеры были получены алкилированием поли-4-винилпиридина  $\omega$ -бромкарбоновыми кислотами и превращением части пиридиновых звеньев в цвиттер-ионные, положительный заряд которых был обусловлен кватернизованными атомами азота пиридиновых колец, отрицательный — карбоксильными группами кислот-модификаторов. Алкилированные звенья полимеров являлись структурными аналогами низкомолекулярной внутренней соли — триметилглицина (бетаина). Поэтому полученные полимеры получили название полибетаинов. Водные растворы полибетаинов добавляли к суспензии липосом, сформированных из электронейтрального фосфатидилхолина и анионного фосфатидилглицерола. Основные усилия были сосредоточены на анализе взаимосвязи между строением бетаиновой группировки и теми эффектами, которые вызывает в липидной мембране взаимодействующий с ней полибетаин. Полученные результаты важны для понимания механизма взаимодействия синтетических полимеров и биологически активных веществ на их основе с клеточной мембраной и для оценки реакции клеточной мембраны на адсорбированный полимер.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

#### Полибетаины



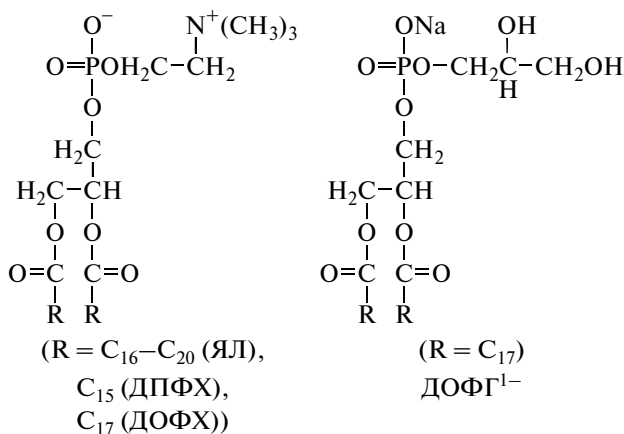
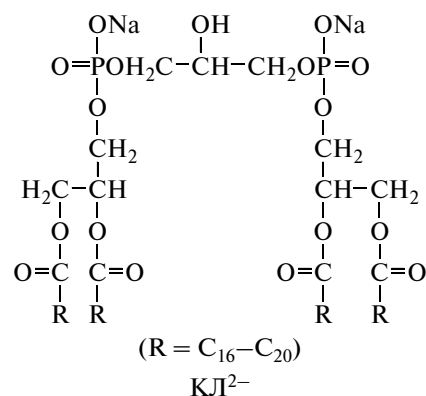
получали алкилированием поли-4-винилпиридина (“Aldrich”, США) со степенью полимеризации, равной 600,  $\omega$ -бромкарбоновыми кислотами [24]. Степень кватернизации  $\alpha$  определяли методом ИК-спектроскопии, измеряя соотношение интенсивностей поглощения при 1600 и 1640  $\text{см}^{-1}$  [25]. Данные приведены в таблице.

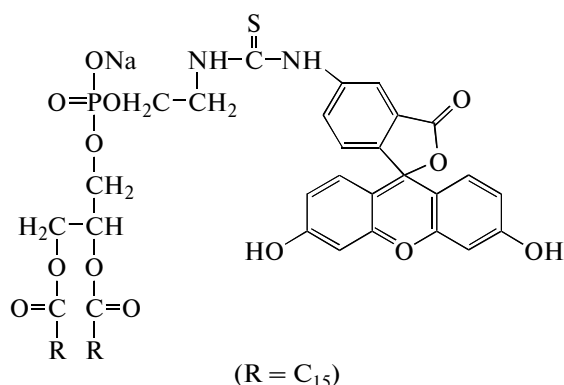
Природные фосфатидилхолин (яичный лецитин — ЯЛ), дифосфатидилглицерол (кардиолипин —  $\text{КЛ}^{2-}$ ) (“Биолек”, Украина) и синтетические дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) (“Sigma”, США), диолеилфосфатидилхолин (ДОФХ), диолеилфосфатидилглицерол, натриевая соль (ДОФГ $^{1-}$ ) и дипальмитоилфосфа-

Кватернизация поли-4-винилпиридина  $\omega$ -бромкарбоновыми кислотами для получения полибетаинов

Полибетаин	Модифицирующий агент	Развязка в бетаиновой группе	Степень кватернизации $\alpha$
1	$\omega$ -бромэтановая кислота	$-(\text{CH}_2)_1-$	0.98
2	$\omega$ -бромпропановая кислота	$-(\text{CH}_2)_2-$	0.98
3	$\omega$ -бромбутановая кислота	$-(\text{CH}_2)_3-$	0.55
5	$\omega$ -бромгексановая кислота	$-(\text{CH}_2)_5-$	0.73

тидилэтаноламин, меченный флуоресцеинизотиоцианатом (ДФФЭ-ФИТЦ), производства “Avanti” (США), структурные формулы которых приведены ниже, использовали без дополнительной очистки.





ДПФЭ-ФИТЦ

Малые мономелярные липосомы получали методом озвучивания. Рассчитанные количества спиртовых растворов нейтрального (ЯЛ или ДПФХ) и анионного липидов (КЛ<sup>2-</sup> или ДОФГ<sup>1-</sup>) смешивали и тщательно удаляли органический растворитель на вакуумном ротормном испарителе при 50°C. Образовавшуюся тонкую пленку липидов диспергировали в 2 мл буферного раствора. После этого на препарат воздействовали ультразвуком частоты 22 кГц в течение 200 с (2 × 100 с), нагревая суспензию до 55°C для липосом ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup> либо охлаждая ее до 10°C для липосом ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup>. Использовали УЗ-диспергатор 4710 ("Cole-Parmer", США). Полученные липосомы отделяли от титановой пыли на центрифуге Ultracentrifuge 11 ("Beckman", США) в течение 5 мин при скорости 10<sup>4</sup> об/мин. Таким образом были приготовлены липосомы ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup> и ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup> с мольной долей отрицательно заряженных "головок" КЛ<sup>2-</sup> и ДОФГ<sup>1-</sup>  $\nu = 0.2$ . Липосомы со встроенной в бислой флуоресцентной меткой получали добавлением к смеси растворов липидов 0.2 мг ДПФЭ-ФИТЦ (1 мас. % от общего количества липидов). Приготовленные препараты использовали в течение 2 суток.

Суммарная концентрация липидов в полученных образцах 10 мг/мл. Если не оговорено особо, в экспериментах концентрация липидов составляла 1 мг/мл. Размеры липосом, определенные методом квазиупругого светорассеяния, варьировались в пределах 50–70 нм.

Воду очищали двойной перегонкой с последующим пропусканием через систему Milli-Q ("Millipore", США), включающую ионообменные, адсорбционные колонки для глубокой очистки от органических примесей и фильтры для удаления крупных частиц. Очищенная таким образом вода имела удельную электропроводность 0.56 мкС/см.

### Методы

Размер частиц определяли методом квазиупругого светорассеяния на приборе Autosizer Пс ("Malvern", Англия), электрофоретическую по-

движность методом лазерного микроэлектрофореза на приборе Zetasizer Пс ("Malvern", Англия). В обоих случаях источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны падающего света 633 нм. Автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеяния света получали с помощью коррелятора К7032-09 ("Malvern", Англия).

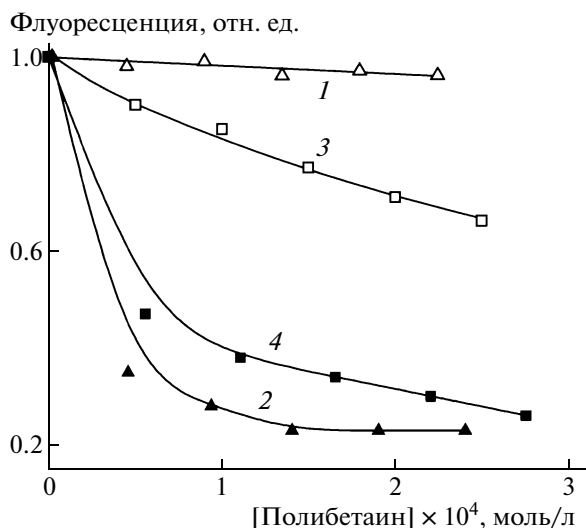
Для определения интенсивности флуоресценции растворов использовали спектрофлуориметр F-4000 ("Hitachi", Япония). Концентрацию полибетаинов в растворе определяли методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре S-3000 ("Hitachi", Япония) по характеристической полосе поглощения кватернизованного пиридинового кольца при  $\lambda = 257$  нм.

Эксперименты по регистрации теплоемкости образца при изменении температуры (фазовые переходы в липосомах) выполняли на дифференциальном адиабатном сканирующем микрокалориметре ДАСМ-4 (Экспериментальное конструкторское бюро РАН, Россия). Для приготовления образцов, содержащих липосомы ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup> и полибетаины, суспензию липосом и раствор полимера предварительно нагревали до 55°C, затем смешивали. После выдерживания смеси в течение 1 ч при 55°C ее охлаждали до комнатной температуры и помещали в микрокалориметрическую ячейку. Полученный образец нагревали со скоростью 0.25 град/мин в интервале 5–55°C.

Изотермы сжатия лэнгмюровских пленок липидов регистрировали с использованием оригинальной автоматизированной установки, описанной в работе [26]. Для формирования липидного монослоя на поверхность водной фазы (10<sup>-2</sup> М боратный буферный раствор или 10<sup>-4</sup> М раствор полибетаина в том же буфере) микропипеткой наносили необходимый объем хлороформного раствора смеси ДОФХ/ДОФГ<sup>1-</sup> ( $\nu = 0.2$ ) и через 5 мин записывали изотерму сжатия монослоя.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что кватернизованные производные поли-4-винилпиридина являются эффективными тушителями флуоресценции. Показано, например, что адсорбция катионного полимера поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭП) на поверхности анионных липосом сопровождается уменьшением интенсивности флуоресценции метки, встроенной в липосомальную мембрану [27–29]. Поскольку в синтезированных нами полибетаинах также присутствовали катионные пиридиновые группы, естественно было использовать метод тушения флуоресценции для

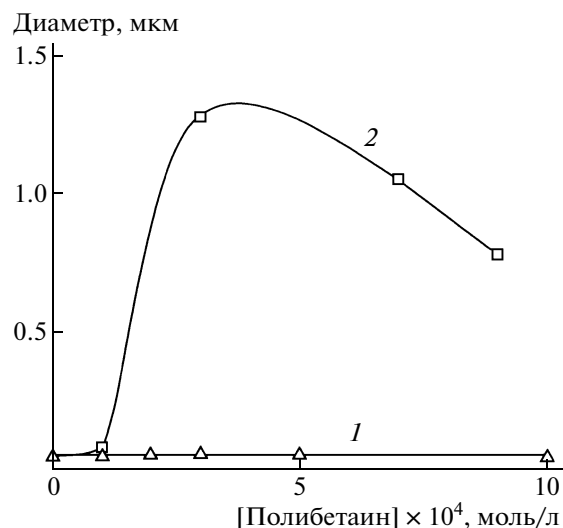


**Рис. 1.** Зависимость относительной интенсивности флуоресценции ФИТЦ-меченных липосом ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup> от концентрации полибетаинов 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 5 (4). Здесь и на рис. 2 и 3 суммарная концентрация липидов 1 мг/мл, боратный буфер, pH 9.2.

контроля комплексообразования в системе полибетаин—анионная липосома.

Как следует из данных рис. 1, добавление растворов различных полибетаинов к суспензии липосом ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup>, в мембрану которых был встроен флуоресцентно меченный липид (ДФФЭ-ФИТЦ), по-разному сказывалось на интенсивности флуоресценции метки. Полибетаин 1 слабо влиял на флуоресценцию ФИТЦ (кривая 1). Полибетаины 2 и 5 вызывали заметное тушение флуоресценции (кривые 2 и 4), в то время как полибетаин 3 с промежуточной длиной развязки оказался менее эффективным тушителем (кривая 3).

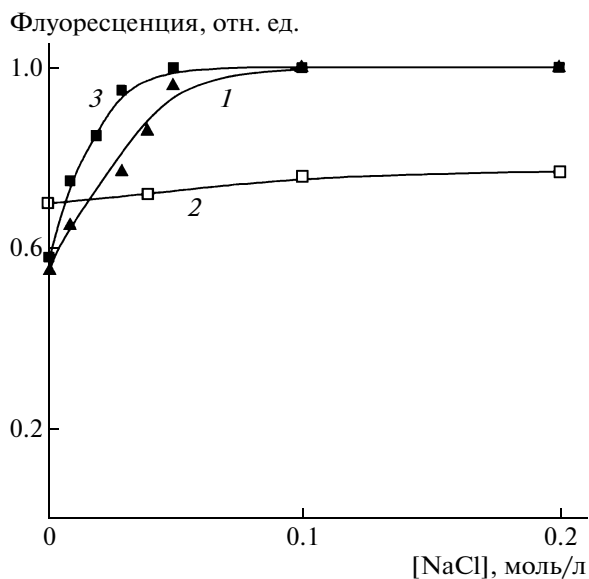
Тушение флуоресценции, в разной степени наблюдавшееся для полибетаинов 2, 3 и 5, очевидно, было результатом адсорбции этих полимеров на поверхности анионных липосом. В случае полибетаина 1 низкая эффективность тушения отражала его слабое связывание с липосомами. Эти выводы находились в согласии с результатами экспериментов по измерению размеров липосом ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup> в присутствии полибетаинов. Так, размер липосом практически не менялся при добавлении инертного полибетаина 1 (рис. 2, кривая 1). Напротив, адсорбирующийся полибетаин (в качестве примера использован полибетаин 3) инициировал агрегацию липосом, что можно было зарегистрировать по увеличению среднего размера частиц в системе (кривая 2). Инертность полибетаина 1 по отношению к липосомам ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup> могла быть следствием строения его бетаиновых группировок, в которых положительные и отрицательные заряды были разделены всего одной метиленовой группой. Такое сближение зарядов



**Рис. 2.** Зависимость размера липосом ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup> от концентрации полибетаинов 1 (1) и 3 (2).

понижало способность катионных пиридиниевых групп полибетаина 1 образовывать солевые связи с фосфатными группами КЛ<sup>2-</sup>. Рост числа метиленовых групп приводил к увеличению эффективного дипольного момента бетаиновой группировки и, как следствие, к связыванию полибетаинов с липосомами ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup>.

Ранее было показано, что электростатическая адсорбция катионных полимеров на поверхности анионных липосом чувствительна к концентрации соли в окружающем водном растворе. Например, повышение концентрации NaCl до 0.2 моль/л приводило к полной диссоциации комплекса, образованного липосомами ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup> и катионным ПЭП [30]. В настоящей работе для исследования стабильности комплексов липосом ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup> с полибетаинами в водно-солевых средах был использован метод флуоресценции. Выше отмечено, что связывание полибетаинов в комплекс с ФИТЦ-мечеными липосомами сопровождалось тушением флуоресценции метки (рис. 1). Последующее добавление NaCl к суспензиям комплексов полибетаин—липосома приводило к различным результатам. Для комплексов, сформированных полибетаинами 2 и 5, мы наблюдали полное восстановление интенсивности флуоресценции метки, т.е. их диссоциацию на исходные компоненты при [NaCl] = 0.05 моль/л (рис. 3, кривые 1 и 3). Это указывало на электростатическую природу взаимодействия полибетаинов с липосомами ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup>. Что касается комплекса с участием полибетаина 3, его флуоресценция практически не менялась, т.е. комплекс не диссоциировал при увеличении концентрации соли (кривая 2). Важно отметить, что комплекс



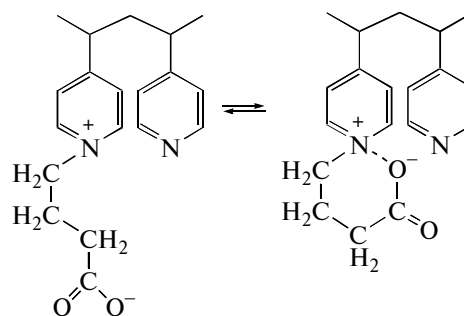
**Рис. 3.** Зависимость относительной интенсивности флуоресценции ФИТЦ-меченных липосом ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup> в комплексе с полибетаинами 2 (1), 3 (2) и 5 (3) от концентрации NaCl. [Полибетаин] =  $2 \times 10^{-4}$  моль/л.

сохраняется при [NaCl] = 0.2 моль/л, когда происходит разрушение всех солевых контактов пиридиновых звеньев полимера с фосфатными группами КЛ<sup>2-</sup> [30].

Что могло быть причиной столь неожиданно высокой стабильности комплекса липосома-полибетаин 3 в водно-солевых средах? Как следует из таблицы, полибетаины 3 и 5 содержат заметные количества немодифицированных пиридиновых колец. Их встраивание в гидрофобную часть липидного бислоя могло бы приводить к дополнительной стабилизации комплексов этих полимеров с липосомами. Мы видели, однако, что соль полностью убирает полибетаин 5 с липосомальной мембраны. Более того, мы специально синтезировали полибетаин 3 с содержанием бетаиновых групп  $\alpha$ , равным 0.71, что было близко к соответствующему показателю для обратимо адсорбированного полибетаина 5 (0.73). Как и следовало ожидать, вновь синтезированный полибетаин 3 связывался с липосомами ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup>, однако полученный комплекс не разрушался при увеличении концентрации соли в суспензии. Это означало, что немодифицированные пиридиновые звенья полибетаина 3 не участвуют в дополнительной стабилизации его комплекса с липосомами ЯЛ/КЛ<sup>2-</sup>.

Известно, что шестичленные циклические структуры обладают повышенной термодинамической стабильностью. Бетаиновые группы в образце 3 способны в принципе формировать по-

добные структуры за счет внутримолекулярных солевых связей:



Образующиеся шестичленные циклы с взаимно нейтрализованными зарядами карбоксилатной и пиридиновой групп могли бы проникать в гидрофобную часть липидного бислоя и тем самым стабилизировать комплекс липосома-полибетаин 3, делая его не чувствительным к концентрации соли в окружающем растворе. В связи с этим стоит отметить, что формирование внутримолекулярных циклов должно понижать доступность пиридиновых групп и уменьшать их способность тушить флуоресценцию ДПФЭ-ФИТЦ (по сравнению с полибетаинами 2 и 5). Последнее действительно наблюдалось в эксперименте (ср. кривую 3 с кривыми 2 и 4 на рис. 1). Естественно полагать наличие равновесия между разобленной и циклической формами бетаиновой группы в образце 3, так что обе они вносят вклад в его взаимодействие с липосомами.

Ранее было показано, что адсорбция катионных полимеров с высокой линейной плотностью заряда (ПЭП и полилизин) на поверхности смешанных липосом, состоящих из анионного и нейтрального липидов, сопровождается микрофазовым разделением в липосомальной мембране [29–31]. В результате исходная мембрана с равномерным распределением липидов разделяется на две микрофазы: одну, обогащенную нейтральным липидом, и вторую, состоящую преимущественно из анионного липида, молекулы которого удерживаются рядом благодаря ионным контактам их полярных групп с катионными звеньями адсорбированного полимера. Способность поликатионов индуцировать латеральную сегрегацию в липидных мембранах представляет большой интерес для биомедицинских приложений. Показано, например, что формирование липидных доменов приводит к образованию дефектов в липидном бислое и, как следствие, к ускорению трансмембранного транспорта биологически активных соединений [32].

Для проверки способности полибетаинов вызывать структурные перестройки в липосомальной мембране мы использовали метод ДСК [33, 34]. С его помощью можно анализировать фазовые переходы в липидном бислое, что в свою очередь позволяет следить за микрофазовым

разделением в липосомальной мембране под действием полибетаинов. Липидный бислой характеризуется температурой фазового перехода  $T_{\phi}$ . Ниже температуры  $T_{\phi}$  липидный бислой находится в состоянии геля с резко ограниченной подвижностью липидных молекул (“твердые” липосомы). При температуре выше  $T_{\phi}$  мембрана переходит в ЖК-состояние, и подвижность липидов в ней значительно возрастает (“жидкие” липосомы).

Липосомы, приготовленные из природных липидов, ЯЛ и КЛ<sup>2-</sup>, характеризуются широкими фазовыми переходами в области температур, находящихся за пределами возможностей традиционных микрокалориметров ( $T_{\phi} < 5^{\circ}\text{C}$ ) [34]. Поэтому для калориметрических экспериментов липосомы готовили из смеси синтетических липидов: нейтрального ДПФХ и анионного ДОФГ<sup>1-</sup> с  $T_{\phi} = 41.5$  и  $-20^{\circ}\text{C}$  соответственно [35].

Фазовый переход в смешанных липосомах ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup> ( $v = 0.2$ ) описывается калориметрической кривой 1 (рис. 4) с максимумом при  $T_{\phi 1} = 33.7^{\circ}\text{C}$  и плечом при  $T_{\phi 2} = 30^{\circ}\text{C}$ , которые, по-видимому, отвечают плавлению областей с различным соотношением нейтрального и анионного липидов. Выше мы показали, что полибетаин 1 практически не взаимодействовал с анионными липосомами. Поэтому мы начали калориметрические эксперименты с добавления полибетаина 2 к липосомам ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup>. Полибетаин 2 (и другие полибетаины) добавляли в соотношении [полибетаин] : [ДОФГ<sup>1-</sup>] = 5, чтобы обеспечить участие всех молекул ДОФГ<sup>1-</sup> в образовании комплекса с полимером. Оказалось, что смешение раствора полибетаина 2 и суспензии липосом не сказывалось на положении и форме калориметрической кривой (рис. 4, кривая 2). Переход от полибетаина 2 к полибетаину 3 сопровождался смещением калориметрической кривой в область более высоких температур, при этом фазовый переход становился более узким, хотя и оставался “двухкомпонентным” с максимумом при  $34.8$  и плечом при  $36.4^{\circ}\text{C}$  (кривая 3). Наконец, при добавлении полибетаина 5 калориметрическая кривая полностью совпала с кривой фазового перехода для липосом, сформированных только из нейтрального ДПФХ (кривые 4 и 5 соответственно).

Для интерпретации полученных результатов были использованы следующие простые соображения. Смещение калориметрической кривой в сторону более высоких температур означает появление в липосомальной мембране областей с повышенным содержанием ДПФХ по сравнению с усредненным его содержанием в мембране исходных липосом ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup>. Эти области могут возникнуть только в результате формирования кластеров, состоящих преимущественно из ани-

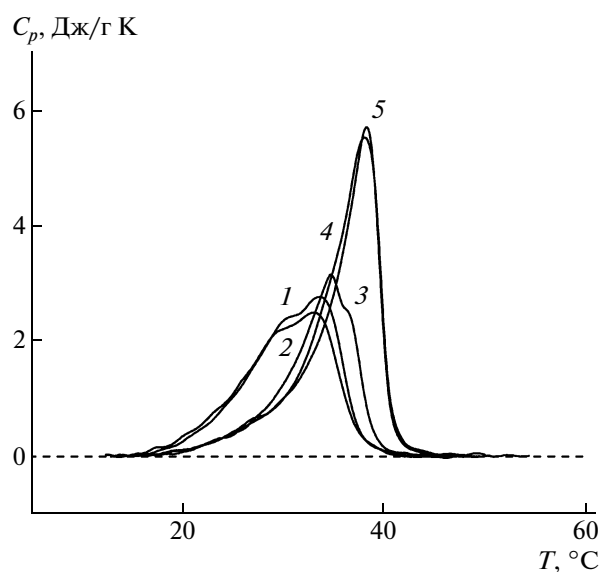
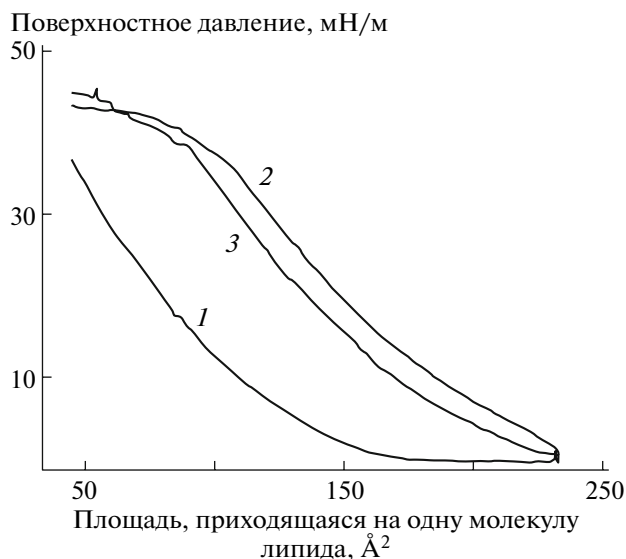


Рис. 4. Калориметрические кривые липосом ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup> (1) и их смесей с полибетаинами 2 (2), 3 (3), 5 (4), а также липосом ДПФХ (5). Суммарная концентрация липидов 3 мг/мл, [полибетаин] =  $1.5 \times 10^{-3}$  моль/л, фосфатный буфер, рН 7, скорость нагревания образцов 0.25 град/мин.

онного ДОФГ<sup>1-</sup> благодаря их взаимодействию с адсорбированными молекулами полибетаина. Исходя из этого, становилось ясно, что связывание полибетаина 2 не вызывало латеральной сегрегации в мембране липосом ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup>. Такое взаимодействие развивалось как адсорбция полибетаина на поверхности с фиксированным положением зарядов и напоминало описанное ранее связывание катионного ПЭП на поверхности твердых анионных липосом [27].

Что касается полибетаина 5, его адсорбция приводила к формированию фазы, состоявшей практически целиком из молекул нейтрального ДПФХ. Иными словами, этот полибетаин образовывал электростатический комплекс со всеми молекулами анионного ДОФГ<sup>1-</sup>. Ранее в литературе отмечали, что адсорбция катионного ПЭП на поверхности смешанных отрицательно заряженных липосом индуцирует переход анионных липидов с внутренней стороны липосомальной мембраны на внешнюю (флип-флоп) [27, 31]. Это позволяет утверждать, что и полибетаин 5 инициировал аналогичный процесс, в результате чего на внешней стороне мембраны концентрировались все молекулы ДОФГ<sup>1-</sup>, изначально распределенные по обеим сторонам бислоя.

Кривая для системы с участием полибетаина 3 занимала промежуточное положение между теми, которые описывали поведение комплексов липосом с полибетаинами 2 и 5. Иными словами, адсорбция полибетаина 3 вызывала латеральную сег-



**Рис. 5.** Изотермы сжатия монослоя ДПФХ/ДОФГ<sup>1-</sup>. Водная фаза: 1 – 10<sup>-2</sup> М боратный буферный раствор, 2 – 10<sup>-4</sup> М раствор полибетаина 5 в фосфатном буфере, 3 – 10<sup>-4</sup> М раствор ПЭП в фосфатном буфере.

грегацию, однако в этом процессе участвовали не все анионные липиды мембраны, т.е. адсорбция полибетаина 3 индуцировала формирование кластеров лишь из молекул ДОФГ<sup>1-</sup> внешнего слоя липосомальной мембраны.

Таким образом, длина развязки  $-(\text{CH}_2)_n-$  в бетаиновой группировке оказывает решающее влияние на способность полибетаина взаимодействовать с анионными липосомами и вызывать структурные перестройки в липосомальной мембране. При  $n = 1$  полибетаин вообще не связывается с анионными липосомами, полибетаин с  $n = 2$  адсорбируется на мембране, не вызывая существенных структурных перестроек в бислое. В случае  $n = 3$  адсорбция полибетаина индуцирует латеральную сегрегацию липидов во внешнем слое мембраны. При  $n = 5$  адсорбция полимера сопровождается латеральной сегрегацией и флип-флопом липидных молекул, в результате чего в микрофазовом разделении принимают участие все анионные липиды мембраны. Поведение этого полибетаина на поверхности смешанных анионных липосом напоминает поведение катионного полимера ПЭП. Механизм адсорбции поликатионов на отрицательно заряженной липосомальной мембране обсуждали в ряде публикаций [27, 30, 31]. Взаимодействие поликатион-липосома приводит к образованию электростатического комплекса, стабилизированного множественными солевыми связями между катионными группами полимера и анионными группами липидных молекул. Это сопровождается высвобождением в раствор малых ионов, изначально

связанных с макромолекулами и поверхностью липосом, и повышением энтропии системы. Максимальный эффект достигается, когда в комплексе участвуют все анионные липидные молекулы с обеих сторон липосомальной мембраны. Хорошо известно, что адсорбция гибкоцепных катионных полимеров (к числу которых относится и ПЭП) сопровождается формированием достаточно протяженных петель, экспонированных в водную фазу [36]. В работах [27, 29] было высказано предположение о том, что сила отталкивания положительных зарядов, локализованных в таких петлях, может быть причиной образования временных дефектов на внешней стороне мембраны и ускорения трансмембранного перехода анионных липидов. Аналогичные соображения о причинах ускорения флип-флопа могут быть высказаны применительно к другому гибкоцепному полимеру – полибетаину 5.

Для получения дополнительной информации о влиянии обоих типов полимеров (ПЭП и полибетаина 5) на структурные характеристики липидных мембран мы проанализировали поведение липидных монослоев на границе раздела вода-воздух. Исследования проводили при комнатной температуре. Чтобы в этих условиях липидный монослой находился в ЖК-состоянии, его готовили из смеси нейтрального ДОФХ и анионного ДОФГ<sup>1-</sup>. Мольная доля отрицательно заряженных “головок” ДОФГ<sup>1-</sup> в монослое  $\nu$  составляла 0.2. Монослои формировали на поверхности 10<sup>-2</sup> М боратного буферного раствора или раствора полимера в том же буфере. На рис. 5 (кривая 1) представлена изотерма сжатия монослоя ДОФХ/ДОФГ<sup>1-</sup> в координатах поверхностное давление–площадь, приходящаяся на одну липидную молекулу. Кривые 2 и 3 описывают поведение монослоя в присутствии полибетаина 5 и ПЭП соответственно. Последние, как было показано выше, способны электростатически связываться с анионной липидной мембраной. Видно, что связывание обоих поликатионов заметно повышает поверхностное давление в монослое, создавая тем самым дополнительную силу, стремящуюся раздвинуть монослой. Подобное поведение монослоев ионных амфифильных соединений при связывании противоположно заряженных полиэлектролитов описано в литературе [37, 38]. Представленные на рис. 5 результаты хорошо коррелируют с высказанной нами гипотезой о дестабилизирующем влиянии полибетаина 5 и ПЭП на структуру внешнего слоя липосомальной мембраны, способствующем ускорению трансмембранной миграции липидных молекул.

Следовательно, варьирование длины развязки в бетаиновой группировке позволяет реализовать различные варианты поведения полибетаина в



суспензии анионных липосом: от отсутствия взаимодействия (“мирного сосуществования”) до значительных структурных перестроек в липосомальной мембране, вызванных адсорбцией полимера (“агрессивного комплексообразования”). Полученные результаты представляют интерес для целенаправленного конструирования полимеров и комплексов на их основе для биомедицинского применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголис Л.Б., Бергельсон Л.Д. Липосомы и их взаимодействие с клетками. М.: Наука, 1984.
2. De Kruijff B., Rietveld A., Telders N., Vaandrager B. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1985. V. 820. № 2. P. 295.
3. Takahashi H., Matuoka S., Kato S., Ohki K., Hatta I. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1991. V. 1069. № 2. P. 229.
4. Mittler-Neher S., Knoll W. // *Biochim. Biophys. Res. Commun.* 1989. V. 162. № 1. P. 124.
5. Yaroslavov A.A., Efimova A.A., Lobyshev V.I., Ermakov Yu.A., Kabanov V.A. // *Membr. Cell Biol.* 1997. V. 10. № 6. P. 683.
6. Raudino A., Castelli F. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 8. P. 2495.
7. Denisov G., Wanaski S., Luan P., Glaser M., McLaughlin S. // *Biophys. J.* 1998. V. 74. № 2. P. 731.
8. Kabanov V.A. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1986. V. 1. P. 101.
9. Takahashi H., Yasue T., Ohki K., Hatta I. // *Mol. Membr. Biol.* 1996. V. 13. № 4. P. 233.
10. Fukushima K., Sakamoto T., Tsuji J., Kondo K., Shimozawa R. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1994. V. 1191. № 1. P. 133.
11. Uchida D.A., Irvin C.G., Ballowe C., Larsen G., Cott G.R. // *Exp. Lung. Res.* 1996. V. 22. № 1. P. 85.
12. Krylov A.V., Kotova E.A., Yaroslavov A.A., Antonenko Yu.N. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2000. V. 1509. № 1–2. P. 373.
13. Kozlova N.O., Bruskovskaya I.B., Okuneva I.B., Melik-Nubarov N.S., Yaroslavov A.A., Kabanov V.A., Menger F.M. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2001. V. 1514. № 1. P. 139.
14. Oku N., Shibamoto S., Ito F., Gondo H., Nango M. // *Biochemistry.* 1987. V. 26. № 3. P. 814.
15. Yaroslavov A.A., Kiseliova E.A., Udalykh O.Yu., Kabanov V.A. // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 18. P. 5160.
16. Kabanov V.A., Yaroslavov A.A., Sukhishvili S.A. // *J. Control. Release.* 1996. V. 39. № 2–3. P. 173.
17. Кабанов В.А., Кабанов А.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 2. С. 198.
18. Li Song, Huang Leaf // *J. Liposome Res.* 1996. V. 6. № 3. P. 589.
19. Glazunova O.O., Korepanova E.A., Efimov V.S., Smirnov A.I., Vladimirov Yu.A. // *Membr. Cell Biol.* 1998. V. 12. № 3. P. 401.
20. Venne A., Li S., Mandeville R., Kabanov A.V., Alakhov V.Y. // *Cancer Res.* 1996. V. 56. № 16. P. 3626.
21. Kabanov V.A., Petrov R.V., Khaitov R.M. // *Sov. Sci. Rev. Physicochem. Biol.* 1984. V. 5. № 1. P. 277.
22. Morgan D.M., Larvin V.L., Pearson J.D. // *J. Cell. Sci.* 1989. V. 94. № 3. P. 553.
23. Krylova O.O., Melik-Nubarov N.S., Badun G.A., Ksenofontov A.L., Menger F.M., Yaroslavov A.A. // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. № 16. P. 3930.
24. Yaroslavov A.A., Sitnikova T.A., Rakhnyanskaya A.A., Ermakov Yu.A., Burova T.V., Grinberg V.Ya., Menger F.M. // *Langmuir.* 2007. V. 23. № 14. P. 7539.
25. Курш Ю.Э., Плужнов С.А., Шомина Т.С. Кабанов В.А., Каргин В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1970. Т. 12. № 1. С. 186.
26. Khomutov G.B., Antipina M.N., Gainutdinov R.V., Kislov V.V., Rakhnyanskaya A.A., Sergeev-Cherenkov A.N., Tolstikina A.L., Yurova T.V. // *Mat. Sci. Eng.* 2003. V. 23. № 8. P. 903.
27. Yaroslavov A.A., Efimova A.A., Lobyshev V.I., Kabanov V.A. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2002. V. 1560. № 1–2. P. 14.
28. Barenholz D., Hirsch-Lerner Y. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1998. V. 1370. № 1. P. 17.
29. Ikeda T., Lee B., Yamaguchi Y., Tazuke S. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1990. V. 1021. № 1. P. 56.
30. Yaroslavov A.A., Yaroslavova E.G., Rakhnyanskaya A.A., Menger F.M., Kabanov V.A. // *Colloids Surf. B.* 1999. V. 16. № 1–4. P. 29.
31. Yaroslavov A.A., Kuchenkova O.Ye., Okuneva I.B., Melik-Nubarov N.S., Kozlova N.O., Lobyshev V.I., Kabanov V.A., Menger F.M. // *Biochim. Biophys. Acta.* 2003. V. 1611. № 1–2. P. 44.
32. Ohno H., Shimidzu N., Tsushida E., Sasakawa S., Honda K. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1981. V. 649. № 2. P. 221.
33. Ярославов А.А., Ефимова А.А., Лобышев В.И., Ермаков Ю.И., Кабанов В.А. // *Биол. мембраны.* 1996. Т. 13. № 6. С. 628.
34. Yaroslavov A.A., Kulkov V.Ye., Polinsky A.S., Baibakov B.A., Kabanov V.A. // *FEBS Lett.* 1994. V. 340. № 1–2. P. 121.
35. Геннис Р. Биомембраны: молекулярная структура и функции. М.: Мир, 1997.
36. Brynda M., Chodanowski P., Stoll S. // *Polym. Colloid Sci.* 2002. V. 280. № 9. P. 789.
37. Demel R.A., London Y. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1973. V. 311. № 4. P. 507.
38. Engelking J., Wittmann M., Rehahn M., Menzel H. // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 7. P. 3407.

УДК 541(49+64):547.963.32

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ЛИПИДНОГО БИСЛОЯ НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ПОЛИКАТИОН–АНИОННАЯ ЛИПОСОМА<sup>1</sup>

© 2009 г. А. А. Ярославов, А. А. Ефимова, А. В. Сыбачин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Исследовано взаимодействие катионного полимера поли-*N*-этил-4-винилпиридиний бромида с бислойными везикулами (липосомами), сформированными из смеси цвиттер-ионного дипальмитоилфосфатидилхолина и анионного кардиолипина, с мольной долей отрицательно заряженных групп кардиолипина, равной 0.2. Показано, что состав и свойства комплекса поликатион–липосома определяются фазовым состоянием липидной мембраны. Липосомы, мембрана которых находится в ЖК-состоянии (“жидкие” липосомы), сохраняют свою целостность в комплексе с поликатионом. Адсорбированный поликатион может быть полностью удален с липосомальной мембраны при добавлении избыточных количеств полианиона-конкурента. Адсорбция поликатиона на поверхности липосом, мембрана которых находится в состоянии геля (“твердые” липосомы), вызывает образование дефектов в мембране, что делает контакт поликатиона с такими липосомами необратимым. Образующиеся дефекты сохраняются и после перевода твердых липосом, на поверхности которых адсорбирован поликатион, в жидкое состояние. Более того, обратимый контакт поликатион–жидкие липосомы становится необратимым после перевода липосомальных мембран, связанных с поликатионом, в твердое состояние.

### ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические характеристики биологических (липидных) мембран во многом определяются фазовым состоянием липидного бислоя. Переход от гелевого (твердого) к ЖК-состоянию сопровождается уменьшением толщины бислоя [1–3], возрастанием скорости латеральной диффузии липидов и встроенных в мембрану белков [4–7], микрофазовым разделением в пределах бислоя [8, 9], повышением его проницаемости по отношению к низкомолекулярным веществам [10–12] и рядом других эффектов.

Твердые и жидкие липидные мембраны по-разному реагируют на адсорбцию синтетических макромолекул. Например, твердые анионные липосомы (сферические бислойные липидные везикулы) необратимо связывают катионные макромолекулы [13]. При этом в липосомальной мембране формируются дефекты, через которые происходит вытекание водорастворимого вещества (флуорофора или низкомолекулярной соли) из внутреннего объема липосомы в окружающий раствор [13, 14]. Напротив, контакт жидких ани-

онных липосом с поликатионом полностью обратим: поликатион может быть вытеснен с поверхности липосом добавлением низкомолекулярной соли или избытка анионного полимера-конкурента [15, 16]. Целостность липосомальной мембраны при таком контакте сохраняется [13, 17].

В настоящей работе проанализировано поведение комплекса поликатион–анионная липосома при изменении фазового состояния липидного бислоя. Существенное отличие от цитированных выше работ состояло в том, что переход от твердого состояния к жидкому (и в обратном направлении) инициировался не в исходных липосомах, а в уже сформированном комплексе. В практическом плане полученная информация представляет интерес для разработки подходов к получению полимер-липидных нанокapsул для контролируемого высвобождения биологически активных веществ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

Дифосфатидилглицерин (кардиолипин,  $KL^{2-}$ ), раствор в этаноле концентрации 5 мг/мл; дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ); дипальмитоилфосфатидилэтанолламин, меченный флуоресцеинизотиоцианатом (ДФЭ-ФИТЦ) производства “Sigma”, использовали без дополнительной очистки.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32907-а).

E-mail: ephimova@genebee.msu.su (Ефимова Анна Александровна).

Малые моноламелярные смешанные липосомы ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> получали методом озвучивания. Навеску ДПФХ растворяли в этаноле, смешивали с необходимым количеством этанольного раствора КЛ<sup>2-</sup> и тщательно удаляли органический растворитель на вакуумном роторном испарителе "Rotavapor" ("Buchi") при 55°C. Образовавшуюся тонкую пленку липидов диспергировали в 2 мл 10<sup>-2</sup> М боратного буфера, рН 9.2. После этого на препарат воздействовали ультразвуком с частотой 22 кГц в течение 400 с (2 × 200 с) в непрерывном режиме при постоянном нагревании водой до 55°C. Использовали ультразвуковой диспергатор 4710 ("Cole-Parmer"). Полученные липосомы отделяли от титановой пыли на центрифуге J-11 ("Beckman") в течение 5 мин при скорости 12 × 10<sup>3</sup> об/мин. Таким образом были приготовлены липосомы ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> с мольной долей отрицательно заряженных "головки" КЛ<sup>2-</sup>  $\nu = \frac{2[\text{КЛ}^{2-}]}{([\text{ДПФХ}] + 2[\text{КЛ}^{2-}])} = 0.2$  (каждая молекула КЛ<sup>2-</sup> несет по две анионные группы).

Липосомы со встроенной в бислой флуоресцентной меткой получали добавлением к смеси растворов липидов 0.2 мг ДПФЭ-ФИТЦ (1% от общей массы липидов). Липосомы с заключенным во внутренний объем хлоридом натрия готовили, диспергируя липидную пленку в 10<sup>-3</sup> М боратном буфере, дополнительно содержащем 1 моль/л NaCl. Полученную суспензию диализовали в течение 4.5 ч против 10<sup>-3</sup> М боратного буфера, который меняли каждые 1.5 ч.

Суммарная концентрация липидов в образцах составляла 10 мг/мл, при этом мольная концентрация КЛ<sup>2-</sup> была равна 2.8 × 10<sup>-3</sup> моль/л. Если не оговорено особо, в экспериментах концентрация липидов составляла 1 мг/мл (2.8 × 10<sup>-4</sup> моль/л).

Размер липосом, определенный методом квазиупругого светорассеяния, варьировали в пределах 40–50 нм.

Поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭП) получали исчерпывающим алкилированием поли-4-винилпиридина бромистым этилом [18] (фракция поли-4-винилпиридина со степенью полимеризации 600). Согласно данным ИК-спектроскопии, степень алкилирования полимера составляла 92–95%. Таким образом, каждая цепь ПЭП включала ~560 катионных звеньев. В работе использовали полиакриловую кислоту (ПАК) со степенью полимеризации 350 ("Aldrich").

Комплексы липосом с ПЭП готовили следующим образом. К 10<sup>-3</sup> М боратному буферному раствору с рН 9.2 последовательно добавляли 100 мкл 10 мг/мл суспензии липосом и соответствующий объем 10<sup>-3</sup> М раствора ПЭП. Полученный образец, общий объем которого был равен 1 мл при всех соотношениях липид : ПЭП, перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 мин

при температуре 20 или 55°C, после чего проводили необходимые измерения.

Воду очищали двойной перегонкой с последующим пропусканием через систему Milli-Q ("Миллипор"), включающую ионообменные, адсорбционные колонки для глубокой очистки от органических примесей и фильтры для удаления крупных частиц. Очищенная таким образом вода имела удельную электропроводность 0.56 мкСм/см.

### Методы

Размер частиц определяли методом квазиупругого светорассеяния на приборе "Autosizer Пс" ("Malvern"), электрофоретическую подвижность (ЭФП) – методом лазерного микроэлектрофореза на приборе "Zetasizer Пс" ("Malvern"). В обоих случаях источником света служил гелий-неоновый лазер с длиной волны падающего света 633 нм. Автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеяния света получали с помощью коррелятора K7032-09 ("Malvern").

Интенсивность флуоресценции растворов измеряли на спектрофлуориметре F-4000 ("Hitachi"). Концентрацию ПЭП в растворе определяли на спектрофотометре S-3000 ("Hitachi") по характеристической полосе поглощения кватернизованного пиридинового кольца при  $\lambda = 257$  нм, принимая мольный коэффициент экстинкции равным 3350 л/моль см.

Значения рН растворов оценивали с помощью рН-метра рНМ 83 ("Radiometer"). В качестве измерительного электрода использовали стеклянный электрод P1041, в качестве электрода сравнения – каломельный электрод K4041. Проводимость растворов определяли на кондуктометре CDM 83 ("Radiometer") с платиновым электродом PP1042.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целью настоящей работы было получение ответа на вопрос: влияет ли (и если да, то каким образом) изменение фазового состояния липосомальной мембраны на свойства уже сформированного комплекса поликатион–липосома. Однако прежде чем обратиться к анализу поведения такой системы, мы исследовали по отдельности связывание поликатиона с твердыми и жидкими анионными липосомами. Это позволило описать два предельных случая, которые, как можно надеяться, будут определять границы эффектов, развивающихся при обращении фаз липидного бислоя в комплексе поликатион–липосома.

### Связывание поликатиона с твердыми и жидкими липосомами

Ранее методом ДСК было показано, что мембрана смешанных липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> ( $\nu = 0.2$ ) характеризуется широким фазовым переходом с

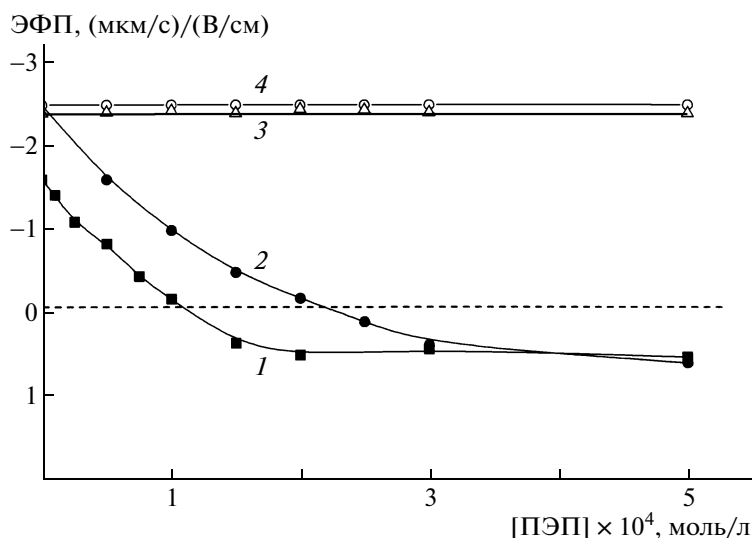


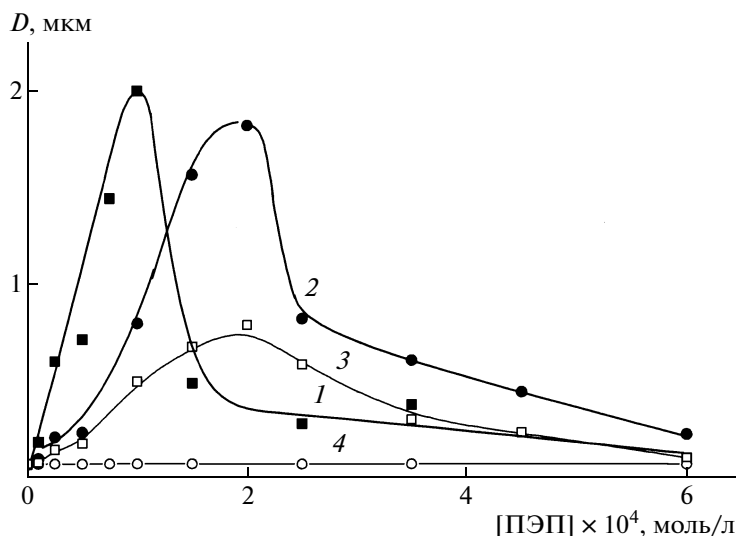
Рис. 1. Зависимость ЭФП частиц в системе ПЭП–липосомы от концентрации ПЭП до (1, 2) и после (3, 4) добавления ПАК при 20 (1, 3) и 55°C (2, 4). [ПАК] : [ПЭП] = 3 : 1. Липосомы ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup>,  $\nu = 0.2$ . Здесь и на рис. 2–8 концентрация липосом 1 мг/мл, [КЛ<sup>2-</sup>] =  $2.8 \times 10^{-4}$  моль/л,  $10^{-2}$  М боратный буфер; pH 9.2.

максимумом при  $T_1 = 33.2$  и плечом при  $T_2 = 37.1^\circ\text{C}$  [19]. Ниже температуры  $T_1$  липидный бислои находится в состоянии геля с резко ограниченной подвижностью липидных молекул (“твердые” липосомы). При температуре выше  $T_2$  мембрана переходит в ЖК-состояние, и подвижность липидов в ней значительно возрастает (“жидкие” липосомы). Таким образом, переход липидного бислоя из состояния геля в состояние жидкого кристалла и в обратном направлении может быть реализован путем изменения температуры липосомальной суспензии. В нашей работе твердые липосомы ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> ( $\nu = 0.2$ ) получали охлаждением суспензии до  $20^\circ\text{C}$ , жидкие — ее нагреванием до  $55^\circ\text{C}$ .

Для регистрации взаимодействия ПЭП с липосомами был использован метод микроэлектрофореза. Подход основан на том, что адсорбция поликатиона на поверхности смешанных анионных липосом сопровождается нейтрализацией их поверхностного заряда, что отражается на величине ЭФП липосом. На рис. 1 приведены зависимости ЭФП для твердых и жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> от концентрации добавленного ПЭП. В обоих случаях добавление ПЭП вначале приводило к уменьшению ЭФП липосом до нуля, затем происходила перезарядка поверхности и, наконец, ЭФП достигало своего предельного положительного значения. Существенное различие в поведении двух типов липосом состояло в том, что полная нейтрализация их поверхностного заряда достигалась при разных концентрациях ПЭП. Как следует из данных рис. 1, для нейтрализации жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> требовалось добавить вдвое большее количество поликатиона, чем для нейтрализации твердых.

Впервые особенности взаимодействия катионного полимера с твердыми и жидкими анионными липосомами одного и того же липидного состава (ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> с мольной долей анионного липида, равной 0.1) рассмотрены в работах [20, 21]. Было показано, что макромолекулы ПЭП адсорбируются на поверхности твердых липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> ( $\nu = 0.1$ ) благодаря образованию ионных контактов с молекулами КЛ<sup>2-</sup>, расположенными на внешней стороне липосомальной мембраны (примерно половиной от общего количества КЛ<sup>2-</sup> в бислое). Формально такое взаимодействие может рассматриваться как электростатическая адсорбция поликатиона на анионной липидной мембране с фиксированным положением отрицательных зарядов. В отличие от этого адсорбция ПЭП на поверхности жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> ( $\nu = 0.1$ ) сопровождалась резким ускорением трансмембранной миграции молекул КЛ<sup>2-</sup> (флип-флоп) и формированием кластеров КЛ<sup>2-</sup> на внешней стороне мембраны. В результате в образовании комплекса с ПЭП участвовали все молекулы КЛ<sup>2-</sup>, изначально распределенные по обеим сторонам липосомальной мембраны. Описанный авторами флип-флоп молекул КЛ<sup>2-</sup> привел к тому, что жидкие липосомы ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> требовали для нейтрализации заряда вдвое большее количество поликатиона по сравнению с твердыми.

Основываясь на литературных данных, логично было полагать, что расхождение приведенных на рис. 1 кривых ЭФП для твердых и жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> с более высоким содержанием анионного липида ( $\nu = 0.2$ ) вызвано той же причиной — индуцированным поликатионом флип-флопом молекул КЛ<sup>2-</sup>. Параллельные из-

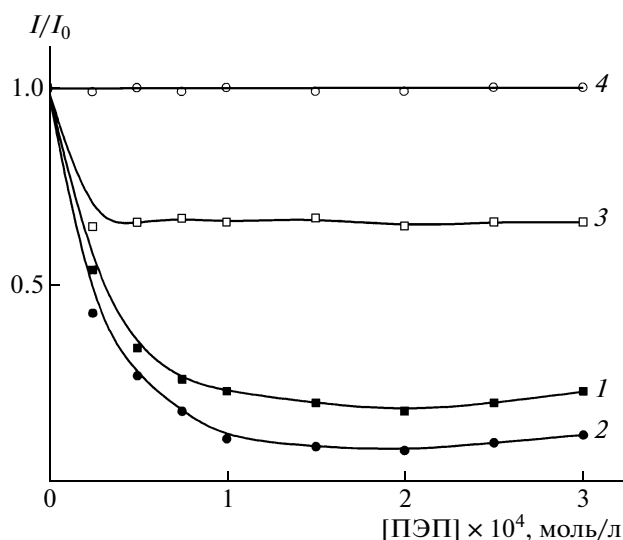


**Рис. 2.** Зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц в системе ПЭП–липосомы от концентрации ПЭП до (1, 2) и после (3, 4) добавления ПАК при 20 (1, 3) и 55°C (2, 4). [ПАК] : [ПЭП] = 3 : 1.

мерения размеров частиц комплексов ПЭП–липосома указывали на то, что адсорбция ПЭП приводила к агрегации обоих типов липосом (рис. 2, кривые 1 и 2). Агрегаты максимального размера образовывались при полной нейтрализации поверхностного заряда липосом, т.е. при электрофоретической подвижности, равной нулю. В полном соответствии с данными электрофоретических исследований переход от твердых липосом к жидким сопровождался двукратным увеличением концентрации ПЭП, вызывавшей максимальное развитие агрегации. Дальнейшее увеличение концентрации ПЭП приводило к уменьшению размера агрегатов. Очевидно, стабилизация липосом (как твердых, так и жидких) была вызвана появлением на их поверхности избыточного положительного заряда, привносимого адсорбированным ПЭП.

Ранее в ряде работ было показано, что электростатические контакты поликатион–анионная липосома чувствительны к присутствию в растворе полианионов [13, 22, 23]. Последние способны образовывать прочные интерполиэлектролитные комплексы с катионными полимерами [24, 25] и конкурировать с поверхностью липосом за связывание с поликатионом. Этот подход можно использовать для контроля обратимости адсорбции поликатионов на липосомальной мембране. В качестве конкурента липосомам за связывание с ПЭП в нашей работе выступала ПАК, которую добавляли к суспензии комплекса ПЭП–липосома в трехкратном избытке по отношению к ПЭП. За адсорбцией и последующей десорбцией поликатиона следили с помощью метода флуоресценции, используя способность поликатионов тушить флуоресценцию метки, встроенной в липосомальную мембрану [15, 26].

Адсорбция ПЭП на поверхности твердых и жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> ( $\nu = 0.2$ ) со встроенным в мембрану ДПФЭ–ФИТЦ приводила к уменьшению интенсивности флуоресценции метки (рис. 3, кривые 1 и 2). Последующее добавление избытка ПАК лишь частично восстанавливало флуоресценцию в случае твердых липосом (кривая 3). Полное восстановление флуоресценции наблюдалось при добавлении ПАК к комплексу ПЭП с жидкими липосомами (кривая 4). Иными словами, ПАК количественно снимала ПЭП с поверхности жидких липосом в виде водорастворимого комплекса ПАК–ПЭП, но не могла удалить его с поверхности твердых липосом. Дополнительная информация о состоянии системы после добавления ПАК была получена с помощью методов электрофореза и светорассеяния. В случае твердых липосом размер частиц в системе уменьшался, но при этом оставался заметно больше размера исходных липосом (рис. 2, кривая 3). Что касается ЭФП частиц, то после добавления ПАК она смещалась в отрицательную область (рис. 1, кривая 3). Взятые вместе эти результаты указывали на то, что ПАК адсорбировалась на поверхности твердых липосом, покрытых ПЭП, причем формировался тройной комплекс ПАК–ПЭП–липосома. Адсорбция ПАК приводила к частичному уменьшению размера агрегатов и появлению на их поверхности отрицательного заряда, создаваемого карбоксильными группами ПАК. В отличие от этого количественное вытеснение ПЭП с поверхности жидких липосом в результате перекомплексования с ПАК сопровождалось диссоциацией агрегатов до размера исходных липосом (рис. 2, кривая 4) и восстановлением их исходного значения ЭФП (рис. 1, кривая 4).



**Рис. 3.** Зависимость относительной интенсивности флуоресценции в системе ПЭП–меченые липосомы от концентрации ПЭП до (1, 2) и после (3, 4) добавления ПАК при 20 (1, 3) и 55°C (2, 4). [ПАК] : [ПЭП] = 3 : 1.

Обнаруженная нами необратимость адсорбции поликатиона на поверхности твердых липосом может быть следствием образования дефектов в липосомальной мембране. По местам дефектов может происходить частичное заглубление фрагментов адсорбированных макромолекул в гидрофобную часть мембраны, что делает такой контакт нечувствительным к добавлению ПАК. Для проверки целостности мембраны в контакте с ПЭП был использован метод кондуктометрии. С этой целью были приготовлены липосомы ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> ( $\nu = 0.2$ ), внутренний объем которых был заполнен 1 М раствором NaCl. Нарушение целостности мембраны сопровождается увеличением электропроводности липосомальной суспензии. Для оценки максимального прироста электропроводности нагруженные раствором NaCl липосомы были разрушены добавлением 10-кратного избытка детергента Тритона X-100.

Добавление раствора ПЭП к суспензии жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> не приводило к изменению электропроводности системы, т.е. целостность жидких липосом после адсорбции ПЭП сохранялась. Напротив, добавление раствора ПЭП к суспензии твердых липосом сопровождалось заметным возрастанием электропроводности, которое составляло 35% от максимально возможного прироста, обусловленного необратимым разрушением липосом в присутствии Тритона X-100. Это подтверждало наше предположение о том, что адсорбция ПЭП вызывает появление дефектов в мембране твердых липосом. Возможно, при возникновении дефектов происходит слияние липосом,

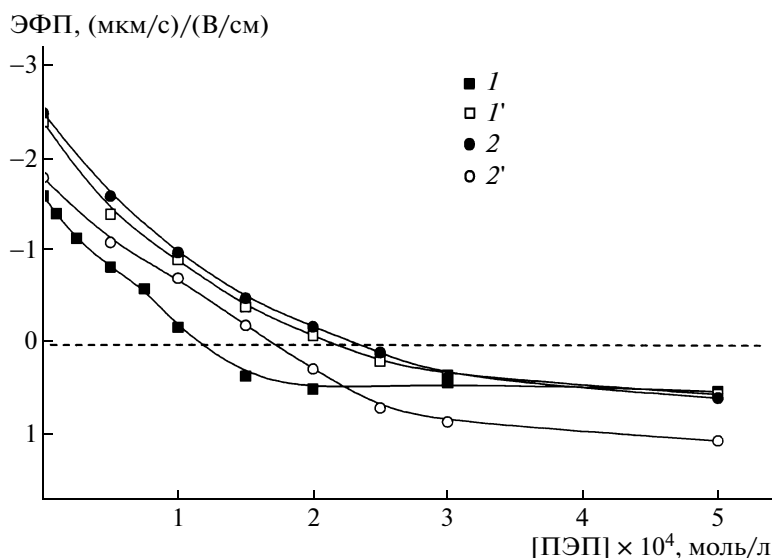
которое, как отмечалось в работах [27, 28], может сопровождаться частичным вытеканием внутреннего содержимого липосом во внешний раствор.

#### *Изменение фазового состояния липидного бислоя в комплексе поликатион–липосома*

Полученные результаты убедительно демонстрируют тот факт, что свойства комплексов, формируемых ПЭП и смешанными липосомами ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> ( $\nu = 0.2$ ) (обратимость комплексообразования, целостность включенных в комплекс липосом, строение межфазного полимер-липидного слоя), в значительной степени определяются фазовым состоянием липосомальной мембраны. После описания поведения ПЭП на поверхности твердых и жидких липосом и реакции обоих типов липосом на связывание поликатиона (своего рода “граничных” условий) мы перешли к анализу ситуации, в которой фазовое состояние липосомальной мембраны менялось уже после формирования комплекса ПЭП–липосома.

Это можно было сделать, например, путем формирования комплекса ПЭП с липосомами ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> ( $\nu = 0.2$ ) при 20°C и последующего нагревания полученной суспензии до 55°C. При такой последовательности операций на первом этапе ПЭП связывался в комплекс с твердыми липосомами, после чего липосомальную мембрану переводили в ЖК-состояние. В дальнейшем для этой процедуры мы будем использовать термин “разжижение”. Полученные таким образом липосомы (исходно твердые, но ставшие жидкими уже после комплексования с ПЭП) будем называть “разжиженными” в отличие от описанных в предыдущем разделе жидких липосом, фазовое состояние которых не изменялось после связывания их в комплекс с ПЭП.

Зависимость ЭФП частиц комплекса ПЭП–твердые липосомы от концентрации поликатиона после разжижения мембраны представлена кривой 1 на рис. 4. Видно, что эта кривая отличается от соответствующей зависимости для комплекса ПЭП–твердые липосомы (кривая 1) и практически совпадает с кривой, описывающей поведение ЭФП комплекса ПЭП с жидкими липосомами (кривая 2). Две последние кривые ранее были представлены на рис. 1 (кривые 1 и 2). Мы повторили их на рис. 4 для удобства обсуждения эффектов, происходящих в липосомах, связанных в комплекс с ПЭП, при изменении фазового состояния липосомальной мембраны. Примечательно, что для полной нейтрализации заряда разжиженных липосом потребовалось добавить вдвое большее количество поликатиона, чем для нейтрализации твердых. Иными словами, разжижение мембраны липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> сопровождается появлением на ее поверхности дополнительного отрицательного заряда. Откуда и почему он мог появиться?



**Рис. 4.** Зависимость ЭФП частиц в системе ПЭП–липосомы от концентрации ПЭП при 20 (1) и 55°C (2), а также частиц комплекса ПЭП–твердые липосомы, прогретого до 55°C (1'), и частиц комплекса ПЭП–жидкие липосомы, охлажденного до 20°C (2').

Как было показано выше, при переходе мембраны из состояния геля в состояние жидкого кристалла резко возрастает подвижность формирующих мембрану липидов: они приобретают способность перемещаться вдоль каждого из мембранных монослоев и между ними. Однако сама по себе высокая подвижность липидов не объясняет, почему анионные молекулы  $\text{КЛ}^{2-}$  начинают концентрироваться на внешней стороне мембраны. Очевидно, движущей силой перехода молекул  $\text{КЛ}^{2-}$  с внутренней стороны мембраны на внешнюю является адсорбция ПЭП на поверхности липосом. Разжижение мембраны, находящейся в контакте с ПЭП, инициирует трансмембранную миграцию  $\text{КЛ}^{2-}$ . По-видимому, такая миграция происходит в областях мембраны, расположенных под адсорбированными макромолекулами или в непосредственной близости от них. Отрицательный заряд молекул  $\text{КЛ}^{2-}$ , перешедших на внешнюю сторону мембраны, нейтрализуется положительным зарядом звеньев адсорбированного ПЭП. При этом освобождается часть молекул  $\text{КЛ}^{2-}$ , ранее принимавших участие в формировании солевых связей с поликатионом. Эти освобожденные молекулы и придают мембране отрицательный заряд, регистрируемый методом микроэлектрофореза (рис. 4, кривая 1'). Как следует из данных рис. 1, количество ПЭП, необходимое для полной нейтрализации заряда разжиженных липосом, оказывается вдвое большим по сравнению с тем, которое требуется для нейтрализации заряда исходных твердых липосом. Таким образом, благодаря индуцированному поликатионом флип-флопу в разжиженных липосомах в образовании комплекса с ПЭП участвуют все молекулы  $\text{КЛ}^{2-}$ ,

изначально распределенные по обеим сторонам липосомальной мембраны.

Размер частиц, образовавшихся в системе после разжижения мембраны липосом ДПФХ/ $\text{КЛ}^{2-}$ , представлен на рис. 5 (кривая 1'). Кривые 1 и 2 на этом рисунке отражают влияние ПЭП на размер его комплексов с твердыми и жидкими липосомами. Как видно, максимум кривой 2 смещен вправо (в сторону больших размеров) по сравнению с максимумом кривой, описывающей изменение размера частиц для системы ПЭП–твердые липосомы ДПФХ/ $\text{КЛ}^{2-}$  (кривая 1). Последняя проходит через максимум при концентрации ПЭП, близкой к  $10^{-4}$  моль/л. Разжижение мембраны приводит к тому, что размер частиц комплекса начинает уменьшаться при низких концентрациях ПЭП и возрастать при более высоких (отмечено стрелками на рис. 5). В целом пик на кривой размеров для разжиженной системы накладывается на пик для системы ПЭП–жидкие липосомы.

Такое необычное поведение разжиженной системы получает естественное объяснение с позиции индуцированного ПЭП флип-флопа молекул  $\text{КЛ}^{2-}$ . Выше мы показали, что их переход на внешнюю сторону разжиженной мембраны (под действием адсорбированного ПЭП) вызывает возрастание ее суммарного отрицательного заряда (рис. 4). Это приводит к частичной диссоциации агрегатов в системе. По мере увеличения концентрации ПЭП поверхностный заряд мембраны уменьшается и, наконец, достигает нулевого значения, что сопровождается появлением агрегатов максимального размера. В то же время для системы ПЭП–твердые липосомы, где нет флип-флопа, при этих концентрациях ПЭП на липосомальной мем-

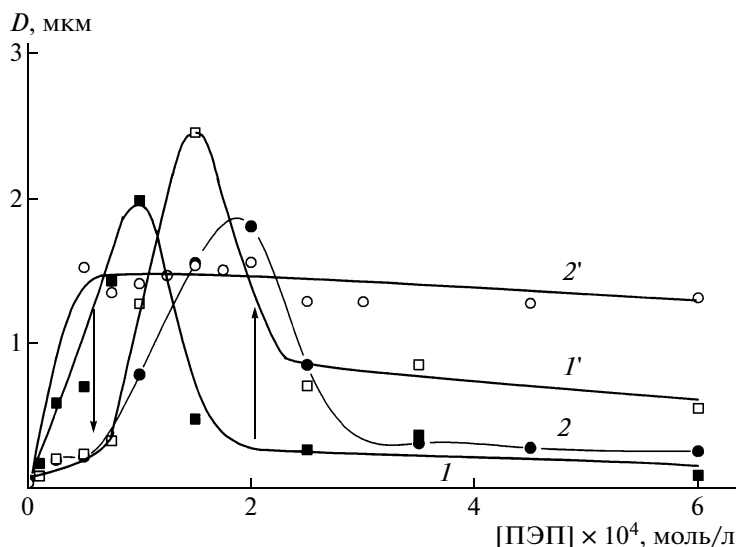


Рис. 5. Зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц в системе ПЭП–липосомы от концентрации ПЭП при 20 (1) и 55°C (2), а также частиц комплекса ПЭП–твердые липосомы, прогретого до 55°C (1'), и частиц комплекса ПЭП–жидкие липосомы, охлажденного до 20°C (2').

бране формируется положительный заряд, который предотвращает развитие агрегации.

Таким образом, поведение комплекса поликатион–липосома с разжиженной мембраной напоминает поведение комплекса, полученного адсорбцией поликатиона на поверхности изначально жидких липосом. Как мы знаем, для последней системы характерна обратимость комплексообразования. Чтобы проверить, может ли ПЭП быть удален с поверхности разжиженных липосом, мы воспользовались методом тушения флуоресценции, описанным выше применительно

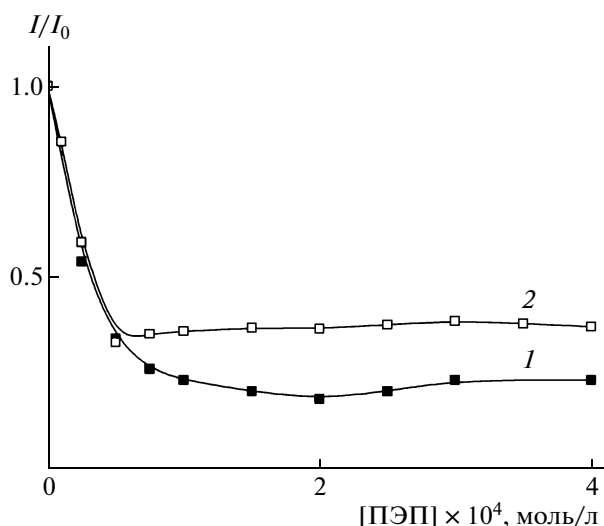


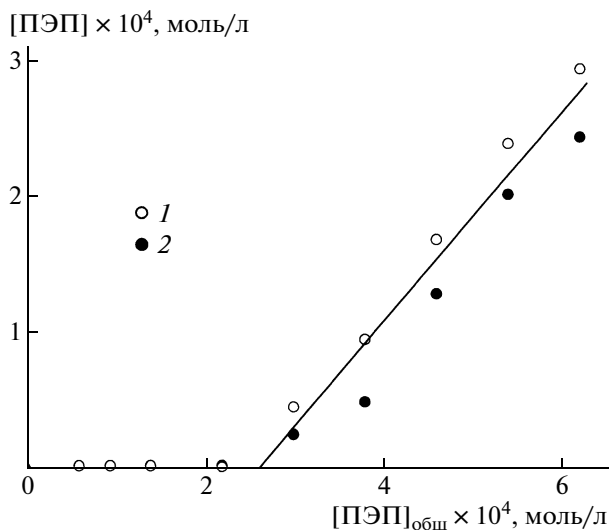
Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности флуоресценции в системе ПЭП–меченые липосомы от концентрации ПЭП для комплекса ПЭП–твердые липосомы, прогретого до 55°C, до (1) и после (2) добавления ПАК. [ПАК] : [ПЭП] = 3 : 1.

но к исследованию адсорбции/десорбции ПЭП на поверхности твердых и жидких липосом.

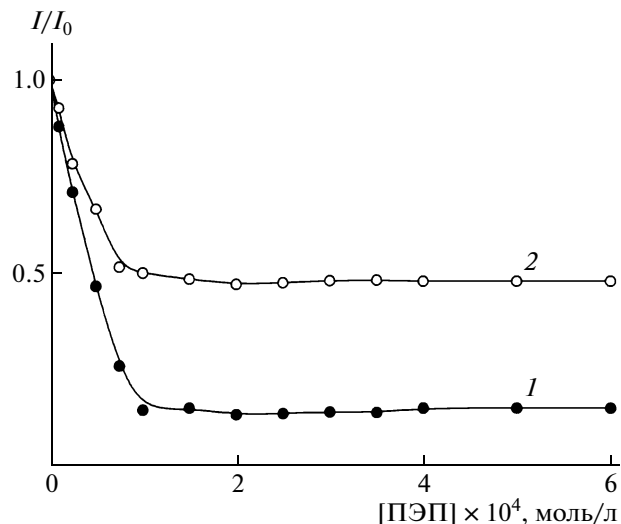
Влияние ПЭП на интенсивность флуоресценции меченных ФИТЦ твердых и жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> обсуждалось в предыдущем разделе (рис. 3, кривые 1 и 2). На рис. 6 приведены аналогичные данные для комплекса ПЭП с твердыми липосомами после разжижения липосомальной мембраны, т.е. перевода ее из состояния геля в состояние жидкого кристалла (кривая 1). Последующее добавление избытка ПАК к комплексу ПЭП с разжиженными липосомами вызывает некоторое увеличение интенсивности флуоресценции (кривая 2), которая, однако, остается ниже уровня флуоресценции исходных липосом. Это означает, что ПАК не может вытеснить поликатион с поверхности разжиженных липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup>. Как мы теперь знаем, адсорбция ПЭП на поверхности твердых липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> приводит к нарушению целостности липосомальной мембраны, что делает контакт ПЭП–липосома необратимым. Полученные нами данные указывают на то, что необратимость связывания сохраняется и после разжижения мембраны. Иными словами, дефекты, появившиеся в мембране твердых липосом после адсорбции ПЭП, не “залечиваются” после нагревания суспензии комплекса и перевода мембраны в ЖК-состояние.

Что произойдет с комплексом ПЭП–липосома, если фазовый переход в липосомальной мембране будет происходить в обратном направлении: от ЖК-состояния к состоянию геля? Мы знаем, что контакт ПЭП с жидкими липосомами ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> обратим (при 55°C): поликатион может быть количественно удален с поверхности





**Рис. 7.** Зависимость концентрации не связанного с липосомами ПЭП от его общей концентрации для комплекса ПЭП–жидкие липосомы, охлажденного до 20°C (1), и для жидких липосом при 55°C (2).



**Рис. 8.** Зависимость относительной интенсивности флуоресценции в системе ПЭП–меченые липосомы от концентрации ПЭП для комплекса ПЭП–жидкие липосомы, охлажденного до 20°C, до (1) и после (2) добавления ПАК. [ПАК] : [ПЭП] = 3 : 1.

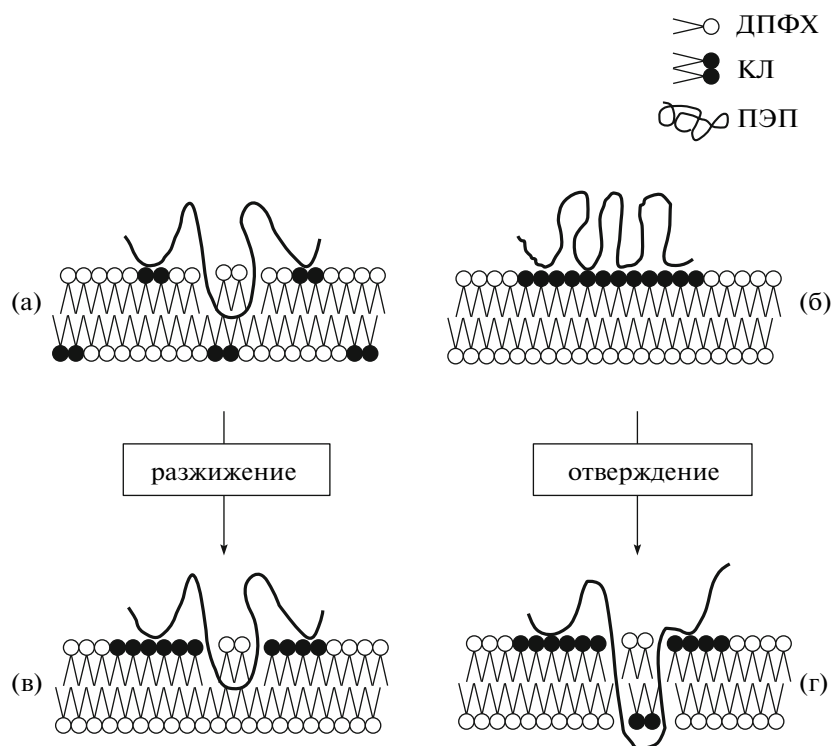
липосом добавлением избытка ПАК. Сохранится ли обратимость комплексообразования ПЭП–липосома после того, как липосомальная мембрана будет переведена в состояние геля охлаждением суспензии до 20°C? В этом случае мы будем использовать термин “отверждение”, а полученные таким образом липосомы (исходно жидкие, но ставшие твердыми после комплексования с ПЭП) будем называть отвержденными в отличие от твердых липосом, фазовое состояние которых не изменялось после связывания их в комплекс с ПЭП.

Зависимость ЭФП частиц комплекса ПЭП–жидкие липосомы от концентрации поликатиона после отверждения мембраны представлена на рис. 4 (кривая 2'). Указанная кривая отличается как от той, которая описывает влияние ПЭП на ЭФП его комплекса с жидкими липосомами (кривая 2), так и от кривой для системы ПЭП–твердые липосомы (кривая 1). Для полной нейтрализации заряда отвержденных липосом требовалось меньше поликатиона, чем для нейтрализации жидких липосом, но больше, чем для нейтрализации твердых. Иными словами, отверждение мембраны в комплексе ПЭП–жидкие липосомы приводило к уменьшению отрицательного заряда на ее поверхности.

Отрицательный заряд на мембране может уменьшаться по двум причинам: либо из-за того, что часть молекул  $\text{КЛ}^{2-}$  покидает мембрану при ее отверждении, либо вследствие обратного перехода части молекул  $\text{КЛ}^{2-}$  с внешней стороны мембраны на внутреннюю. Рассмотрим оба варианта. Естественно ожидать, что молекулы  $\text{КЛ}^{2-}$  будут переходить из мембраны в раствор (если такое вообще возможно) в составе электростатического комплекса с катионным ПЭП. Для проверки это-

го предположения отвержденные липосомы с адсорбированным ПЭП были отделены от раствора центрифугированием, и надосадочная жидкость была проанализирована на содержание поликатиона методом УФ-спектроскопии. Затем эксперимент был повторен для системы ПЭП–жидкие липосомы (рис. 7, кривые 1 и 2 соответственно). Видно, что в обоих случаях поликатион начинал появляться в супернатанте лишь после того, как его концентрация превышала значение, примерно равное  $3 \times 10^{-4}$  моль/л. Следовательно, отверждение липосомальной мембраны не сопровождалось переходом ПЭП в раствор. Этот результат является сильным аргументом в пользу сохранения молекул  $\text{КЛ}^{2-}$  в составе липосомальной мембраны при ее отверждении.

Что касается возможного перехода части молекул  $\text{КЛ}^{2-}$  с внешней стороны мембраны на внутреннюю, то он может развиваться либо через предварительную диссоциацию межфазного комплекса ПЭП– $\text{КЛ}^{2-}$  и последующую трансбислойную миграцию молекул  $\text{КЛ}^{2-}$ , либо как проникновение через мембрану фрагментов недиссоциированного комплекса ПЭП– $\text{КЛ}^{2-}$ . Диссоциация комплекса и переход молекул  $\text{КЛ}^{2-}$  на внутреннюю сторону мембраны означает высвобождение эквивалентного количества ПЭП, который в дальнейшем, очевидно, должен покидать мембрану и переходить в раствор. Однако мы не смогли обнаружить свободного ПЭП в растворе (см. выше). По-видимому,  $\text{КЛ}^{2-}$  проникает через мембрану в виде комплекса с ПЭП. Такое проникновение должно сопровождаться нарушением целостности мембраны, что можно зарегистрировать кондуктометрически, используя липосомы,



**Рис. 9.** Строение межфазных комплексов, образованных адсорбированным поликатионом на поверхности твердых (а) и жидких липосом (б), а также схематическое изображение возможных перестроек в мембране при нагревании комплекса ПЭП–твердые липосомы до 55°C (разжижение мембраны) (в) и при охлаждении комплекса ПЭП–жидкие липосомы до 20°C (отверждение мембраны) (г).

нагруженные концентрированным раствором соли. Напомним, что добавление ПЭП к суспензии жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup>, внутренний объем которых был заполнен 1 М раствором NaCl, не влияло на электропроводность суспензии, т.е. не нарушало целостность липосомальной мембраны. Но последующее охлаждение суспензии до 20°C и связанное с этим отверждение липосомальной мембраны приводило к увеличению электропроводности на 30% (за 100% был принят прирост в результате необратимого разрушения липосом в присутствии Тритона X-100). Полученный результат находится в согласии с предположением о том, что при охлаждении суспензии часть молекул КЛ<sup>2-</sup> может покидать внешнюю сторону мембраны и проникать внутрь липосом в виде комплекса с ПЭП. Надо отметить, что детали этого процесса остаются пока неясными; их уточнение требует дополнительных исследований.

На рис. 5 (кривая 2') представлен размер частиц, образовавшихся в системе после отверждения мембраны липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup>, связанных в комплекс с ПЭП. Отверждение мембраны в составе комплекса, нарушающее ее целостность, сопровождается заметным увеличением размера частиц во всем исследованном интервале концентраций ПЭП.

Появление дефектов в липосомальной мембране при переходе от ЖК-состояния к состоянию геля сказывается и на обратимости взаимодействия липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> с поликатионом, что было продемонстрировано с помощью метода флуоресценции. На рис. 8 приведена зависимость интенсивности флуоресценции ФИТЦ-меченных жидких липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup> в комплексе с ПЭП, установившейся в системе после отверждения липосомальной мембраны (кривая 1). При добавлении трехкратного избытка ПАК к комплексу ПЭП с отвержденными липосомами интенсивность флуоресценции несколько возрастает (кривая 2), но не поднимается до уровня флуоресценции исходных жидких липосом. Таким образом, ПАК не может вытеснить поликатион с поверхности отвержденных липосом ДПФХ/КЛ<sup>2-</sup>. По-видимому, основной вклад в стабилизацию комплекса ПЭП с отвержденными липосомами вносят дефекты в липосомальной мембране, в которые способны заглубляться достаточно протяженные фрагменты молекул адсорбированного поликатиона.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали, что фазовое состояние липосомальной мембраны оказывает решающее влия-

ние на состав и свойства комплексов, формируемых анионными липосомами и молекулами катионного полимера. В случае твердых липосом комплексообразование развивается как адсорбция поликатиона на поверхности с фиксированным положением отрицательных зарядов. При этом только молекулы анионного липида, расположенные на внешней стороне мембраны, участвуют в образовании электростатического комплекса с поликатионом. Такое взаимодействие сопровождается формированием дефектов в липосомальной мембране, что в конечном итоге приводит к необратимости связывания поликатиона с твердыми липосомами. Адсорбция поликатиона на поверхности жидких липосом индуцирует переход анионных липидов с внутренней стороны мембраны на внешнюю (флип-флоп). Целостность липосом при этом сохраняется, обеспечивая обратимость связывания поликатиона. Строение межфазных комплексов, образованных адсорбированным поликатионом на поверхности твердых и жидких липосом, схематически представлено на рис. 9а и 9б соответственно.

Изменение фазового состояния липосомальной мембраны в уже сформированном комплексе оказывает существенное влияние на его структуру и свойства. Так, нагревание суспензии, содержащей комплекс поликатион–твердая липосома, выше температуры фазового перехода липидного бислоя активизирует флип-флоп анионных липидов. Однако разжижение липосомальной мембраны не устраняет дефектов, возникших в ней при формировании исходного комплекса (рис. 9в). Благодаря этим дефектам необратимость связывания поликатиона сохраняется и после разжижения мембраны. Еще значительнее эффекты, наблюдаемые при охлаждении суспензии комплекса поликатион–жидкая липосома ниже температуры фазового перехода липидного бислоя. Отверждение липосомальной мембраны сопровождается переходом части анионных липидов в обратном направлении – с внешней стороны мембраны на внутреннюю. В этот процесс оказывается вовлеченным и адсорбированный на мембране поликатион (рис. 9г). Встраивание поликатиона в липидную мембрану делает необратимым его контакт с отвержденными анионными липосомами.

Полученная информация представляет интерес для разработки подходов к получению полимер-липидных нанокapsул для биомедицинского применения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leonenko Z.V., Finot E., Ma H., Dahms T.E., Cramb D.T. // *Biophys. J.* 2004. V. 86. P. 3783.
2. Nikolova A., Koyanova R., Tenchov B., Exerowa D. // *Chem. Phys. Lipids.* 1996. V. 83. № 2. P. 111.
3. Denisov I.G., McLean M.A., Shaw A.W., Grinkova Y.V., Sligar S.G. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 109. № 32. P. 15580.
4. Filippov A., Orädd G., Lindblom G. // *Biophys. J.* 2004. V. 86. № 2. P. 891.
5. Hac A., Seeger H., Fidorra M., Heimburg T. // *Biophys. J.* 2005. V. 88. P. 317.
6. Peters R., Cherry R.J. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1982. V. 79. № 14. P. 4317.
7. Lenaz G. // *Biosci. Rep.* 1987. V. 7. № 11. P. 823.
8. Bagatolli L.A., Gratton E. // *Biophys. J.* 2000. V. 79. № 1. P. 434.
9. *Liposomes: A Practical Approach. Practical Approach Ser.* / Ed. by B.D. Hames, E. Rickwood. New York: Oxford Univ. Press, 1990.
10. Berclaz T., McConnel H.M. // *Biochemistry.* 1981. V. 20. № 23. P. 6635.
11. Rourke B.C., Gibbs A.G. // *J. Exp. Biol.* 1999. V. 202. P. 3255.
12. Widomska J., Raguz M., Subczynski W.K. // *Biochim. Biophys. Acta, Biomembranes.* 2007. V. 1768. № 10. P. 2635.
13. Yaroslavov A.A., Efimova A.A., Lobyshev V.I., Kabanov V.A. // *Biochim. Biophys. Acta, Biomembranes.* 2002. V. 1560. № 1–2. P. 14.
14. Yaroslavov A.A., Kuchenkova O.E., Okuneva I.B., Melik-Nubarov N.S., Kozlova N.O., Lobyshev V.I., Menger F.M., Kabanov V.A. // *Biochim. Biophys. Acta, Biomembranes.* 2003. V. 1611. № 1–2. P. 44.
15. Yaroslavov A.A., Kabanov V.A. // *J. Control. Release.* 2002. V. 78. № 1–3. P. 267.
16. Yaroslavov A.A., Efimova A.A., Lobyshev V.I., Ermakov Y.A., Kabanov V.A. // *Membr. Cell. Biol.* 1997. V. 10. № 6. P. 683.
17. Yaroslavov A.A., Kiseliova E.A., Udalykh O.Yu., Kabanov V.A. // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 18. P. 5160.
18. Fuoss R.M., Strauss U.P. // *J. Polym. Sci.* 1948. V. 3. № 246. P. 602.
19. Yaroslavov A.A., Sitnikova T.A., Rakhnyanskaya A.A., Ermakov Yu.A., Burova T.V., Grinberg V.Ya., Menger F.M. // *Langmuir.* 2007. V. 23. № 14. P. 7539.
20. Ярославов А.А., Ефимова А.А., Кульков В.Е., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 2. С. 264.
21. Ярославов А.А., Ефимова А.А., Лобышев В.И., Ермаков Ю.А., Кабанов В.А. // *Биол. мембраны.* 1996. Т. 13. № 6. С. 628.
22. Starodubtzev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A. // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 10. P. 739.
23. Yaroslavov A.A., Koulikov V.Ye., Yaroslavova E.G., Ignatiev M.O., Kabanov V.A., Menger F.M. // *Langmuir.* 1998. V. 14. № 21. P. 5999.
24. Tsuchida E., Abe K. // *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 45. P. 1.
25. Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
26. Raghuraman H., Chattopadhyay A. // *Biophys. J.* 2004. V. 87. P. 2419.
27. Murata M., Takahashi S., Kagiwada S., Suzuki A., Ohnishi S. // *Biochem.* 1992. V. 31. № 7. P. 1986.
28. Gad A.E. // *Biochim. Biophys. Acta, Biomembranes.* 1983. V. 728. № 3. P. 377.

УДК 541.64:542.8

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИАНИОНОВ С ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИПОСОМАМИ В СЛАБО КИСЛОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. К. Беркович\*, В. Н. Орлов\*\*, Н. С. Мелик-Нубаров\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского  
119991 Москва, Ленинские горы

Исследовано взаимодействие полистиролсульфоновой, полиакриловой, полиметакриловой, поли-L-глутаминовой кислот, поливинилсульфата, тройного сополимера стирола, малеинового ангидрида и метакриловой кислоты (3 : 2 : 1), а также ДНК с липидными везикулами, построенными из цвиттер-ионного (электронейтрального) липида фосфатидилхолина. Методами центрифужной ультрафильтрации и динамического светорассеяния показано, что при pH 4.2 наблюдается эффективная адсорбция всех исследованных поликислот на фосфолипидной мембране. Помимо электростатических, комплекс полимер–мембрана стабилизирован также водородными связями и гидрофобными взаимодействиями. Несмотря на то, что все поликислоты в большей или меньшей степени сорбируются на мембране в слабо кислой среде, их воздействие на проницаемость мембраны сильно различается и коррелирует со склонностью полимера к образованию множественных взаимодействий с фосфолипидными молекулами. Полиакриловая, полиметакриловая, полистиролсульфоновая кислоты и сополимер стирола, малеинового ангидрида и метакриловой кислоты вызывают образование в мембранах пор, проницаемых для низкомолекулярных соединений. В то же время поли-L-глутаминовая кислота, поливинилсульфат и ДНК не влияют на проницаемость мембран, хотя и сорбируются на их поверхности.

Известно, что синтетические полиэлектролиты способны эффективно взаимодействовать с противоположно заряженными мембранами [1]. Мембраны клеток, как правило, несут избыточный отрицательный заряд, поэтому способны эффективно связывать катионные полимеры. Поликатионы нашли применение в ряде областей фармакологии в качестве модуляторов иммунного ответа [2], бактерицидных препаратов [3] и носителей для доставки ДНК [4]. Естественно, что полианионы не взаимодействуют с одноименно заряженными мембранами в физиологических условиях (при pH 7.0–7.5).

Тем не менее было обнаружено, что некоторые поликислоты, в частности, полиакриловая, полиметакриловая [5] и поли-2-этилакриловая [6], сополимеры стирола и малеинового ангидрида [7] в слабо кислой среде способны взаимодействовать с мембранами, вызывая образование в них гидрофильных пор, проницаемых для малых молекул. Однако природа адсорбции поликислот на бислойных мембранах не исследована. В работах

Tirrell с соавторами [5] высказано предположение, что движущей силой адсорбции поликислот на электронейтральном бислое в слабо кислой среде является образование водородных связей между протонированными карбоксильными группами полимера и протоноакцепторными (сложноэфирными) группами фосфатидилхолина. Позже этой же группой авторов было показано, что алкилакриловые кислоты адсорбируются на мембранах за счет гидрофобных взаимодействий, вызывая растворение мембран с образованием смешанных полимер-липидных мицелл [6, 8]. В то же время в кислой среде происходит протонирование фосфатных групп фосфолипидов, что приводит к появлению положительного заряда на липидной мембране и может способствовать адсорбции на ней полианионов за счет сил электростатической природы. Так, в нашей недавней работе [9] было показано, что взаимодействие полиакриловой кислоты и мембран из фосфатидилхолина в слабо кислой среде имеет, по крайней мере отчасти, электростатическую природу.

В настоящей работе исследовано влияние природы поликислоты на ее способность адсорбироваться на электронейтральных фосфолипидных мембранах и нарушать их барьерные свойства.

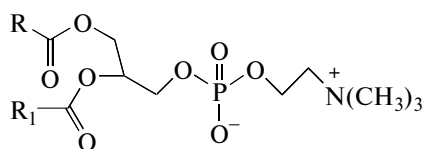
<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32403-а) и гранта поддержки ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: annber@yandex.ru (Беркович Анна Константиновна).

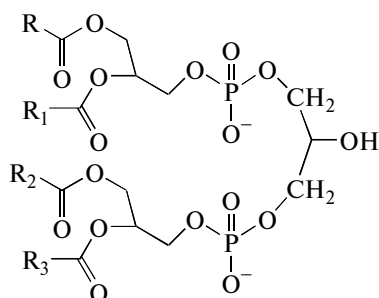
## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Полиакриловая кислота (ПАК) с  $M_w = 5 \times 10^3$ , полистиролсульфоновая кислота (ПСС) с  $M_w = 9.6 \times 10^4$ , полиметакриловая кислота (ПМАК) с  $M_w = 7 \times 10^4$ , поливинилсульфат с  $M_w = 1.5 \times 10^4$ , поли-L-глутаминовая кислота (ПГК) с  $M_w = 1.6 \times 10^4$ , ДНК молоков лосося, гидроксид тетраметиламмония, пиранин и глицин были приобретены у фирмы "Sigma-Aldrich Co". Тройной сополимер стирола, малеинового ангидрида и метакриловой кислоты (3 : 2 : 1) (сополимер Кёнига) синтезировали методом радикальной полимеризации в толуоле согласно ранее описанной методике при 85°C в течение 3.5 ч в присутствии 0.026 моль/л ДАК [10]. Полимер характеризовали с помощью аналитической ГПХ на колонке "Toyopearl HW55" в этаноле,  $M_w = 1.2 \times 10^4$ . Состав сополимера определяли с помощью УФ-спектроскопии и потенциометрического титрования, и он отвечал составу реакционной смеси.

## Яичный фосфатидилхолин (ФХ)



и кардиолипин



(R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – углеводородные радикалы) приобретены у фирмы "Биолек" (Украина).

Трис-(гидрокси-метил)аминометан (Трис), лимонную кислоту, сахарозу, хлорид натрия, стирол, метакриловую кислоту и малеиновый ангидрид использовали производства "Реахим" (Россия).

Малые моноламелярные липосомы, состоящие из ФХ, получали путем обработки липидной суспензии ультразвуком (22 кГц, 40 Вт, 200 с). Для формирования pH-градиентных липосом, заполненных раствором pH-индикатора пиранина ("Sigma", США), липид суспендировали в растворе, содержащем 0.5 × 10<sup>-3</sup> моль/л пиранина, 0.3 моль/л глицина и 0.09 моль/л гидроксида тетраметиламмония, pH 9.2. Затем суспензию подвергали ультразвуковой обработке, и внешний буферный раствор заменяли на раствор 5 × 10<sup>-3</sup> моль/л Трис, 5 × 10<sup>-3</sup> моль/л лимонной кислоты, 0.39 моль/л сахарозы, pH 4.2 с помощью

ГПХ на колонке, заполненной сефарозой CL-4B ("Pharmacia", Швеция). Размер везикул находили методом фотон-корреляционной спектроскопии с помощью прибора "Autosizer 2C" ("Malvern Instr", Великобритания).

Для анализа связывания ПСС с везикулами смесь суспензии липосом и полимера центрифугировали и затем спектрофотометрически определяли концентрацию свободного полимера в супернатанте. Связывание поли-L-глутаминовой кислоты изучали аналогично, для измерения концентрации свободной поликислоты использовали методику, разработанную ранее при оценке концентрации ПАК [9].

Для изучения ζ-потенциала липид предварительно очищали от анионных примесей. К раствору ФХ в этаноле добавляли анионообменную смолу Ambersept 900 OH ("Fluka"), перемешивали в течение 10 мин, затем отделяли смолу, раствор липида упаривали и готовили липосомы по стандартной методике.

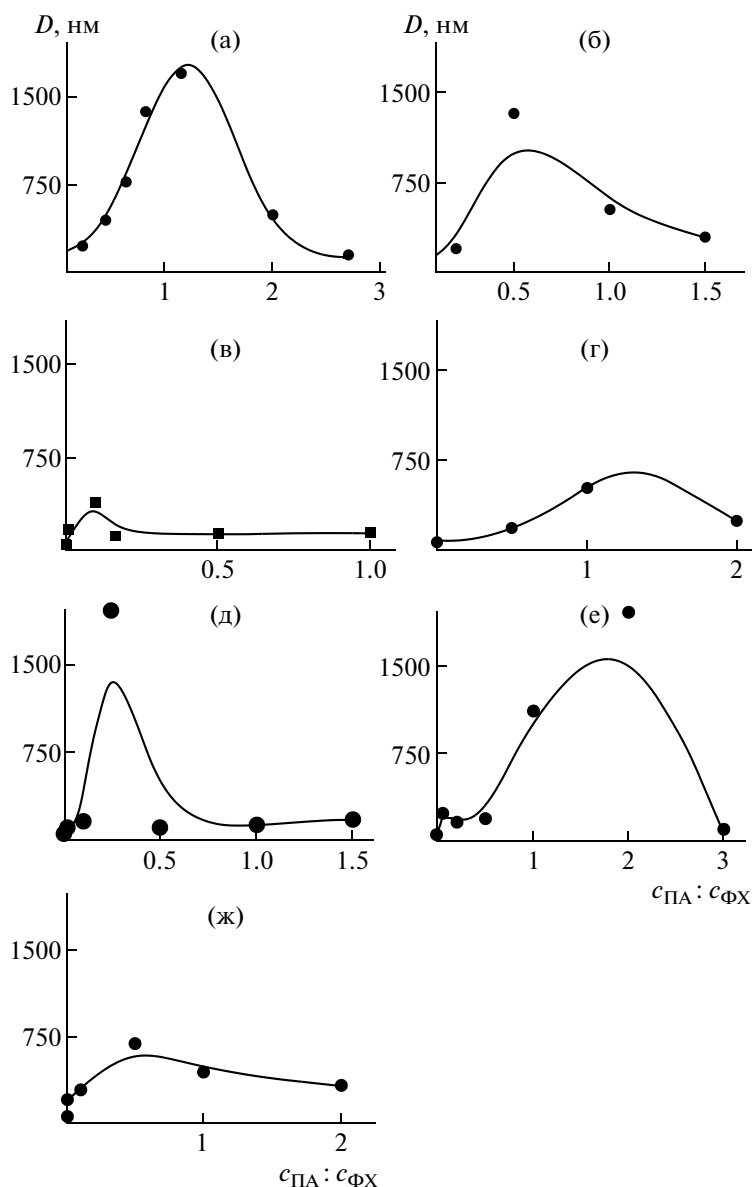
ζ-Потенциал фосфолипидных везикул измеряли методом динамического светорассеяния, используя прибор "Zetasizer NanoZS" ("Malvern", Southborough, MA). Прибор оснащен He-Ne-лазером с длиной волны 633 нм и мощностью 4 мВт. Интенсивность рассеянного света определяли под углом 173° при 25°C. К суспензии липосом в конечной концентрации 1 мг/мл добавляли необходимое количество поликислоты, инкубировали 15 мин, затем помещали в кювету и измеряли значения электрофоретической подвижности частиц и ζ-потенциала.

Влияние поликислот на барьерные свойства мембран оценивали следующим образом. Образец липосом в конечной концентрации 0.5 мг/мл помещали во флуоресцентную кювету и записывали изменение интенсивности флуоресценции пиранина во времени ("фон") при длине волны поглощения и испускания 450 и 510 нм соответственно на спектрофлуориметре "Hitachi 650-10 S" при 36°C. Через некоторое время к липосомам добавляли соответствующее количество раствора поликислоты и продолжали фиксировать изменение интенсивности флуоресценции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## Связывание полианионов с липидными мембранами в слабо кислой среде

Ранее методом квазиупругого светорассеяния мы показали, что при взаимодействии ПАК с электронейтральными липидными мембранами из ФХ в слабо кислой среде происходит агрегация везикул (рис. 1а). При мольном соотношении концентраций поликислоты и фосфатидилхолина  $c_{ПА}/c_{ФХ} = 1.2$  средний гидродинамический диаметр везикул увеличивался от 50 до 1500 нм и



**Рис. 1.** Зависимость размера агрегатов от соотношения осново-мольных концентраций ПАК (а), ПМАК (б), ПСС (в), ДНК (г), сополимера стирол–малеиновый ангидрид–метакриловая кислота (д), ПГК (е), поливинилсульфата (ж) и фосфатидилхолина в системе. Буферный раствор: 5 мМ Трис, 5 мМ цитрат, рН 4.2.

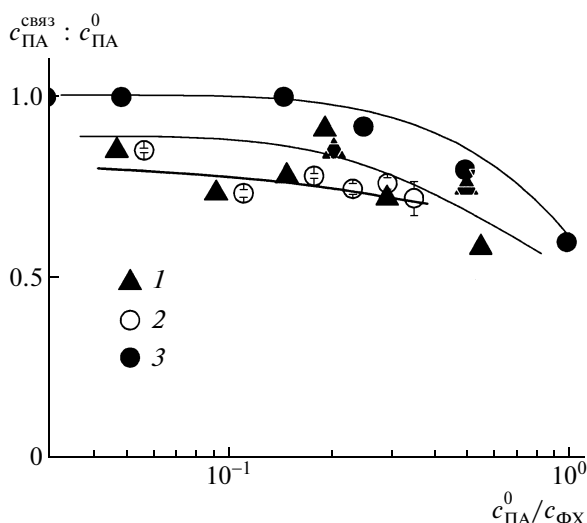
более, однако при дальнейшем увеличении количества ПАК агрегаты диссоциировали до размера около 200 нм. При этом вплоть до концентрации полимера, соответствующей соотношению  $c_{\text{ПА}}/c_{\text{ФХ}} = 2.5$ , практически вся добавленная в систему ПАК оказывалась связанной с липосомами (рис. 2, кривая 1).

В настоящей работе мы исследовали, могут ли другие полианионы различной структуры (табл. 1) взаимодействовать с липосомами в слабо кислой среде. Для ответа на данный вопрос изучали формирование агрегатов липосом в присутствии указанных поликислот. Оказалось, что агрегация везикул наблюдалась в присутствии практически

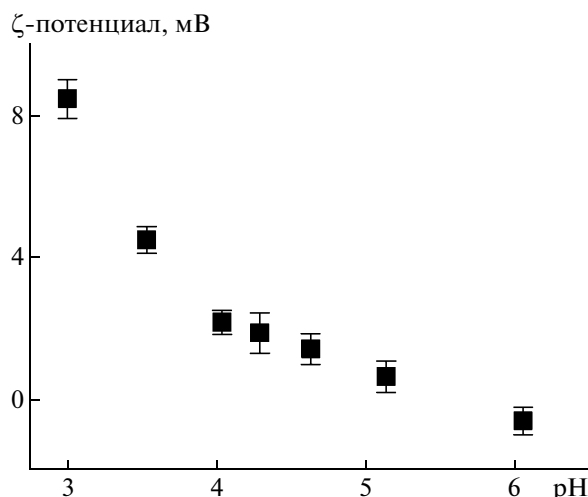
всех полимеров. В большинстве случаев с повышением концентрации полианиона вплоть до критического значения увеличивался размер агрегатов, а дальнейшее добавление полианиона приводило к уменьшению размера (рис. 1).

Как и ПАК, при добавлении к липосомам из ФХ в слабо кислой среде ПГК (рис. 2, кривая 2) и ПСС (рис. 2, кривая 3) связывались с мембранами почти количественно, т.е. не более 20–30% добавленного полимера регистрировали в растворе после отделения агрегатов.

В то же время концентрация полианиона, вызывающая максимальную агрегацию везикул, существенно зависела от природы полианиона. Так,



**Рис. 2.** Зависимость доли связанной с липосомами ПАК (1), ПСС (2) и ПГК (3) от соотношения основольных концентраций поликислоты и фосфатидилхолина в системе. Буферный раствор: 5 мМ Трис, 5 мМ цитрат, рН 4.2.



**Рис. 3.** Зависимость ζ-потенциала липосом от рН среды. Буферный раствор: 5 мМ цитрат, Трис до нужного рН.

сильная ПСС (рис. 1в) вызывала наибольшую агрегацию при соотношении  $c_{ПА}/c_{ФХ} = 0.15$ , тогда как слабые полиакриловая (рис. 1а), полиметакриловая (рис. 1б) и поли-L-глутаминовая кислоты (рис. 1е) – при  $c_{ПА}/c_{ФХ} = 1.0, 0.5$  и  $2.0$  соответственно. Для других сильных поликислот, например ДНК (рис. 1г) и поливинилсульфата (рис. 1ж), максимум агрегации наблюдали при соотношениях  $c_{ПА}/c_{ФХ} = 2.0$  и  $0.5$  соответственно, что существенно превышает значение указанного параметра для ПСС. А в случае сополимера стирола, малеинового ангидрида и метакриловой кислоты максимальная агрегация происходила при  $c_{ПА}/c_{ФХ} = 0.125$ , хотя степень его ионизации при рН 4.2 составляет лишь 0.4. С чем же связаны эти различия?

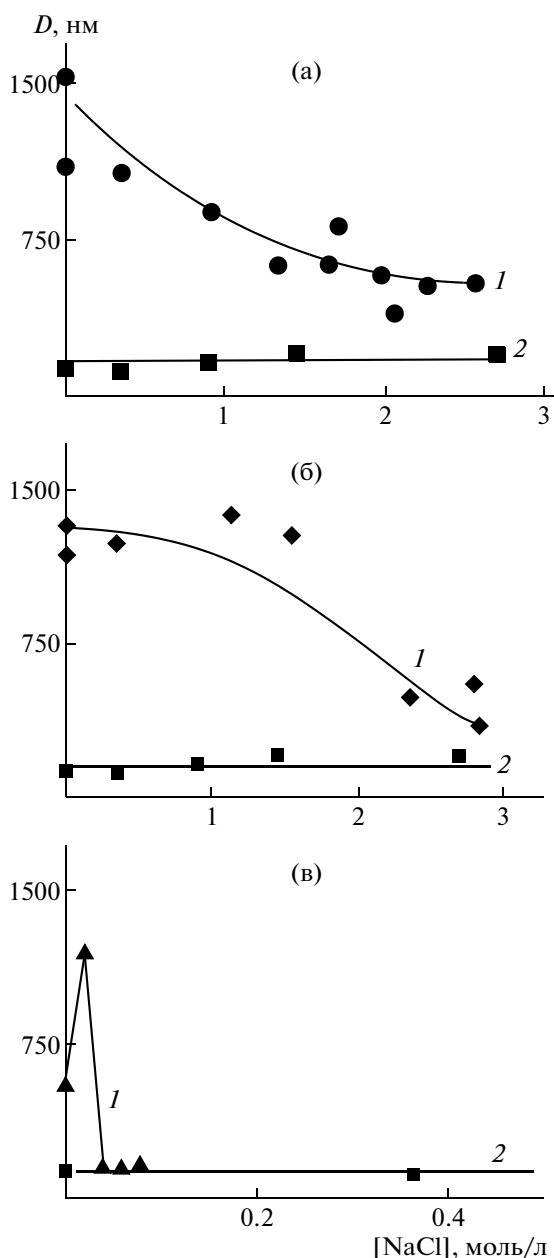
Понять причину таких различий можно, исследовав природу связывания полианионов с ФХ

липосомами в слабо кислой среде. Известно, что фосфатная группа фосфатидилхолина характеризуется  $pK_a \sim 1.6$ . Это соответствует содержанию при рН 4.2 примерно  $10^{-4.2+1.6} = 10^{-2.6} = 0.0025$  (0.25%) протонированных молекул ФХ в липосомах. Поскольку ФХ имеет цвиттер-ионную природу, протонирование части молекул по фосфатной группе должно придавать липосомам избыточный положительный заряд. Действительно, как видно из рис. 3, ζ-потенциал липосом из яичного лецитина действительно принимает положительные значения при понижении рН и составляет около +2 мВ при рН 4.2. Это позволяет предположить, что взаимодействие полианионов с мембранами, по крайней мере частично, определяется электростатическими взаимодействиями. Тогда следует ожидать, что концентрация максимальной агрегации будет сильно зависеть от степени ионизации полимера в данных условиях. Чтобы учесть

**Таблица 1.** Влияние полианионов на агрегацию липосом из фосфатидилхолина и скорость тушения флуоресценции пиранина, помещенного внутрь липосом

Полимер	$\alpha$ (при рН 4.2)	$c_{ПА}/c_{ФХ}$	$R^*\alpha$	$k/k_0$
ПАК	0.05	1.20	0.06	75 (250)
ПМАК	0.05	0.50	0.025	7 (20)
ПСС	1.00	0.15	0.15	25 (80)
ДНК	1.00	0.70	0.70	30 (50)
ПГК	0.30	2.00	0.60	10 (10)
Сополимер Кёнига	0.40	0.125	0.05	10 (180)
Поливинилсульфат	1.00	0.50	0.50	—

Примечание. В скобках указано максимальное значение параметра.



**Рис. 4.** Зависимость размера агрегатов, образованных ПАК (а), ПМАК (б) и ПСС (в), от концентрации NaCl: 1 – зависимости для соответствующих поликислот, 2 – размер липосом при соответствующей концентрации NaCl. Буферный раствор: 5 мМ Трис, 5 мМ цитрат, 0.39 М сахараза, рН 4.27.

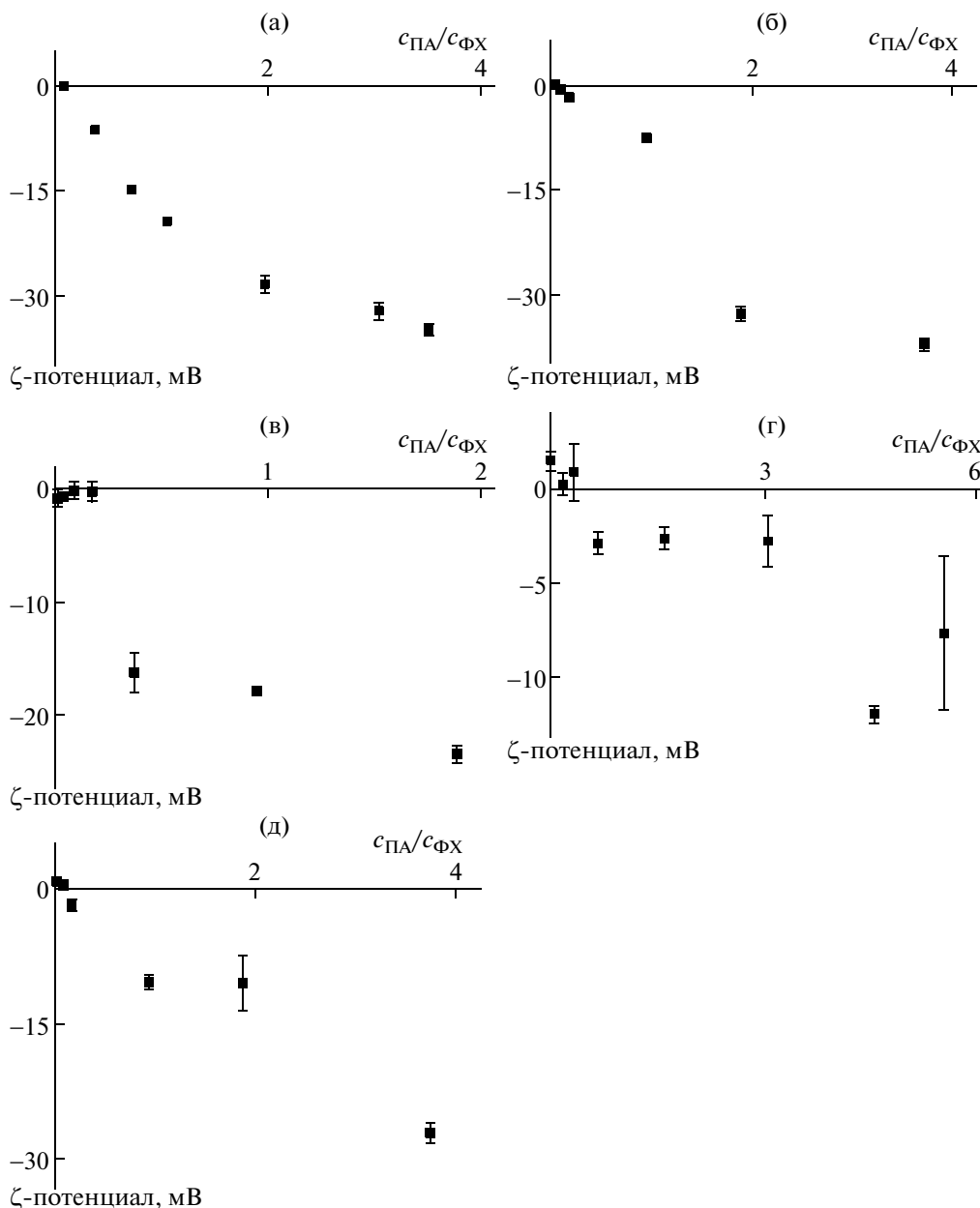
данный фактор, для всех изученных поликислот был рассчитан параметр  $R^*\alpha$ , где  $R^*$  – отношение  $c_{\text{ПА}}/c_{\text{ФХ}}$ , соответствующее максимальной агрегации везикул,  $\alpha$  – степень ионизации поликислоты при рН 4.2 (табл. 1). По аналогии с закономерностями формирования электростатических интерполимерных комплексов и комплексов полиэлектролит–ПАВ [11], можно полагать, что параметр  $R^*\alpha$  соответствует насыщению по-

лианионом связывающих центров на мембране. Следовательно, если бы взаимодействие поликислот с мембранами было лишь электростатическим, то параметр  $R^*\alpha$  не зависел бы от структуры полимера. Однако, как видно из табл. 1, это не так, что указывает на существенный вклад неэлектростатических межмолекулярных взаимодействий в связывание исследованных полимеров с фосфолипидной мембраной.

Чтобы проверить данное предположение, исследовано влияние низкомолекулярного электролита на размер липосомальных агрегатов. На рис. 4 представлена зависимость размера агрегатов, образующихся в присутствии ПАК, ПМАК и ПСС, от концентрации хлорида натрия. Видно, что агрегаты, сформированные ПСС, полностью разрушаются при ионной силе около 0.03 моль/л, а в случае полиакриловой и полиметакриловой кислот лишь частично диссоциируют при концентрации NaCl более 1 моль/л. Это также указывает на участие водородных и ван-дер-ваальсовых сил в формировании комплексов поликислот с мембранами в слабо кислой среде.

Для разделения вклада электростатической и неэлектростатической природы было исследовано изменение  $\zeta$ -потенциала частиц в присутствии рассматриваемых полимеров. Оказалось, что добавление всех поликислот к электронейтральным везикулам из яичного фосфатидилхолина вызвало появление на них отрицательного заряда, что и следовало ожидать при сорбции полимеров на мембране (рис. 5). Однако характер зависимости  $\zeta$ -потенциала от концентрации полимеров существенно различался. Так, при добавлении к липосомам полистиролсульфоната  $\zeta$ -потенциал не менялся вплоть до концентрации, соответствующей максимальной агрегации, а в присутствии избыточных количеств полимера резко уменьшался и достигал  $-23$  мВ при добавлении двукратного избытка по отношению к ФХ (рис. 5в). Совпадение концентрации поликислоты, вызывающей максимальную агрегацию липосом и изменение знака заряда мембраны, указывает на то, что в случае ПСС именно электростатические взаимодействия являются определяющими. В то же время абсолютное значение концентрации ПСС, соответствующее смене знака заряда мембраны, очевидно, значительно превышает плотность катионных центров на ФХ липосомах при рН 4.2. Как было показано выше, не более 0.25% липидных молекул несет положительный заряд, в то время как смена знака заряда происходит при добавлении 15% ПСС, что в 60 раз больше. Поскольку ПСС в этих условиях ионизована полностью (табл. 1), различие, по всей видимости, объясняется тем, что адсорбированная на поверхности мембраны поликислота вызывает существенное уменьшение локального значения рН в примембранном слое. Такой сдвиг рН вбли-





**Рис. 5.** Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц от соотношения осново-мольных концентраций ПАК (а), ПМАК (б), ПСС (в), ДНК (г), ПГК (д) и фосфатидилхолина в системе. Буферный раствор: 5 мМ Трис, 5 мМ цитрат, рН 4.2.

зи заряженных поверхностей описан в целом ряде работ и может достигать двух единиц рН [12]. В результате снижения локального рН соседствующие с полианионом молекулы фосфатидилхолина приобретают положительный заряд и взаимодействуют с дополнительным количеством полимера.

Понижение  $\zeta$ -потенциала липосом и изменение его знака вызывала и ПАК (рис. 5а). Однако в данном случае резкое снижение  $\zeta$ -потенциала наблюдалось при соотношении концентраций полимера и липида на порядок меньше, чем  $R^*$ .

При этом дальнейшее увеличение концентрации поликислоты приводило к монотонному и довольно значительному снижению  $\zeta$ -потенциала, который в точке, соответствующей максимальной агрегации липосом, составлял  $-20$  мВ (рис. 5а). Тот факт, что одноименно и сильно заряженные липосомы удерживаются в агрегатах полиакриловой кислотой, свидетельствует о существенном вкладе в образование агрегатов водородных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Тогда количество связывающих центров в липосоме должно быть намного выше и по порядку величины быть близко к общему количеству липида

в мембране, хотя насыщение катионных липидных центров полиакриловой кислотой достигается при добавлении около 5% полимера по отношению к липиду. Это предположение хорошо согласуется с влиянием низкомолекулярной соли на размер липосомальных агрегатов, представленным на рис. 4а.

Аналогичные закономерности наблюдались и для ПМАК (рис. 5б), ПГК (рис. 5г) и ДНК (рис. 5д). Как и в случае ПАК, наибольшая агрегация отвечала отрицательному заряду частиц, причем для ПМАК и ДНК заряд был наиболее крупным (–5 и –2 мВ соответственно), а заряд наиболее крупных агрегатов, образованных ПГК (–15 мВ), был близок к заряду агрегатов, образуемых полиакриловой кислотой (–20 мВ), что также указывает на дополнительные взаимодействия.

Таким образом, адсорбция на липосомах перечисленных поликислот происходит с участием электростатических, водородных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий между полимерами и липидными молекулами.

Для подтверждения этого вывода исследовали корреляции между параметром  $R^*\alpha$  и способностью исследованных полимеров к образованию различных типов межмолекулярных связей. Развитие методов количественного анализа соотношений между структурой химических соединений и их физико-химическими свойствами привело к разработке довольно точных методов оценки способности соединений к образованию гидрофобных, водородных и ван-дер-ваальсовых связей [13]. Так, для оценки способности соединения к гидрофобным взаимодействиям используют его коэффициент распределения в системе октанол–вода (параметр  $\lg P$ , впервые введенный Hansch [14]). Для оценки гидрофобности соединений, имеющих ионогенные группы, часто используют аналогичный параметр, учитывающий долю заряженной формы при данном значении pH (параметр  $\lg D$  [15]). Протонодонорную и протоноакцепторную способность соединения при образовании водородных связей характеризуют параметры  $A$  и  $B$ , вычисляемые из констант взаимодействия соединений со стандартными акцепторами и донорами протонов в четыреххлористом углероде [16].

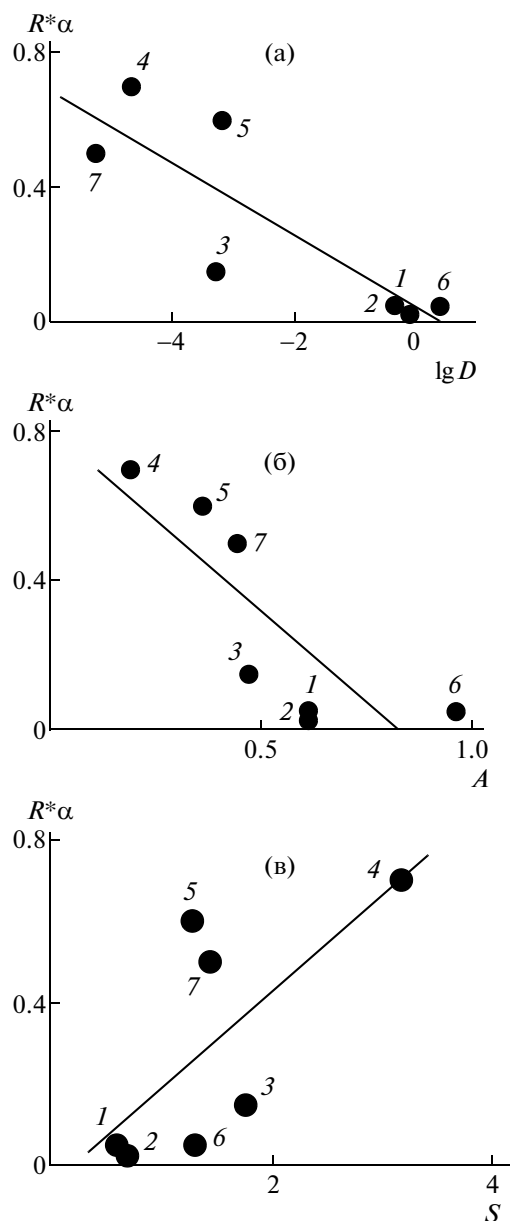
Наконец, способность соединения к образованию ван-дер-ваальсовых взаимодействий оценивают, используя поляризуемость  $S$ , измеряемую по сдвигу полосы поглощения в УФ-спектре сольватохромных индикаторов, N,N-диметил- и N,N-диэтил-*n*-нитроанилина [17]. Эти параметры определены для большого круга соединений, и показана их аддитивность, благодаря чему были созданы программные пакеты, позволяющие с довольно высокой степенью надежности оценивать указанные величины для

соединений с произвольной структурой. В настоящей работе параметры  $\lg D$ ,  $A$  и  $S$  оценивали для мономерных звеньев исследованных поликислот с использованием демонстрационной версии программного пакета ADME Boxes 2.0, любезно предоставленного нам фирмой “Sirius Analytical” (Великобритания).

Расчет значений  $\lg D$  при pH 4.2 показывает, что все полимеры в таких условиях гидрофильны, т.е. характеризуются отрицательными величинами  $\lg D$ . Исключение составляет только сополимер стирола, малеинового ангидрида и метакриловой кислоты, значение  $\lg D$  для которого мало, но все же положительно. При этом рост гидрофобности поликислоты приводит к уменьшению параметра  $R^*\alpha$ , т.е. для насыщения поверхности мембраны более гидрофобным полимером требуется добавить меньшее количество заряженных групп полимера по отношению к липиду, чем в случае более гидрофильного полимера (рис. 6а). Коэффициент корреляции в данном случае составлял –0.85, что указывает на существенную связь между гидрофобностью полимера и его связыванием с липосомальными мембранами.

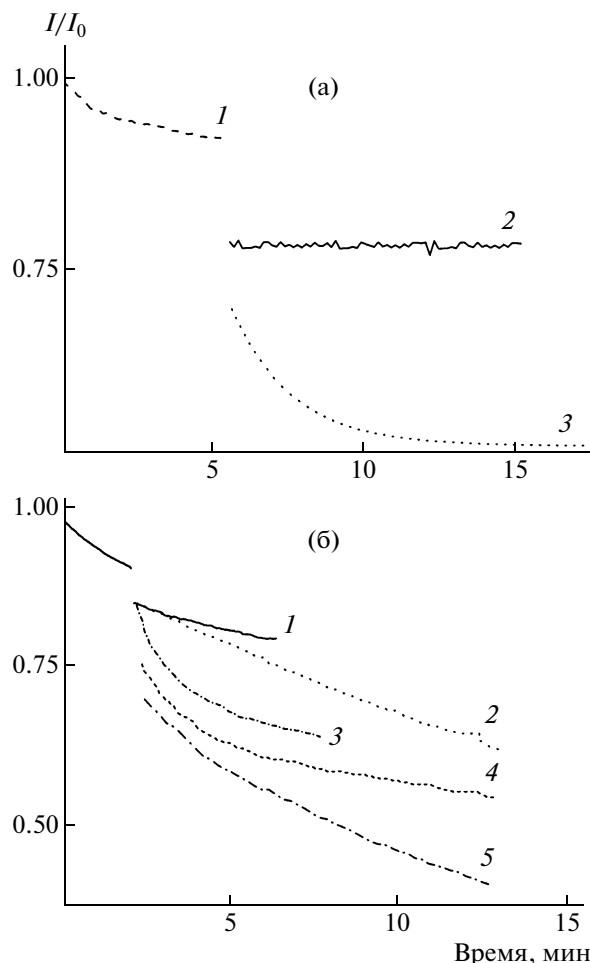
При изучении вклада водородных взаимодействий в связывание поликислот с мембранами мы не рассматривали протоноакцепторную способность поликислот, поскольку полярные головки липидных молекул не содержат протонодонорных групп и могут взаимодействовать лишь с протонодонорными веществами. Между  $R^*\alpha$  и протонодонорной способностью (Н-кислотностью) протонированной формы полимера также наблюдалась существенная корреляция  $r = -0.81$  (рис. 6б). Увеличение протонодонорной способности полимера приводило к уменьшению параметра  $R^*\alpha$ , т.е. насыщение связывающих центров на мембранах достигалось при меньшей концентрации полимера. Вероятно, поликислоты, проявляющие высокую способность к образованию водородных связей в слабо кислой среде, могут образовывать водородные связи с атомами карбонильного кислорода сложноэфирных групп фосфолипида в мембране.

Поляризуемость звена поликислоты  $S$  коррелирует с параметром  $R^*\alpha$  несколько хуже (рис. 6в), причем рост поляризуемости приводит к увеличению значения  $R^*\alpha$ , т.е. сопровождается уменьшением ее способности взаимодействовать с липосомами в слабо кислой среде. Поляризуемость молекулы связана с наличием в ней  $n$ - и  $\pi$ -электронов [17], а значит, со способностью к гидратации. Поэтому насыщение поверхности липосомы полимерами, более склонными к гидратации, наступает при добавлении больших концентраций полимера.



**Рис. 6.** Корреляция между соотношением концентрации анионных групп поликислоты и общей концентрации липида, соответствующем максимальной агрегации везикул, и гидрофобностью звена полианиона (а), его способностью к образованию водородных связей (б) и поляризуемостью (в) при pH 4.2.

Таким образом, мы показали, что все исследованные поликислоты вызывают агрегацию везикул, причем связывание происходит за счет электростатических, гидрофобных и водородных взаимодействий. Реализация последних невозможна без заглужения полимера в липидную мембрану вплоть до области глицериновых остатков и даже жирнокислотных радикалов. Можно предположить, что барьерные свойства липидной мембраны будут при этом нарушены.



**Рис. 7.** Кинетика снижения интенсивности флуоресценции пиранина после добавления к липосомам из ФХ различных поликислот. а: 1 – фоновое, 2 – после добавления ПАК, 3 – после добавления поли-L-лизина. б: 1 – ДНК, 2 – ПГК, 3 – ПСС, 4 – сополимер стирол–малеиновый ангидрид–метакриловая кислота, 5 – ПМАК. Внутренний буферный раствор: 0.5 мМ пиранин, 0.3 М глицин, 0.1 М гидроксид тетраметиламмония, pH 9.2; внешний раствор: 5 мМ Трис, 5 мМ цитрат, 0.39 М сахараза, pH 4.2.

*Влияние полианионов на проницаемость липидных мембран*

Для оценки изменений барьерных свойств мембраны липосом под действием поликислот использовали липосомы, заполненные флуоресцентным pH-индикатором пиранином. На рис. 7 приведена типичная кинетическая кривая (на примере ПАК). В отсутствие полимера интенсивность флуоресценции пиранина понижалась очень незначительно за время, сопоставимое с временем эксперимента (левая ветвь кривой 1). При добавлении в систему поликислоты флуоресценция быстро понижалась (правая ветвь кривой 1). При этом в момент добавления полимера наблюдалось резкое падение флуоресценции, после че-

**Таблица 2.** Вклад агрегации в общее изменение флуоресценции липосом, заполненных пиранином, при их взаимодействии с различными поликислотами, взятыми в концентрации, соответствующей максимальной агрегации

Поликислота	Доля пиранина, вытекшего из липосом, определенная из хроматографических данных $I_{\text{фон}} + I_{\text{полимерные поры}}$ , %	Общая степень тушения флуоресценции пиранина в ходе кинетического эксперимента $\Delta I$ , %	Относительный вклад агрегации в общее изменение интенсивности флуоресценции $I_{\text{агрегации}}$ , %
ПАК	70.0	82.0	12.0
ПМАК	41.0	77.5	36.5
ПСС	59.0	68.3	11.3
Сополимер Кёнига	43.5	60.0	16.5
ПГК	56.6	52.3	0
ДНК	48.0	56.0	8.0

го интенсивность флуоресценции уменьшалась по биэкспоненциальному закону

$$(I/I_0) = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t), \quad (1)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – эффективные константы скорости вытекания пиранина, а параметры  $A_1$  и  $A_2$  показывают долю липосом, разрушающихся с высокой и низкой константами скорости.

Мгновенное падение интенсивности флуоресценции липосом в момент добавления поликислоты, по всей видимости, обусловлено агрегацией везикул, поскольку величина этого скачка была наибольшей при концентрациях поликислоты, соответствующих максимальной агрегации. Аналогичное резкое падение интенсивности флуоресценции, сопровождающее рост размеров регистрируемых в растворе частиц от 100 нм до нескольких микрон, наблюдалось также при добавлении поликатиона поли-*L*-лизина к анионным липосомам, состоящим из смеси яичного фосфатидилхолина и кардиолипина, и заполненным пиранином (9 : 1) (рис. 7, кривая 2). Поскольку ранее было показано, что поли-*L*-лизин не нарушает целостности мембран анионных везикул [18], сопоставление кривых 1 и 2 на рис. 7 показывает, что мгновенное снижение интенсивности флуоресценции в момент добавления полимера к везикулам обусловлено агрегацией. Дальнейший спад интенсивности отвечает комбинации по меньшей мере трех процессов: укрупнения и флотации липосомальных агрегатов; спонтанного и под действием поликислоты вытекания пиранина из внутренней полости липосом:

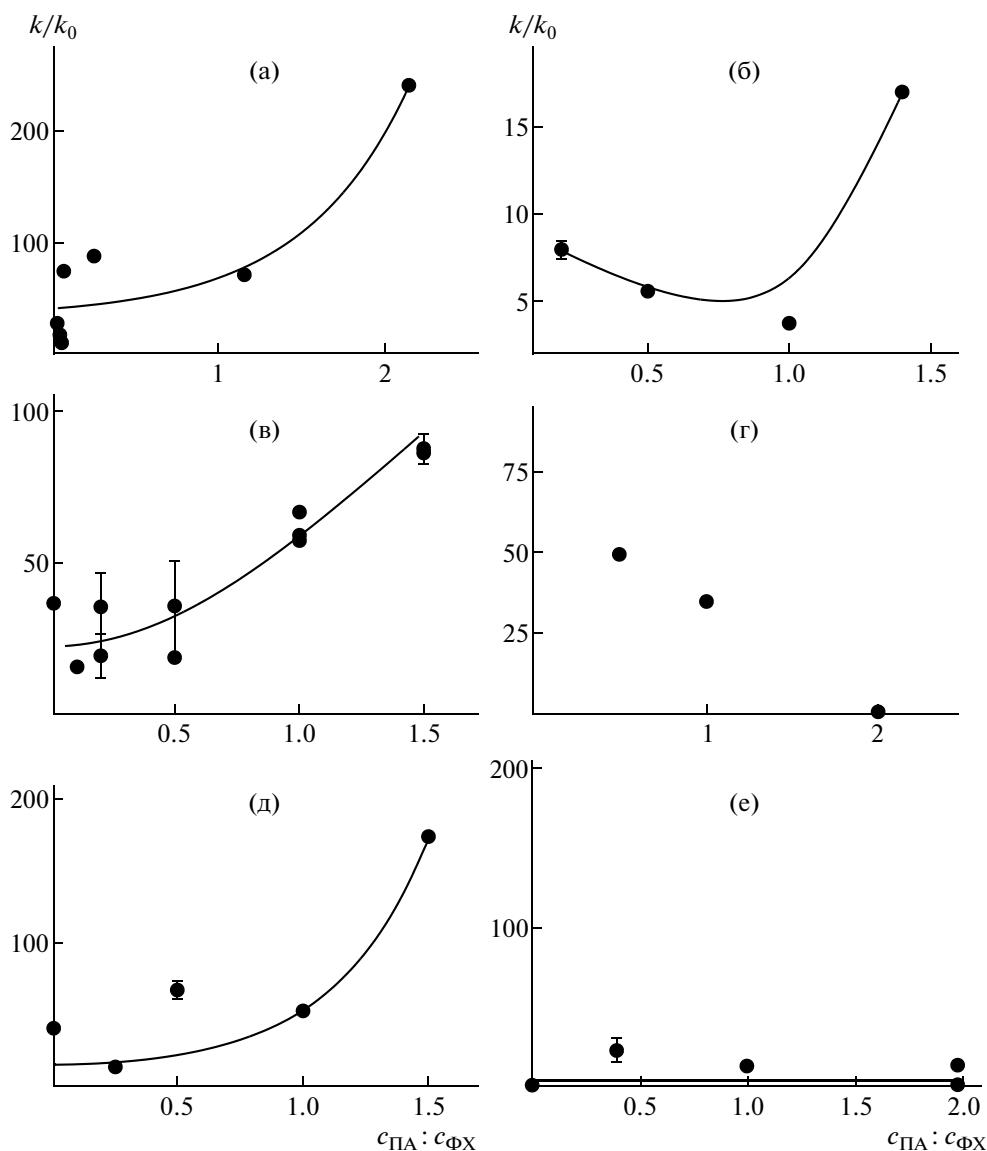
$$\begin{aligned} \Delta I &= I_{\text{агрегации}} + I_{\text{вытекания}} = \\ &= I_{\text{агрегации}} + I_{\text{фон}} + I_{\text{полимерные поры}} \end{aligned} \quad (2)$$

Добавление ПСС (рис. 7б, кривая 3), метакриловой кислоты (кривая 4), тройного сополимера стирола, малеинового ангидрида и метакриловой кислоты (кривая 5) к липосомам также приводило к ускорению снижения флуоресценции пиранина. В то же время ДНК и ПГК (рис. 7б, кривые 1 и 2 соответственно) практически не

влияли на проницаемость липосом. Чтобы напрямую оценить долю вышедшего во внешний раствор пиранина и вклад рассеяния света в наблюдаемое понижение интенсивности флуоресценции, липосомы инкубировали с поликислотами в количестве, соответствующем максимальной агрегации, а затем отделяли с помощью ГПХ на сефарозе CL-4В от свободного пиранина. При фракционировании образца липосом, инкубированного с полиакриловой кислотой, около 70% красителя регистрировали во втором пике, соответствующем не включенному в липосомы пиранину ( $I_{\text{фон}} + I_{\text{полимерные поры}}$ ). В ходе эксперимента флуоресценция пиранина понизилась на 82% ( $\Delta I$  в уравнении (2)). Учитывая, что получение заполненного красителем липосом включает хроматографическую очистку в тех же условиях, можно считать, что весь свободный пиранин (70%) появляется в образце в результате спонтанного или вызванного поликислотой вытекания, а вклад агрегации ( $I_{\text{агрегации}}$  в уравнении (2)) в общее изменение интенсивности флуоресценции составляет в данном случае 12%.

В табл. 2 приведен относительный вклад агрегации в изменения флуоресценции заполненных пиранином липосом в присутствии различных поликислот, взятых в концентрации, соответствующей максимальной агрегации везикул. Оказывается, что наибольшее влияние агрегация оказывает на кинетику тушения флуоресценции пиранина под действием наиболее гидрофобных полиметакриловой кислоты (36.5%) и тройного сополимера стирола, малеинового ангидрида и метакриловой кислоты (16.5%). Для всех остальных поликислот этот вклад составляет около 10%.

Анализ кинетики выхода пиранина из липосом под действием полианионов показывает, что константа скорости “медленной” стадии вытекания пиранина  $k_1$  равна константе скорости фонового понижения флуоресценции липосом. Константа скорости “быстрой” стадии вытекания красителя  $k_2$  превосходит величину  $k_1$  на один–



**Рис. 8.** Зависимость эффективной константы скорости вытекания пиранина от соотношения осново-мольных концентраций ПАК (а), ПМАК (б), ПСС (в), ДНК (г), сополимера стирол–малеиновый ангидрид–метакриловая кислота (д), ПГК (е) и фосфатидилхолина в системе. Внутренний буферный раствор: 0.5 мМ пиранин, 0.3 М глицин, 0.1 М гидроксид тетраметиламмония, pH 9.2; внешний раствор: 5 мМ Трис, 5 мМ цитрат, 0.39 М сахароза, pH 4.2.

два порядка и постепенно увеличивается с ростом количества добавленного к липосомам полианиона. Как показано на рис. 8, добавление поликислот в концентрации меньше  $R^*$  практически не вызывало ускорения транспорта по сравнению с контролем. Однако при добавлении избыточных по сравнению с  $R^*$  количеств полианионов приводило к резкому увеличению скорости понижения флуоресценции пиранина, хотя, как следует из рис. 1, агрегация в таких условиях вносит уже незначительный вклад в изменение интенсивности флуоресценции.

На рис. 8 показано изменение эффективной константы скорости вытекания пиранина при

увеличении содержания различных полианионов. Видно, что наибольшим воздействием на проницаемость мембран обладают ПАК, ПМАК, сополимер стирол–малеиновый ангидрид–метакриловая кислота и ПСС. Видно, что влияние ПАК на скорость транспорта пиранина линейно увеличивается с ростом концентрации кислоты, причем ускорение транспорта достигает 20 раз при двукратном избытке звеньев ПАК по отношению к липиду. ПМАК и ПСС вызывают значительно меньшее ускорение транспорта в том же интервале концентраций. При этом наиболее гидрофобный сополимер стирол–малеиновый ангидрид–метакриловая кислота, как ни удивит-

тельно, занимал промежуточное положение, приводя к ускорению транспорта пиранина в ~10 раз при максимальных концентрациях. Это указывает на то, что сама по себе гидрофобность полианиона не является решающим фактором, определяющим его влияние на проницаемость липидных мембран.

Полианионы, характеризующиеся высокой гидрофильностью (большие отрицательные значения  $\lg D$  при рН 4.2 и большие значения поляризуемости  $S$ ), ДНК и ПГК, практически не влияли на проницаемость мембран во всем диапазоне концентраций.

Таким образом, в настоящей работе мы впервые показали, что различные поликислоты способны связываться с мембранами из фосфатидилхолина в слабо кислой среде. Помимо электростатического связывания с холиновыми группировками липидных молекул в таком взаимодействии также могут принимать участие водородные и гидрофобные связи с мембраной. Если поликислота не только склонна к образованию водородных и гидрофобных связей с мембраной, но и характеризуется значительной гибкостью основной цепи, по всей видимости, может происходить заглупление полимера в гидрофобную область мембраны с образованием в ней гидрофильных пор. Следует отметить, что к такому заглуплению оказываются склонны далеко не все поликислоты, а лишь способные к многоточечным взаимодействиям с липосомальной мембраной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabanov V.A., Yaroslavov A.A.* // J. Control Release. 2002. V. 78. № 1–3. P. 267.
2. *Хаитов Р.М., Некрасов А.В., Пучкова Н.Г., Иванова А.С.* // Журн. эпидемиологии и иммунобиологии. 2003. № 3. С. 83.
3. *Ikeda T., Yamaguchi H., Tazuke S.* // Antimicrobial Agents and Chemotherapy. 1984. V. 26. № 2. P. 139.
4. *Kabanov V.A., Kabanov A.V.* // Adv. Drug Deliv Rev. 1998. V. 30. № 1–3. P. 49.
5. *Seki K., Tirrell D.A.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 9. P. 1692.
6. *Thomas J., Devlin B.P., Tirrell D.A.* // Biochim. Biophys. Acta. 1996. V. 1278.
7. *Henry S.M., El-Sayed M.E.H., Christopher M.* // Biomacromolecules. 2006. V. 7. P. 2407.
8. *Linhardt J.G., Tirrell D.A.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 122.
9. *Беркович А.А., Мелик-Нубаров Н.С.* // Биол. мембраны. 2005. Т. 22. № 4. С. 370.
10. *König T., Kocsis B., Mészáros L., Nahm K., Zoltán S., Horváth I.* // Biochim. Biophys. Acta. 1977. V. 462. № 2. P. 380.
11. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии. 1982. № 51. С. 1447.
12. *Goldstein L., Levin Y., Katchalski E.* // Biochemistry. 1964. V. 3. P. 1913.
13. *Kamlet M.J., Doherty R.M., Abraham M.H., Marcus Y., Taft R.W.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5244.
14. *Leo A., Hansch C.* // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 1539.
15. *Kah M., Brown C.D.* // Chemosphere. 2008. V. 72. № 10. P. 1401.
16. *Abraham M.H., Whiting G.S., Doherty R.M., Shuely W.J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1990. V. 8. P. 1451.
17. *Kamlet M.J., Abboud J.L., Taft R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6027.
18. *Yaroslavov A.A., Kuchenkova O.Ye., Okuneva I.B., Melik-Nubarov N.S., Kozlova N.O., Lobyshev V.I., Menger F.M., Kabanov V.A.* // Biochim. Biophys. Acta. 2003. V. 1611. № 1–2. P. 44.

УДК 541.64:542.952

## КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ АКРИЛОВЫХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИОКАРБОНАТОВ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. В. Черникова\*, П. С. Терпугова\*, М. Ю. Трифилов\*,  
Е. С. Гарина\*, В. Б. Голубев\*, Е. В. Сивцов\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)  
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Изучены закономерности образования гомо- и сополимеров различного строения (статистических и блочных) на основе *трет*-бутилакрилата и *n*-бутилакрилата при полимеризации с участием тритиокарбонатов в качестве агентов обратимой передачи цепи. Показано, что процесс протекает по трехстадийному механизму. Следствием этого является возможность синтеза симметричных триблок-сополимеров с использованием полимерных тритиокарбонатов; полимерный агент обратимой передачи цепи задает состав и ММ крайних блоков, состав мономерной смеси определяет строение центрального блока, а концентрация агента и конверсия мономеров — его молекулярно-массовые характеристики. Модификация синтезированных продуктов приводит к получению амфифильных сополимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Псевдоживая радикальная полимеризация по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) в последние годы стала одним из основных методов контролируемого синтеза полимеров [1]. Разработанные к настоящему времени пути осуществления этого процесса позволяют получать гомо- и сополимеры с заданным строением, ММ и узким ММР [2–6].

Механизм ОПЦ-полимеризации весьма сложен, а для тритиокарбонатов он практически не изучен. В 2006 г. мы провели первые исследования и на примере стирола и *n*-бутилакрилата (БА) установили общие кинетические закономерности этого процесса [5]. Однако наши дальнейшие исследования показали, что даже в случае симметричных тритиокарбонатов (таких как дибензилтритиокарбонат  $\text{PhCH}_2\text{—S—C(=S)—S—CH}_2\text{Ph}$ , БК) при сохранении псевдоживого характера полимеризация может идти не по трехстадийному, а по двустадийному механизму. Это весьма принципиальный момент, особенно для синтеза блок-сополимеров: в первом случае при добавлении образовавшегося полимера к свежей порции дру-

гого мономера будет образовываться триблок-сополимер, а во втором — диблок-сополимер.

Таким образом, возникает вопрос о разработке надежных критериев анализа механизма роста цепи. Этими критериями могут быть изучение структуры образующихся радикальных интермедиатов, анализ строения макромолекул и исследование ММР полученных полимеров. В настоящей работе нами впервые был проведен детальный анализ ММР полимеров, образующихся в присутствии тритиокарбонатов.

В отличие от БА, ОПЦ гомо- и сополимеризация *трет*-бутилакрилата (ТБА) в литературе не описана. Между тем этот мономер является удобным прекурсором для синтеза амфифильных статистических и блок-сополимеров.

Целью настоящей работы явилось, во-первых, детальное изучение молекулярно-массовых характеристик гомо- и сополимеров ТБА и БА, т.е. механизма ОПЦ-процесса, и, во-вторых, разработка методики направленного синтеза амфифильных сополимеров (статистических и блок-сополимеров) методом ОПЦ-полимеризации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

БА и ТБА перегоняли в вакууме. ДАК перекристаллизовывали из метанола. Дибензилтритиокарбонат (БК) синтезировали по известной методике [5]. В работе также использовали полимерные ОПЦ-агенты — поли(*n*-бутилакрилат)тритиокар-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проекта 08-03-00269 и 08-03-00445) и РФФИ-NWO (код проекта 06-04-89402).

E-mail: chernikova\_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

бонат (ПК-1), поли(*трет*-бутилакрилат)тритиокарбонат (ПК-2) и сополи(БА/ТБА)тритиокарбонат (ПК-3).

Для синтеза ПК-1 готовили раствор ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) и БК (0.6 моль/л) в 20 мл свежеперегнанного БА. Реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали путем повторения циклов замораживания–размораживания до остаточного давления  $\sim 5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. и отпаивали. Ампулу помещали в термостат при  $80^\circ\text{C}$  и полимеризовали в течение 8 ч, затем охлаждали в жидком азоте и вскрывали, оставшийся мономер отгоняли в вакууме. Образовавшийся полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. По данным ГПХ,  $M_n = 1000$ ,  $M_w/M_n = 1.24$ .

ПК-2 с  $M_n = 2200$  и  $M_w/M_n = 1.17$  и ПК-3 с  $M_n = 4100$  и  $M_w/M_n = 1.15$  получали по аналогичной методике, используя ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) и БК (0.3 моль/л). В первом случае полимеризацию проводили при  $80^\circ\text{C}$  в течение 8 ч, во втором – эквивалентную смесь БА и ТБА полимеризовали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 40 ч.

Образцы для гомо- и сополимеризации готовили растворением рассчитанных количеств ОПЦ-агента (БК, ПК-1, ПК-2 или ПК-3) и инициатора ДАК в мономере (БА или ТБА) или мономерной смеси заданного состава (БА : ТБА = 25 : 75, 50 : 50 и 75 : 25 мол. %). Растворы заливали в ампулы, после дегазации ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при  $60^\circ\text{C}$ . Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; выход полимеров определяли гравиметрически.

Кислотный гидролиз статистических и блоксополимеров БА и ТБА проводили по методике [7]. Навеску полимера растворяли в 1,4-диоксане; к полученному раствору добавляли концентрированную HCl и помещали реакционную смесь в термостат, разогретый до  $85^\circ\text{C}$ . Смесь нагревали в течение 5–6 ч, затем выдерживали при перемешивании при комнатной температуре в течение 24 ч. К раствору добавляли бензол, и полимер сушили лиофильно. Полноту гидролиза контролировали методом ПМР.

Спектры ПМР снимали на спектрометре “Bruker DRX” с рабочей частотой 400 МГц при  $20^\circ\text{C}$ ; для негидролизованых полимеров в 10%-ных растворах в  $\text{CDCl}_3$ , для гидролизованых – в 10%-ных растворах в  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

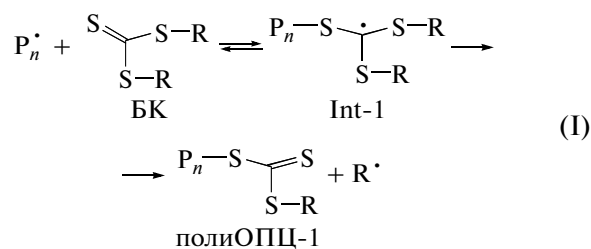
Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при  $35^\circ\text{C}$  на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор  $10^3$ ,  $10^5$  Å и линейной колонкой; калибровка по полистирольным стандартам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

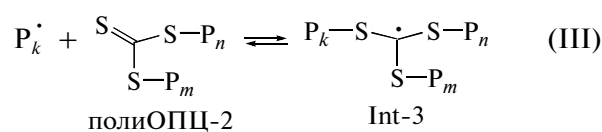
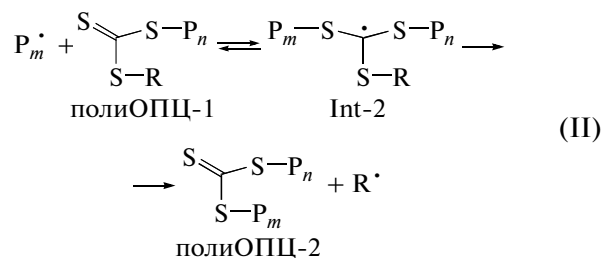
### Гомополимеризация в присутствии тритиокарбонатов

Ранее было показано, что полимеризация БА в присутствии БК протекает по псевдоживому ОПЦ-механизму [5]. Однако в ранних экспериментах нам не удалось проанализировать молекулярно-массовые характеристики полимеров на начальных конверсиях. Понижение температуры до  $60^\circ\text{C}$  и проведение полимеризации в присутствии БК в достаточно высокой концентрации позволило нам решить эту задачу. На рис. 1а представлены нормированные к единичной площади ГПХ-кривые полимеров, полученных при полимеризации БА, инициированной ДАК, в присутствии БК ( $10^{-1}$  моль/л) при  $60^\circ\text{C}$ . Оказалось, что ГПХ-кривые полимеров, выделенных на ранних конверсиях, являются тримодальными: мода 1 ( $M_{\text{пика}} \sim 300$ ) отвечает исходному ОПЦ-агенту, мода 2 – олигомеру с  $M_{\text{пика}} \sim 450$  (степень полимеризации  $\sim 1$ ). По ходу процесса положение обеих мод не изменяется, однако наблюдается уменьшение их площади. Параллельно с этим появляется мода 3, площадь которой с ростом конверсии увеличивается, и она последовательно сдвигается в область высоких ММ.

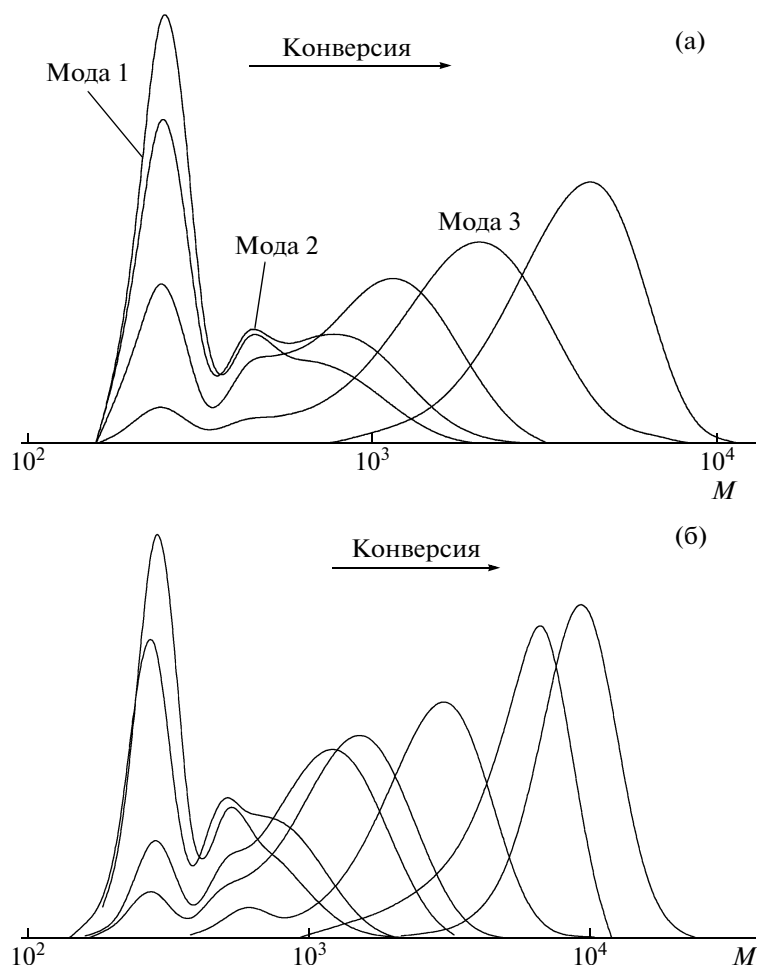
Сопоставляя полученные данные с механизмом ОПЦ-полимеризации в присутствии тритиокарбонатов (реакции (I)–(III)), можно предположить, что мода 2 отвечает полимерному ОПЦ-агенту (полиОПЦ-1, где в реакции (I) для исследуемой нами системы  $n = 1$ ), который образуется на первой стадии в результате взаимодействия макрорадикала  $P_n^\cdot$  с БК.



(R = CH<sub>2</sub>Ph)







**Рис. 1.** Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые полимеров, полученных при полимеризации БА (а) и ТБА (б) в массе, инициированной ДАК ( $10^{-3}$  моль/л), в присутствии БК ( $10^{-1}$  моль/л) при  $60^\circ\text{C}$ .

Низкая степень полимеризации полиОПЦ-1 свидетельствует о достаточно высокой активности БК в реакции передачи цепи. Активность ОПЦ-агента определяется значением эффективной константы передачи  $C_{\text{п}}$  [2]; в условиях нашего эксперимента ее можно оценить по соотношению [8]

$$C_{\text{п}} \approx \frac{1}{P_n} \frac{[M]_0}{[\text{ОПЦ}]_0}$$

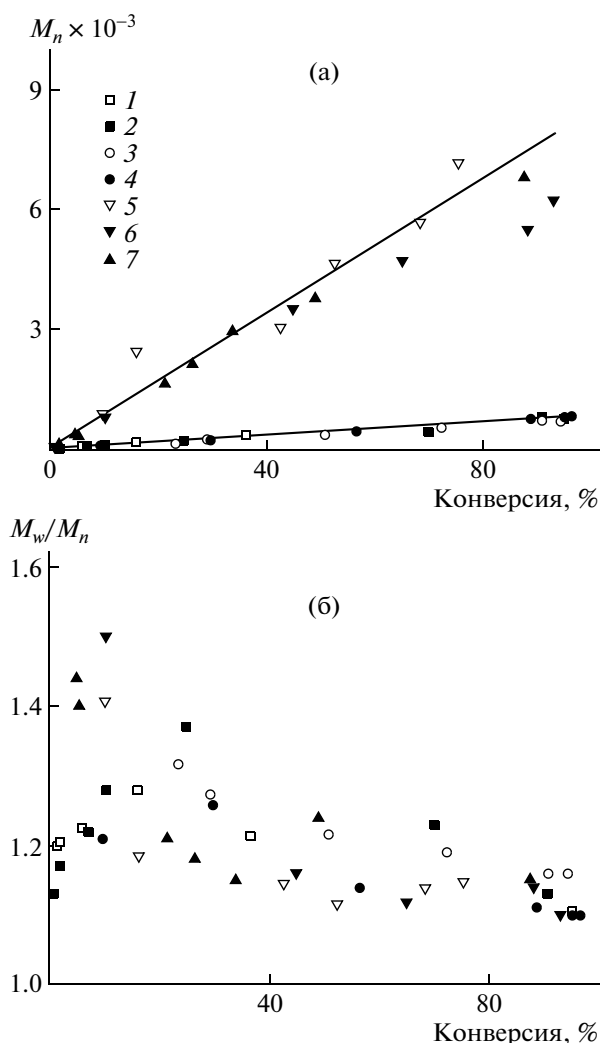
( $P_n$  — степень полимеризации), откуда следует, что  $C_{\text{п}} \sim 70$ . Легко показать, что в этом случае исходный БК должен израсходоваться к конверсии мономера  $\sim 15\text{--}20\%$  [2].

Образовавшийся полиОПЦ-1 далее взаимодействует с макрорадикалом на второй стадии (реакция (II)) с образованием интермедиата Int-2. Быстрое уменьшение площади моды 2 с конверсией свидетельствует о высокой активности полиОПЦ-1 в реакции передачи цепи. Реакция распада интермедиата Int-2 в принципе обратима, и в системе может либо вновь появиться по-

лиОПЦ-1 и макрорадикал, либо образоваться полиОПЦ-2. Доказательством протекания реакции преимущественно по второму пути является образование радикального интермедиата Int-3, т.е. наличие реакции (III) [5].

После конверсии  $\sim 15\text{--}20\%$  в системе остается только полиОПЦ-2, который и обеспечивает протекание полимеризации по псевдоживому радикальному механизму.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для полимеризации ТБА, инициированной ДАК, в присутствии БК при  $60^\circ\text{C}$  (рис. 1б). На ранних конверсиях также наблюдаются три моды, причем положение моды 1 ( $M_{\text{пика}} \sim 300$ ), естественно, не изменилось, а мода 2 немного сдвинулась в область высоких ММ ( $M_{\text{пика}} \sim 600$ , т.е. степень полимеризации полиОПЦ-1  $\sim 2$ ). Кроме того, переход от БК к полиОПЦ-1 и далее к полиОПЦ-2 происходит при несколько более высоких конверсиях, т.е. активность тритиокарбонатов в полимеризации ТБА немного более низкая. Оценка величины константы передачи для БК привела к значе-



**Рис. 2.** Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) от конверсии при полимеризации БА и ТБА в массе при 60 и 80°C в присутствии БК. Здесь и на рис. 3–8 инициатор ДАК ( $10^{-3}$  моль/л).  $[BK]_0 = 10^{-1}$  (1–4) и  $10^{-2}$  моль/л (5–7);  $T = 60$  (1, 2, 5, 6) и 80°C (3 [5], 4, 7).

нию  $C_n \sim 40$ . Однако такая разница в значениях  $C_n$  практически не влияет на молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера.

Графическое разделение трех мод позволяет рассчитать молекулярно-массовые характеристики основного продукта полимеризации, т.е. полиОПЦ-2. На рис. 2 представлены зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  продукта, отвечающего моде 3. Во всех исследованных системах  $M_n$  полимеров линейно возрастает с увеличением конверсии  $q$  (рис. 2а), при этом экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими, рассчитанными по уравнению [2]

$$M_n = M_{\text{ОПЦ}} + (q[M]_0/[ОПЦ]_0)M_m, \quad (1)$$

где  $M_{\text{ОПЦ}}$  и  $M_m$  – молекулярные массы ОПЦ-агента и мономера,  $[ОПЦ]_0$  и  $[M]_0$  – их начальные концентрации.

Коэффициенты полидисперсности полученных продуктов понижаются в ходе процесса от  $\sim 1.6$  на начальных конверсиях до  $\sim 1.1$  на глубоких конверсиях (рис. 2б).

Аналогичная картина наблюдается при понижении концентрации БК (рис. 2) или повышении температуры [5].

Выделенные из реакционной среды полимеры (ПК-1 или ПК-2), независимо от активности исходного низкомолекулярного ОПЦ-агента, будучи введенными в новую порцию мономера, содержащего радикальный инициатор, продолжают процесс псевдоживой полимеризации. При этом добавление полимерных ОПЦ-агентов к своему мономеру, согласно механизму (реакции (I)–(III)), приводит к образованию гомополимера большей массы, а к чуждому мономеру – триблок-сополимера.

Нормированные к единичной площади ГПХ-кривые полимеров, полученных при полимеризации БА и ТБА при 60°C в присутствии ПК-1 и ПК-2 соответственно представлены на рис. 3; для сравнения даны ГПХ-кривые исходных полимерных ОПЦ-агентов. Видно, что уже на ранних конверсиях полимерные ОПЦ-агенты полностью расходуются, о чем свидетельствует унимодальность ГПХ-кривых. Очевидно, что активность полиОПЦ-2 в полимеризации заметно выше, чем у БК или полиОПЦ-1. С ростом конверсии кривые последовательно сдвигаются в область высоких ММ. Большая активность полимерных ОПЦ-агентов по сравнению с низкомолекулярными отмечалась нами ранее и подробно обсуждалась в работах [2–5]. Полученные результаты позволяют предполагать, что в исследуемых системах активность ОПЦ-агентов меняется в ряду БК < полиОПЦ-1 < полиОПЦ-2.

На рис. 4 видно, что  $M_n$  образующихся полимеров линейно возрастает с увеличением конверсии; при этом значения  $M_w/M_n$  выделенных полимеров остаются низкими (1.1–1.2).

При добавлении полимерного ОПЦ-агента (строения  $A_n-S-C(=S)-S-A_m$ , где А – мономер) к “чуждому” мономеру (В) образуется триблок-сополимер вида  $A_n-B_p-S-C(=S)-S-B_q-A_m$ ; при этом, согласно механизму полимеризации (реакции (I)–(III)), мономер В внедряется в центр цепи между атомом серы и концевым мономерным звеном А. Действительно, как и в случае низкомолекулярного ОПЦ-агента, процесс протекает по трехстадийному механизму. На первой стадии образуется полиОПЦ-1 строения  $A_n-B_x-S-C(=S)-S-A_m$ , на второй – полиОПЦ-2 строения  $A_n-B_x-S-C(=S)-S-B_y-A_m$ , на третьей – наращивается блок В. Очевидно, что в этих условиях нельзя ис-

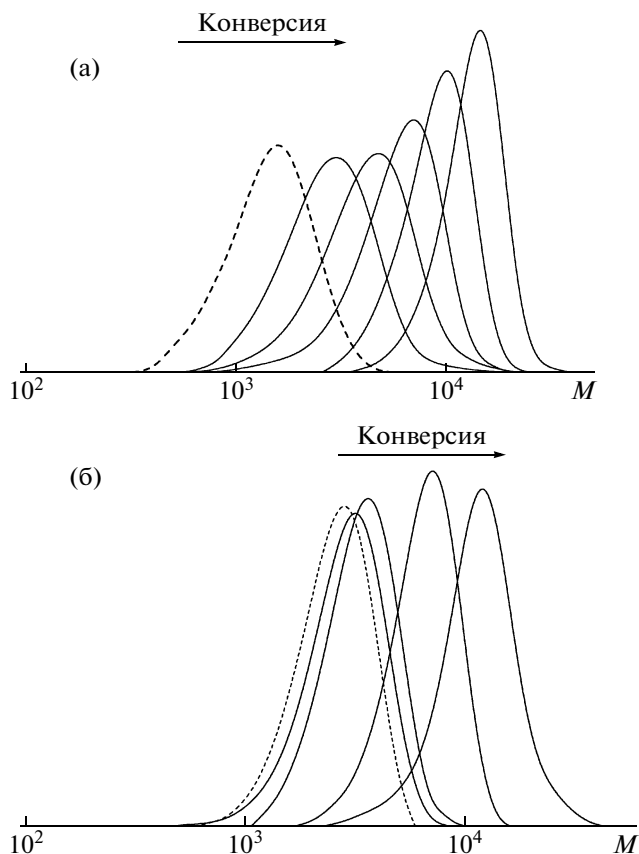


Рис. 3. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые полимеров, полученных при полимеризации БА (а) и ТБА (б) в массе при 60°C в присутствии ПК-1 и ПК-2 ( $10^{-1}$  моль/л).

ключать возможности образования гомополимера В, поскольку часть цепей формируется за счет распада инициатора. Однако в условиях многократного избытка полимерного ОПЦ-агента по сравнению с ДАК доля гомополимера в общем продукте полимеризации будет ничтожно мала (доля гомополимера не будет превышать ~1% при  $[ОПЦ]_0 : [ДАК]_0 = 100$ ).

Естественно ожидать, что исследуемые полимерные ОПЦ-агенты будут активны и в полимеризации “чужих” мономеров, т.е. ПК-1 в гомополимеризации ТБА, а ПК-2 в гомополимеризации БА. На рис. 5 приведены ГПХ-кривые образующихся блок-сополимеров и исходных полимерных ОПЦ-агентов. Наше предположение полностью оправдалось, и описанные выше полимерные ОПЦ-агенты оказались эффективными для синтеза узкодисперсных блок-сополимеров.

Таким образом, гомополимеризация обоих акрилатов протекает по псевдоживому механизму, причем достаточно высокая активность полимерных ОПЦ-агентов ПК-1 и ПК-2 позволяет получать на их основе узкодисперсные гомо- и блок-сополимеры.

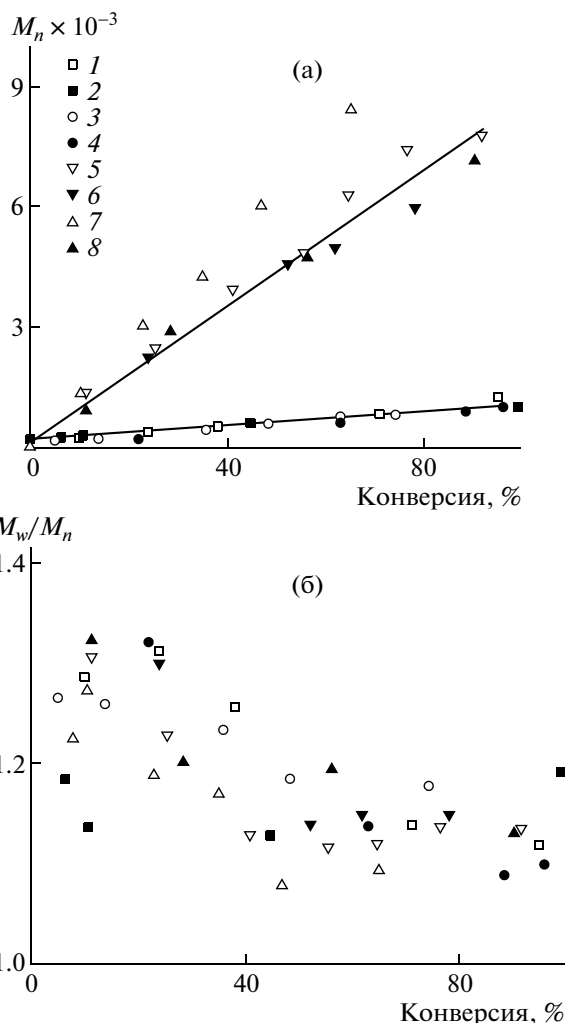


Рис. 4. Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) от конверсии при полимеризации БА и ТБА в массе при 60 и 80°C в присутствии полимерных ОПЦ-агентов.  $[ПК-1]_0 = 10^{-1}$  (1, 3 [5]) и  $10^{-2}$  (5–8);  $[ПК-2]_0 = 10^{-1}$  моль/л (2, 4);  $T = 60$  (1, 2, 5, 6) и  $80^\circ\text{C}$  (3 [5], 4, 7 [5], 8); БА (1, 3, 5, 7), ТБА (2, 4, 6, 8).

*Сополимеризация в присутствии тритиокарбонатов*

Относительно высокая активность БК в гомополимеризации обоих мономеров должна сохраняться и в их сополимеризации. Были изучены молекулярно-массовые характеристики сополимеров, полученных в присутствии БК ( $10^{-1}$  моль/л) и ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) при разных составах исходных мономерных смесей; характер их конверсионного изменения оказался аналогичным описанному выше для гомополимеров.

Для всех систем на ранних конверсиях ГПХ-кривые тримодальные, при повышении конверсии площади мод 1 и 2, отвечающих БК и полиОПЦ-1, уменьшаются, и после ~20–25% кон-

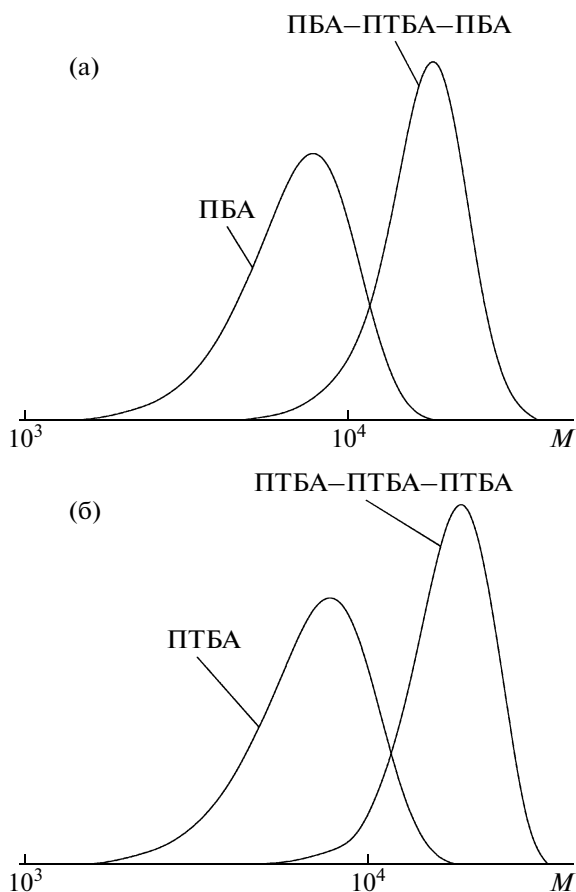


Рис. 5. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые триблок-сополимеров, полученных при полимеризации БА в присутствии ПТБА ( $10^{-1}$  моль/л) (а), ТБА в присутствии ПБА ( $10^{-1}$  моль/л) (б).

версии мономеров кривые становятся унимодальными (рис. 6). При увеличении содержания БА в мономерной смеси от 25 до 75 мол. % расход БК и полиОПЦ-1 с конверсией мономера происходит несколько быстрее. Такой результат представляется естественным, поскольку константы сополимеризации для этой мономерной пары близки к единице [9], т.е. состав мономерной смеси остается практически неизменным в ходе полимеризации, в то время как активность БК в полимеризации БА более высокая, чем в случае ТБА.

Зависимости  $M_n$  полученных сополимеров от конверсии, как и ожидалось, оказались линейными (рис. 7). Все экспериментальные данные<sup>2</sup> ложатся на теоретическую прямую, рассчитанную по уравнению (1), при этом сополимеры, как и

<sup>2</sup> Отметим, что правомерность использования ПС-калибровки для расчета молекулярно-массовых характеристик гомополимеров БА и ТБА была показана ранее [10]. Логично предположить, что для сополимеров также можно использовать данную калибровку для расчета ММ.

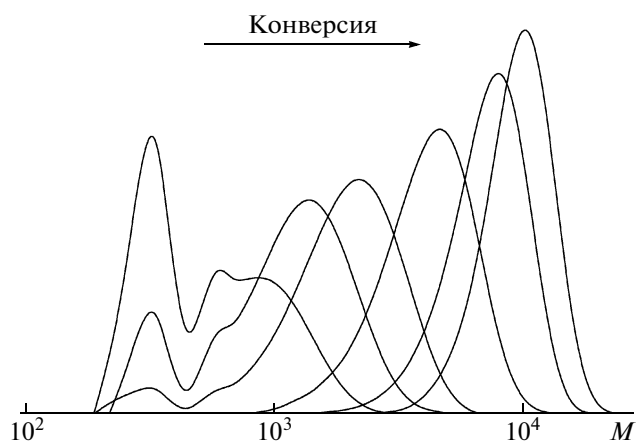


Рис. 6. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые сополимеров, полученных при сополимеризации БА и ТБА в массе в присутствии БК ( $10^{-1}$  моль/л) при  $60^\circ\text{C}$  при 25 мол. % БА.

гомополимеры, характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности (1.1–1.3).

В связи с тем, что закономерности гомо- и сополимеризации акрилатов в присутствии БК оказываются близкими, естественно полагать, что полимерный ОПЦ-агент (ПК-3), полученный при сополимеризации, как и его гомополимерные аналоги, также будет активнее, чем БК, вести процесс псевдоживой полимеризации при добавлении к порции мономеров и инициатора. Если состав мономерной смеси при этом не отличается от использованного для синтеза ПК-3, то это равносильно временному прерыванию полимеризации; если берется другой состав мономерной смеси, то в результате образуется триблок-сополимер.

Поскольку для синтеза ПК-3 использовали эквимолярную смесь мономеров, то после добавления ПК-3 и инициатора к реакционным смесям, содержащим БА и ТБА, взятых в соотношении 25 : 75 и 75 : 25 мол. % соответственно, должен образовываться триблок-сополимер, а в соотношении 50 : 50 мол. % — статистический сополимер того же состава, что и исходный ПК-3.

Для всех изученных систем значение  $M_n$  линейно возрастает с конверсией, и экспериментальные данные описываются одной теоретической зависимостью (рис. 8). Коэффициенты полидисперсности всех сополимеров низкие и практически не изменяются в ходе полимеризации (1.1–1.2).

Таким образом, использование в качестве ОПЦ-агента БК позволяет получать как узкодисперсные гомополимеры ПБА и ПТБА, так и акрилатные сополимеры различного строения с задан-

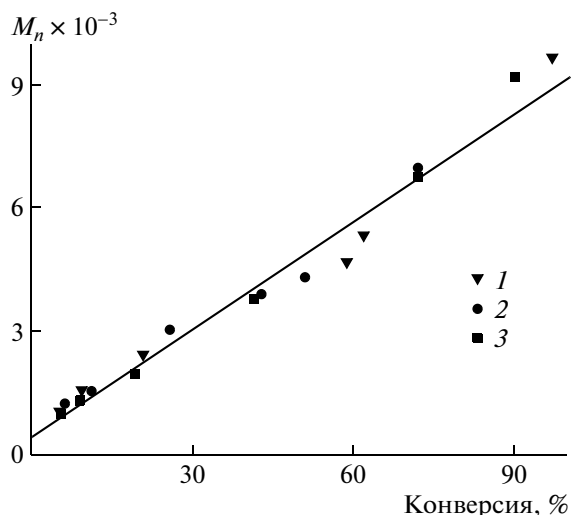


Рис. 7. Зависимости  $M_n$  от конверсии при сополимеризации БА и ТБА в массе при 60°C в присутствии БК ( $10^{-1}$  моль/л).  $[BA]_0 = 25$  (1), 50 (2) и 75 мол. % (3).

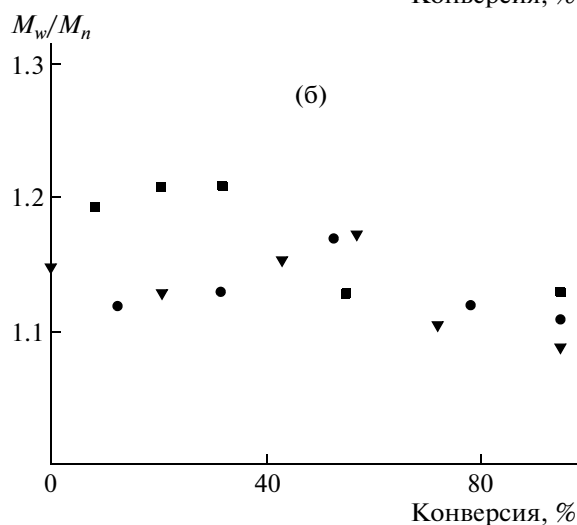
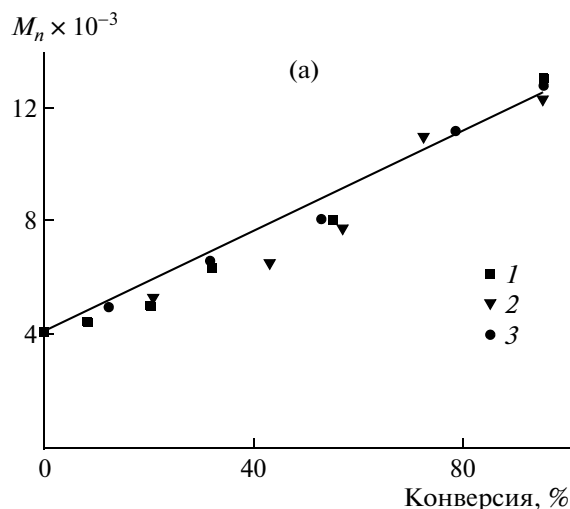


Рис. 8. Зависимость  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) от конверсии при сополимеризации БА и ТБА в массе при 60°C в присутствии ПК-3 ( $10^{-1}$  моль/л).  $[BA]_0 = 25$  (1), 50 (2) и 75 мол. % (3).

ными молекулярно-массовыми характеристиками.

*Модификация полученных продуктов*

Гомо- и сополимеры ТБА, в отличие от БА, легко и практически нацело подвергаются кислотному и щелочному гидролизу, при этом звенья ТБА превращаются в АК [11]. Следовательно, модификация синтезированных нами продуктов должна привести к получению полиакриловой кислоты или амфифильных статистических и блок-сополимеров на основе БА и АК различного состава. Тритиокарбонильная группа устойчива к кислотному гидролизу, но может подвергаться щелочному гидролизу [12]; в полимере, содержащем указанную группу, при этом произойдет разрыв основной цепи полимера, что может привести к частичной его деструкции, соответственно дальнейшую модификацию полимеров проводили в условиях кислотного гидролиза. Полноту гидролиза контролировали методом ПМР; для

примера на рис. 9 приведены спектры ПМР, а в таблице — результаты расшифровки спектров статистического сополимера до и после гидролиза. Из приведенных данных видно, что сигнал

Отнесение сигналов ПМР-спектров статистического сополимера БА и ТБА (10 и 90 мол. % соответственно) до и после кислотного гидролиза

Образец	Значения $\delta$ , м. д.								
	0.87	1.3	1.38	1.78	2.52	—	3.98	7.10–7.25	—
До гидролиза				2.17					
После гидролиза	0.87	1.31	—	1.75	2.50	3.50	3.96	7.15–7.35	12.22
		1.51		2.20					
Отнесение	CH <sub>3</sub> (БА)	CH <sub>2</sub> (БА)	CH <sub>3</sub> (ТБА)	CH <sub>2</sub> основной цепи (БА и ТБА)	СН основной цепи (БА и ТБА)	СН основной цепи (АК)	ОСН <sub>2</sub> (БА)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	СООН

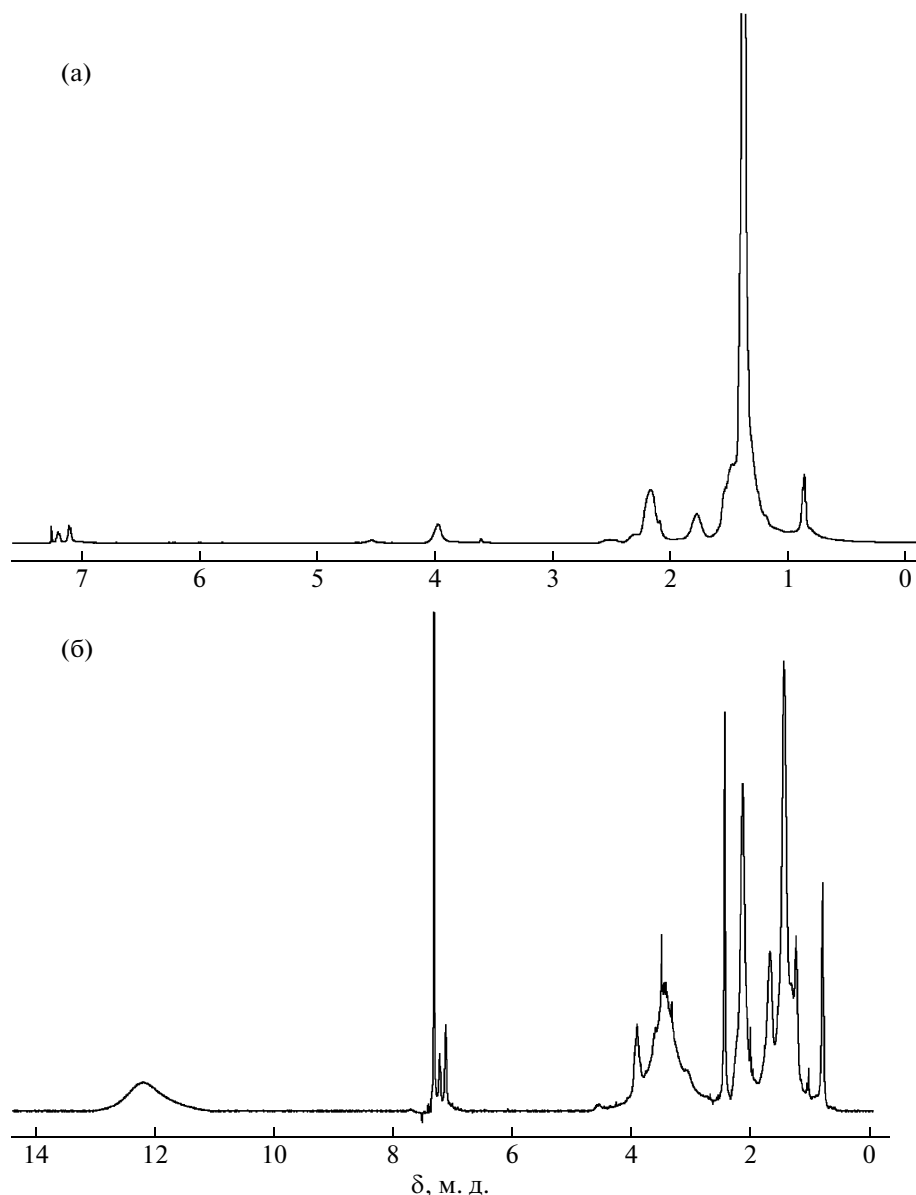


Рис. 9. Спектры ПМР исходного (а) и гидролизованного (б) сополимера БА и ТБА, содержащего 10 мол. % БА.

*трет*-бутильной группы после гидролиза исчезает, а сигнал, отвечающий *n*-бутильной группе, полностью сохраняется. Кроме того, появляются сигналы протонов метиновой группы (СН) основной цепи звеньев АК и размытый сигнал подвижных протонов карбоксильной группы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые детально изучены закономерности образования гомо- и сополимеров БА и ТБА в присутствии низкомолекулярных тритиокарбонатов. Исследование молекулярно-массовых характеристик продуктов полимеризации позволяет предложить удобный критерий

определения механизма роста цепи в присутствии симметричных тритиокарбонатов. Что имеется в виду? Если ГПХ-анализ полимеров на ранних стадиях процесса дает тримодальное ММР, то это является серьезным аргументом в пользу протекания полимеризации по трехстадийному механизму (реакции (I)–(III)). Если ММР бимодальное, то с высокой вероятностью процесс идет по двустадийному механизму, но в данном случае необходимо провести дополнительные исследования строения цепи полимера и определить положение в ней тритиокарбонатной группы.

Полученные результаты об активности ОПЦ-агентов дают возможность проведения направленного синтеза узкодисперсных гомополиме-

ров, статистических и триблок-сополимеров БА и ТБА. Разработанная нами методика кислотного гидролиза полученных продуктов позволяет получить амфифильные сополимеры различного строения на основе БА и АК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
2. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
3. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 565.
4. Черникова Е.В., Морозов А.В., Казиев М.Б., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1606.
5. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 208.
6. Терпугова П.С., Павлов А.С., Гарина Е.С., Черникова Е.В. // Пластмассы со специальными свойствами. Межвуз. сб. науч. тр. СПб.: СПб гос. технол. ин-т (Технический университет), 2006. С. 35.
7. Plamper F.A., Becker H., Lanzendorfer M., Patel M., Wittmann A., Ballauf M., Muleer A.H.E. // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. P. 1813.
8. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 2324.
9. Трифилов М.Ю., Терпугова П.С. // Матер. докл. XV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2008". М.: МГУ, 2008. С. 209.
10. Beuermann S., Paquet D.A., jr., McMinn J.H., Hutchinson R.A. // Macromolecules. 1997. V. 29. № 6. P. 1918.
11. Платэ Н.А., Литманович Д.А., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. М.: Наука, 2008.
12. Bai R.-K., You Y.-Z., Pan C.-Y. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. P. 315.

УДК 541.64:547.538.141

## КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. В. Черникова, А. В. Тарасенко, В. В. Юлусов, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев

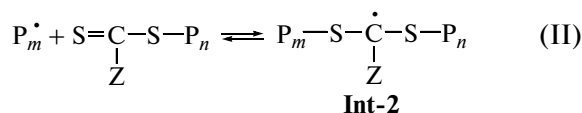
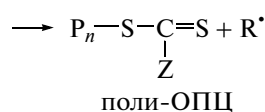
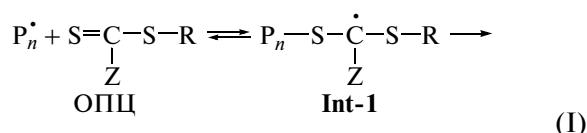
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.*

*Химический факультет*

*119991 Москва, Ленинские горы*

Исследованы молекулярно-массовые характеристики сополимеров стирола и метилметакрилата, образующихся в ходе сополимеризации по механизму обратимой передачи цепи в присутствии дитиобензоатов. Показано, что для контролируемого синтеза узкодисперсных сополимеров можно использовать низкомолекулярные агенты обратимой передачи цепи, активные как в гомополимеризации обоих мономеров, так и в гомополимеризации только одного из мономеров – стирола. Найдены условия для синтеза узкодисперсных блок-сополимеров с заданным строением и ММ блоков. Полимерный агент обратимой передачи цепи задает состав и ММ первого блока, строение второго блока определяется составом мономерной смеси, а молекулярно-массовые характеристики – концентрацией агента и конверсией мономеров.

Псевдоживая радикальная полимеризация в присутствии агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ) является одним из основных методов управляемого синтеза полимеров, позволяющих получать продукты с заданной ММ и узким ММР ( $M_w/M_n = 1.1-1.2$ ). Подробно механизм ОПЦ-гомополимеризации обсуждался нами в работе [1]. Отметим только, что этот процесс наряду с реакциями инициирования и роста цепи, аналогичными реакциям классической радикальной полимеризации, включает две специфические стадии обратимой передачи цепи, которые и обеспечивают контролируемый синтез полимеров [2]:



В качестве ОПЦ-агентов используют серосодержащие соединения общей формулы  $Z-C(=S)-S-R$ , например тиоэфирьы тиоугольной и тиобензой-

ной кислот. Чем активнее ОПЦ-агент в полимеризации, тем сильнее равновесие (I) сдвинуто вправо. Состояние этого равновесия определяется не только природой уходящей группы R и стабилизирующей группы Z, но и радикала  $P_n^{\bullet}$ , т.е. природой мономера. Если связь  $P_n-S$  в радикальном интермедиате Int-1 прочнее, чем связь  $R-S$ , то равновесие (I) смещено в сторону образования полимерного продукта  $Z-C(=S)-S-P_n$ , также являющегося ОПЦ-агентом (поли-ОПЦ). Если равновесие (I) из-за относительно более слабой связи  $P_n-S$  смещено влево, то эффективность реакции передачи цепи низка. В этом случае заметная концентрация исходного ОПЦ-агента может сохраняться в системе вплоть до исчерпания мономера.

Таким образом, активность ОПЦ-агентов в полимеризации сильно зависит от природы мономера. Например, для полимеризации стирола оказались пригодными многие ОПЦ-агенты, в частности дитиобензоаты с различными уходящими группами R; число ОПЦ-агентов, эффективных в полимеризации ММА, существенно меньше [3, 4].

При практическом использовании ОПЦ-сополимеризации естественно возникает вопрос о выборе эффективного ОПЦ-агента. Наиболее очевидным является применение агента, активного в гомополимеризации обоих мономеров. При сополимеризации стирола и ММА концевым звеном растущей цепи может быть радикал одного из этих двух мономеров. Если в системе присутствует ОПЦ-агент, активный для обоих мономеров, то для проведения процесса по псев-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00269).

E-mail: chernikova\_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).



доживому механизму качественно безразлично, какое именно звено находится на конце растущей цепи: в обоих случаях равновесие (I) более заметно смещено вправо. Если ОПЦ-агент активен в гомополимеризации только одного из мономеров (например, стирола), то эффективными в процессе передачи цепи будут только те реакции, в которых участвуют макрорадикалы  $P_n^*$ , содержащие на конце звено стирола. При прочих равных условиях это приведет к некоторому снижению скорости расхода ОПЦ-агента по сравнению с гомополимеризацией, т.е. к понижению его эффектив-

ности, но развитию процесса по псевдоживому механизму помешать не сможет.

Есть и еще один фактор, способствующий сополимеризации указанных мономеров. Известно, что состав сополимера стирола и ММА, полученного при радикальной сополимеризации, и распределение в нем сомономерных звеньев описывается моделью концевое звена Майо–Льюиса [5], а кинетика полимеризации – моделью неявного эффекта предконцевого звена [6]. Как было показано ранее [7], для сополимеризации стирола (С) с ММА вероятность  $p$  нахождения на конце макрорадикала стирольного звена

$$p = \frac{[\sim M_{\text{ММА}}M_C^*] + [\sim M_C M_C^*]}{[\sim M_{\text{ММА}}M_C^*] + [\sim M_C M_C^*] + [\sim M_{\text{ММА}}M_{\text{ММА}}^*] + [\sim M_C M_{\text{ММА}}^*]}$$

оказывается заметно выше мольной доли стирола в реакционной смеси. По нашим оценкам она составляет 0.6, 0.8 и 0.9 при содержании стирола 25, 50 и 75 мол. % соответственно. Таким образом, даже при недостатке стирола в мономерной смеси на конце растущей цепи с большей вероятностью находится мономерное звено данного мономера. Указанное обстоятельство должно дополнительно способствовать ОПЦ-сополимеризации стирола и ММА даже в том случае, когда ОПЦ-агент неактивен в гомополимеризации ММА.

Заметим, что именно это обстоятельство (преимущественное присутствие радикалов стирола на конце растущей цепи) полностью определяет возможность псевдоживой сополимеризации стирола и ММА по механизму обратимого ингибирования нитросилами [8].

После расходования исходного ОПЦ-агента дальнейший процесс полимеризации происходит при участии полимерного ОПЦ-агента (равновесие (II)). Эта реакция является основной в ОПЦ-полимеризации; на данном этапе происходит формирование полимера с узким ММР. На стадии (II) к обоим упомянутым факторам, способствующим сополимеризации стирола и ММА, добавляется еще один – полимерные ОПЦ-агенты обычно существенно более активны, чем низкомолекулярные [1, 9]. В частности, для гомополимеризации ММА недавно было показано, что поли-ОПЦ, полученный в присутствии малоэффективного низкомолекулярного ОПЦ-агента и выделенный из реакционной смеси, является достаточно эффективным в полимеризации новых порций мономера [10].

Таким образом, можно предположить, что для успешного проведения ОПЦ-сополимеризации стирола и ММА могут быть использованы ОПЦ-агенты, активные не только в гомополимеризации обоих мономеров, но и в гомополимеризации одного из мономеров – стирола.

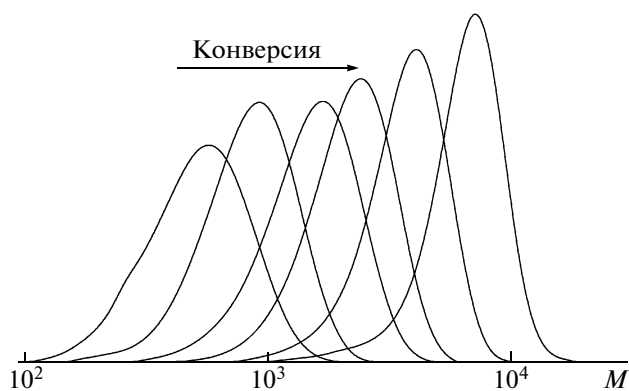
Настоящая работа посвящена поиску условий для контролируемого синтеза узкодисперсных сополимеров стирола и ММА методом ОПЦ-сополимеризации. Полученные результаты можно рассматривать как экспериментальную проверку высказанных выше соображений, основанных на анализе общего механизма ОПЦ-полимеризации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и ММА перегоняли в вакууме. ДАК перекристаллизовывали из метанола. Дитиобензоаты общей формулы  $\text{PhC}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$  – бензилдителибензоат (БТБ,  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{Ph}$ ), *трет*-бутилдителибензоат (ТБТБ,  $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) и 4-С-дителибензоат 4-цианопентановой кислоты (ЦКТБ,  $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), синтезировали<sup>2</sup> по известным методикам [11]. В работе также использовали полимерные ОПЦ-агенты – полиметилметакрилатдителибензоат (ПТБ), полистиролдителибензоат (ПСТБ) и поли(стирол–ММА)дителибензоат (ПАТБ), содержащие в качестве заместителей  $P_n$  гомополимеры ММА, стирола и сополимер этих мономеров соответственно.

Для синтеза ПТБ готовили раствор ДАК ( $10^{-3}$  моль/л) и ЦКТБ ( $10^{-1}$  моль/л) в 20 мл свежеперегнанного ММА. Реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали путем повторения циклов замораживания–размораживания до остаточного давления  $\sim 5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. и отпаивали. Ампулу помещали в термостат при  $80^\circ\text{C}$  и полимеризовали в течение 1 ч, затем охлаждали в жидком азоте и вскрывали; образовавшийся полимер высаживали в 10-кратный избыток холодного метанола и отфильтровывали. Полимер растворяли в

<sup>2</sup> Синтез ЦКТБ выполнен Н.А. Сивовым (ИНХС РАН, Москва), которому авторы выражают искреннюю благодарность.



**Рис. 1.** Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые сополимеров, полученных при сополимеризации стирола и ММА в массе, инициированной ДАК, в присутствии ЦКТБ ( $10^{-1}$  моль/л) при  $80^{\circ}\text{C}$ . 25 мол. % стирола,  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л.

10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. По данным ГПХ,  $M_n = 2500$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ .

ПСТБ синтезировали по аналогичной методике при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч, используя ДАК ( $10^{-2}$  моль/л) и БТБ ( $10^{-1}$  моль/л). По данным ГПХ,  $M_n = 2000$ ,  $M_w/M_n = 1.21$ .

Для синтеза ПАТБ готовили раствор ДАК ( $10^{-2}$  моль/л) и ЦКТБ ( $10^{-1}$  моль/л) в 20 мл смеси свежеперегнанных мономеров – стирола и ММА (мольное соотношение 1 : 1). Реакционную смесь полимеризовали при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. По данным ГПХ,  $M_n = 2750$ ,  $M_w/M_n = 1.10$ .

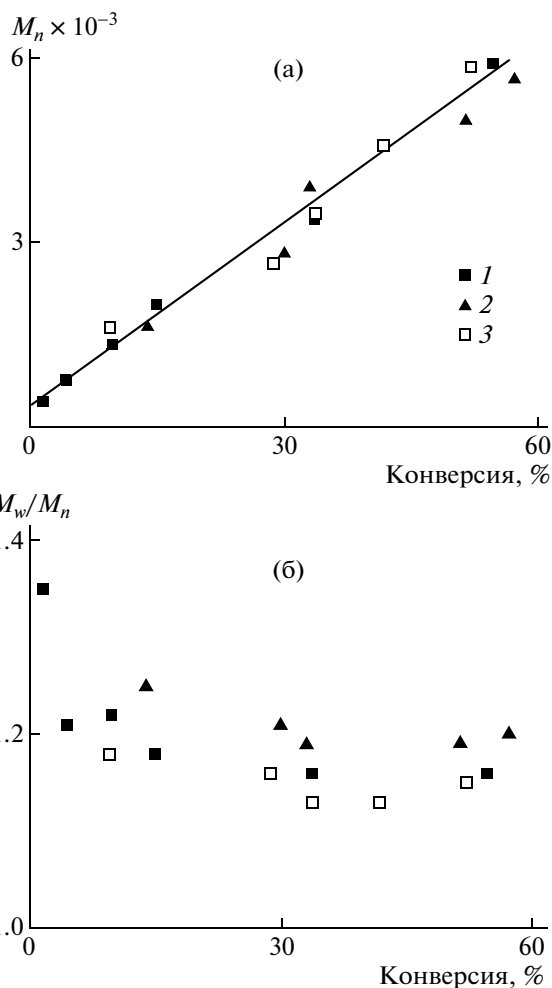
Образцы для сополимеризации готовили растворением рассчитанных количеств ОПЦ-агента и инициатора ДАК в сомономерной смеси заданного состава. Растворы заливали в ампулы, и после дегазации ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при  $80^{\circ}\text{C}$ . Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; выход полимеров определяли гравиметрически.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при  $35^{\circ}\text{C}$  на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор  $10^3$ ,  $10^5$  Å и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе “Data Module-730” с использованием калибровки по ПС-стандартам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Сополимеризация стирола и ММА в присутствии низкомолекулярных агентов обратимой передачи цепи*

Ранее было показано, что ЦКТБ эффективен в гомополимеризации по ОПЦ-механизму обоих



**Рис. 2.** Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) от конверсии при сополимеризации стирола и ММА в массе при  $80^{\circ}\text{C}$ , инициируемой ДАК, в присутствии ЦКТБ ( $10^{-1}$  моль/л). Содержание стирола 25 (1), 50 (2) и 75 мол. % (3);  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  (1) и  $10^{-2}$  моль/л (2, 3).

сомономеров – ММА [10] и стирола [4]. На рис. 1 приведены нормированные к единичной площади типичные ГПХ-кривые сополимеров, полученных в присутствии ЦКТБ и ДАК. Для всех изученных систем (независимо от состава сомономерной смеси) кривые являются унимодальными и с ростом конверсии последовательно сдвигаются в область высоких ММ. Наблюдаемые закономерности характерны для псевдоживых (контролируемых) радикальных процессов.

Зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  полученных продуктов от конверсии представлены на рис. 2. Видно, что  $M_n$  линейно возрастает с конверсией, а значения  $M_w/M_n$  в начале полимеризации несколько снижаются и далее мало изменяются ( $M_w/M_n \sim 1.1$ – $1.2$  после  $\sim 20\%$  конверсии). Заметим, что состав сомономерной смеси практически не вли-

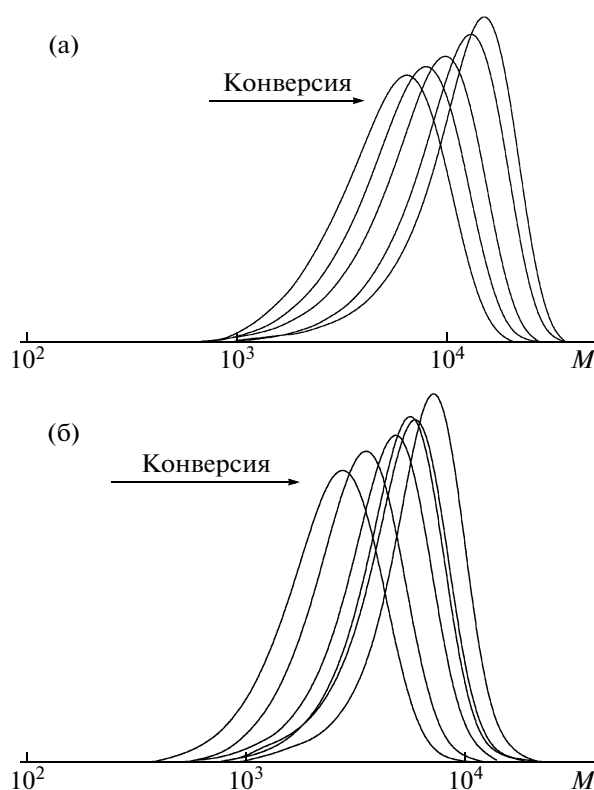
яет на значения  $M_n$  и  $M_w/M_n$  образующихся сополимеров. Этого и следовало ожидать для процесса, происходящего в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента, активного в гомополимеризации обоих мономеров. В данном случае исходный ЦКТБ быстро расходуется, и процесс переходит во вторую стадию (реакция (II)), т.е. уже на малых конверсиях образуются полимерные цепи, способные к периодическому “оживлению” и продолжению роста, что и обеспечивает формирование узкодисперсных полимеров с самого начала сополимеризации. В этих условиях концентрация “живых” цепей близка к концентрации исходного ЦКТБ, и конверсионное изменение  $M_n$  практически с самого начала описывается линейным уравнением для “живой” полимеризации  $M_n = qm_0/[ОПЦ]_0$ , где  $q$  – суммарная конверсия мономеров,  $m_0$  – начальная массовая концентрация сомономерной смеси,  $[ОПЦ]_0$  – начальная мольная концентрация ОПЦ-агента [12].

Выше мы высказали предположение, что контролируемая сополимеризация стирола и ММА возможна и в присутствии ОПЦ-агентов, активных лишь при гомополимеризации одного из сомономеров – стирола. В настоящей работе в качестве таких ОПЦ-агентов мы использовали БТБ и ТБТБ, которые активны в гомополимеризации стирола [1, 4], но не ММА [10].

В присутствии БТБ или ТБТБ, взятых в концентрации  $10^{-1}$  моль/л, также образуются сополимеры, характеризующиеся унимодалными ГПХ-кривыми (рис. 3). Независимо от состава сомономерной смеси с ростом конверсии ГПХ-кривые последовательно сдвигаются в область высоких ММ и постепенно сужаются.

Как видно на рис. 4а и 4б, значение  $M_n$  сополимеров, полученных в изученных системах, как и ранее в присутствии ЦКТБ, практически линейно возрастает с повышением общей конверсии мономеров. Но с ростом доли ММА в сомономерной смеси абсолютные значения  $M_n$  (при одинаковой конверсии) и темп их роста несколько повышаются. Параллельно с увеличением доли ММА (при одинаковой конверсии) значения  $M_w/M_n$  в целом повышаются (рис. 4в, 4г), однако с ростом конверсии они последовательно снижаются для каждой из изученных систем.

При повышении содержания ММА в реакционной смеси возрастает и число неэффективных элементарных реакций БТБ, и ТБТБ с макрорадикалами, имеющими концевое звено ММА. В результате увеличивается длина “ступеньки”, на которую прирастает цепь сополимера между двумя эффективными актами обратимой передачи цепи, возможными только в том случае, когда концевым звеном растущей цепи является радикал стирола. В соответствии со сказанным выше, это приводит к снижению общей эффективности

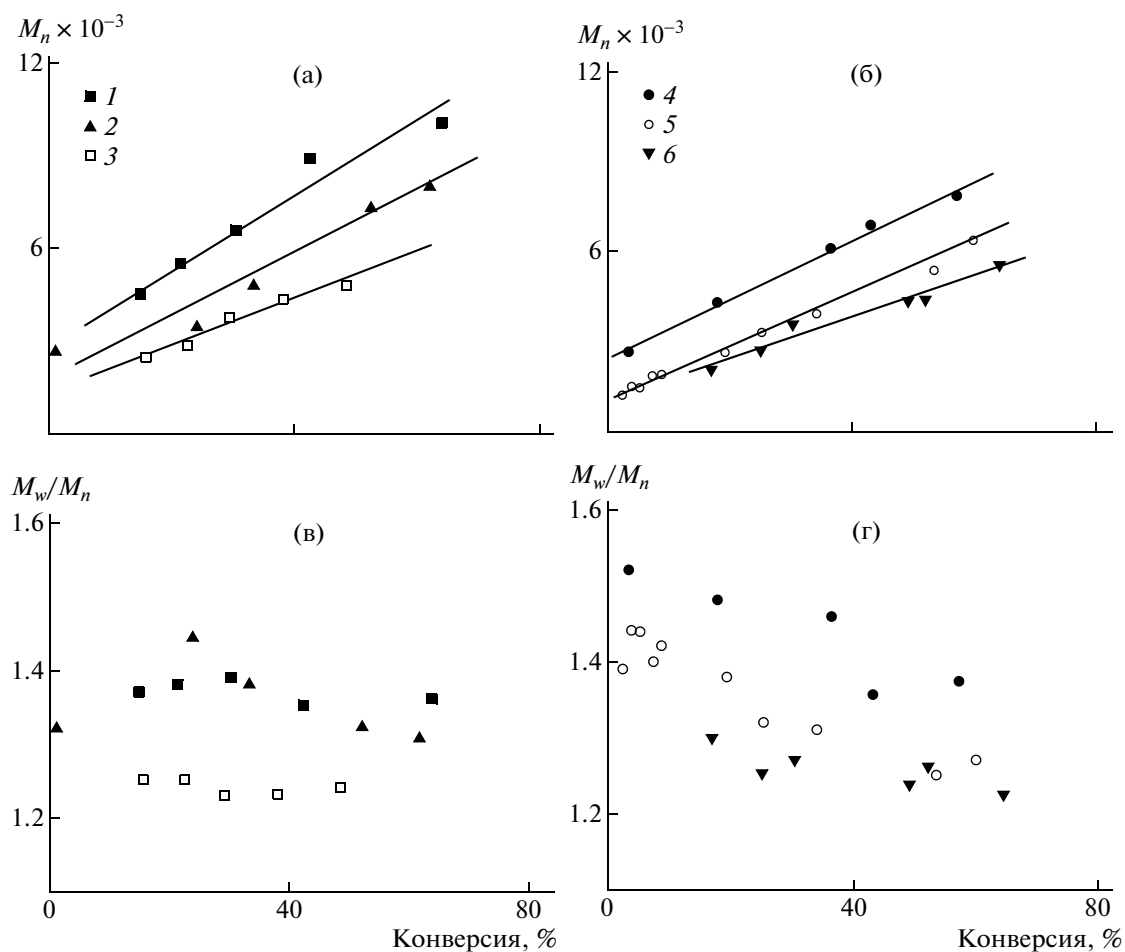


**Рис. 3.** Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые сополимеров, полученных при сополимеризации стирола и ММА в массе, инициированной ДАК, в присутствии БТБ ( $10^{-1}$  моль/л) (а), ТБТБ ( $10^{-1}$  моль/л) (б) при  $80^\circ\text{C}$ . 25 мол. % стирола,  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л.

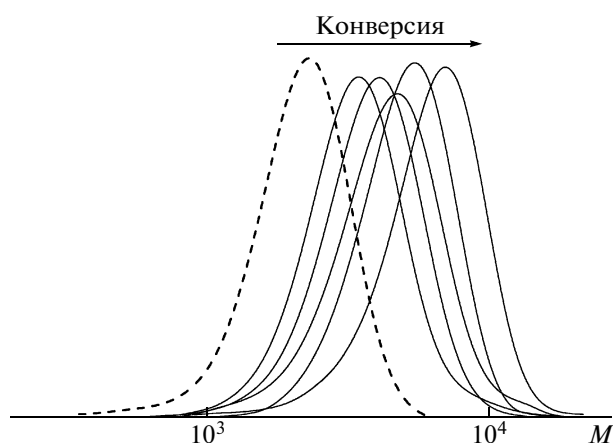
ОПЦ-агента и, следовательно, к некоторому, хотя и не очень существенному, уширению ММР образующегося сополимера, что проявляется тем сильнее, чем больше доля ММА в смеси сомономеров.

После исчерпания исходного ОПЦ-агента полимеризация происходит в присутствии поли-ОПЦ, который, как было отмечено, более эффективен. При этом, естественно, происходит заметное сужение ММР по ходу процесса, и к концу полимеризации ММР полученного сополимера незначительно отличается от ММР продукта сополимеризации в присутствии ОПЦ-агента, активного в гомополимеризации обоих мономеров, особенно при невысоком содержании ММА в смеси сомономеров.

Таким образом, как мы и ожидали, использование ОПЦ-агента, эффективного в полимеризации стирола, но неэффективного в полимеризации ММА, позволяет осуществить контролируемую сополимеризацию указанных мономеров. Изменение молекулярно-массовых характеристик полученных сополимеров находит есте-



**Рис. 4.** Зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  от конверсии при сополимеризации стирола и ММА в массе при  $80^\circ\text{C}$ , инициируемой ДАК, в присутствии БТБ ( $10^{-1}$  моль/л) (а, в) и ТБТБ ( $10^{-1}$  моль/л) (б, г) при  $80^\circ\text{C}$ . Содержание стирола 25 (1, 4), 50 (2, 5) и 75 мол. % (3, 6);  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  (1, 4) и  $10^{-2}$  моль/л (2, 3, 5, 6).

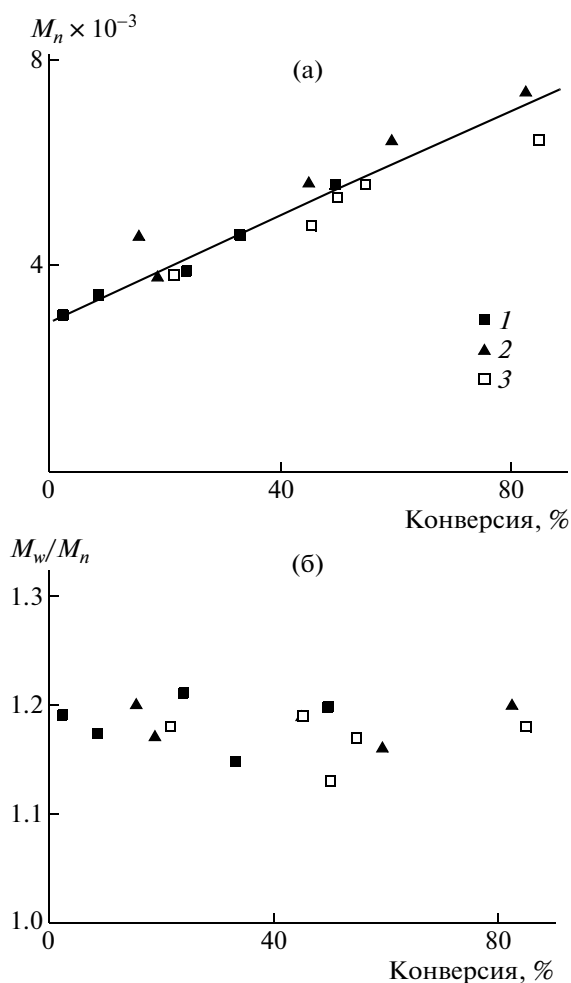


**Рис. 5.** Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые сополимеров, полученных при сополимеризации стирола и ММА в массе, инициированной ДАК, в присутствии ПАТБ ( $10^{-1}$  моль/л) при  $80^\circ\text{C}$ . 25 мол. % стирола,  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$  моль/л.

ственное объяснение на основе предложенного ранее механизма ОПЦ-полимеризации [13, 14].

*Сополимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии полимерных агентов обратимой передачи цепи*

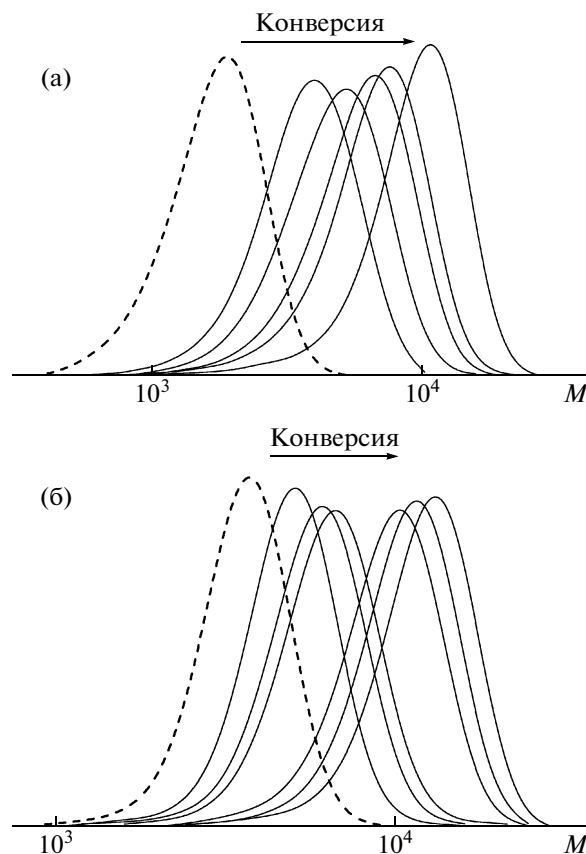
Выделенные из реакционной среды полимеры (поли-ОПЦ), независимо от активности исходного низкомолекулярного ОПЦ-агента, будучи введенными в новую порцию мономера, содержащего радикальный инициатор, продолжают процесс псевдоживой полимеризации. Если мономер или состав мономерной смеси не отличается от использованных вначале, то это, по существу, равносильно временному прерыванию полимеризации. Если мономер или состав мономерной смеси отличаются от исходного, то в результате образуется блок-сополимер. Строение первого блока определяется природой полимерного заместителя в поли-ОПЦ, а второго – составом новой полимеризационной смеси.



**Рис. 6.** Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) от конверсии при сополимеризации стирола и ММА в массе при 80°C, инициируемой ДАК, в присутствии ПАТБ ( $10^{-1}$  моль/л). Содержание стирола 25 (1), 50 (2) и 75 мол. % (3);  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  (1) и  $10^{-2}$  моль/л (2, 3).

Возможность применения поли-ОПЦ в гомополимеризации была показана ранее [1, 10]. Естественно ожидать, что полимерные ОПЦ-агенты могут быть активны и в сополимеризации. Мы провели сополимеризацию стирола и ММА в присутствии поли-ОПЦ, содержащих одну и ту же дитиобензоатную группу, но различающихся природой полимерного заместителя.

Сополимерный ОПЦ-агент (ПАТБ) был синтезирован в условиях азеотропной сополимеризации (равные доли стирола и ММА [7]) в присутствии ЦКТБ ( $10^{-1}$  моль/л). ПАТБ добавляли к свежей порции сомономеров, взятых в разных соотношениях, и инициатора. На рис. 5 приведены ГПХ-кривые образующихся сополимеров и исходного ПАТБ. Видно, что ГПХ-кривые сополимеров, выделенных уже на ранних конверсиях, унимодальны; в соответствии со сказанным выше



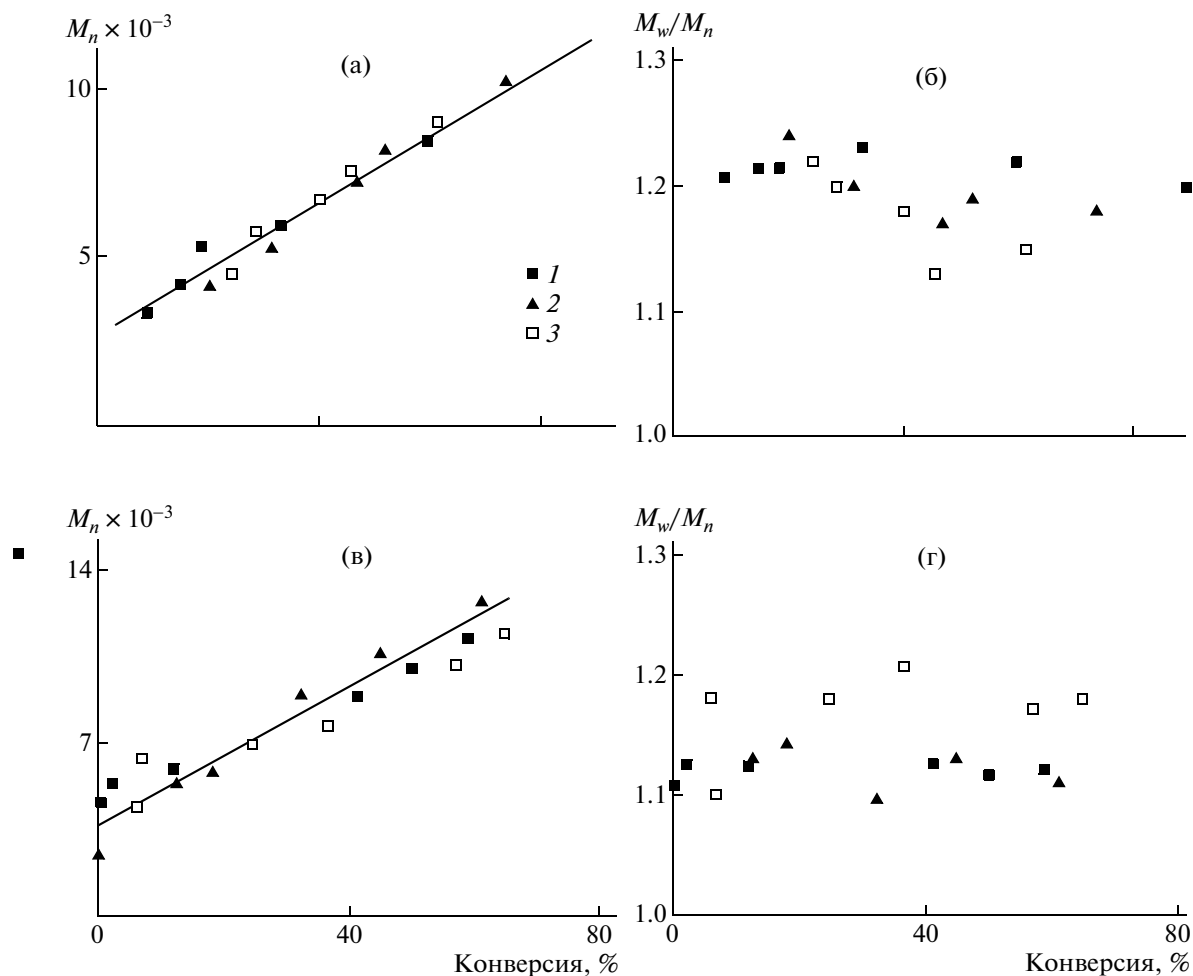
**Рис. 7.** Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые сополимеров, полученных при сополимеризации стирола и ММА в массе, инициируемой ДАК, в присутствии ПСТБ ( $10^{-1}$  моль/л) (а) и ПТБ ( $10^{-1}$  моль/л) (б) при 80°C. 25 мол. % стирола,  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  моль/л.

это свидетельствует о заметной активности ПАТБ в сополимеризации стирола и ММА. По ходу процесса кривые последовательно сдвигаются в область высоких ММ.

Зависимости  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  (б) от конверсии для указанных систем представлены на рис. 6. Как и в случае с ЦКТБ, состав сомономерной смеси практически не влияет на значения  $M_n$  и  $M_w/M_n$ ; с увеличением конверсии  $M_n$  линейно возрастает, а величины  $M_w/M_n$  изменяются несущественно и составляют 1.2–1.1.

Таким образом, в присутствии ПАТБ образуется узкодисперсный блок-сополимер, содержащий блок сополимера азеотропного состава и блок статистического сополимера, состав которого может варьироваться в широких пределах.

На рис. 7 приведены типичные ГПХ-кривые сополимеров, образующихся в присутствии ПСТБ и ПТБ; для сравнения даны ГПХ-кривые исходных полимерных ОПЦ-агентов. Видно, что ПСТБ и ПТБ практически полностью расходуют-



**Рис. 8.** Зависимости  $M_n$  и  $M_w/M_n$  от конверсии мономеров при сополимеризации стирола и ММА в массе при 80°C, инициируемой ДАК, в присутствии ПСТБ ( $10^{-1}$  моль/л) (а, б) и ПТБ ( $10^{-1}$  моль/л) (в, г). Содержание стирола 25 (1), 50 (2) и 75 мол. % (3);  $[ДАК]_0 = 10^{-3}$  (1) и  $10^{-2}$  моль/л (2, 3).

ся уже на начальных конверсиях, что свидетельствует об их высокой активности в сополимеризации. Независимо от состава сомономерной смеси  $M_n$  линейно возрастает с конверсией (рис. 8а, 8в), а значения коэффициентов полидисперсности практически не изменяются и лежат в интервале 1.1–1.2 (рис. 8б, 8г). Итак, при использовании полимерных ОПЦ-агентов образуются узкодисперсные блок-сополимеры, в которых первый блок представляет собой исходный гомополимер стирола или ММА, а второй – статистический сополимер заданного состава и ММ.

Важно подчеркнуть, что все выделенные сополимеры являются композиционно-однородными. В отличие от сополимеров, полученных при классической радикальной сополимеризации, они остаются прозрачными при любых конверсиях и во всем изученном интервале составов.

В настоящей работе впервые найдены оптимальные условия для контролируемого синтеза узкодисперсных сополимеров стирола и ММА. Для этой цели можно использовать низкомолекулярные ОПЦ-агенты, активные как в гомополимеризации обоих мономеров, так и в гомополимеризации только одного из мономеров – стирола. Для синтеза узкодисперсных блок-сополимеров с заданным строением и ММ-блоков можно применять полимерный ОПЦ-агент, задающий состав и ММ-характеристики первого блока, и смесь сомономеров необходимого состава, которая определяет строение второго блока. Результаты нашей работы позволяют заметно расширить возможности радикальной полимеризации для получения узкодисперсных статистических и блок-сополимеров различного строения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
2. Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 993.
3. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
4. Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2273.
5. Fukuda T., Ma Y.-D., Inagaki H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 17.
6. Coote M.L., Zammit M.D., Davis T.P., Willet G.D. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 26. P. 8182.
7. Coote M.L., Johnston L.P.M., Davis T.P., Willet G.D. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 26. P. 8191.
8. Заремский М.Ю., Жаксылыков А.Б., Орлова А.П., Гарина Е.С., Бадун Г.А., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 886.
9. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 208.
10. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 565.
11. Mitsukami Y., Donovan M.S., Lowe A.B., McCormick C.L. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 7. P. 2248.
12. Chernikova E.V., Terpigova P.S., Bui C., Charleux B. // Polymer. 2003. V. 44. P. 4101.
13. Черникова Е.В., Морозов А.В., Казиев М.Б., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1606.
14. Barner-Kowollik C., Buback M., Charleux B., Coote M.L., Drache M., Fukuda T., Goto A., Klumperman B., Lowe A.B., McLeary J.B., Moad G., Monteiro M.J., Sanderson R.D., Tonge M.P., Vana P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 5809.

УДК 541.64:542(952+943)

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСУЛЬФОКИСЛОТ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ БИОСОРБЕНТОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. Ю. Ягудаева\*, Я. А. Букина\*, А. И. Простякова\*, В. П. Зубов\*,  
В. А. Тверской\*\*, Д. В. Капустин\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт биоорганической химии  
им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН  
117997 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10

\*\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Полианилиновые покрытия на поверхности макропористого кремнезема получали окислительной полимеризацией при протонировании анилина полисульфокислотами: поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамидом и поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамидом. Исследовали два варианта модификации: полимеризацию анилина в присутствии предварительно силанированного стекла, покрытого полисульфокислотой, и модификацию силанированного стекла предварительно полученными комплексами поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамид–полианилин. Установлено, что в обоих случаях на поверхности носителя образуется равномерное полианилинсодержащее полимерное покрытие толщиной ~3 нм. Показана эффективность использования сорбентов, содержащих комплекс поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамид–полианилин при выделении ДНК из смесей биополимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Матричная полимеризация, одним из пионеров в исследовании которой был В.А. Кабанов с сотрудниками [1–3], характеризуется эффективным подходом к управлению как кинетикой и механизмом процесса, так и строением образующегося полимера. Продуктами полимеризации являются поликомплексы исходной матрицы и образующегося полимера. Последние, как показано в работах [4–6], фактически можно рассматривать как новые полимерные материалы со свойствами, существенно отличающимися от свойств образующих их полимеров. Матричной полимеризации как способу создания композиционных материалов, в частности, посвящен обзор И.М. Паписова [7]. В настоящей работе эти принципы положены в основу получения композиционных биосорбентов, в которых в качестве модификатора пористого кремнезема нанослоями полимеров были использованы продукты мат-

ричной окислительной полимеризации анилина на ароматических полисульфокислотах.

Уникальные физико-химические свойства полианилина (ПАНИ) и его производных делают их весьма перспективными материалами для ряда областей науки и техники [8]. Селективные сорбционные свойства ПАНИ по отношению к биополимерам позволили разработать сорбенты на основе пористых кремнеземов, модифицированных нанослоями ПАНИ, которые оказались эффективными для разделения нуклеиновых кислот и белков, а также ДНК и РНК [9]. Ранее такие объемно-пористые композитные материалы синтезировали путем осадительной окислительной полимеризации анилина в присутствии кремнеземной матрицы с использованием HCl в качестве допанта. Однако процесс получения ПАНИ-содержащих композиционных сорбентов сопровождается образованием в объеме реакционной смеси значительного количества слабо закрепленных на поверхности носителя частиц ПАНИ, что существенно усложняет процедуру последующей очистки сорбентов и снижает эффективность их применения для выделения нуклеиновых кислот и белков.

С целью устранения этого нежелательного явления для локализации процесса полимеризации было предложено предварительное сульфирован-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Европейского Сообщества № 037212 (LSNB-СТ-2007-037212) DIAGNOSIS.

E-mail: zubov@ibch.ru (Зубов Виталий Павлович, Ягудаева Елена Юрьевна); tverskoy@mitht.ru (Тверской Владимир Аркадьевич).



ние поверхности неорганической матрицы [10]. В качестве носителей использовали кремнеземы, поверхностно модифицированные сульфированными сополимерами стирола с дивинилбензолом. В данном случае полимеризация анилина протекала непосредственно на поверхности носителя, с образованием тонких сплошных полимерных покрытий, причем полимерные частицы в объеме реакционной смеси практически отсутствовали. Эти материалы по своим биосепарационным свойствам оказались несколько отличными от сорбентов на основе несulfированного кремнезема, например, при выделении ДНК из экстрактов тканей растений. Полученное таким путем модифицирующее покрытие является по сути поверхностным поликомплексом ПАНИ и сульфированного ПС или, другими словами, самодопированным производным ПАНИ, т.е. структурой, в которой содержатся функциональные группы  $\text{SO}_3\text{H}$  [11]. Предполагается, что образование таких структур, в частности, введение сульфогрупп, позволит существенно влиять как на физические свойства ПАНИ, так и на его растворимость и способность к пленкообразованию.

Особый интерес представляет использование в качестве допантов различных полисульфоокислот (ПСК) [12]. При этом в отличие от обычной осадительной полимеризации анилина в присутствии низкомолекулярных кислот система остается фазово-однородной на протяжении всего процесса, поскольку ПАНИ формируется непосредственно на водорастворимой матрице – ПСК [13]. Ранее было показано, что получение ПАНИ в присутствии ароматической поликислоты поли-*n, n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамида (*изо*-ПСК) приводит к повышенной локальной концентрации протонированного анилина вблизи макромолекулы, значительно превышающей его концентрацию в растворе [14]. Результатом этого является увеличение скорости полимеризации анилина по сравнению с полимеризацией при протонировании анилина низкомолекулярными кислотами (например, HCl). Кроме того, использование предварительно синтезированного поликомплекса ПСК–ПАНИ при получении полианилинсодержащих сорбентов существенно упрощается за счет уменьшения количества стадий при их получении.

Таким образом, использование принципов матричной полимеризации с образованием в качестве продуктов реакции поликомплексов ПСК–ПАНИ позволяет решить несколько задач. Во-первых, полимеризация анилина в присутствии ПСК должна протекать без образования взвеси частиц ПАНИ в объеме реакционной смеси, что значительно упрощает отмывку готового сорбента и повышает его качество. Это относится как к случаю полимеризации анилина в растворе ПСК, так и к полимеризации анилина в присут-

ствии кремнезема, модифицированного ПСК. Во-вторых, применение предварительно полученных, стабильных при хранении поликомплексов ПСК–ПАНИ в качестве новых полимерных модификаторов поверхности носителей позволяет упростить технологию получения композиционных сорбентов. Кроме того, придание дополнительной функциональности поверхности сорбента благодаря присутствию свободных сульфогрупп в поликомплексе дает возможность направленно изменять сорбционные свойства получаемых материалов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Силаминирование кремнезема*

Навеску макропористого стекла МПС (Ереванский научно-исследовательский институт “ХИМТЕХ”, фракция 100–200 мкм) кипятили в дистиллированной воде 40 мин, декантировали и удаляли остатки воды на роторном испарителе, сушили в вакууме до постоянной массы. Высушенную навеску помещали в 5%-ный раствор 3-аминопропилтриэтоксисилана в 50%-ном водном метаноле. Суспензию инкубировали в течение 30 мин, затем носитель декантировали, промывали 40-кратным объемом воды и высушивали на роторном испарителе. Концентрация поверхностных аминогрупп в аминированном стекле составила 0.32 ммоль/г.

### *Модификация аминированного стекла *тере*- и *изо*-ПСК*

Синтез *тере*- и *изо*-ПСК в  $\text{Na}^+$ -форме описан в работе [15]. Поликислоты переводили в  $\text{H}^+$ -форму, пропуская водные растворы через ионообменную колонку с катионитом КУ-2. В колбы, содержащие навески аминированного стекла (0.2 г), вносили по 5 мл водного раствора (7.3 мг/мл) *тере*- или *изо*-ПСК. Растворы постоянно перемешивали, отбирали пробы и определяли степень сорбции полимеров, измеряя поглощение на спектрофотометре “Beckman DU-70” при 280 нм. Полученные материалы высушивали. Концентрация свободных поверхностных сульфогрупп в материалах на 1 г сорбента составила 0.62 и 0.48 ммоль для *изо*- и *тере*-ПСК соответственно.

### *Модификация полианилином носителей, содержащих *изо*- и *тере*-ПСК*

Анилин перегоняли под вакуумом в атмосфере азота, отбирали фракцию при температуре 84°C (18 мм рт. ст.). Сульфированный носитель предварительно вакуумировали в течение 30 мин. Затем в реакционный сосуд с носителем вводили предварительно приготовленный водный раствор анилина (0.42 ммоль/г носителя). Носитель инку-

Полученные сульфосодержащие сорбенты и их характеристики

Сорбент	Содержание групп $\text{SO}_3\text{H}$ в исходной ПСК, г-экв %	Удерживание белка*, мас. %
МПС-ПС- $\text{SO}_3$ -ПАНИ	100	94.8
МПС- $\text{NH}_2$ - <i>изо</i> -ПСК-ПАНИ	96	99.5
	25	100
МПС- $\text{NH}_2$ - <i>изо</i> -ПСК-ПАНИ (комплекс)	60	100
	86	100

\* На картриджи, содержащие по 100 мг сорбента, наносили по 100 мкл раствора БСА (3 мг/мл). Содержание белка в элюатах определяли по методу Бредфорда.

бирова́ли в этом растворе в течение 20 мин, после чего в реактор вводили 25 мл водного раствора окислителя – персульфата аммония (0.42 ммоль/г носителя). Полимеризацию осуществляли при перемешивании и комнатной температуре в течение 50 мин. Убыль мономера регистрировали при 280 нм. Реакцию останавливали, добавляя 50 мл 1 М водного раствора аммиака. Сорбент промывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера до отсутствия поглощения в фильтрате в диапазоне длины волн 200–700 нм. Носитель сушили в вакууме при комнатной температуре до стабилизации массы.

#### *Получение комплексов *изо*-ПСК–ПАНИ и *тере*-ПСК–ПАНИ*

Полимеризацию анилина в присутствии поликислот проводили при комнатной температуре. Использовали сульфокислоты со степенью замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$ , равной 86, 60 и 25 г-экв % (таблица). Содержание компонентов в смеси рассчитывали, исходя из количества свободных  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп в ПСК. Поликомплексы получали при различном мольном соотношении сульфокислота : анилин (2 : 1, 1 : 1 и 1 : 2). Во всех опытах мольное соотношение анилин : персульфат аммония составляло 1 : 1. К водному раствору ПСК последовательно добавляли водные растворы анилина и персульфата аммония. Убыль анилина в процессе полимеризации регистрировали по пику поглощения при 280 нм. Полученные комплексы изучали с помощью ИК-спектроскопии (“Specord IR-75”, Германия).

#### *Модификация аминированного стекла комплексами *изо*-ПСК–ПАНИ*

Аминированное стекло предварительно вакуумировали в течение 30 мин. Затем в реакционный сосуд вводили заранее приготовленный водный

раствор поликомплекса *изо*-ПСК–ПАНИ (1 : 1). Через каждые 30 мин отбирали пробы супернатанта и спектрофотометрически регистрировали процесс сорбции поликомплекса на носителе при 280 нм. Полученный сорбент промывали дистиллированной водой до отсутствия поглощения в диапазоне длины волн 200–700 нм. Носитель сушили в вакууме при комнатной температуре до стабилизации массы.

#### *Очистка препаратов нуклеиновых кислот из модельных смесей, содержащих ДНК, РНК и белок*

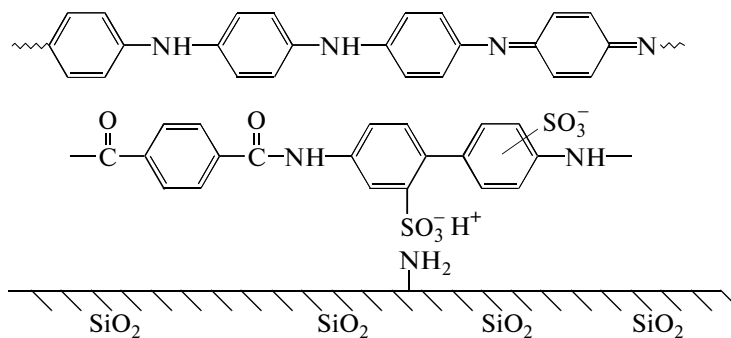
Очистку препаратов нуклеиновых кислот из модельных смесей, содержащих ДНК, РНК и бычий сывороточный альбумин (БСА), осуществляли, нанося смеси (100 мкл) на пластиковые картриджи (7 × 25 мм), содержащие по 100 мг полианилин-сульфосодержащих сорбентов. Затем картриджи последовательно элюировали следующими растворами (по 150 мкл): буфером Трис-НСI (рН 8.0), водным раствором НСI (рН 3.0) или метанолом (в случае элюции смеси, содержащей БСА), центрифугируя в течение 1 мин при 2000 об/мин. Элюаты собирали в микропробирки. Наличие нуклеиновых кислот во фракциях подтверждали результатами электрофореза в 0.8%-ном агарозном геле в ТБЭ-буфере (Трис- $\text{H}_3\text{BO}_3$ -ЭДТА) с этидием бромидом. Содержание БСА в элюатах определяли спектрофотометрически с использованием реактива Бредфорда, измеряя поглощение при 595 нм.

#### *Образование и распределение полимерных частиц по размерам*

Образование и распределение полимерных частиц по размерам в реакционной среде изучали методом лазерной корреляционной спектроскопии в режиме реального времени (субмикронный анализатор частиц “Coulter N4MD”, Франция).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе проведен матричный синтез ПАНИ в присутствии *изо*- и *тере*-ПСК. При этом получали поликомплексы, обладающие хорошей адгезией к гидрофильным поверхностям (металл, стекло). Исследовали два варианта модификации: полимеризацию анилина в присутствии силанированного стекла, предварительно покрытого ПСК, а также модификацию силанированного стекла готовыми комплексами поликислоты с ПАНИ:



В качестве исходной матрицы для получения композиционного сорбента применяли объемно-пористый кремнезем МПС. Использование модифицированных кремнезёмов в большинстве хроматографических исследований связано с тем, что структурные характеристики кремнезёма (величина удельной поверхности, диаметр и объем пор, размер частиц) можно изменять в широких пределах. Кроме того, кремнезем доступен и относительно дешев; он хорошо изучен; силанольные группы обладают очень слабой кислотностью, поэтому кремнезем почти не проявляет каталитическую активность в окислительной полимеризации анилина. И, наконец, указанный носитель может быть получен в исключительно чистом виде [16]. Таким образом, возможность выбора типа пористого кремнезёма с четко заданными значениями параметров поверхности позволяет с успехом применять кремнезёмы в качестве носителей при получении сорбентов для выделения и очистки биополимеров (нуклеиновых кислот и белков).

Для иммобилизации ПСК на неорганической поверхности кремнезем предварительно силанировали 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Спектрофотометрически было показано, что наличие аминогрупп на поверхности кремнезёма обеспечивает эффективную сорбцию поликислот. На рис. 1 представлена кинетика сорбции *изо*- и *тере*-ПСК из разбавленного водного раствора на поверхности силанированного кремнезёма. Насыщение поверхности носителя ПСК происходит в течение ~40 мин при комнатной температуре. Полученные покрытия оказались устойчивы к действию различных растворителей (метанол, водный раствор HCl). Видно, что степень сорбции *изо*-ПСК выше, чем *тере*-ПСК.

При оценке степени сорбции готовых поликомплексов *изо*- и *тере*-ПСК–ПАНИ на аминированном стекле обнаружено, что комплекс *тере*-ПСК–ПАНИ не сорбируется. По-видимому, этот эффект связан с различиями в строении интерполимерных комплексов ПАНИ с *изо*- и *тере*-ПСК, поскольку в первом случае образуется двутаяжная структура, а во втором – гребнеобразная структура комплекса [13]. Таким образом, ПАНИ, обра-

зующийся на *тере*-ПСК, взаимодействует практически со всеми свободными сульфогруппами. В случае *изо*-ПСК полианилин занимает только доступные для него сульфогруппы, т.е. для взаимодействия комплекса с аминированным стеклом остаются свободные сульфогруппы. Было показано, что при модификации силанированного стекла комплексами *изо*-ПСК–ПАНИ с разной степенью замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$  степень сорбции комплексов увеличивается с повышением содержания протонированных сульфогрупп (рис. 2). Покрытия оказались стабильными при выдерживании в различных растворителях (метанол, водный раствор HCl). Итак, использование *изо*-ПСК в качестве модификаторов силанированных кремнезёмов для получения ПАНИ-содержащих сорбентов также позволяет получать устойчивые в различных средах композиционные материалы.

Полимеризацию анилина в присутствии модифицированных полисульфокислотами кремнезёмов проводили при соотношении мономер : окислитель = 1 : 1. Конверсия мономера при этих условиях для *изо*-ПСК составила около 70%, для *тере*-ПСК несколько ниже: около 60% (рис. 3).

В пользу выбора ПСК в качестве сомодификаторов носителей при получении ПАНИ-содержащих сорбентов свидетельствуют данные о кин-

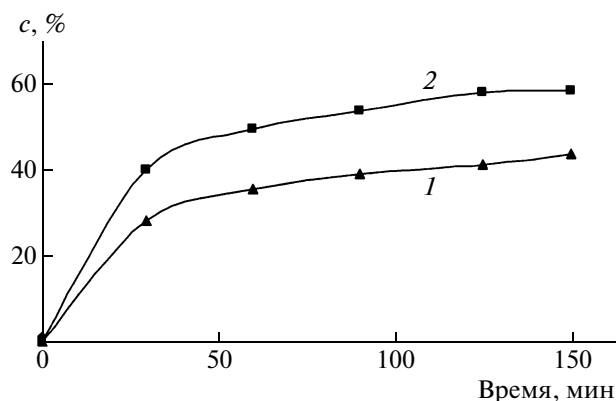


Рис. 1. Кинетика сорбции *тере*-ПСК (1) и *изо*-ПСК (2) на силанированном кремнеземе (0.32 ммоль/г). Начальная концентрация ПСК (7.3 мг/мл) принята за 100%.

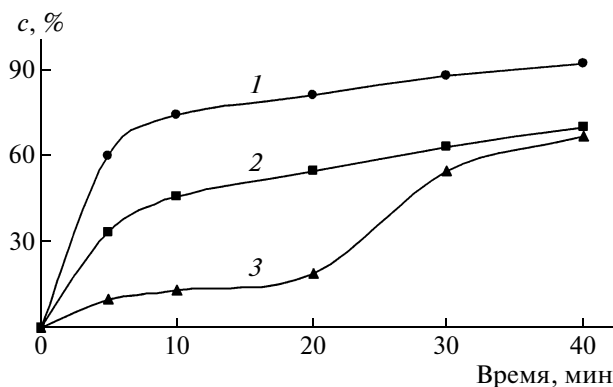


Рис. 2. Кинетика сорбции комплексов *изо*-ПСК–ПАНИ (1 : 1) с содержанием гидратированных сульфогрупп 86 (1), 60 (2) и 25 г-экв % (3).

тике образования в объеме реакционной смеси полимерных частиц и их распределении по размерам. Полимеризацию анилина осуществляли в присутствии немодифицированного кремнезема при мольном соотношении мономер : HCl : окислитель = 1 : 3 : 1 и в присутствии модифицированного *изо*-ПСК кремнезема при мольном соотношении мономер : окислитель 1 : 1. В первом случае через 20 мин от начала полимеризации в объеме образуются крупные частицы диаметром около 3000 нм (рис. 4а). При использовании сульфированного силанированного кремнезема наблюдаются только мелкодисперсные частицы диаметром около 3 нм (рис. 4б). При своевременном удалении супернатанта наличие указанных частиц не влияет на качество получаемого сорбента.

На рис. 5 представлены кинетические кривые образования комплексов *изо*-ПСК–ПАНИ при разном соотношении анилина и ПСК. Оптимальным является соотношение 1 : 1, поскольку в этом случае наблюдается максимальная конверсия мономера (60%). Для проведения дальнейших исследований комплексы высаживали органическими растворителями, такими как ацетон, диоксан, метанол. Степень высаживания комплекса изменялась в ряду диоксан > ацетон ≫ метанол. Полученные комплексы в сухом виде практически не растворяются в органических растворителях (кроме ДМФА), однако хорошо растворяются в воде.

Комплексы ПСК–ПАНИ исследовали методом ИК-спектроскопии (рис. 6). На всех спектрах, за исключением спектра ПАНИ, присутствуют пики, относящиеся к группам  $-\text{SO}_3\text{H}$  ( $1000\text{ см}^{-1}$ ) и  $>\text{C}=\text{O}$  ( $1850\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ ), а также полосы, соответствующие связи  $-\text{Ph}-\text{NH}-$  ( $\equiv\text{C}-\text{NH}$ , около  $1150\text{ см}^{-1}$ ). В комплексах *изо*-ПСК–ПАНИ интенсивность пика, отвечающего связи

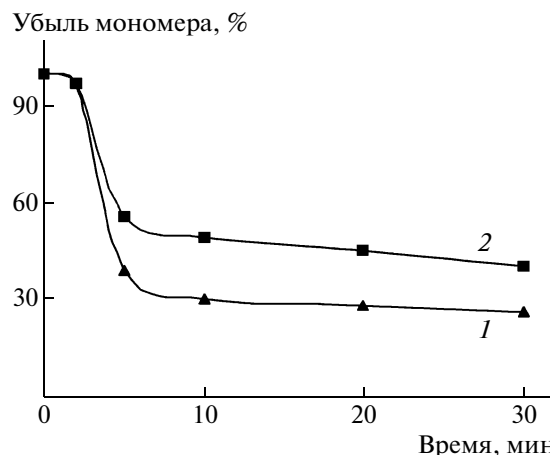
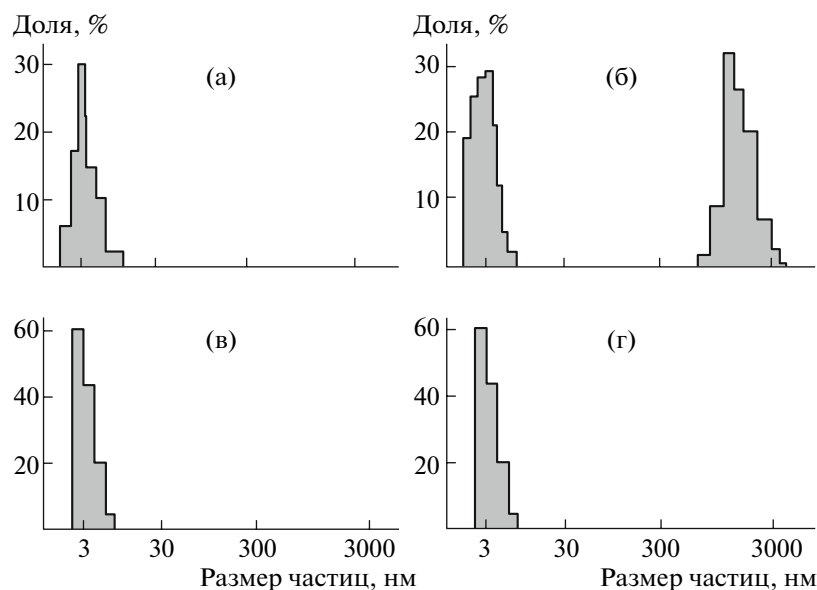


Рис. 3. Убыль мономера при полимеризации анилина в присутствии МПС-NH<sub>2</sub>-*изо*-ПСК (1) и МПС-NH<sub>2</sub>-*тере*-ПСК (2) при соотношении мономер : окислитель = 1 : 1. Начальная концентрация анилина 0.42 ммоль/г носителя.

$-\text{Ph}-\text{NH}-$ , возрастает с увеличением содержания ПАНИ в комплексе.

Сорбционные свойства ПАНИ-содержащих сорбентов, полученных в результате проведения полимеризации анилина на ПСК, предварительно иммобилизованной на поверхности силанированного носителя, а также иммобилизации на поверхности силанированных носителей предварительно полученных комплексов *изо*-ПСК–ПАНИ, сравнивали со свойствами полученных ранее ПАНИ сорбентов на основе немодифицированного кремнезема и кремнезема, модифицированного сульфированным сополимером стирола с дивинилбензолом (ПС-SO<sub>3</sub>-ПАНИ) [10]. Модельные смеси с нуклеиновыми кислотами и белками нанесли на микроколоники, представляющие собой автономные картриджи, заполненные полученными сорбентами (около 100 мг). Десорбцию проводили при изменении значения pH элюента или полярности элюента (при десорбции белковых компонентов смеси). Элюаты анализировали электрофоретически и спектрофотометрически.

На рис. 7 представлены дорожки в агарозном геле ДНК, которая была выделена из смеси ДНК, РНК и белка (БСА) с использованием сульфостиролсодержащих сорбентов ПАНИ и полученного первым способом сорбента, модифицированного *изо*-ПСК–ПАНИ. При этом выход ДНК при использовании обоих сорбентов оказался выше 80%, полоса РНК в обоих случаях отсутствует. ДНК выходит в исключенном объеме, а РНК и белок сорбируются, причем степень сорбции белка на сорбенте МПС-NH<sub>2</sub>-*изо*-ПСК–ПАНИ выше степени сорбции белка на сорбенте МПС-ПС-SO<sub>3</sub>-ПАНИ (таблица). Таким образом, этот мате-



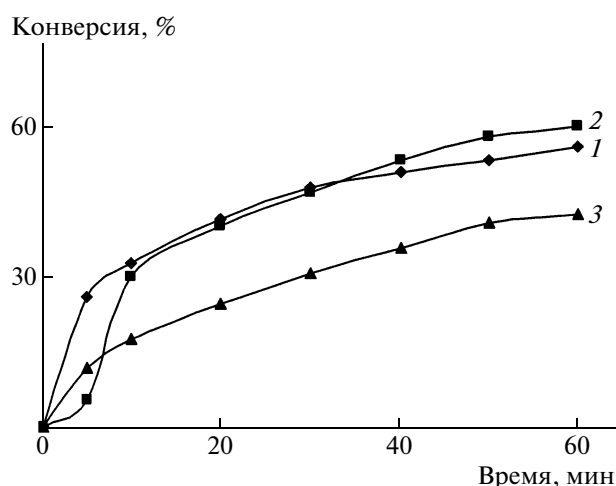
**Рис. 4.** Распределение частиц ПАНИ по размерам при полимеризации анилина в режиме реального времени в присутствии МПС (а, б) и *изо*-ПСК, иммобилизованный на силанированном МПС (в, г). Продолжительность полимеризации составила 10 мин (а, в) и 20 мин (б, г).

риал может быть использован для выделения ДНК из клеточных лизатов, представляющих собой сложные смеси биополимеров. Выход ДНК в исключенном объеме можно объяснить отсутствием взаимодействия анионных центров ДНК с азотсодержащими центрами в молекуле ПАНИ, а также наличием устойчивых водородных связей в молекуле ДНК. Рибонуклеиновая кислота, по-видимому, сорбируется на поверхности сорбента благодаря гидрофобным взаимодействиям. Белковые молекулы удерживаются как на гидрофобных участках ПАНИ, так и на гидратированных атомах азота в аминной группе при образовании водородных связей [17].

В отличие от сорбента, модифицированного *изо*-ПСК–ПАНИ, при использовании сорбента, полученного в присутствии *тере*-ПСК–ПАНИ, практически все нуклеиновые кислоты необратимо сорбируются. Таким образом, ПАНИ, который образуется на поверхности *тере*-ПСК, отличается по своим сорбционным свойствам от ПАНИ, образующегося на поверхности *изо*-ПСК, а также на поверхности немодифицированного кремнезема. Вероятно, это обусловлено различиями в конформации макромолекул *изо*- и *тере*-ПСК. Учитывая сказанное, мы отказались от использования *тере*-ПСК для получения ПАНИ-содержащего сорбента.

Электрофореграмма образцов элюатов, отобранных после пропускания смеси ДНК и БСА через картриджи с сорбентами, полученными в результате модификации силанированного кремнезема готовыми комплексами *изо*-ПСК–ПАНИ с различным содержанием протонирован-

ных сульфогрупп, приведена на рис. 8. Видно, что повышение содержания протонированных сульфогрупп в комплексе увеличивает выход ДНК. При этом удерживание белка на сорбентах составило не менее 99.5% (таблица). Таким образом, характер сорбции нуклеиновых кислот сорбентами, содержащими *изо*-ПСК, практически не отличается от полученных ранее ПАНИ сорбентов, имеющих химически связанные с поверхностью сульфогруппы. Это позволяет предположить, что сорбенты, модифицированные комплексами



**Рис. 5.** Кинетические кривые образования комплексов 1 – *изо*-ПСК–ПАНИ состава 2 : 1 (1), 1 : 1 (2) и 1 : 2 (3). Концентрация сульфогрупп 16.8 ммоль/л, начальная концентрация ПСК (мг/мл для *изо*-ПСК) принята за 100%.

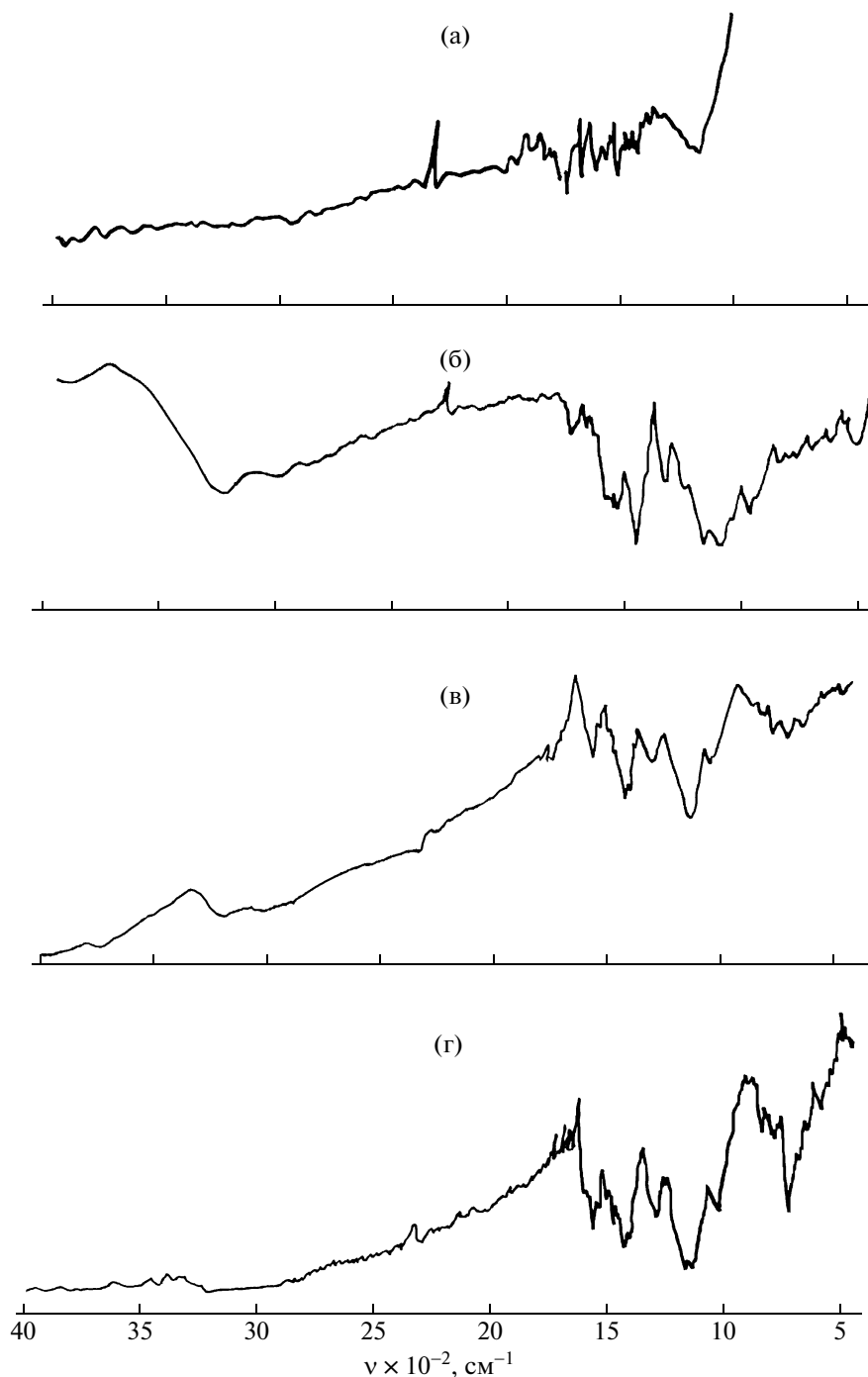
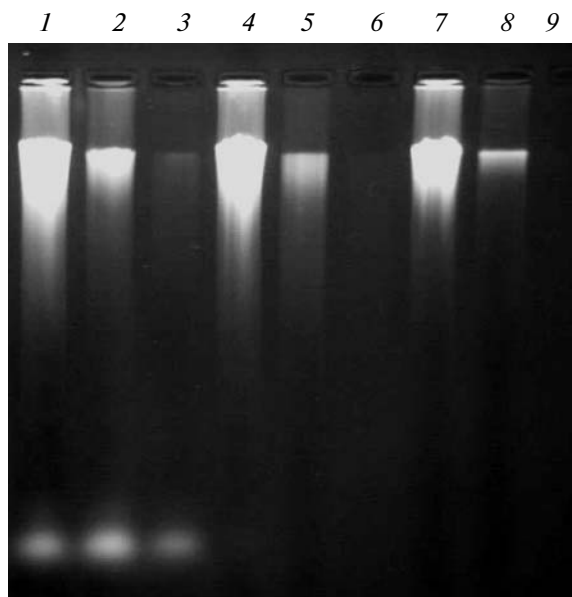


Рис. 6. ИК-спектры ПАНИ (а), *изо*-ПСК (б), *изо*-ПСК–ПАНИ состава 1 : 1 (в) и 1 : 2 (г).

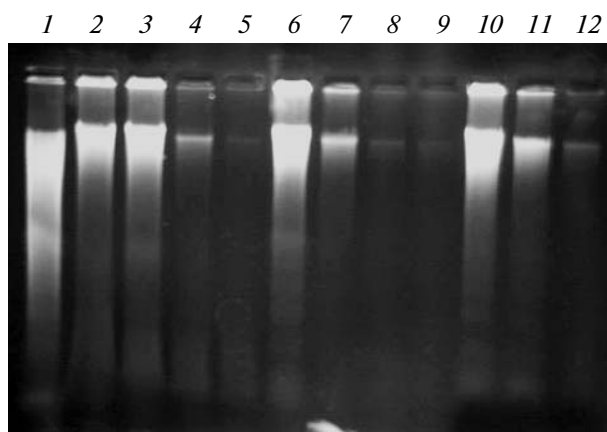
*изо*-ПСК–ПАНИ, окажутся эффективными при выделении ДНК из лизатов растительной ткани, поскольку ранее нами было показано, что остаточные сульфогруппы, химически связанные с поверхностью ПАНИ-содержащего сорбента, повышают его эффективность, в частности, удерживая хлорофиллы [10].

Таким образом, сорбенты, полученные при полимеризации анилина на поверхности кремнезе-

ма с предварительно иммобилизованной ПСК, и сорбенты, полученные при иммобилизации готовых комплексов *изо*-ПСК–ПАНИ, селективны к парам нуклеиновая кислота–белок и ДНК–РНК. При этом эффективность использования полученных материалов для выделения ДНК зависит от природы матричного полимера и повышается с увеличением содержания протонированных сульфогрупп.



**Рис. 7.** Результаты электрофореза в 0.8%-ном агарозном геле смеси, содержащей ДНК и РНК. 1–3 – исходная смесь (1 – без разведения, 2 – в разведении 1/2, 3 – в разведении 1/4); 4, 7 – элюаты, полученные после пропускания через картриджи исходной смеси; 5, 8 – элюаты, полученные после элюции картриджей Трис-НСI (рН 8.0); 6, 9 – элюаты, полученные после элюции картриджей водным раствором НСI (рН 3.0); 4–6 – элюаты, полученные при использовании МПС-ПС-SO<sub>3</sub>-ПАНИ; 7–9 – элюаты, полученные при использовании МПС-NH<sub>2</sub>-*изо*-ПСК-ПАНИ.



**Рис. 8.** Результаты электрофореза в 0.8%-ном агарозном геле смеси, содержащей ДНК и БСА. 1 – исходная смесь; 2, 6, 10 – элюаты после пропускания через картридж исходной смеси; 3, 7, 11 – элюаты после элюции картриджей Трис-НСI (рН 8.0); 4, 8, 12 – элюаты после элюции водным раствором НСI (рН 3.0); 5, 9 – элюаты после элюции метанолом. Элюаты получены при использовании МПС-NH<sub>2</sub>-*изо*-ПСК-ПАНИ со степенью замещения Na<sup>+</sup> на Н<sup>+</sup> в ПСК 86% (2–5), 60% (6–9) и 25% (10–12).

Использование предварительно сформированных комплексов *изо*-ПСК-ПАНИ при получении ПАНИ-содержащих сорбентов значительно упрощает технологию и, следовательно, масштабирование производства разработанного материала.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabanov V.A., Aliev K.V., Kargina O.V., Patrikeeva T.I., Kargin V.A.* // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 16. P. 1079.
2. *Кабанов В.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
3. *Кабанов В.А., Каргина О.В., Ульянова М.В.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1038.
4. *Харенко О.А., Харенко А.В., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2726.
5. *Kabanov V.A., Zezin A.B.* // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. № 53. P. 343.
6. *Kabanov V.A.* // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 48–49. P. 425.
7. *Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
8. *Sharma Amit L., Saxena Vibha, Annapoorni S., Malhotra B.D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. P. 1460.
9. *Капустин Д.В., Ягудаева Е.Ю., Завада Л.Л., Жигис Л.С., Зубов В.П., Ярошевская Е.М., Пдобнер Л., Лайзер Р.-М., Брем Г.* // Биооргани. химия. 2003. Т. 29. № 3. С. 310.
10. *Ягудаева Е.Ю., Муйдинов М.Р., Капустин Д.В., Зубов В.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. Т. 56. № 6. С. 1166.
11. *Márquez A.G.C., Rodríguez L.M.T., Rojas A.M.* // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. № 16. P. 5294.
12. *Wey Z., Wan M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. P. 1297.
13. *Иванов В.Ф., Грибкова О.Л., Чеберяко К.В., Некрасов А.А., Тверской В.А., Ванников А.В.* // Электрохимия. 2004. № 3. С. 339.
14. *Гусева М.А., Исакова А.А., Грибкова О.Л., Тверской В.А., Иванов В.Ф., Ванников А.В., Федотов Ю.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 9.
15. *Кири Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.Н., Каталевский Е.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 403.
16. *Лисичкин Г.В.* // Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 246.
17. *Ponzio E.A., Echevarria R., Morales G.M., Barbero S.* // Polym. Int. 2001. V. 50. P. 1180.

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И НАЙЛОНА-6<sup>1</sup>

© 2009 г. И. П. Меньшикова\*, О. А. Пышкина\*, Е. А. Меньшиков\*,  
Э. Н. Насыбулин\*\*, К. А. Милакин\*, К. Levon\*\*, В. Г. Сергеев\*

\* Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\* Department of Chemical and Biological Sciences and Engineering, Polytechnic University  
Brooklyn, NY 11201, USA

Проведено систематическое сравнительное исследование особенностей полимеризации анилина, предварительно абсорбированного на нейлоновых матрицах, помещенных в раствор, содержащий и не содержащий мономер. Изучены свойства образующихся композиционных материалов. В присутствии анилина в растворе получается однородный, проводящий композиционный материал, электропроводность которого обратимо зависит от рН среды и на несколько порядков превышает электропроводность композиционного материала, полученного при полимеризации анилина в нейлоновой матрице в отсутствие мономера в растворе.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимеры, обладающие электропроводностью, представляют значительный практический интерес. Однако возможные области применения таких полимеров ограничиваются низкой растворимостью в большинстве органических и неорганических растворителей и неспособностью плавиться. Получение композиционных материалов на основе проводящих полимеров и непроводящих полимерных матриц (пленок, волокон) является одним из наиболее перспективных путей модификации таких полимеров.

При синтезе проводящих композиционных материалов используют либо пористые полимерные мембраны [1], либо полимеры, способные набухать в тех органических растворителях, в которых возможно проведение полимеризации [2, 3]. Полианилин занимает особое место среди проводящих полимеров благодаря легкости получения и достаточно высокой стабильности в различных средах. В работах [4–10] на примере синтеза полианилина в матрицах ПЭТФ, нейлона-6, ПВХ и ПЭ показана принципиальная возможность создания композиционных материалов, обладающих хорошими электропроводящими свойствами.

В настоящей работе описан способ получения электропроводящих композитов на основе поли-

анилина и промышленных пленок нейлона-6; исследованы их структура, морфология и электропроводность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин фирмы “ICN Biomedicals Inc.” (США) перегоняли в вакууме в токе светильного газа. Пленки нейлона-6 марки ПК-4 толщиной 80 мкм перед использованием выдерживали в течение 12 ч в 50%-ном водном растворе метанола для очистки от органических загрязнений и затем сушили при 50°C в течение 24 ч. Персульфат аммония (ПСА) фирмы “ICN Biomedicals Inc.” (США) использовали без дополнительной очистки; растворитель – бидистиллированная вода, которую дополнительно пропускали через систему “Milli-Q” (фирмы “Millipore”, США) с колонкой для глубокой очистки от органических примесей. Растворы 1 М HCl готовили из стандартных растворов фиксаналов.

В качестве сред для насыщения нейлоновых матриц анилином были выбраны анилин, водный раствор анилина (0.38 моль/л) и раствор анилина (0.38 моль/л) в 1 М HCl. Количество анилина (ммоль/см<sup>3</sup>) в полиамидных пленках определяли весовым и спектрофотометрическим методами. При применении весового метода пленки нейлона-6 погружали в различные среды и оценивали изменение массы пленок через каждый час. Степень набухания  $\alpha$  (%) нейлона-6 рассчитывали по формуле

$$\alpha = (m - m_0)/m_0 \times 100,$$

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00403).

E-mail: ira.menshikova@gmail.com (Меньшикова Ирина Петровна).



где  $m_0$  – начальная масса пленки нейлона-6,  $m$  – масса пленки нейлона-6 после абсорбции анилина.

Для спектрофотометрического метода полимерные пленки выдерживали в течение 12 ч в различных средах, затем переносили в 200 мл воды и через 10 ч регистрировали электронные спектры полученных растворов. Количество абсорбированного анилина определяли по интенсивности максимума поглощения при 230 нм ( $\epsilon_{230} = 8600 \text{ л/моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) [11]. Полноту десорбции анилина с пленок в воду подтверждали отсутствием в УФ-спектрах пленок нейлона-6 максимумов при 230 и 280 нм; для записи спектров в ячейке сравнения находилась исходная пленка нейлона-6, выдержанная в воде в течение 10 ч.

Полимеризацию анилина проводили в течение 60 мин при 25°C при помещении насыщенных анилином пленок нейлона-6 в раствор ПСА ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л) в 1 М НСl или в растворе анилина (0.17 моль/л) в 1 М НСl, к которому постепенно добавляли водный раствор ПСА (0.2 моль/л) в 1 М НСl. После окончания реакции пленки промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в течение 24 ч.

Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре “Specord M-40” (Германия) в диапазоне 300–900 нм. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре “Thermo Nicolet IR200” (США). Морфологию полимерных композитов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (“Carl Zeiss”, Германия) и атомно-силового микроскопа “Nanoscope III A” (“Digital Instruments”, США) в контактном режиме с использованием кантилеверов NanoProbe с жесткостью 0.06 Н/м. Электропроводность образцов измеряли с помощью стандартного четырехточечного метода на приборе “Loresta-GP MCP-T610” (“Mitsubishi Chem. Corporation”, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости степени набухания пленок нейлона-6 от времени в различных средах: в анилине, водном растворе анилина (0.38 моль/л) и растворе анилина (0.38 моль/л) в 1 М НСl.

Видно, что равновесная степень набухания во всех средах достигается в течение 2–3 ч. Минимальная равновесная степень набухания (4%) характерна для нейлона-6 в анилине (рис. 1, кривая 1). В насыщенном водном растворе анилина в 1 М НСl степень набухания повышается до 11% (кривая 2), а максимальная степень набухания пленки (19%) наблюдается в водном растворе анилина (кривая 3). Более низкая степень набуха-

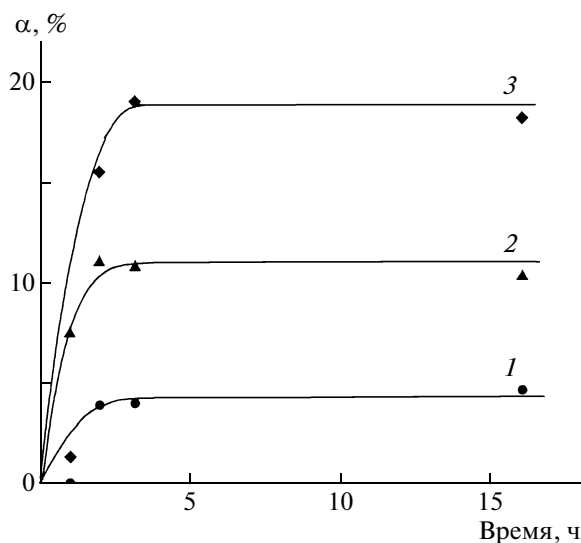


Рис. 1. Зависимость степени набухания  $\alpha$  нейлона-6 от времени: в чистом анилине (1), в растворе анилина (0.38 моль/л) в 1 М НСl (2) и в водном растворе анилина (0.38 моль/л) (3).

ния нейлона-6 в солянокислом растворе анилина по сравнению с его водным раствором связана, по-видимому, с электростатическим отталкиванием анилиний-катиона от частично протонированного в кислой среде нейлона-6 [12]. Нейлон-6 способен набухать в водных средах [12], поэтому более высокая степень набухания нейлона-6 в насыщенных водных растворах анилина по сравнению со степенью набухания в анилине может быть вызвана тем, что в первом случае происходит дополнительное поглощение воды. В связи с этим для более точного определения количества анилина, абсорбированного пленками нейлона-6 в водно-органических средах, был использован спектрофотометрический метод. Оказалось, что в чистом анилине нейлоновая пленка абсорбирует 4 ммоль/см<sup>3</sup> анилина, в растворе анилина в 1 М НСl – 7 ммоль/см<sup>3</sup>; максимальное количество анилина (12 ммоль/см<sup>3</sup>) абсорбируется из водного раствора анилина. Полученные данные позволяют предположить, что дополнительное набухание нейлона-6 в воде облегчает диффузию анилина внутрь матрицы.

Для получения композиционного материала ПАНИ–нейлон-6 равновесно набухшие в водном растворе анилина пленки переносили в не содержащий мономер раствор ПСА в 1 М НСl. Через 15–20 мин после погружения в раствор на пленках появляются участки, окрашенные в изумрудно-зеленый цвет, а через 50 мин они приобретают равномерную темно-зеленую окраску, что свидетельствует о протекании полимеризации анилина [13]. Со временем в растворе образуется осадок полианилина; это указывает на частичную диф-

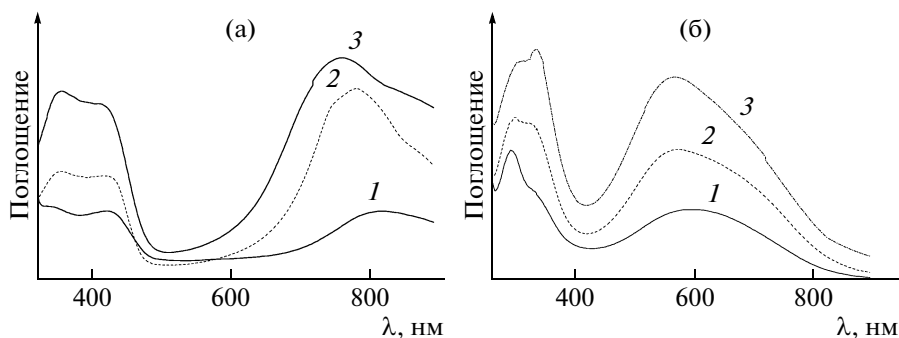


Рис. 2. Электронные спектры пленок ПАНИ–наилон-6, снятые через 5 (1), 10 (2) и 20 мин (3) после начала полимеризации (а) и после обработки водным 0.1 М раствором NaOH (б).

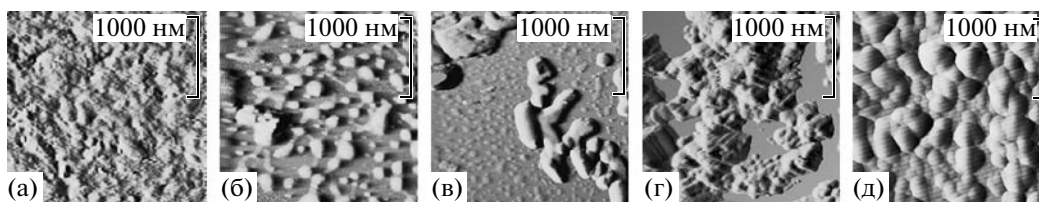


Рис. 3. АСМ-изображения морфологии поверхности нейлона-6 (а) и пленок ПАНИ–наилон-6 с различным временем полимеризации 5 (б), 15 (в), 25 (г) и 48 мин (д).

фузию мономера из нейлоновой матрицы в окружающий раствор.

Изменение спектров поглощения пленок в процессе реакции показано на рис. 2а. Уже через 5 мин в спектре появляются полосы поглощения с максимумами при 821 и 430 нм, характерные для эмеральдиновой соли полианилина [13, 14] (кривая 1). С увеличением времени полимеризации интенсивность полос поглощения возрастает и происходит их сдвиг в коротковолновую область к 750 нм (кривые 2–4). Наблюдаемый сдвиг максимума поглощения, по-видимому, вызван образованием перекисленной формы полианилина в процессе полимеризации [14]. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты спектродетектирования исследования депротонированных в 0.1 М водном растворе NaOH пленок ПАНИ–наилон-6, полученных при различных временах полимеризации (рис. 2б).

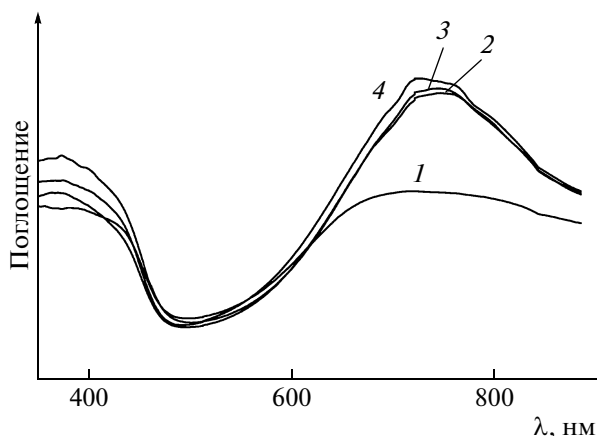
Видно, что после депротонирования пленок ПАНИ–наилон-6 в спектрах исчезают полосы поглощения в областях 350–450 и 750–800 нм и появляются новые при 320–350 и 550–580 нм. Наличие поглощения при 550–580 нм и его отсутствие в области 620–650 нм, характерной для эмеральдинового основания полианилина, указывают на образование перекисленной формы ПАНИ, близкой по строению к пернигратину [13].

К сожалению, более детально исследовать структуру образующегося полианилина методом ИК-спектроскопии оказалось невозможным, так

как в ИК-спектрах материала присутствовали характерные полосы поглощения только нейлона-6, что, вероятно, связано с низкой концентрацией ПАНИ в материале и перекрытием его полос с полосами поглощения нейлона-6.

Результаты исследования микроструктуры поверхности композиционного материала методом АСМ представлены на рис. 3. Видно, что через ~5 мин после начала полимеризации на поверхности исходной пленки (рис. 3а) появляются отдельные сферические частицы размером 10–20 нм (рис. 3б). Далее они увеличиваются в размерах и сливаются с образованием крупных ассоциатов размером до 150–200 нм, собранных в отдельные колонии и не образующих сплошного покрытия (рис. 3в). Через 25 мин после начала полимеризации крупные ассоциаты прорастают как вдоль, так и перпендикулярно поверхности нейлона-6 до соприкосновения друг с другом (рис. 3г) и через 45–50 мин покрывают уже почти всю поверхность материала; при этом на полимерной подложке формируется сплошная тонкая пленка перекисленного ПАНИ (рис. 3д).

Получить более толстые слои ПАНИ на поверхности нейлона-6 и нивелировать эффект локального перекисления можно при проведении полимеризации анилина в среде, которая содержит не только окислитель, но и анилин. На рис. 4 приведены электронные спектры пленок ПАНИ–наилон-6, полученных при различном времени полимеризации из насыщенных анилином пленок нейлона-6 в 1 М растворе HCl, содержащем



**Рис. 4.** Электронные спектры пленок ПАНИ–наилон-6 в зависимости от времени полимеризации анилина 3 (1), 12 (2), 16 (3) и 20 мин (4).  $[\text{Анилин}]_0 = 0.17$  моль/л.  $[\text{ПСА}]_0 = 1.0 : 1.2$ , 1 М HCl.

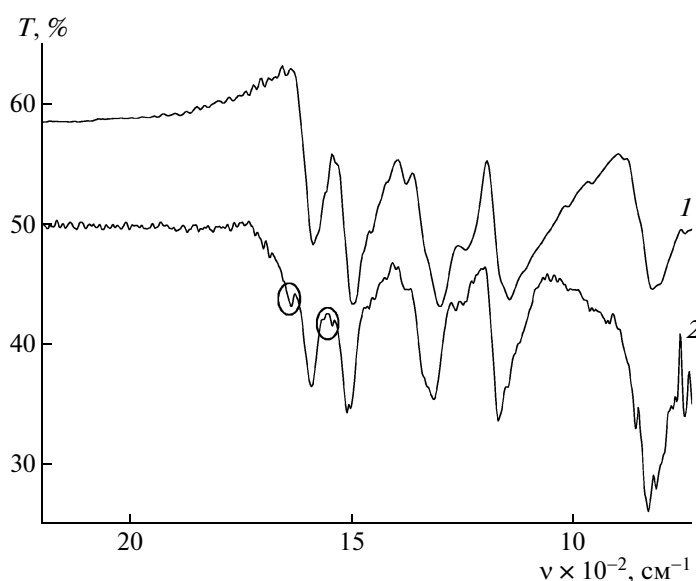
анилин, к которому добавляли водный раствор ПСА в HCl.

Уже через 3 мин в спектре пленки появляются две широкие полосы поглощения в областях 370–430 и 650–900 нм (кривая 1). Наличие этих полос указывает на образование хинондииминных фрагментов, а плеча при 430 нм и уширенной полосы при 700–900 нм – на образование катион-радикалов и локализованных поляронов, что характерно для эмеральдиновой соли ПАНИ [15]. При увеличении времени полимеризации наблюдается рост поглощения для всех полос с одновременным сужением широкой полосы в области

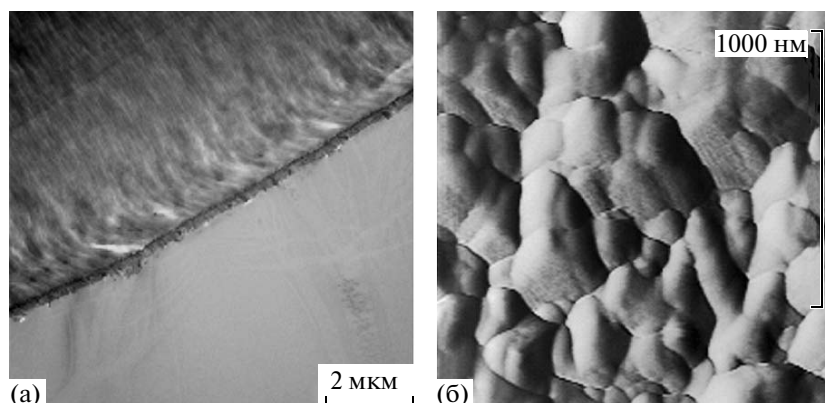
650–900 нм и формированием хорошо разрешенного максимума при 750 нм. Интенсивность полосы при 750 нм достигает своего максимального значения уже через 12 мин после начала полимеризации. Спектральные изменения, происходящие при полимеризации в присутствии анилина в полимеризационном растворе в течение 12 мин, сопоставимы по масштабу с изменениями, требующими 20 мин при проведении полимеризации в растворе, содержащем только окислитель. В дальнейшем существенно возрастает оптическая плотность во всем исследованном интервале длины волн, и изучение пленок методом электронной спектроскопии становится невозможным; однако такие пленки можно исследовать методом ИК-спектроскопии.

На рис. 5 приведены ИК-спектры композиционного материала ПАНИ–наилон-6 (время полимеризации 50 мин, кривая 1) и полианилина (кривая 2), полученного в тех же условиях, но в отсутствие нейлоновой матрицы. Для записи ИК-спектров ПАНИ композиционный материал ПАНИ–наилон-6 депротонировали в 0.1 М водном растворе NaOH [16] и снимали спектры с депротонированных образцов. Прежде всего следует отметить качественное совпадение обоих спектров.

В обоих спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения в области  $1580$  и  $1490$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующие плоскостным валентным колебаниям связей C=C в хинондииминных и C–C в фенилдиаминных фрагментах ПАНИ [1, 17, 18], из отношения интенсивностей которых можно оценить степень окисления полимера [1, 17].



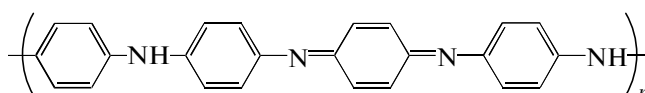
**Рис. 5.** ИК-спектры композиционной пленки на основе ПАНИ и нейлона-6 (1) (время полимеризации 50 мин) и ПАНИ, полученного в отсутствие нейлоновой матрицы (2). ПАНИ и композиционный материал депротонировали в 0.1 М NaOH в течение 10 ч.



**Рис. 6.** Электронно-микроскопическое изображение скола композиционной пленки ПАНИ–наилон-6 (а) и АСМ-изображение поверхности пленки (б). Время полимеризации 50 мин.

В композиционной пленке это отношение равно 0.75, что близко к тому, которое наблюдали в работе [19] для полианилина в форме эмеральдина. Интенсивные полосы при  $1149$  и  $1312\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным и симметричным деформационным колебаниям связей  $\text{C-N}$  в ароматических аминах, которым соответствует структура  $\text{B-N=Q}$ , где  $\text{Q}$  – хиноидные, а  $\text{B}$  – бензольные кольца [20]. Полоса поглощения при  $833\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах отвечает деформационным колебаниям группы  $\text{C-N}$  в 1,4-замещенном бензольном кольце. В ИК-спектре композиционного материала наблюдается сдвиг полос поглощения  $1587$ ,  $1506$ ,  $1311$  и  $1166\text{ см}^{-1}$ , характерных для ПАНИ, в длинноволновую область и полос  $1643$  и  $1544\text{ см}^{-1}$ , характерных для нейлона-6, – в коротковолновую область. Такие спектральные изменения свидетельствуют об образовании водородных связей между ПАНИ и нейлоном-6 [18]. Приведенные

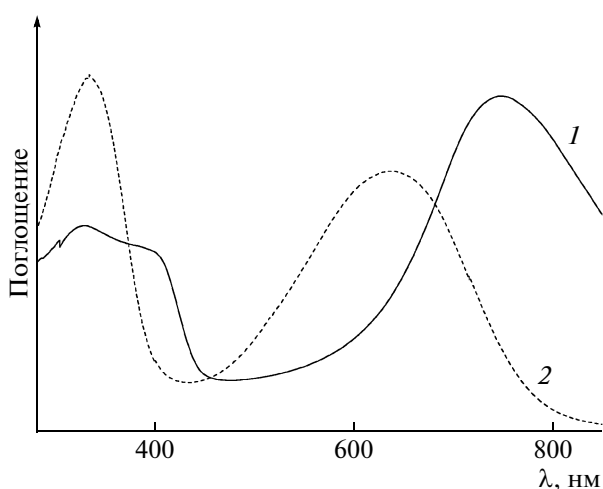
спектральные данные указывают на то, что при полимеризации на матрице образуется полианилин в форме эмеральдина, имеющий следующее строение:



Структура пленки и характер распределения компонентов в ней были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и АСМ. Электронно-микроскопическое изображение скола пленки после полимеризации представлено на рис. 6а, а изображение поверхности пленки после полимеризации, полученное методом АСМ, – на рис. 6б. Видно, что ПАНИ образует на поверхности пленки сплошное покрытие (рис. 6а), на котором наблюдаются отдельные островки крупных сферических колоний (рис. 6б); толщина слоя ПАНИ составляет  $400\text{--}500\text{ нм}$ .

Результаты исследования структуры композиционных материалов хорошо согласуются с данными по удельному поверхностному сопротивлению. Так, величина удельного сопротивления пленки ПАНИ–наилон-6, полученной в отсутствие анилина в полимеризационном растворе (время полимеризации 50 мин), составляет около  $1\text{ МОм/см}^2$ , в то время как для пленки, при синтезе которой в реакционной смеси присутствовал анилин,  $\sim 0.5\text{ кОм/см}^2$ . Такое значительное различие (на три порядка) можно объяснить тем, что в первом случае ПАНИ образуется в переокисленной форме, а во втором – в форме эмеральдиновой соли.

При обработке пленки, содержащей ПАНИ в форме эмеральдиновой соли,  $0.1\text{ моль/л}$  раствором  $\text{NaOH}$  цвет пленки изменяется с зеленого на синий. На электронном спектре полученного продукта (рис. 7а) исчезает максимум поглощения при  $420\text{ нм}$ , характерный для катион-радикалов, и появляются максимумы поглощения при



**Рис. 7.** Электронные спектры пленки ПАНИ–наилон-6 до (1) и после обработки водным  $0.1\text{ М}$  раствором  $\text{NaOH}$  (2). Время полимеризации 30 мин.

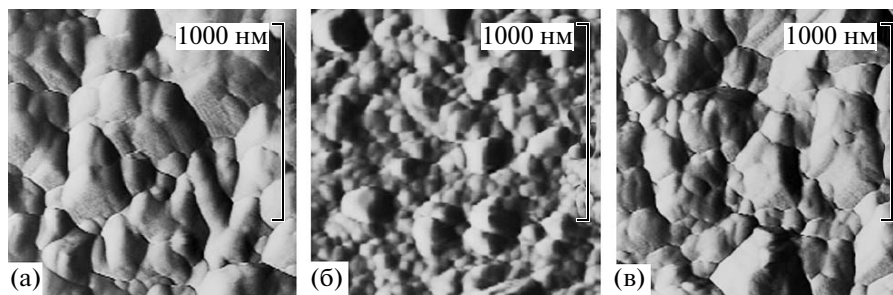
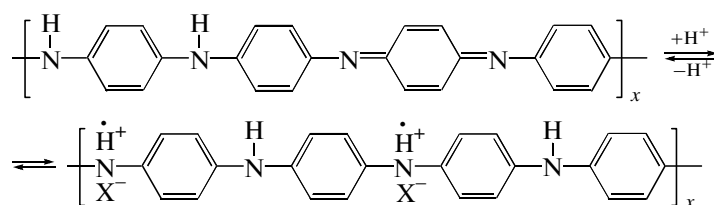


Рис. 8. АСМ-изображения поверхности композиционного материала ПАНИ–наилон-6 до (а) и после обработки водным 0.1 М раствором NaOH (б), а также после репротонирования в 0.1 М HCl (в). Время полимеризации 50 мин.

320 и 590 нм, относящиеся к основанию эмеральдина [13, 14], что указывает на образование основания эмеральдина. Помещение композиционного материала в 0.1 М раствор HCl приводит к восстановлению полос поглощения в области 420 и 750 нм, т.е. к получению соли эмеральдина (рис. 7б).

Процесс депротонирования–протонирования ПАНИ представляет собой обратимую реакцию образования основания эмеральдина, и его можно проводить многократно без каких-либо изменений в спектрах УФ- и видимой области. Реакция, в результате которой получается основание эмеральдина, по существу, представляет собой реакцию депротонирования и является обратимой:



При этом можно предположить, что протонирование цепей полианилина будет приводить к их электростатическому отталкиванию друг от друга и, как следствие, к увеличению размеров частиц ПАНИ, а депротонирование – к исчезновению поверхностного заряда в частицах и уменьшению их размера.

АСМ-изображение пленки ПАНИ–наилон-6 после 30 мин полимеризации в солянокислом растворе анилина представлено на рис. 8а. На поверхности пленки хорошо различимы достаточно крупные сферические частицы, размер которых составляет 100–500 нм, что согласуется с полученными ранее данными [21]. На рис. 8б показаны АСМ-изображения поверхности композитной пленки, выдержанной в 0.1 М растворе NaOH. Видно, что после депротонирования размеры частиц ПАНИ уменьшаются до 50–200 нм; при этом поверхность становится более однородной и значительно уменьшается количество крупных ассоциатов ПАНИ. Протонирование в 0.1 М растворе HCl вызывает обратное увеличение размеров частиц ПАНИ до первоначального значения (рис. 8в).

Следовательно, полученные результаты указывают на то, что протонирование эмеральдинового основания действительно сопровождается

электростатическим отталкиванием макромолекул, что приводит к набуханию частиц полианилина.

Таким образом, рассмотренные в настоящей работе особенности окислительной полимеризации анилина на матрице нейлона-6 позволяют получать электропроводящие композиции с варьируемым удельным поверхностным сопротивлением, а также обратимо изменять морфологию их поверхности.

Авторы выражают искреннюю признательность С.С. Абрамчуку за помощь в проведении анализа морфологии поверхности композиционного материала ПАНИ–наилон-6 методом просвечивающей электронной микроскопии и В.Б. Голубеву за обсуждение полученных результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волков А.В., Волынский А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1172.
2. Cao Y., Andreatta A., Hegger A.J., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. P. 2305.

3. Ермушева С.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1179.
4. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 456.
5. Виленский А.В., Гончаренко Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1636.
6. Stolarczyk A., Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Lapkowski M. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 524.
7. Чмутин И.А., Козуб Г.И., Пономаренко А.Т., Данильчук Т.Н., Белов Д.Г., Ефимов О.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 861.
8. Chirara M., Hui D. // Composites. В. 2004. V. 34. № 7. P. 637.
9. Cao Y., Andreatta A., Hegger A.J., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. № 12. P. 2305.
10. Pud A.A., Tabellout M. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. № 14. P. 3355.
11. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1974.
12. Iwaya T., Sasaki M. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 9. P. 2014.
13. Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 2000. V. 113. № 1–2. P. 19.
14. Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Faria R.M., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 2004. V. 146. № 1. P. 1.
15. Neoh K.G., Tay B.K. // Polymer. 2000. V. 41. № 1. P. 9.
16. Byun S.W., Im S.S. // Polymer. 1998. V. 39. № 2. P. 485.
17. Tang J., Xiabin J. // Synth. Met. 1988. V. 24. № 3. P. 231.
18. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Под ред. А.А. Мальцева М.: Мир, 1982.
19. Zuo F., McCall R.P., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1989. V. 29. № 1. P. 445.
20. Ping Z., Nauer G.E., Neugebauer H., Theiner J., Neckel A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1997. V. 93. P. 121.
21. Travain S.A., Souza N.C., Balogh D.T., Giacometti J.A. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 316. № 2. P. 292.

УДК 541.64:539.2

## NANO-BIOMACHINE FROM ACTIN AND MYOSIN GELS

© 2009 г. Yoshihito Osada<sup>a</sup>, Jian Ping Gong<sup>b</sup>

<sup>a</sup> RIKEN, Advanced Science Institute, Hirosawa, Saitama351-0198, Japan

<sup>b</sup> Hokkaido University, Biological Sciences, Graduate School of Science, Sapporo 060-0810, Japan

e-mail: osadayoshi@riken.ac.jp

**Abstract**—We introduce here an ATP (adenosine triphosphate)-fueled nano-biomachine constructed from actin and myosin gels. Various types of chemically cross-linked actin gel, which are tens of times larger in size than native actin filaments (F-actin), were formed by complexing with cation-polymers and placed on a chemically cross-linked myosin gel. By adding dilute solution of ATP, they moved along the myosin gel with a velocity as high as that of native F-actin by coupling to ATP hydrolysis. Formation mechanism and structure of actin complexes as well as those of myosin gels were studied in detail and elucidated with the specific characteristics of the motility. These results demonstrate that one can construct nano-biomachines fueled by chemical energy of ATP with controlled motility.

### 1. INTRODUCTION

The motion of a man-made machine, which itself is a systematic assembly of hard and dry materials such as metals, ceramics or plastics, is performed by the relative displacement of the constituent parts of the machine. Their energy efficiency fueled by electrical or thermal energy is around 30%. In contrast to this, the motion of a living organism, which is largely consisted of protein architecture, is performed by the protein deformation on a molecular level, which is then integrated to a macroscopic level through its hierarchical structure [1–3]. Since a biological motor is driven by the direct conversion of chemical energy to mechanical work, the efficiency is as high as 80–90% [4].

Over the past number of years, we have demonstrated several kinds of artificial soft machines which were constructed using synthetic polymer gels [5–11]. Examples include Gelooper (gel-looper), Gelf (gel golf), gel valves, chemical motor, etc. [5–8]. However, lack of the mechanical toughness and slow response of the gel have restricted further application of these machines as actuators.

Recently, we have developed ATP-fueled biomachine made of chemically cross-linked giant actin gel, which moves along a chemically cross-linked myosin gel with a velocity as high as that of native actins [12–15]. The motility was closely related to the hierarchical structure of both actin and myosin gels. These results indicate that muscle proteins can be tailored into desired shape and size without sacrificing their bioactivities to build up biomachine systems with desired motility.

### 2. GIANT ACTIN GELS

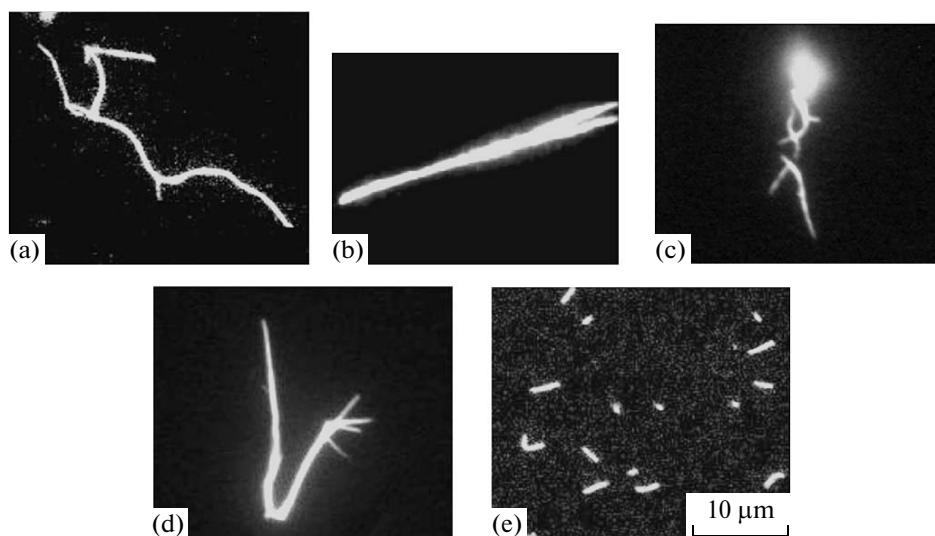
We have found that the giant actin gel filaments, several tens of micrometers in length can be formed from scallop actin filaments (F-actin) by mixing with

cationic polymers in the presence of a cross-linking agent [13].

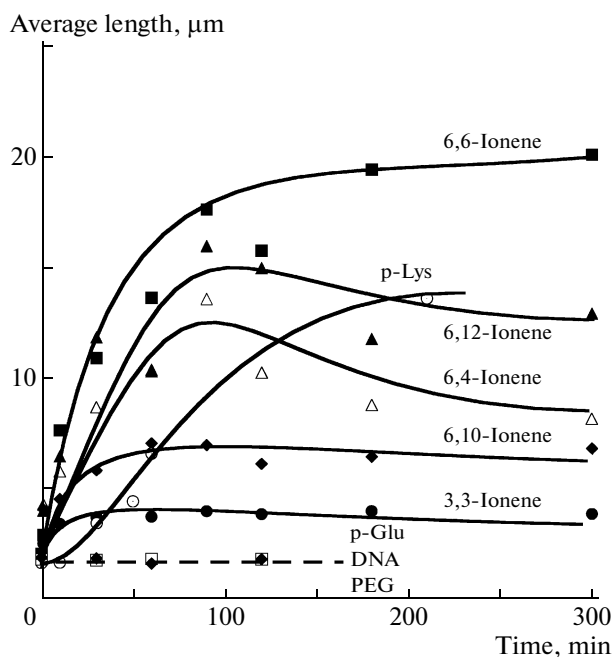
Figures 1a–1d show some examples of fluorescence microscope images of giant actin fibers obtained by mixing with poly-L-lysine hydrochloride (p-Lys) (Fig. 1a), *x,y*-ionene ( $x = 3$  or  $6$ ;  $y = 3, 6$ , or  $12$ ) bromide polymers (*x,y*-ionene) (Fig. 1b–1d). Here, chemical cross-linking was undergone using glutaraldehyde to prevent the backward dissociation of fibrous actin to globular one. One can see that large filaments with stranded and branched structure of 20–30  $\mu\text{m}$  in length are formed in the presence of p-Lys, 3,3-, 6,6-, and 6,12-ionene polymers and their morphological nature, both of size and shape, is totally different from that of native F-actin (Fig. 1e). The number-average length of the fluorescence image of F-actins is 2.1  $\mu\text{m}$  with the standard deviation of 0.1  $\mu\text{m}$  (average over 784 samples) in F-buffer which provides a condition to keep actins in a filamentous state rather than globular state.

Figure 2 shows time courses of the average length of the giant fibers grown in the presence of various kinds of cationic polymers.

Actin fibers grow with time and reach as large as 5–20  $\mu\text{m}$  within one or two hours, which is about 2–10 times larger than that of a native F-actin. Since F-actin is negatively charged under given buffer (the isoelectric point of actins is pH 4.7), the formation of a giant fiber is clearly attributed to the complexation with polycations through electrostatic interaction. In fact, negatively charged polymers such as poly L-glutamic acid sodium salt (p-Glu), deoxyribonucleic acid sodium salt (DNA), and neutral polymer—polyethylene glycol (PEG) do not grow at all (Fig. 2). The growth profiles depend on the chemical structure of the polycations. P-Lys brings about a relatively slow but large complex, while 3,3-ionene polymer gives the small one. The complicated *x, y* dependence for *x,y*-



**Fig. 1.** Fluorescence microscope images of the polymer–actin complexes formed by mixing F-actin and various cationic polymers at room temperature: p-Lys (a), 3,3-ionene (b), 6,6-ionene (c), 6,12-ionene (d), F-actin only (e). The molar ratio of the ammonium cation of polymer to monomeric actin was kept constant at 30 : 1 for *x,y*-ionene polymers and 100 : 1 for p-Lys, which correspond to the weight ratios [3,3-ionene]/[Actin] = 0.41 g/g, [6,6-ionene]/[Actin] = 0.61 g/g, [6,12-ionene]/[Actin] = 0.81 g/g, [p-Lys]/[Actin] = 0.35 g/g. The actin concentration was 0.001 mg/ml. Reproduced from ref. [13] with permission.



**Fig. 2.** Time courses of the polymer–actin complexes growth observed with fluorescence microscope (open symbols) and transmission electron microscope (closed symbols). The molar ratio of the ammonium cation to monomeric actin was 30 : 1 for *x,y*-ionene polymers and 100 : 1 for p-Lys. The corresponding weight ratios were [3,3-ionene]/[Actin] = 0.41 g/g, [6,4-ionene]/[Actin] = 0.54 g/g, [6,6-ionene]/[Actin] = 0.61 g/g, [6,10-ionene]/[Actin] = 0.74 g/g, [6,12-ionene]/[Actin] = 0.81 g/g, [p-Lys]/[Actin] = 0.35 g/g, [p-Glu]/[Actin] = 0.36 g/g, [DNA]/[Actin] = 0.77 g/g, [PEG]/[Actin] = 0.10 g/g. Actin concentration: 0.001 mg/ml. Reproduced from ref. [13] with permission.

ionene polymers might be associated with their complementary effect between the charge density and hydrophobicity. Both 3,3- and 6,10-ionene form short complexes, while 6,6-ionene gives the longest one. The decrease in the filament size after 100 min of mixing observed for 6,4- and 6,12-ionene complexes is not clear, but any rearrangement of the complex might have occurred.

Since the fiber formation by polymer–actin complexes is an equilibrium reaction, the morphological features of the product should depend on actin ( $C_a$ ) and polymer ( $C_p$ ) concentrations. Figure 3a shows how the size of the complexes is changed when the actin concentration is varied under the constant polycation (p-Lys) concentration of  $3.5 \times 10^{-4}$  mg/ml. One can see that the complex size increases abruptly when the actin concentration exceeds 0.001 mg/ml, which is then equilibrated to a constant length around 15–20 mm. If we define  $\beta$  as a length ratio of the complex obtained under given polymer concentration to the maximum one at the constant actin concentration of 0.001 mg/ml, and plot  $\beta$  as a function of polymer concentration, we get Fig. 3b. No actin growth at all is observed when the mixing ratio of p-Lys to actin is lower than 0.14 g/g, indicating that the polymer–actin complex does not form under such low concentration. However, when the mixing ratio of p-Lys to F-actin exceeds 0.21 g/g, the length of polymer–actin complexes abruptly increases, indicating that the complex formation is cooperative in nature. The similar cooperative behavior was also observed for the complexation with *x,y*-ionene polymers, and the critical mixing ratios of 3,3-, 6,4-, 6,6-, 6,10-, and 6,12-ionene to F-actin were 0.81, 0.054, 0.12, 0.024, and 0.022 g/g,



respectively. Thus, the polymer-actin complexation is a cooperative process and one can get large complexes only when both F-actin concentration and the mixing ratio exceed certain critical values. Now, we can explain why we obtained the small complex in the case of 3,3-ionene in Fig. 1. In that case the experiment was performed at  $[3,3\text{-ionene}]/[\text{actin}] = 0.41 \text{ g/g}$ , which was less than the critical value of  $0.81 \text{ g/g}$ .

From Fig. 3b we can obtain the apparent binding constant ( $K$ ), cooperativity parameter  $u$  and other thermodynamic parameters of the actin-polymer complexation by the following equation [16–18]:

$$K = K_0 u = 1/(Cs)_{0.5},$$

where  $K_0$  is the binding constant of the cationic polymer initially connected to an isolated binding site on the actin filament (initiation process),  $(Cs)_{0.5}$  is the cationic polymer concentration at  $\beta = 0.5$ . The value of  $u$ , which tells the extra interaction energy between the binding sites (propagation process), can be calculated from the slope of the growing profile at the half-length point:

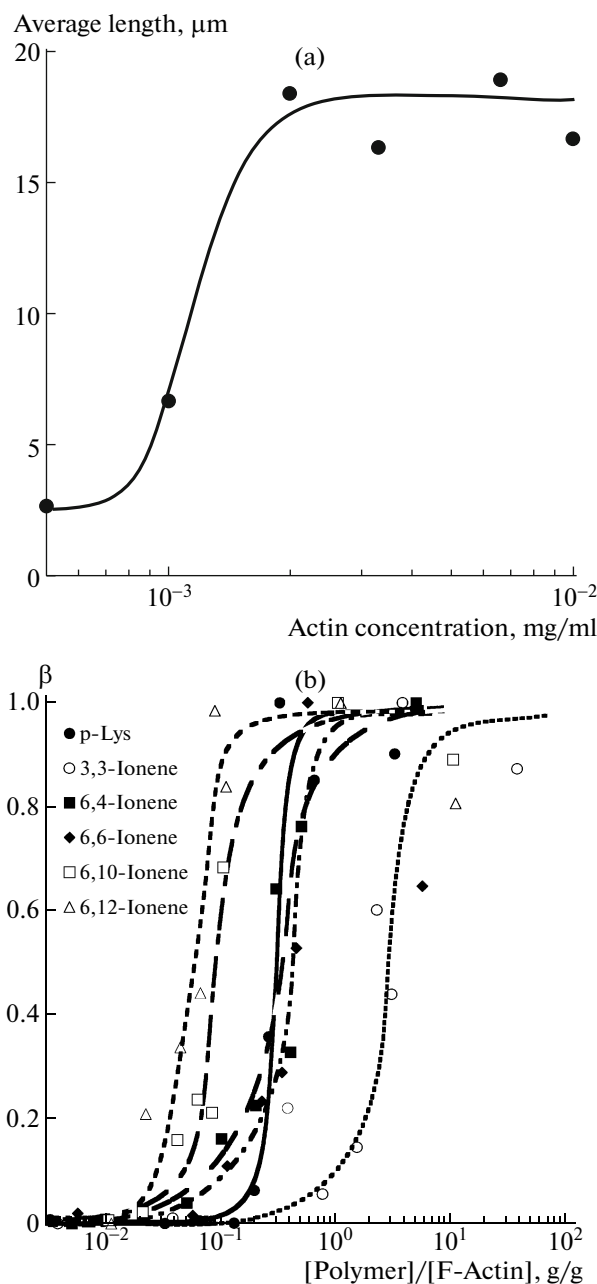
$$(d\beta/d \ln Cs)_{0.5} = \sqrt{u}/4 \quad (1)$$

$K_0$  and  $u$  as well as the total binding energy ( $\Delta F_{total} = -RT \ln K$ ) and cooperative energy change ( $\Delta F_{coop} = -RT \ln u$ ) were calculated and the results summarized in Table 1. One can see large values of the cooperative parameter  $u$  and large cooperative energy ( $\Delta F_{coop}$ ) changes for p-Lys and 3,3-ionene, and the small value of the cooperative parameter (consequently, a large binding constant of the initiation process,  $K_0$ ) for 6,12-ionene.

### 3. POLYMORPHISM OF GIANT ACTIN GELS

The polymer-actin complexes exhibit a rich polymorphism in a wide range of polymer ( $C_p$ ) and salt ( $C_s$ ) concentrations [19]. There are five characteristic phases in the  $C_p$ - $C_s$  phase diagram (Fig. 4). Phase I is the area where F-actin complex does not grow. In phase II the native F-actin and polymer-actin complex coexist. In this phase II, the fraction of native F-actins increases with an increase of  $C_s$ . The borderline between phase I and phase II shifts to a higher  $C_p$  with an increase of  $C_s$ . This can be explained by the screening effect of salt on the electrostatic interaction between F-actins and polycations. Phases III, IV, and V correspond to cross-linked, branched, and bundle fibers, respectively.

Figure 5 shows the fluorescent and TEM images for the polymer-actin complexes corresponding to these five phases. With an increase in  $C_p$  and  $C_s$ , F-actins show a variety of morphological structures. The polymer-actin complexes transform from the cross-linked structure (phase III) to branched-structure (phase IV), and then to the parallel-bundle (phase V). The cross-linked structure (phase III) could be attributed to the strong electrostatic repulsion between like-charged F-



**Fig. 3.** The average length of the polymer-actin complexes as a function of F-actin concentration (a) and dependence of  $\beta$  on the mixing ratio of polymer to actin (b). Here  $\beta$  is defined as the ratio of the average to maximum length of the actin-polymer complex. Data in (a) were obtained at  $[p\text{-Lys}] = 3.5 \times 10^{-4} \text{ mg/ml}$  at 60 min and in (b) at the actin concentration of  $0.001 \text{ mg/ml}$  at 90 min. Reproduced from ref. [13] with permission.

actins under relatively low  $C_p$  and  $C_s$ . If the repulsion between fibers decreases by increasing  $C_s$  or the electrostatic binding energy exceeds the repulsion by increasing  $C_p$ , the branched complex might be favored [20].

The fluorescent images in Fig. 5 show that the polymer-actin complexes of cross-linked structure in

**Table 1.** Thermodynamic interaction parameters of complexation between F-actin and various polycations. Reproduced from ref. [13] with permission

Polymer	$K [10^6]$	$u$	$K_0 [10^5]$	$\Delta F_{\text{total}}, \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta F_{\text{coop}}, \text{kJ mol}^{-1}$
p-Lys	3.9	31	1.2	-37	-8.4
3,3-	0.4	32	0.1	-31	-8.4
6,4-	2.9	4.4	6.6	-36	-3.5
6,6-	2.3	20	1.2	-36	-7.3
6,10-	10.6	7.0	1.5	-39	-4.7
6,12-	15.3	2.2	7.1	-40	-1.9

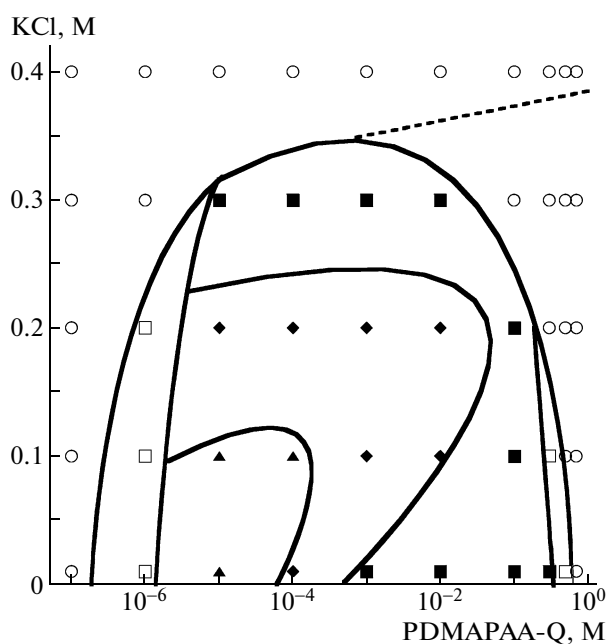
phase III are in the compact globule state, while those of parallel bundle in phase V are in the extended state. The globule size of 15–20  $\mu\text{m}$  is attributed to the persistence length of F-actin. The morphological change of polymer–actin complexes from the compact globule to extended bundle might be associated with the increased rigidity of actin bundles which grows with thickness  $D$  as  $D^4$  [21].

In a similar manner, the bundles of thin filaments are formed when an  $x,y$ -ionene polymer exceeds the critical concentration. Actin-6,4-, 6,6-, 6,10-, and 6,12-ionene complexes have an average width of 79.0, 59.3, 38.7, and 66.1 nm with the standard deviation of

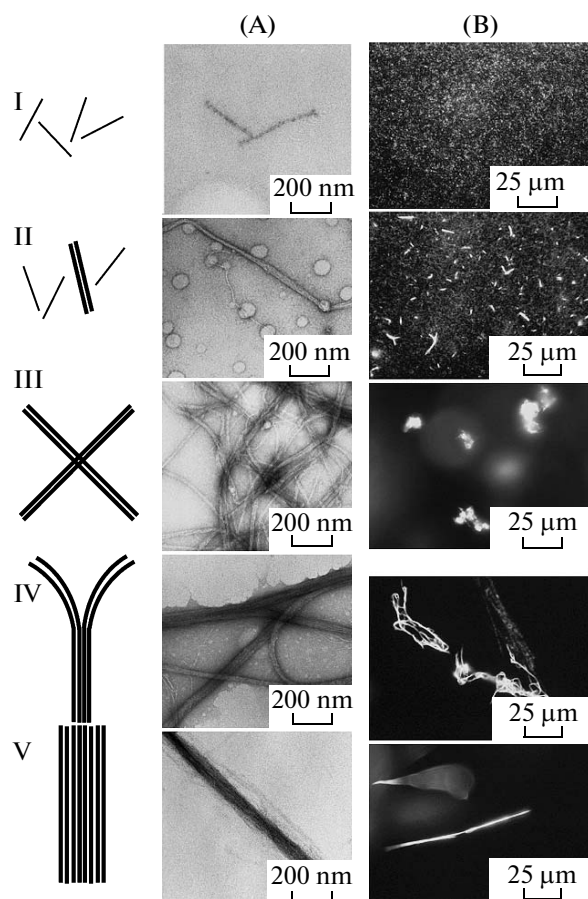
60, 29, 21, and 27 nm, respectively. Large scattering in the width of these complexes quantitatively indicates the randomness of the complex morphology.

By using transmission electron microtomography (TEMT) and atomic force microscopy (AFM), we, for the first time, succeeded in observing three-dimensional structures of giant actin bundles.

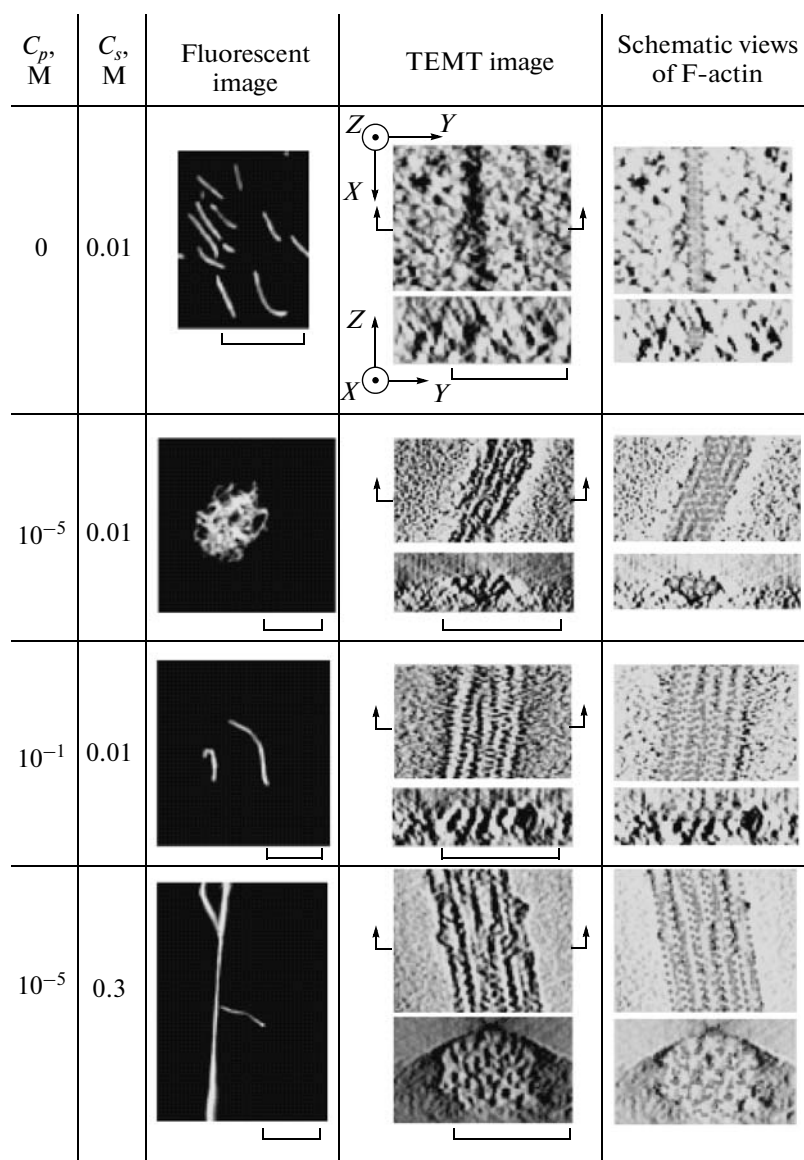
Figure 6 shows the lateral and cross-section images of actin bundles formed by the complexation with



**Fig. 4.** Phase diagram of the polymer–actin complexes. The phase behavior is summarized as a function of PDMAPAA-Q concentration  $C_p$  and KCl concentration  $C_s$  for the constant actin concentration  $C_A = 0.01 \text{ mg/ml}$  ( $2.32 \times 10^{-7} \text{ M}$ ). Open circles: F-actins, squares: coexistence (polymer–actin complex and native F-actins); closed triangles: cross-linked dominant phase, diamonds: branched dominant phase, squares: parallel bundle dominant phase. The dotted line shows the possible borderline between the native F-actin and F-actin with charge inversion.



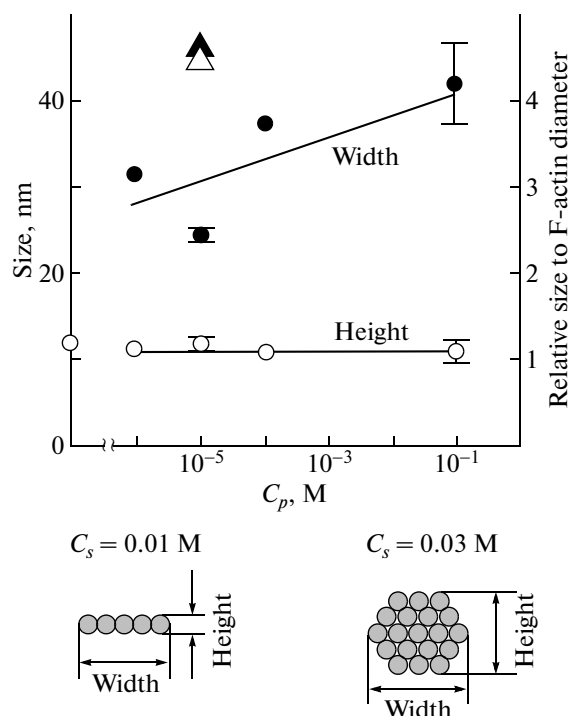
**Fig. 5.** Morphologies of the polymer–actin complexes in phases I, II, III, IV, and V as observed by TEM (A) and fluorescence microscopy (B). Scale bars present 200 nm for TEM images and 25  $\mu\text{m}$  for fluorescence microscopy ones.



**Fig. 6.** Lateral and cross-sectional images of actin bundles formed with PDMAPAA-Q at various  $C_p$  and  $C_s$  obtained by fluorescence microscopy and TEMT. The arrows along  $X$ – $Y$  plane of TEMT images represent the image positions taken along  $Y$ – $Z$  plane. The fluorescence and cross-sectional images presented are drawn to scales of 10  $\mu$ m and 50 nm, respectively.

poly-N-[3-(dimethylamino)propyl]-acrylamide (PDMAPAA-Q) at various salt ( $C_s$ ) and polymer concentrations ( $C_p$ ) [22]. Here, planes parallel and perpendicular to the plane of the specimen grids are denoted as  $X$ – $Y$  plane and  $X$ – $Z$  plane, respectively. As shown in the figure, actin bundles demonstrate flattened cross-sectional morphology with the lateral packing of actin filaments, if  $C_s$  is low ( $C_s = 0.01$  M) in the wide  $C_p$  range ( $10^{-1}$ – $10^{-5}$  M). However, this particular morphology changes to cylindrical with hexagonal packing when  $C_s$  increases up to 0.3 M keeping  $C_p$  constant ( $10^{-5}$  M). The width and height of the bundles formed at various  $C_p$  and  $C_s$  are summarized in Fig. 7. The height of the bundles is almost constant in the  $C_p$  range from  $10^{-5}$  to  $10^{-1}$  M.

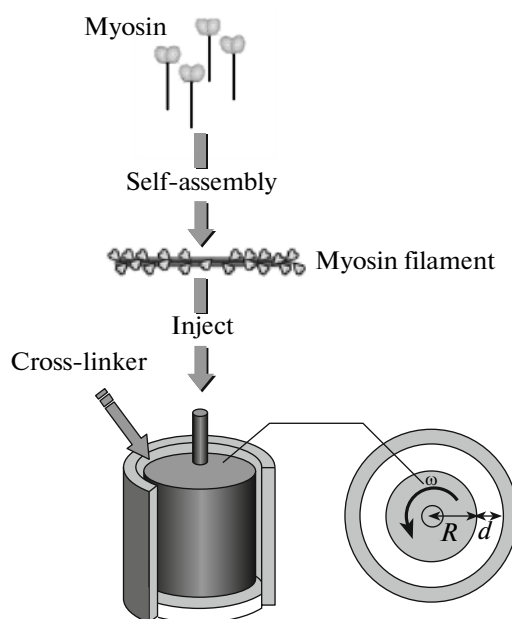
However, if  $C_s$  increases from  $10^{-5}$  to 0.3 M keeping  $C_p$  constant (0.01 M), the width substantially increases. This result indicates that the lateral growth of nuclei proceeds anisotropically at low  $C_s$  and transfers to an isotropic process if  $C_s$  becomes high. We confirmed this result by observing the cross-sectional morphology of bundles using AFM in a liquid environment. AFM images revealed that the bundles form a flattened sheet at low  $C_s$  and a cylindrical fiber at high  $C_s$ , which corresponds well to the results of TEMT observation. Thus, the effect of ionic concentration shown in Figs. 6 and 7 indicates that the anisotropic growth in the lateral direction of actin bundles is attributed to the electrostatic interaction.



**Fig. 7.** The width (closed symbols) and height (open symbols) of the actin bundles formed at various concentrations of PDMAAA-Q,  $C_p$ , and KCl,  $C_s$ . Circles and triangles correspond to  $C_s$  of 0.01 and 0.3 M, respectively. The width and height, defined in the illustration, are measured along the guidelines in the schematic views of Fig. 1. The size of the bundle formed at  $C_p = 10^{-5}$  M,  $C_s = 0.01$  M, and  $C_p = 10^{-1}$  M,  $C_s = 0.01$  M, was the average of two and three samples, respectively. Other data were measured for one sample. The diameter of F-actin is 11.8 nm, as determined from Fig. 1, which corresponds well to our previous result [13]. The relative size (bundle width or height) to F-actin diameter ratio is also displayed in the figure as the right vertical axis.

We also found from 3-D TEMT and AFM images that p-Lys of various molecular sizes  $N$  can form actin bundles with a triangular cross-section where F-actin filament is packed hexagonally when  $C_p$  exceeds its critical concentration under constant  $C_s$  of 0.01 M [23]. We also found that F-actin forms a three-dimensional giant network when polycation is allowed to make unidirectional diffusion from polymer gels. The mesh size of the network depends on the polycation concentration and ionic strength. The bundle thickness of the network is determined by the ionic strength only [24].

These polymer-actin complexes were chemically cross-linked by using glutaraldehyde in the course of the fiber formation in order to obtain giant actin gels for the motility experiment. These giant actin gels are now chemically and physically stable without undergoing backward dissociation to F-actin. The experimental results are described in Section 5.



**Fig. 8.** Schematic illustration of the apparatus used to form the oriented myosin gel. This figure is published in color at <http://www.ingenta.com>.

#### 4. ORIENTED MYOSIN GELS

The chemically cross-linked myosin gel with its oriented filament array, 1 cm long and 50  $\mu\text{m}$  in diameter, was obtained by reacting the scallop myosin with transglutaminase (TG) at pH 7.0 [14]. The shear stress was applied using an apparatus shown in Fig. 8. The oriented myosin gel is semi-transparent, showing the swelling degree of ca. 100, and the Young modulus in an oriented direction of 190 Pa. This value of Young modulus was more than two times larger than that of the unoriented myosin gel.

Figure 9a shows atomic force microscopy (AFM) images of the oriented myosin gel. The surface roughness profile obtained at the cross-section along the solid white line has a maximum of  $\pm 400$  nm (Fig. 9b). Distinct bundles of regularly oriented filaments ca. 1.54  $\mu\text{m}$  in diameter are observed indicating that the rod-like myosin molecules are self-organized in parallel with a hierarchical structure.

The orientation of filaments on a molecular level was confirmed by the strong IR dichroism of carbonyl absorption at 1600  $\text{cm}^{-1}$ . IR dichroism of the myosin gel increased from 1.1 to 2.8 when shear stress increased from 0 to 0.066 Pa. However, when the shear stress increased up to 0.126 Pa, the dichroism somehow decreased. Thus, we found that the optimum shear stress for the orientation of myosin gel seems to exist around 0.066 Pa of the shear stress.

The myosin gel cross-linked by TG showed nearly the same ATPase activity as that of native myosins in the presence of actin at every ATP concentration. This experimental result is interesting because a substantial

decrease in activity usually occurs when an enzyme is immobilized by a chemical cross-linker like glutaraldehyde (GA).

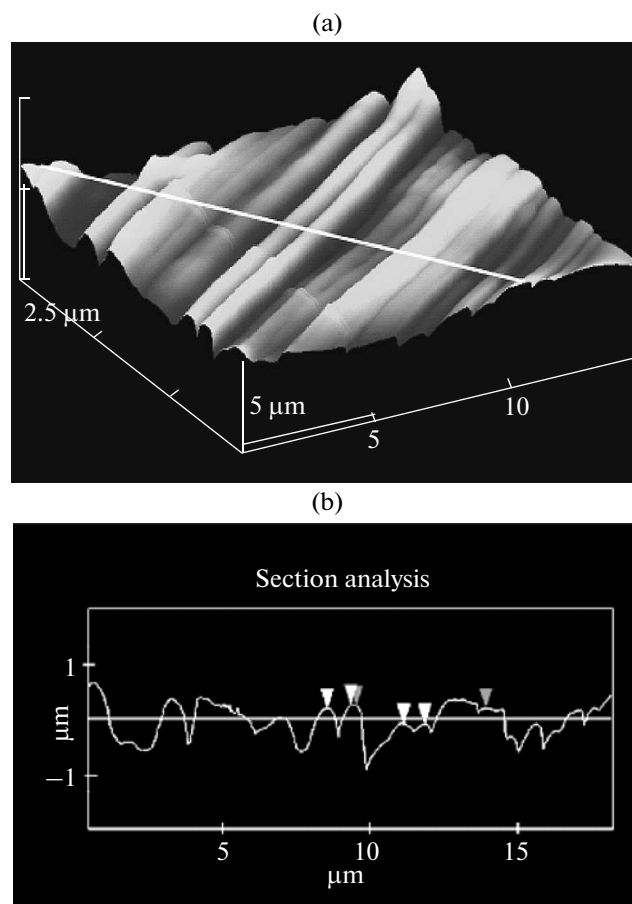
In fact, the myosin gels cross-linked by GA or 1-ethyl-3-(3-dimethyl aminopropyl) carbodiimide (EDA) did show 60–80% ATPase activity of a native myosin. The high activity of the myosin gel cross-linked by TG might be associated with its increased molecular size comparing with the other two since TG does not cross-link two residues of the myosin head near the active site, but some other places of myosin rods far from the active center with its long arm.

The effect of shear stress on Mg-ATPase activity of myosin gels was also investigated. We found that the myosin gel activity somehow decreases with the increase in the shear stress (Pa) suggesting no relation to the bundle formation. However, the result obtained by TG encouraged us to investigate the motility of a native F-actin on the myosin gel.

## 5. MOTILITY OF GIANT-ACTIN GELS

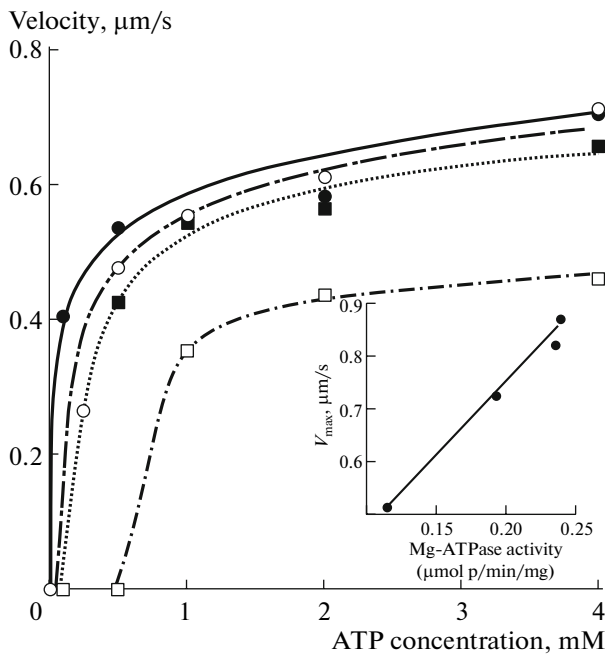
Prior to carry out the motility experiment with the giant actin gels, the motility of F-actin was measured on a TG-cross-linked myosin gel in order to ensure the ATP activity of the myosin gel which is essential to give the motility comparable with that of a native myosin. The motility assay of a native actin filament labeled with rhodamine-phalloidin on a myosin gel was made in the presence of various amounts of ATP under low ionic condition of 50 mM KCl. The phalloidin binds to and stabilizes F-actin specifically. With the rhodamine label, F-actins were visualized and their motions were observed under fluorescent microscopy. We found that each of the myosin gels prepared with three different cross-linkers: EDC, GA, and TG enables motions of F-actin. The average velocity of actin filaments, calculated from the mean displacement in 3 seconds over 30–50 samples, grew and later saturated with an increase in ATP concentration for each myosin gel. This behavior is similar to that of a native myosin (Fig. 10). Among them, the gel cross-linked by TG showed the highest average velocity, the values of which were nearly the same as for a native myosin. A reciprocal plot of the velocity  $V$  against ATP concentration (Lineweaver–Burk plot) showed a linear relationship for all myosin gels, indicating that the same ATP coupling process takes place. If the  $V_{\max}$  calculated from the Lineweaver–Burk plot is plotted as a function of Mg-ATPase activity  $A$  of the myosin gels, the linear relationship expressed as  $V_{\max} = 2.70A + C$  is obtained (Fig. 10 inset), i.e., the velocity of F-actin is proportional to the ATPase activity of the myosin gels.

Thus we have confirmed that the high motility of an actin filament can be achieved on chemically cross-linked myosin gels. Note that the motion of these actin filaments was spatially random because these myosin gels had no specific orientation.



**Fig. 9.** Atomic force microscopy (AFM) image of the oriented myosin gel chemically cross-linked by TG under stretching (a). Surface roughness profile of the cross-section along the solid white line (b). The myosin gel fiber, ca. 1 cm long and 50  $\mu\text{m}$  in diameter, is an aggregate of ca. 1000 bundles 1.5  $\mu\text{m}$  in diameter. Since a rod-like myosin molecule is 15 nm in diameter, one bundle has the diameter of  $10^4$  myosin molecules. Reproduced from ref. [12] with permission.

Next, we attempted to supply the motion with preferential direction by using the myosin gel with an oriented fibril array. Figure 11 shows the displacement of native F-actin filaments in 3 seconds on the random (Fig. 11a) and oriented (Fig. 11b) myosin gels, respectively. As shown in Fig. 11b, we observed a preferential motion of F-actin along the axis of the oriented myosin gel. The effect of orientation on the direction of actin movement was characterized by the degree of anisotropy D.A., which is defined as the ratio of the square-root average velocity in the fiber direction to that perpendicular to the fiber direction. D.A. on the non-oriented myosin gel was 1.1 (average over 66 samples), and that on the oriented myosin gel was 1.7 (average over 91 samples). The mean velocity on the non-oriented myosin gel was 0.69  $\mu\text{m}/\text{s}$  with the standard deviation of 0.24  $\mu\text{m}/\text{s}$ , while that on the oriented myosin gel was 0.83  $\mu\text{m}/\text{s}$  with the standard deviation of 0.30  $\mu\text{m}/\text{s}$ . Thus, we found that F-actin filaments pre-



**Fig. 10.** The velocity of a native actin filament on myosin gels. Closed circles, native myosin; open circles, TG-M-gel; closed squares, EDC-M-gel; open squares, GA-M-gel. Plots represent the mean velocity of 30 or more actin filaments. Inset, the maximum velocity of a native actin filament on myosin gels as a function of Mg-ATPase activity of myosin gels.

ferred to move along the axis of the oriented myosin gel faster.

Basing on these experiments, we attempted to give motion to the giant actin gel prepared by the complex-

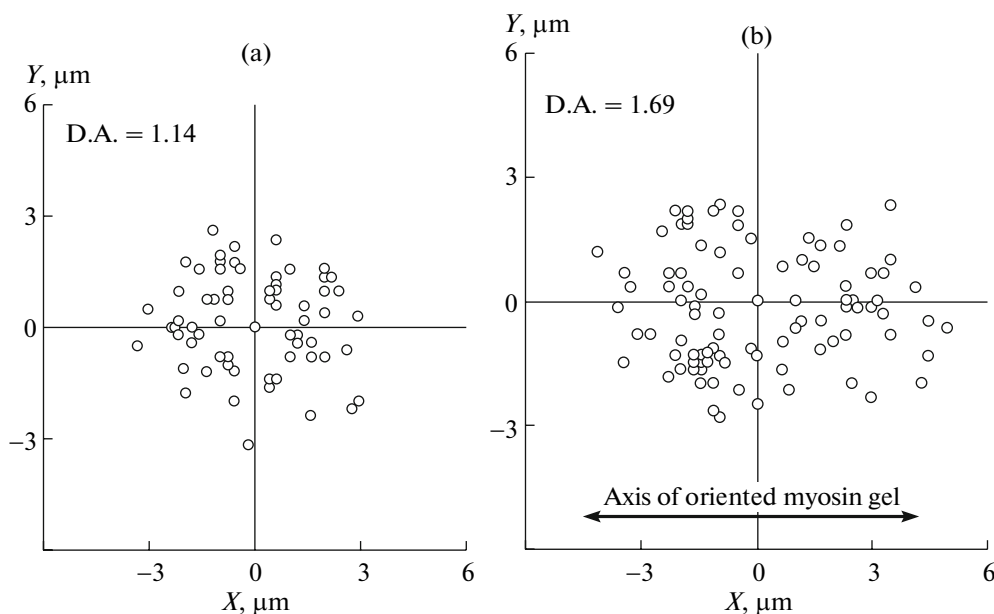
ation with p-Lys and cross-linked by TG (p-Lys-actin gel) on the oriented myosin gel. A schematic illustration of the model is shown in Fig. 12. We found that p-Lys-actin complex gel, despite of its large dimensions, moved along the axis of the oriented myosin gel with increased velocity almost without path deviations. Figure 13 shows the velocity distributions of p-Lys-actin gels and F-actin on the oriented myosin gel as functions of the individual filament size. The p-Lys-actin gels, several times longer than a native F-actin, moved with the average velocity of 1–2  $\mu\text{m/s}$  (closed circles), which is higher than that of native F-actins (open circles) on the oriented myosin gel. In addition, D.A. of p-Lys-actin gels showed 2.2 (average over 38 samples), which was higher than that of F-actin (D.A. = 1.7), indicating their enhanced directional preference along the axis of the oriented myosin gel.

Thus, despite its increased mass, p-Lys-actin gel, several tens to hundreds times the volume of a native F-actin, moves on the covalently cross-linked myosin gel with an increased velocity.

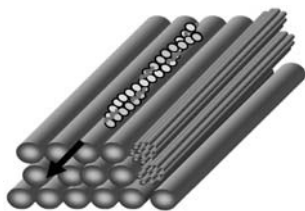
## 6. POLARITY AND MOTILITY OF GIANT ACTIN GELS

The actin polarity in polymer-actin complexes is essential for attaining an efficient and cooperative sliding motion. We studied the polarity of actin gels and elucidated its motility [15].

An arrowhead-like pattern can usually be observed on a native F-actin by decorating heavy mero-myosin (HMM) under transmission electron microscopy (TEM). As shown in Fig. 14a one can see that F-actin has a well-defined arrowhead direction which is called



**Fig. 11.** Sequential images of the direction of actin movement on non-oriented (a) and oriented myosin gel (b). The plots indicate the position of each actin filament after 3 s.



**Fig. 12.** The schematic model how a giant-actin gel moves on a myosin gel.

“polarity” (the pointed and opposite ends of an arrowhead are called p-end and b-end, respectively). We attempted to decorate HMM of the giant actin complexes by the same method used for F-actin to evaluate the polarity of actin complexes. But the surface of the complexes was covered with extra polycations presumably deposited from the buffer solution and HMM was decorated only in part. However, we could successfully remove extra polycations by adding polystyrene particles of 1.053 μm in diameter, and obtained clear arrowhead images of giant actin complexes.

Figure 14a shows some examples of TEM images of HMM-decorated PDMPAA-Q-actin and 6,4-ionene-actin complexes in which arrowheads are observed occasionally in bundles consisting of 3–20 filaments with some defects. One should notice here that the arrowhead directions of filaments within a bundle are not the same, and we estimated the complex polarity from Eq. (2):

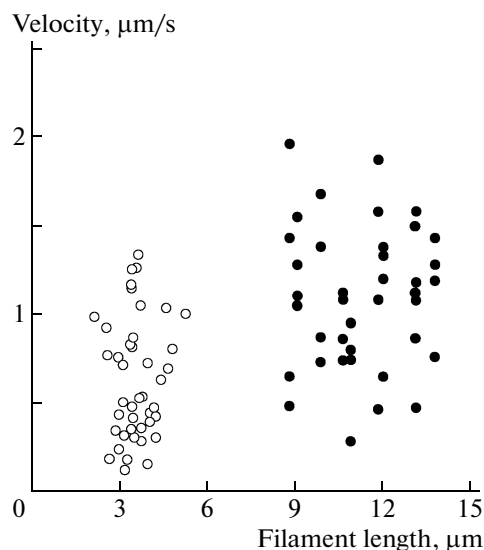
$$polarity = \frac{|n_1 - n_2|}{n_1 + n_2}, \quad (2)$$

where  $n_1$  and  $n_2$  are the numbers of actin filaments pointing in two perpendicular directions.

Figure 14b shows the histograms of complex polarity distributions averaged over about 20 samples. As shown in Fig. 14b, the arrowhead of the PDMPAA-Q complex has a preferential polarity, while that of the 6,4-ionene complexes are rather random. The average polarity of the actin complex is summarized in Table 2. It is seen that the polarity strongly depends on the chemical structure of polycations, where PDMPAA-

**Table 2.** The polarities of polymer–actin complexes ( $n$  is the number of samples for the average). Reproduced from ref. [15] with permission

Polymer	Polarity
PDMPAA-Q	0.89 ( $n = 23$ )
p-Lys	0.76 ( $n = 21$ )
3,3-Ionene	0.50 ( $n = 22$ )
6,4-Ionene	0.42 ( $n = 17$ )
6,10-Ionene	0.49 ( $n = 22$ )



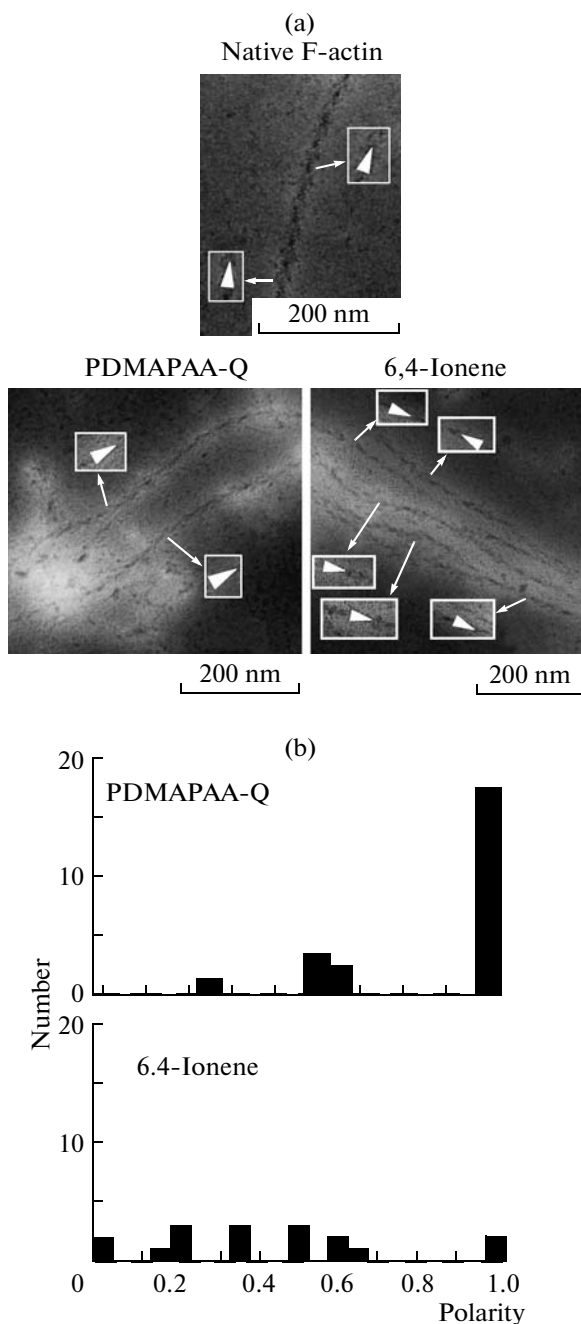
**Fig. 13.** The velocity of the native F-actins (open circles) and p-Lys-actin gels (closed circles) on the oriented myosin gel as the function of their length. D.A. = 2.2 for p-Lys-actin gels and 1.7 for the native F-actins.

Q-actin complex shows the highest polarity of 0.89 (average over 23 samples), while 6,4-actin has the lowest value of 0.42 (average over 17 samples).

Next, we measured the arrowhead size of F-actin and of actin complexes by using enlarged TEM images. As shown in Table 3, the arrowhead of the native F-actin is 29.8 nm long (with the standard deviation of 6.6 nm) and 23.1 nm wide (with the standard deviation of 3.4 nm), respectively. In contrast, those of p-Lys-actin and PDMPAA-Q-actin are 44.5 nm and 40.5 nm wide (1.2 nm), which are about 1.5 times and 1.3 times larger than those of F-actin, respectively. The arrowhead of 6,10-ionene-actin complex is 24.2 nm long (1.7 nm) and 17.5 nm wide (2.8 nm), respectively, and they are smaller than those of the native F-actin. The difference of the arrowhead size might be associated with the different chemical structure of polycations: p-Lys and PDMPAA-Q carry charges on their side chains, while x,y-ionene does on the chain backbone. Thus, the polycations carrying charges on side chains led to the complexes

**Table 3.** Characteristic sizes of the arrowhead structures of the native actin and polycation–actin gels. Reproduced from ref. [15] with permission

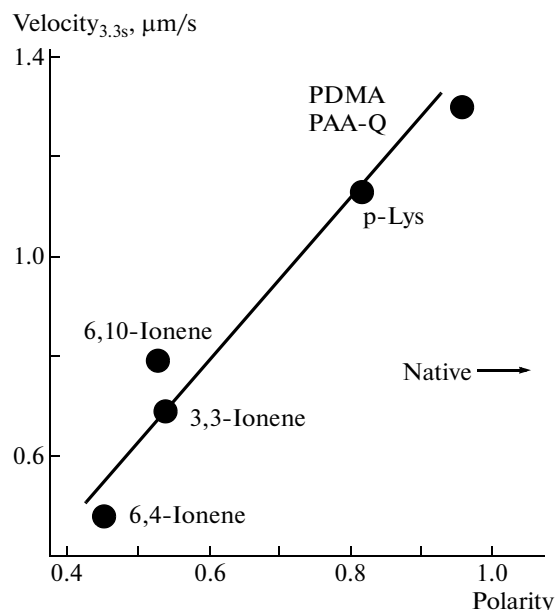
Polymer	Length, nm	Width, nm
Native actin	29.8 ± 6.6	23.1 ± 3.4
PDMPAA-Q	40.5 ± 2.3	21.9 ± 1.2
p-Lys	44.5 ± 7.6	24.8 ± 3.8
3,3-Ionene	28.7 ± 4.5	21.1 ± 3.3
6,4-Ionene	25.3 ± 3.1	18.1 ± 1.9
6,10-Ionene	24.2 ± 1.7	17.5 ± 2.8



**Fig. 14.** TEM images showing the polarities of F-actin, PDMAPAA-Q-actin and 6,4-ionene-actin gels decorated with HMM (a). White arrows indicate the direction of arrowhead structures of decorated filaments. Histograms of the polarity distributions of PDMAPAA-Q-actin and 6,4-ionene-actin gels (b). Reproduced from ref. [15] with permission.

with increased arrowhead size and those on the chain backbone to decreased arrowhead size.

If the motilities are plotted as functions of the complex polarities in Table 2, one gets a linear relationship as shown in Fig. 15, meaning that the velocity of the complex is proportional to the polarity. This fact



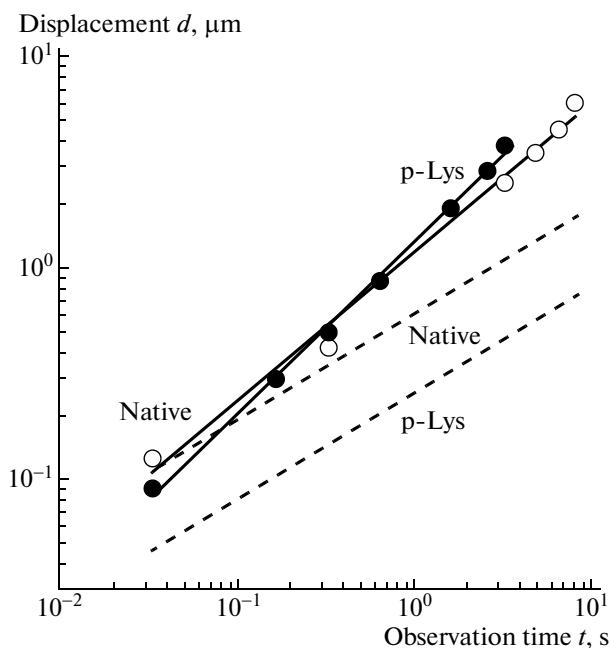
**Fig. 15.** The velocity vs. polarity for various polycation-actin gels determined by the time interval of 3.3 s averaged over 17 samples. An arrow shows the velocity of the native F-actin.

experimentally proves that the polarity of a polymer-actin complex is an essential factor to ensure the high motility. In other words, if F-actin filaments are assembled in an antiparallel way, then the polarity of the whole bundle is cancelled and no sliding motion is obtained.

Now we know that the increased velocity can be attributed to the increased arrowhead size. However, we do not know why and how the increased arrowhead size brings about the increased velocity. One can consider that the increase of the arrowhead is originated from the growth of the pitch size of the helical structure of an actin filament. However, further analyses of elementary steps of the motion of actin filaments should be made, and this is left for future studies.

We further investigated the trajectory of the motion of actin gels. In order to characterize the trajectory of sliding motion, the displacement  $d$  was plotted on a logarithmic scale as a function of the observation time  $t$  (Fig. 16). It is seen that  $d$  increases with  $t$  and follows a power law  $d \propto t^\beta$ . The value  $\beta = 0.5$  corresponds to a random motion, while  $\beta = 1$  to a linear translational motion. The  $\beta$  values for p-Lys-, PDMAPAA-Q-, 3,3-, 6,4-, and 6,10-ionene-actin gels were 0.81, 0.90, 0.82, 0.71, and 0.84, respectively, and that of the native actin filament was 0.69. One can see that all polymer-actin gels show preferentially translational motion than the native F-actin, among which PDMAPAA-Q-actin complex is the highest. The translational motion of polymer-actin gels might be attributed to the increased size of the bundle which should prefer more straightforward motion.





**Fig. 16.** Logarithmic plot of the displacement  $d$  of p-Lys-actin gel (closed circles) and the native F-actin (open circles) vs. observation time  $t$ . The solid lines are experimental data, and the dotted lines are theoretical values supposing a Brownian motion. Reproduced from ref. [15] with permission.

It should be emphasized that the sliding motion observed here is totally different from Brownian motion. The sliding motion is two-dimensional and occurred on the surface of the motor protein of myosin, whereas Brownian motion is a three-dimensional thermal diffusion. We compared the velocity driven by the chemical energy of ATP and the diffusion velocity arising from thermal agitation. First, we estimated the diffusion coefficient  $D$  of the actin gel and of F-actin filament using the theory for the stiff rods model:

$$D = \frac{k_B T}{2\pi\eta_s L_C} \ln \frac{L_C}{b} \quad (3)$$

Here  $b$  is the average diameter of F-actin (12.1 nm) and the actin gel (25.3 nm), respectively.  $L_C$  is the average contour lengths of F-actin (2.13  $\mu\text{m}$ ) and the actin gel (7.22  $\mu\text{m}$ ) estimated from TEM and scanning electron microscopy images.  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is temperature, and  $\eta_s$  the viscosity of the buffer. The diffusion coefficients of F-actin ( $D_a$ ) and the actin gel ( $D_g$ ) calculated from Eq. (2) were  $18.8 \times 10^{-14}$  and  $6.08 \times 10^{-14}$   $\text{m}^2/\text{s}$ , respectively. Due to the increased size,  $D$  of actin bundle gel is about 1/3 of that of F-actin, meaning F-actin filament can diffuse  $3^{0.5}$  times longer distance per unit time. Since the actin gel can move with the velocity of 1 order of magnitude faster than that of the thermal diffusion, the observed motion of the giant polymer-actin gel is driven by ATP hydrolysis, and nothing related to the thermal diffusion.

## ACKNOWLEDGMENTS

This research was financially supported by PRESTO, JST and the Ministry of Education, Science, Sports, and Culture, Japan (Grand-in-Aid of Creative Scientific Research).

## REFERENCES

1. H. E. Huxley, *Science* **164**, 1356 (1969).
2. A. F. Huxley, *Reflections on Muscle* (Liverpool University Press, 1980).
3. G. H. Pollack, *Cells, Gels and the Engines of Life* (Ebner and Sons Publishers, Seattle, 2001).
4. K. Kitamura, M. Tokunaga, A. H. Iwane, T. Yanagida, *Nature* **397**, 129 (1999).
5. Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature* **355**, 242 (1992).
6. T. Mitsumata, K. Ikeda, J. P. Gong, Y. Osada, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2366 (1998).
7. Y. Osada, A. Matsuda, *Nature* **376**, 219 (1995).
8. Y. Osada, S. B. Ross-Murphy, *Sci. Am.* **268**, 82 (1993).
9. E. W. H. Jager, E. Smela, O. Inganas, *Science* **290**, 1540 (2000).
10. D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, B.-H. Jo, *Nature* **404**, 588 (2000).
11. S. R. Quake, A. Scherer, *Science* **290**, 1536 (2000).
12. A. Kakugo, S. Sugimoto, J.P. Gong, Y. Osada, *Adv. Mater.* **14** (16), 1124 (2002).
13. A. Kakugo, K. Shikinaka, K. Matsumoto, J.P. Gong, Y. Osada, *Bioconjugate Chem.* **14** (6), 1185 (2003).
14. A. Kakugo, S. Sugimoto, K. Shikinaka, J.P. Gong, Y. Osada, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* **16** (2), 203 (2005).
15. A. Kakugo, K. Shikinaka, N. Takekawa, S. Sugimoto, Y. Osada, J. P. Gong, *Biomacromolecules* **6** (2), 845 (2005).
16. K. Hayakawa, J. P. Santerre, J. C. Kwak, *Macromolecules* **16**, 1642 (1983).
17. J. P. Gong, T. Mizutani, Y. Osada, *Polym. Adv. Technol.* **7**, 797 (1996).
18. I. Satake, J. T. Yang, *Biopolymers* **15**, 2263 (1976).
19. H.J. Kwon, A. Kakugo, K. Shikinaka, Y. Osada, J. P. Gong, *Biomacromolecules* **6** (6), 3005 (2005).
20. J. Howard, *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton* (Sinauer Associates, Inc., Massachusetts, 2001).
21. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, 3<sup>rd</sup> ed. (Pergamon, Oxford, U.K., 1986).
22. K. Shikinaka, H.J. Kwon, A. Kakugo, H. Furukawa, Y. Osada, J.P. Gong, Y. Aoyama, H. Nishioka, H. Jinnai, T. Okajima, *Biomacromolecules* **9** (2), 537 (2008).
23. H.J. Kwon, Y. Tanaka, A. Kakugo, K. Shikinaka, H. Furukawa, Y. Osada, J.P. Gong, *Biochemistry* **45**, 10313 (2006).
24. H.J. Kwon, A. Kakugo, T. Ura, T. Okajima, Y. Tanaka, H. Furukawa, Y. Osada, J.P. Gong, *Langmuir* **23** (11), 6257 (2007).

УДК 541.64:547.915

## POTENTIOMETRIC MONITORING DNA HYBRIDIZATION WITH POLYANILINE/NYLON-6 WORKING ELECTRODE

© 2009 г. Kalle Levon<sup>a</sup>, Eduard Nasybulin<sup>a</sup>, Irina Menshikova<sup>b</sup>, Vladimir Sergeev<sup>b</sup>, Alexander Zezin<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical and Biological Sciences, Polytechnic Institute of New York University, Brooklyn, New York, USA

<sup>b</sup> Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, Russia  
e-mail: klevon@poly.edu

**Abstract**—Electrically conducting polymers are useful in various applications such transistors and sensors. A potentiometric pH meter has been developed using polyaniline based working electrode and with improved selectivity using ionophores, the polyaniline based potentiometer has been applied to monitor various ions mainly in environmental applications. The polyaniline working electrode can be used to monitor not only the binding of a biological ionic macromolecules on polyaniline surface but also the binding of the adsorbed macromolecule with another macromolecule. We present first how the working electrode was prepared by polymerization of aniline in Nylon-6 matrix to provide the mechanical strength and then how single strand oligonucleotide probe binds with polyaniline surface. We then present how an electrode modification with mercaptoethanol results in a surface protected against non-specific binding and then finally we present the results of monitoring the complimentary strand binding leading to the formation of the double strand DNA.

### INTRODUCTION

Conducting polymers have become important for various potential applications due to the achievements in improved solubility and processability. Although while most of the sensor applications involve Faraday processes with charge transfer across the polymer/electrolyte interface, potentiometry is an interesting opportunity to develop diagnostic methods without any current applied nor additional labeling needed. In potentiometry, one of the oldest methods to monitor changes like pH, the diffusion of ions through a membrane results in charge separation causing the detectable potential difference without any current or additional labeling applied. Similarly, polyaniline, an electrically conducting polymer, has shown quantitative pH response as in the protonated form polyaniline is a 3D entity with ions and electrons and acts efficiently as an ion-to-electron transducer [1]. The selectivity for other small ions can be achieved by introduction of an ionophores [2], ion traps or surface imprints [3, 4–9] causing similar charge separation for potential difference measurement. All the above-mentioned applications really monitor only the diffusion of small ionic analytes resulting in the charge separation.

Our previous research has shown that voltage change can be similarly monitored as a result of polyelectrolyte adsorption on ionic polyaniline surface, and not only during the initial adsorption on the electrode surface but also during the adsorption of subsequent oppositely charged polyelectrolytes

[10, 11]. Selectivity can be elegantly enhanced by monitoring the unique binding of biological macromolecules such as antibody-antigen interaction or DNA hybridization. In both cases, the “probe macromolecule” is bound to the surface of cationic conducting polymer forming a complex similar to interpolyelectrolyte complex (IPEC): the macromolecules bind to each other due to the entropy increase with the large number of counter ion pairs formed. The sensitivity is enhanced as the ion diffusion membrane thickness changes during the binding. Usually membrane thickness is considered constant as a boundary condition (see phase equilibria, site diffusion or NPP models [12]). An example of the subsequent macromolecular binding is double helix formation on the surface as the complimentary strand binds with the surface bound single strand probe: charge is accumulated on the surface with the doubled amount of phosphate groups and the helix forms an ion diffusion barrier.

Polyaniline alone can not be used as a stand-alone electrode and needs mechanical support due its brittle viscoelastic behavior. Polyaniline composites can be prepared from a dispersion state of the mixture with the thermoplastic polymer. Alternative method is template polymerization of aniline inside the polymer substrate. It is an interesting opportunity to avoid the solution/dispersion state problems and actually it also gives a control of the functional surface area with the polymerization time [13–21].

We monitored the polymerization kinetics of aniline in Nylon-6, and followed the morphological changes by AFM and the percolation threshold by conductivity measurements. These films were then used as the working electrodes in potentiometric measurements for pH, addition of anionic sulphonated polystyrene, anionic single strand oligonucleotide (ssODN) and finally the hybridization with a complimentary ODN (cODN) strand.

## EXPERIMENTAL SECTION

### *Materials*

Reagent-grade aniline (ANI)  $C_6H_5NH_2$  ( $M = 93$  g/mol, Aldrich Company) was vacuum distilled under reduce pressure prior the use. Nylon-6 films, of 70  $\mu m$  thickness and degree of crystallinity less than 30%, were obtained from Kaprolit Inc (Russia). The films were washed by methanol and water and dried at room temperature for 24 hours. Ammonium persulfate  $(NH_4)_2S_2O_8$  (APS), sodium salt of polystyrene sulfonic acid (PSSNa,  $M_w = 100000$ ) purchased from ICN Biomedical Inc. (USA) were used as received without further purification. All experiments with biological substances were carried out in phosphate buffer solution (0.1 M  $K_2HPO_4$  + 0.1 M NaOH, pH 7, 0.5 M NaCl). For all experiments bidistilled water was additionally cleaned from organic impurities with the help of "Milli-Q" system (Millipore, USA) was used.

Oligonucleotides with following sequences were synthesized by Genemed Synthesis, Inc. (USA):

Probe (ssODN): SH-5'-TGTGACAACCACAT-CACTGT-3';

Complementary chain (cODN): 5'-ACA/GTG/ATG/TGG/TTG/TCA/CA-3';

Non-complementary chain (ncODN):

5'-CAT/TCA/CGT/CAT/GGT/CAT/GGT/CTC/AG-3';

### *Saturation of Nylon-6 Films*

The Nylon-6 films were thoroughly washed by methanol and dried in dry box for 24 hours. The films as-received were washed with methanol and water and then dried at room temperature for 24 hours. Nylon-6 films were saturated by the following media: aniline; aqueous 0.38 M aniline solution; 0.38 M aniline solution in 1 M HCl. To determine the amount of aniline in the films by weight uptake method nylon-6 films were immersed into the media mentioned above and changes of their mass were estimated after each hour. The degree of nylon-6 swelling ( $\alpha$ , %) was calculated using following formula:  $\alpha, \% = (m - m_0)/m_0 \times 100\%$ ,

where  $m_0$  is original mass of nylon-6,  $m$  is mass of the nylon-6 films after aniline absorption.

### *Preparation of Polyaniline-Nylon-6 (PANI/Nylon-6) Composite Materials*

The composite films were prepared using the published method [20] with some modification. The Nylon-6 films were saturated with aniline by immersing into aqueous solution containing 0.38 M of aniline for 10 hours. Aniline-absorbed Nylon-6 films were immersed in a 1 M HCl solution carrying 0.17 M of aniline and aqueous APS solution ([APS] = 0.2 M) was added. Final ratio of concentrations between aniline monomer and ammonium persulfate was 1 : 1.2. Usually polymerization was carried out at 25°C for 50 minutes. After that composite films were washed with distilled water until the washing solution was completely colorless and dried for 24 hour under the room temperature.

### *Construction of Potentiometric Cell*

The two-electrode system was Ag/AgCl reference electrode (saturated KCl) and PANI/Nylon-6 film as a working electrode. The potential of the PANI/Nylon-6 indicator working electrode was measured against reference electrode with "pH 150" potentiometer. In order to avoid interference of studied compounds with the reference electrode, the Ag/AgCl electrode was placed into PVC tube filled with agar (for preparation of agar gel, 1.5% (w/v) was dissolved in 1 M KCl). The potential change due to the addition of a complimentary target was monitored under same conditions.

### *Chemisorption of Oligonucleotide onto the Surface of PANI/Nylon-6 Electrode*

The chemisorption of 20-mer oligonucleotide modified with thiol-groups onto polyaniline-Nylon-6 support was used for biosensor preparation. A film of PANI/Nylon-6 was immersed in a 1  $\mu M$  solution of thiolated 20-mer oligonucleotide for 30 min till stable potentiometric response measured by "Orion" potentiometer was received. The potential response was investigated by immersing the PANI/Nylon-6 electrode with the immobilized oligonucleotide in the potentiometric cell containing complimentary or non-complimentary oligonucleotides ([oligonucleotide] =  $10^{-6}$  M, 0.5 M NaCl).

### *Film Characterization*

UV-spectra of the PANI/Nylon-6 composite films were recorded with Specord M-40 Spectrophotometer (Germany). AFM experiments were performed using Nanoscope IIIa AFM (Digital Instruments, Santa

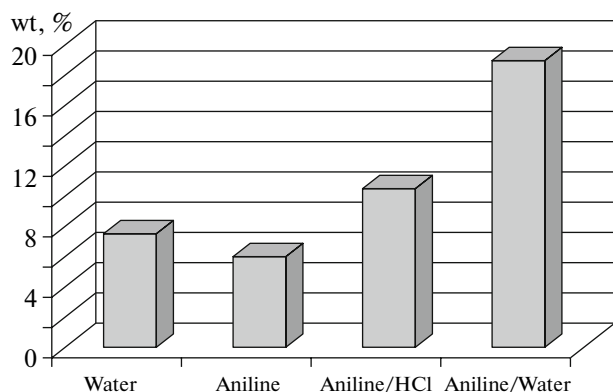


Fig. 1. Sorption kinetics of aniline in Nylon-6 film.

Barbara, CA) with tapping mode. Impedance measurements were performed using IPU-p.62 Impedance Analyzer (Russia) at 10–2000000 Hz frequency range.

## RESULTS AND DISCUSSION

Aniline diffusion into Nylon-6 matrix was monitored by the weight uptake. As comparison, water alone, water with aniline (0.38 M) and aniline in hydrochloride acid solution (0.1 M HCl, 0.38 M) were similarly used for the monitoring. The saturation in each case was obtained within 2–3 hours. The comparative swelling degrees of Nylon-6 films after saturation are presented in Fig. 1. The lowest swelling degree ( $\alpha$ , %) (4%) is observed in pure aniline. The highest degree of swelling (19%) was observed in aqueous 0.38 M aniline solution. Lower swelling degree (11%) of Nylon-6 films in the acidic aniline solution can be explained by electrostatic repulsion of aniline hydrochloride from the partly positively charged polyamide matrix [22].

We selected the Nylon-6 films characterized by the highest swelling degree and saturated in aqueous aniline solution, and then placed them into acidic (0.1 M HCl) solution of ammonium persulfate ( $4.0 \times 10^{-3}$  M) for the polymerization. Oxidative polymerization of aniline in Nylon-6 matrix resulted in conductive polyaniline-Nylon-6 composite material and the U.V.-vis. spectrum of PANI/Nylon-6 film revealed two absorbance maxima at 400 and 780 nm, both characteristic for protonated emeraldine salt (Fig. 2).

Polyaniline was then deprotonated by 1 M NaOH solution to undoped non-conductive form and polyaniline was transformed into an undoped nonconductive form. Comparison of UV-spectra in Figs. 2A and B indicates that after the deprotonation, the absorption bands for PANI salt near 400 and 780 nm disappeared and bands at 320 and 575 nm, characteristic for polyaniline base, appeared. The maximum absorp-

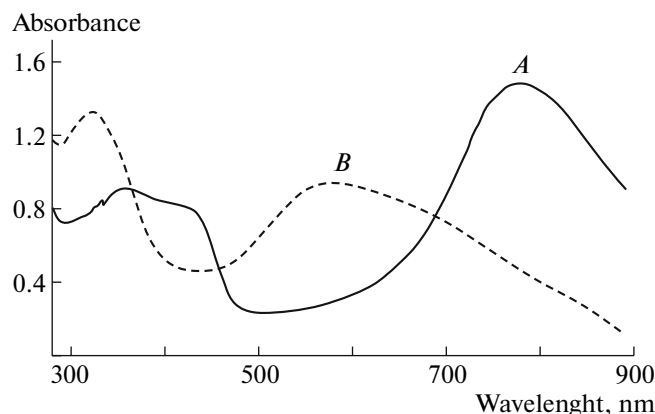


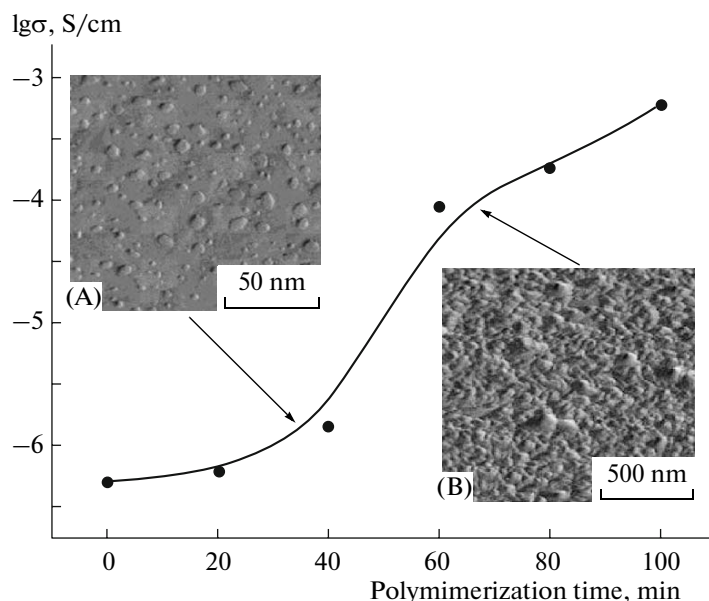
Fig. 2. UV-spectra of PANI/Nylon-6 film, obtained by aniline polymerization in Nylon-6 matrix under normal conditions at 25°C.

tion at 320 nm is attributed to the excitation from  $\pi$  to  $\pi^*$  transition of benzenoid amine structure and the maximum absorption at 575 nm is due to the existence of quinone structure. Notably, this process is reversible and after immersion of these dedoped PANI/Nylon-6 films in 1 M HCl two strong absorption bands at 400 and 780 nm were restored.

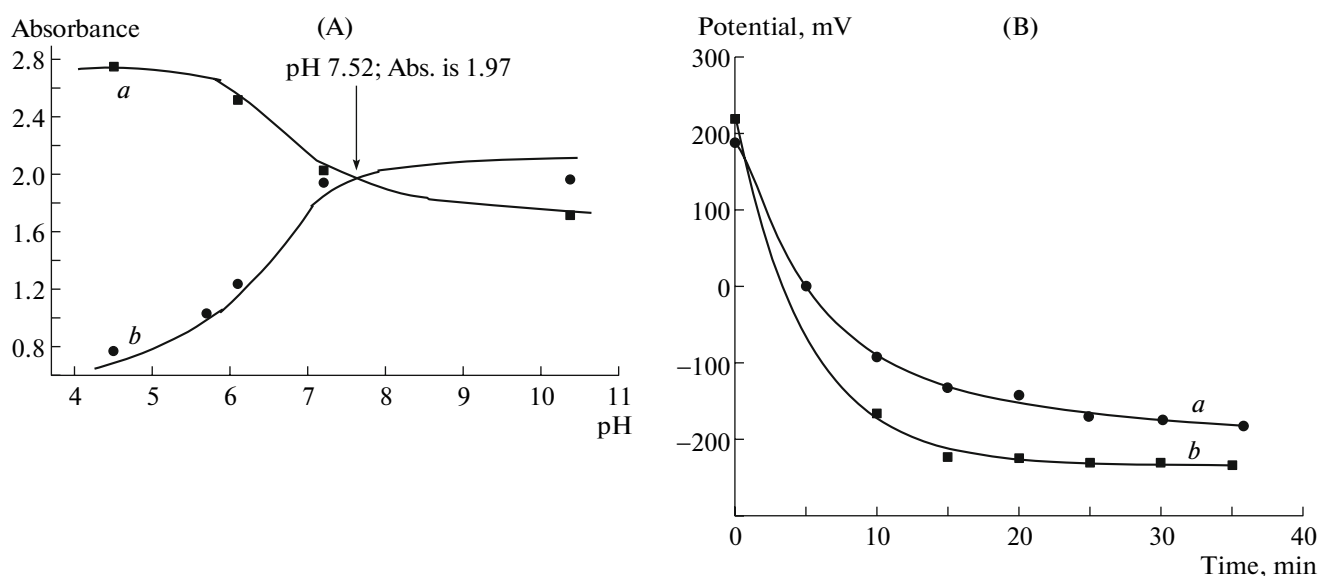
The morphology of PANI/Nylon-6 films was investigated by AFM. Samples for AFM and conductivity measurements were taken out after defined time intervals. As shown in Fig. 3, the conductivity increased to values of  $\sim 10^{-3}$  S/cm after 40–60 min of polymerization. Such percolative behavior is typical as the conducting particles form a continuous phase on Nylon-6 surface. AFM micrographs of these PANI/Nylon-6 composites confirm the observation: isolated particles of 50–150 nm in diameter can be observed after 20 minutes of polymerization and with the increase in polymerization time a continuous layer of polyaniline is seen on the surface.

The pH dependence of the absorbances at 575 and 780 nm are shown in Fig. 4A. As already earlier discussed, deprotonation of polyaniline, caused by an increase in pH, induces a decrease of polaron absorbance at 780 nm. At the same, the absorbance maximum at 575 nm, characteristic for deprotonated polyaniline form, increased with higher pH value. Intersection of two dependences of absorbance at 575 and 780 nm on pH of the medium at pH 7.52 can be related to the  $pK_a$  value of imine nitrogen atom in polyaniline.

The influence of macromolecular ions on the potentiometric response was investigated to evaluate the effect of varying membrane thickness. PANI/Nylon-6 film was immersed into the phosphate buffer, containing sodium salt of polystyrene sulphonic acid [PSSNa] (pH 7, 0.5 M NaCl, [PSSNa] = 0.4 M) and potential was allowed to stabilize. A control was prepared by im-



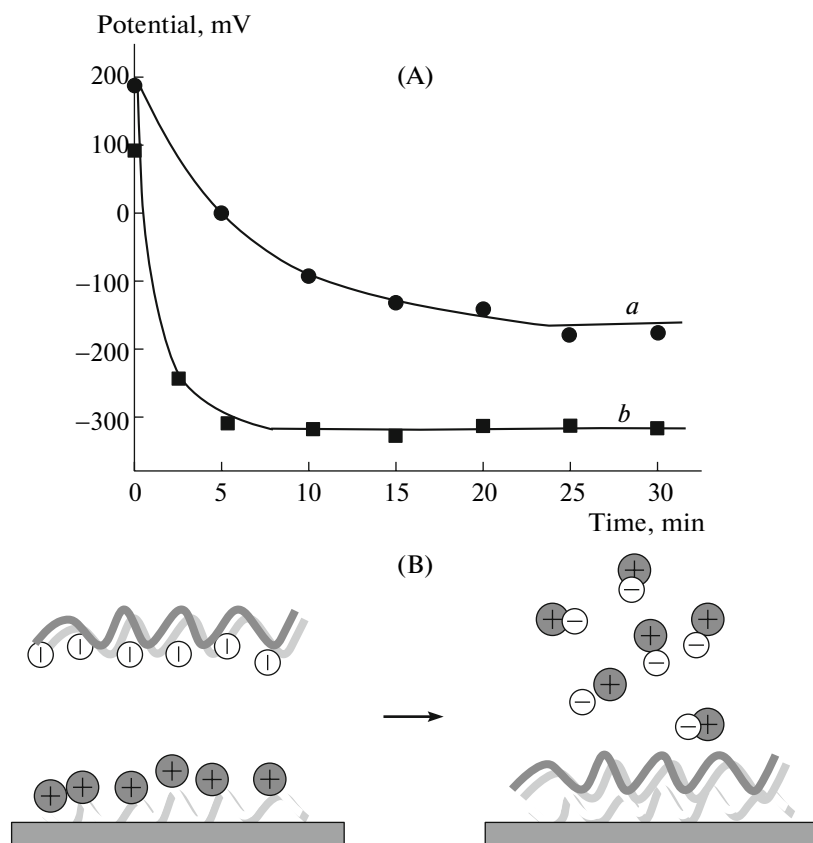
**Fig. 3.** AFM images of PANI/Nylon-6 composite films surface. Polymerization in Nylon-6-6  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 1$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ , at  $t = 20 \text{ min}$  and at  $t = 60 \text{ min}$ , inserted in the curve for conductivity dependence of PANI/Nylon-6 composite films prepared by polymerization in Nylon-6 matrix on polymerization time.



**Fig. 4.** A – Dependence of adsorption at (a) 575 and (b) 780 nm on pH and B – potential-time responses after immersion PANI/Nylon-6 electrode into PSSNa solution (PSSNa, 0.4 M).

mersing the PANI/Nylon-6 to buffer solution only. A strong decrease in potential values by the buffer solution only was observed, but the adsorption of polystyrenesulfonate polyanions caused a decrease of potential value higher by 25–30 mV, from –200 mV to –225 mV (Fig. 4B). Apparently, decrease of potential response after addition of PSSNa solution is caused by adsorption of PSSNa on polyaniline surface due to the electrostatic interaction which caused changes in the membrane properties.

Biological macromolecules with their unique cooperative binding properties were the focus of our next experimental design: to monitor the adsorption of the “probe” macromolecule like ssDNA on Polyaniline/Nylon-6 surface and follow the binding of the complementary cDNA hybridization. PANI/Nylon-6 electrode was immersed into potentiometric cell, containing the thiolated 20 mer – oligonucleotide ([oligonucleotide] =  $10^{-6} \text{ M}$ ). Figure 5B shows change of the potential response in buffer solution in the presence of

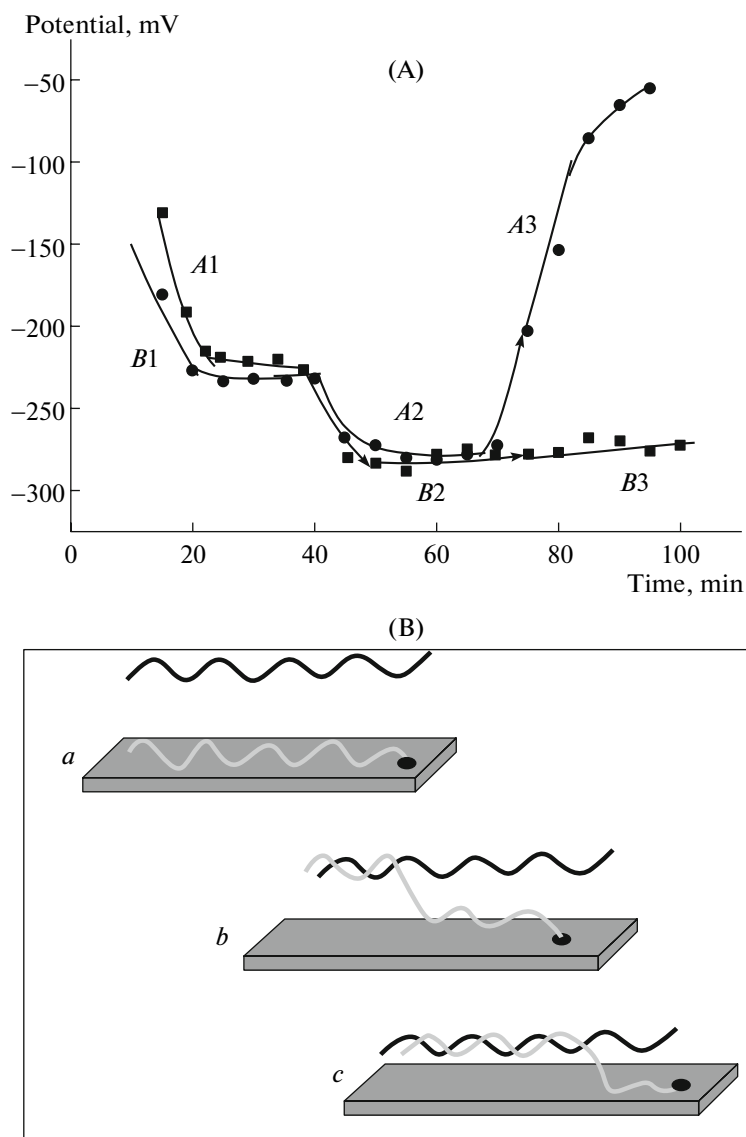


**Fig. 5.** A – (a) Change of potential response in the presence of 20-mer oligonucleotide ( $10^{-6}$  M), (b) blank curve for PANI/Nylon-6 electrode without oligonucleotide. B – Scheme of the interaction between oligonucleotide and polyaniline surface.

20 mer–oligonucleotides with time, just as Fig. 5A shows change of potential response in buffer without any oligonucleotides (control). As seen in Fig. 5B immersion of the composite PANI/Nylon-6 electrode into buffer solution, containing 20 mer–oligonucleotides has induced a 500 mV change of potential as the same change in the control was only 300 mV. Apparently, decrease of potential response effectively monitors the chemisorption of the single oligonucleotide probe on polyaniline surface. After the adsorption of ssODN on the charged Polyaniline/Nylon-6 surface, ssODN forms an interpolymer complex type binding with polyaniline neutralizing the cationic charge [23] (Fig. 6B). Any positively charged polyaniline on the surface would be favorable for ionic non-specific (non-complimentary) binding. For this reason we thiolated the surface with mercaptoethanol as we have previously shown that thiolation type nucleophilic substitution of the quinone ring results in a neutral form of polyaniline segment. In Fig. 6, we present the potential changes for two parallel experiments. In both experiments, the first drop in potential is caused by the addition of the ssODN probe (A1 and B1). The second stage in both experiments is the thiolation step (A2 and B2). The third step in experiment A is the addition of

non-complimentary (ncODN) sample and as was expected after the thiolation, the phosphates groups of the ncDNA are not able to bind to excess cationic charge of polyaniline and thus no potential change is observed (B3). The final experiment is the addition of the complimentary (cODN) strand with the expected hybridization and double strand formation (A3). Sudden increase in the potential is caused by the addition of the cODN strand. As evidenced already with the control experiment with ncODN, this binding can not be due to the adsorption of phosphate groups on polyaniline, but only due to the hybridization reaction. As we are presently investigating the reasons for the potential change of opposite side, we assume the contributing factors are accumulation of the charge due to the double strand ODN formation, and the formation of a barrier for small molecular ion diffusion.

Thus, investigation of the kinetics of oxidative aniline polymerization in the presence of Nylon-6 matrix allows to vary the conductivity and morphology of the obtained composite PANI/Nylon-6 films. A novel biosensor suitable for detection of oligonucleotide-hybridization is derived from polyaniline film formed by oxidative polymerization of aniline into the Nylon-6 matrix as an indica-



**Fig. 6.** Monitoring hybridization in phosphate buffer (pH 7, 0.5 M NaCl). *A1* and *B1* are parallel potential change curves for addition of the ssODN and *A2* and *B2* parallel curves for addition of mercaptoethanol. *A3* is the potential change during addition of cODN and *B3* of ncODN.

tor electrode and an Ag/AgCl electrode (saturated KCl) as a reference electrode. Thiolation of the electrode surface has increased biosensor fast response at detecting the complementary oligonucleotide sequence.

#### REFERENCES

1. Karyakin, A.A., Oksana, A.B., Lukachova, L.V., Karyakina, E.E. // *Sens. Actuator. B-Chem.* 1996. V. 33. P. 34.
2. Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. // *Electroanalysis.* 2003. V. 15. P. 366.
3. Zhou Y., Yu B., Levon, K. // *Materials Chemistry.* 2003. V. 15. P. 2774.
4. Zhou Y., Yu B., Levon K. // *Synth. Met.* 2004. V. 142. P. 137.
5. Zhou Y., Yu B., Shiu E., Levon K. // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 2689.
6. Zhou Y., Yu B., Levon K. // *Biosensors & Bioelectronics* 2005. V. 20. P. 1851.
7. Zhou B., Yu B., Levon K. / "Immunoassay and other Bioanalytical Techniques", Ed: J. van Emon. CRC Press. 2007. P. 167.
8. Wang Y., Zhou Y., Sokolov J., Rigas B., Levon K., Rafailovich M. // *Biosens. Bioelectron.* 2008. V. 24(1). P. 162.
9. Wang Y., Zhou Y., Sokolov J., Rigas B., Levon K., Rafailovich M. // submitted to *Cancer Research*.
10. Fanfan S., Abrou O., Prabhu A., Nasybulin E., Levon K., to be published.

11. Decher G. // *Science*. 2007. V. 227. P. 1232.
12. Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. // *Chemical Reviews*. 2008. V. 108 (2). P. 329.
13. Pud, N. Ogurtsov, A. Korzgenko, G. Shapoval // *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 1701.
14. S.-A. Chen and W.-G. Fang // *Macromolecules*. 1991. V. 24. P. 1242.
15. Im S.S. and Byun S.W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. P. 1221.
16. Byun S.W. and Im S.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 56. P. 425.
17. Byun S.W. and Im S.S. // *Synthetic Met.* 1995. V. 69. P. 219.
18. Byun S.W. and Im S.S. // *Polymer*. 1998. V. 39. P. 485.
19. Neoh K.G., Tag B.K. and Kang E.T. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 9.
20. Oh K.W., Hong K.H., Kim S.H. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1997. V. 74. P. 2094.
21. Nasybulin E., Sergeyev V., Levon K., submitted to *Polymer Composites*.
22. Iwaya T. and Sasaki M. // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. V. 91. P. 2014.
23. Lokshin N. A., Sergeyev V.G., Zezin A.B., Levon K., Kabanov V.A. // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 7564.



УДК 541(64+49):532.72

## BLOCK IONOMER COMPLEX MICELLES WITH CROSS-LINKED CORES FOR DRUG DELIVERY<sup>1</sup>

© 2009 г. Jong Oh Kim, Nataliya V. Nukolova, Hardeep S. Oberoi, Alexander V. Kabanov, and Tatiana K. Bronich

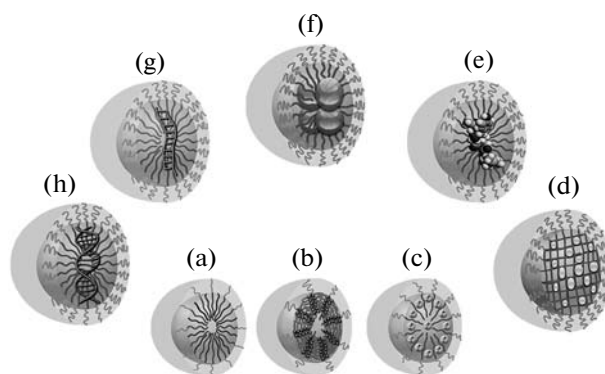
Department of Pharmaceutical Sciences and Center for Drug Delivery and Nanomedicine, College of Pharmacy, University of Nebraska Medical Center, 985830 Nebraska Medical Center, Omaha, NE 68198-5830, USA  
E-mail: akabanovr@unmc.edu; tbronich@unmc.edu

**Abstract**—Soft polymeric nanomaterials were synthesized by template-assisted method involving condensation of the poly(ethylene oxide)-*b*-polycarboxylate anions by metal ions into core-shell block ionomer complex micelles followed by chemical cross-linking of the polyion chains in the micelle cores. The resulting materials represent nanogels and are capable of swelling in a pH-dependent manner. The structural determinants that guide the self-assembly of the initial micelle templates and the swelling behavior of the cross-linked micelles include the block ionomer structure, the chemical nature of metal ions, the structure of the cross-links and the degree of cross-linking. The application of these materials for loading and release of a drug, cisplatin, is evaluated. These cross-linked block ionomer micelles have promise for delivery of pharmaceutical agents.

### INTRODUCTION

Nanoscale polymeric particles are emerging as novel drug delivery systems in biomedical applications. In particular, self-assembled block copolymer micelles have been utilized in pharmaceuticals for development of novel therapeutic [1] and diagnostic modalities [2]. Advantages of the polymer micelles include their small size, long circulation in the bloodstream, ability to circumvent renal excretion and extravasation at sites of enhanced vascular permeability. Recently nanofabrication of polymer micelles was significantly advanced by employing charge driven self-assembly of block copolymers containing ionic and nonionic blocks (“block ionomers”). The idea of using the block ionomers for design of new nanocomposite materials was stimulated by discussions that took place in 1994 between Viktor Kabanov (Moscow State University), Adi Eisenberg (McGill University), and the one of the authors of this paper, Alexander Kabanov. This was inspired by the merge of the knowledge and expertise in structural organization and solution behavior of interpolyelectrolyte complexes [3], self-assembly phenomena in the solutions of ionic block copolymers [4], and the potential application of such materials for drug and gene delivery [1]. During the last fourteen years diverse materials were synthesized by reacting the block ionomers with oppositely charged molecules such as synthetic linear polyelectrolytes [5, 6] or block ionomers [7, 8], surfactants/lipids [9–15], proteins [16–18], or DNA [19,

20]. The driving force for such binding is the release of low molecular mass counterions, originally associated with the components of the complexes, into the external media, which is accompanied by a substantial entropy gain. These complexes belong to the special classes of nanostructured materials combining the properties of cooperative polyelectrolyte complexes [3] and amphiphilic block copolymers [21, 22]. These materials are called “block ionomer complexes (BIC)” [5] or “polyion complex micelles” [7]. BIC containing nonionic water-soluble block, such as poly(ethylene oxide), PEO, form stable aqueous dispersions of ~10 to 100 nm diameter particles with core-shell architecture even upon complete neutral-



**Fig. 1.** BIC compositions and morphologies comprise a broad and series of complexes for incorporating non-natural and natural charged molecules including: (a) synthetic polyions, (b) ionic surfactants, (c) metal ions, (d) DNA, (e) RNA, (f) proteins/protein complexes, (g) low molecular mass peptides and (h) pharmaceutical drugs.

<sup>1</sup>This work was supported by the grants from U.S.A. National Institute of Health CA116590 (T.B.), National Science Foundation DMR-0513699 (A.V.K.) and (T.B.) and Department of Defense USAMRMC 06108004 (A.V.K.).

**Table 1.** Physicochemical characteristics of block copolymers

Block copolymer <sup>a</sup>	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Weight fraction of PEO blocks ( $f_{EO}$ ) <sup>a</sup>
PEO(170)- <i>b</i> -PMA(180)	23.0	1.45	0.33
PEO(125)- <i>b</i> -PMA(180)	21.0	1.16	0.26
PEO(114)- <i>b</i> -PMA(81)	12.0	1.15	0.42
PEO(114)- <i>b</i> -PAA(93)	11.7	1.20	0.43
PEO(80)- <i>b</i> -PAA(104)	11.0	1.25	0.32

<sup>a</sup> The average number of monomer units in PEO and polyacid blocks and content of PEO blocks in block copolymers were calculated using the average molecular weights provided by manufacturer.

ization of charges (Figure 1). The core can comprise polyion/polyion (a), polyion/surfactant (b), or polyion/metal (c) complexes. The core of such BIC can also incorporate a variety of compounds or even particles including biologically active molecules through a combination of electrostatic, hydrophobic, and hydrogen bonding interactions. Such materials are uniquely suited for the delivery of biomacromolecules [23–26], as well as ionic and non-ionic drugs [27–31]. Ionic block lengths, charge density, and ionic strength of the solution affect the formation of stable BIC and, therefore, control the amount of the drug that can be incorporated within the micelles. BIC display transitions induced by changes in pH, salt concentration, chemical nature of low molecular mass counterions as well as temperature, and can be fine-tuned to respond to environmental changes occurring in a very wide range of conditions that could realize during delivery of biological and imaging agents.

Unique features of BIC are also relevant for their use as nanoreactors in the diverse fields of medical and biological engineering. Recently, we proposed to use BIC as micellar templates to synthesize novel polymer micelles with cross-linked ionic cores [32, 33]. Indeed, the cores of the BIC formed between PEO-*b*-polymethacrylate anions (PEO-*b*-PMA) and divalent metal cations (Fig. 1c) were utilized as nanoreactors for cross-linking reactions. Resulting particles were entirely hydrophilic nanospheres, which combine several key structural features that make these systems very beneficial for effective drug delivery. These are: a cross-linked ionic core; a hydrophilic PEO shell; and nanoscale size. They are, in essence, nanoscale single molecules that are stable upon dilution and can withstand environmental challenges such as changes in pH, ionic strength, solvent composition, and shear forces without structural deterioration. These favorable characteristics of the polymer micelles with cross-linked ionic cores motivated our ongoing efforts to elucidate their potential as efficient carriers for the delivery of anticancer drugs. Here we would like to report on the further progress in the use of BIC as templates

for preparation of cross-linked polymeric micelles. Specifically, the objective of this work is to ascertain the structural determinants that guide the self-assembly of BIC templates and physicochemical characteristics of the resulting cross-linked micelles. Indeed, it is important to understand whether the properties of such particles can be easily tuned by varying the composition of the “soft” core (i.e., structure of block ionomer, cross-linker and number of cross-links) and/or by altering the length of PEO chains in the outer corona of the micelles. This, in turn, may affect drug loading efficiency, swelling, interaction and attachment to surfaces, diffusion and drug release properties.

## EXPERIMENTAL

Block copolymers of PEO and methacrylic acid or acrylic acid (further designated as PEO-*b*-PMA and PEO-*b*-PAA) were purchased from Polymer Source Inc., Canada. The sodium salts of these block copolymers were used for preparation of BIC. The list of block copolymers used in this work and their molecular characteristics are presented in Table 1. Diblock copolymer samples are denoted as PEO(*x*)-*b*-PMA(or PAA)(*y*), where *x* and *y* represent the degree of polymerization of the PEO segment and PMA/PAA segment, respectively. For example, PEO(170)-*b*-PMA(180) represents a diblock copolymer containing 170 ethylene oxide repeat units and 180 sodium methacrylate units. The concentration of carboxylate groups in the copolymer samples was estimated by potentiometric titration. Calcium chloride, barium chloride and gadolinium chloride, various cross-linker molecules (1,2-ethylenediamine, 1,5-diaminopentane, N-(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine, cystamine dihydrochloride, 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine)), *cis*-dichlorodiamminoplatinum (II) (cisplatin), and other chemicals were purchased from Sigma–Aldrich (St Louis, MO) and were used as received.

**Turbidity measurements.** The turbidity measurements were carried out at 420 nm using a Perkin-Elmer Lambda 25 UV/VIS spectrophotometer after equilibration of the system for 3 min, which was proven to be sufficient for equilibration. The data are reported as  $(100 - T)/100$ , where *T* is transmittance (%).

**General procedure for the synthesis of cross-linked micelles.** Cross-linked micelles were prepared by the previously described method with a slight modification [32]. In brief, PEO-*b*-polyacid/ $Me^{n+}$  complexes were prepared by mixing an aqueous solution of corresponding PEO-*b*-polyacid with a solution of  $MeCl_n$  at a molar ratio of  $[Me^{n+}]/[COO^-] = 0.3–1.3$ . The 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) was added into solution of PEO-*b*-polyacid/ $Me^{n+}$  complexes to create an active-ester intermediate with carboxylic groups of polyacid segments followed by addition of the solution of cross-linker. The extent of degree of cross-linking was con-

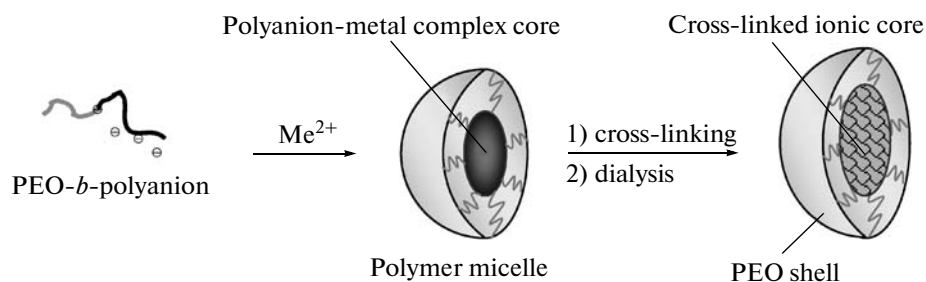


Fig. 2. Scheme for the synthesis of polymer micelles with cross-linked cores.

trolled by the ratio of the amine functional groups to carboxylic acid groups. The reaction mixture was allowed to stir overnight at room temperature. After completion of the reaction, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, 1.5 molar equivalents) was added followed by dialysis, first, against 0.5% aqueous ammonia, and then against distilled water to remove metal ions and byproducts of the cross-linking reaction.

**$^1\text{H}$  NMR analysis.**  $^1\text{H}$  NMR spectra were acquired at pH 5.0 and pH 10.0 and  $25^\circ\text{C}$  using a Varian 500 MHz spectrometer in  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Electrokinetic mobility and size measurements.** Electrophoretic mobility measurements were performed using a “ZetaPlus” analyzer (Brookhaven Instrument Co.) with a 30 mW solid-state laser operating at a wavelength of 635 nm.  $\zeta$ -potential of the particles was calculated from the electrophoretic mobility values using built-in software employing the Smoluchowski  $\zeta$ -potential model. Effective hydrodynamic diameters ( $D_{\text{eff}}$ ) of the particles were measured by photon correlation spectroscopy in a thermostatic cell at a scattering angle of  $90^\circ$  using the same instrument equipped with a Multi Angle Sizing Option (BI-MAS). All measurements were performed at  $25^\circ\text{C}$ . Software provided by the manufacturer was used to calculate the size of the particles and polydispersity indices. The diameters mean values were calculated from the measurements performed at least in triplicate.

**Atomic force microscopy (AFM).** Samples for AFM imaging were prepared by depositing  $5\ \mu\text{L}$  of an aqueous dispersion of cross-linked micelles (ca.  $0.2\ \text{mg/ml}$ ) onto positively charged 1-(3-aminopropyl)silatrane mica surface (APS-mica) for 10 minutes followed by surface washing with deionized water and drying under argon atmosphere. The AFM imaging in air was performed with regular etched silicon probes (TESP) with a spring constant of  $42\ \text{N/m}$  using a Multimode NanoScope IV system (Veeco, Santa Barbara, CA) operated in a tapping mode. The images were processed and the widths and heights of the particles were measured using Femtoscan software (Advanced Technologies Center, Moscow, Russia).

**Preparation of cisplatin-loaded micelles.** The aqueous dispersions of cross-linked micelles were mixed

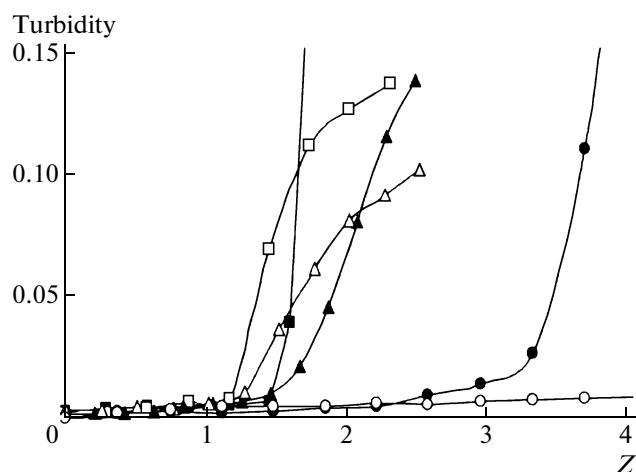
with an aqueous solution of cisplatin ( $1\ \text{mg/ml}$ ) at pH 9.0 at molar ratio of cisplatin to carboxylate groups of the micelle of 0.5 followed by incubation at  $37^\circ\text{C}$  for 48 h. Unbound cisplatin was removed by ultrafiltration using Centricon<sup>®</sup> Plus-20 centrifugal filter units (MWCO 100,000, Millipore).

**Cisplatin assay and release studies.** The Pt(II) content in the micelles was determined by an ion coupled plasma-mass spectrometer, ICP-quadrupole-MS (Varian 810-MS). For the detection of platinum, two isotopes Pt194 and Pt195 were chosen because of their equal abundance (33.0% and 33.8%, respectively). Holmium was used as the internal standard for all measurements. Standard curves in the range of Pt concentrations from  $2\ \text{ng/ml}$  to  $100\ \text{ng/ml}$  were generated by using platinum atomic absorption standard. Appropriate dilutions of the test samples were prepared in  $0.1\ \text{N}$  HCl. Data were acquired and processed using the ICP-MS expert software version 2.1 b103 (Varian). The release of the Pt(II) complexes from the cross-linked polymer micelles in phosphate buffered saline (PBS, pH 7.4,  $0.14\ \text{M}$  NaCl) was evaluated by dialysis method using a membrane with  $3,500\ \text{kDa}$  cutoff. The concentration of Pt(II) species released from the micelles was determined by ICP-MS and expressed as a percentage of the total Pt(II) available and plotted as a function of time.

## RESULTS AND DISCUSSION

Cross-linked micelles were synthesized using a two-step process shown schematically in Fig. 2. First, PEO-*b*-polyanion copolymers were self-assembled into BIC in the presence of divalent metal ions, such as  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$ . Second, the inner core of the BIC was cross-linked by bifunctional agents, and the metal ions were removed by dialysis.

Specifically, PEO-*b*-PMA copolymers were reacted with  $\text{CaCl}_2$  or  $\text{BaCl}_2$  at pH 8.0. The solution behavior of resulting PEO-*b*-PMA complexes was strongly dependent on the length of the polymer segments of the block ionomer and the type of the metal ions. Figure 3 presents turbidity of the PEO-*b*-PMA/ $\text{Me}^{2+}$  systems (where  $\text{Me}^{2+}$  is  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$  ions) as a function of the charge ratio in the mixture,  $Z$ . The latter is ex-



**Fig. 3.** Turbidity in the PEO-*b*-PMA/Me<sup>2+</sup> mixtures as a function of the charge ratio in the mixture,  $Z$ : (▲) PEO(170)-*b*-PMA(180)/Ca<sup>2+</sup>, (△) PEO(170)-*b*-PMA(180)/Ba<sup>2+</sup>, (■) PEO(125)-*b*-PMA(180)/Ca<sup>2+</sup>, (□) PEO(125)-*b*-PMA(180)/Ba<sup>2+</sup>, (○) PEO(114)-*b*-PMA(81)/Ca<sup>2+</sup> and (●) PEO(114)-*b*-PMA(81)/Ba<sup>2+</sup>.

pressed as  $Z = C_m n / C_i$ , where  $C_m$  is Me<sup>2+</sup> molar concentration,  $n$  is the valence of the metal ion, and  $C_i$  is the molar concentration of the carboxylate groups at a given pH. (Since turbidity measurements were performed at pH 8.0 where the ionization of the PMA chains was essentially complete,  $C_i$  equaled the base-molar concentration of the carboxylic acid units.)

The formation of the BIC in PEO(170)-*b*-PMA(180)/Ca<sup>2+</sup> and PEO(125)-*b*-PMA(180)/Ca<sup>2+</sup> mixtures was observed in the vicinity of  $Z = 1.6$  as manifested by an increase in the turbidity of the system. In PEO(170)-*b*-PMA(180)/Ba<sup>2+</sup> and PEO(125)-*b*-PMA(180)/Ba<sup>2+</sup> mixtures the onset of the turbidity

**Table 2.** Effective diameters ( $D_{\text{eff}}$ ) of the PEO-*b*-PMA/Me<sup>2+</sup> complexes

Copolymer	PEO- <i>b</i> -PMA/Ca <sup>2+</sup> complexes ( $Z = 1.6$ )	PEO- <i>b</i> -PMA/Ba <sup>2+</sup> complexes ( $Z = 1.4$ )
	$D_{\text{eff}}^a$ , nm	
PEO(170)- <i>b</i> -PMA(180)	89	71
PEO(125)- <i>b</i> -PMA(180)	102	76
PEO(114)- <i>b</i> -PMA(81)	n/a	410 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Effective diameter denote averaged value calculated from three measurements performed on each sample.  $D_{\text{eff}}$  values were within  $\pm 10$  nm.

<sup>b</sup> Size measurements were performed at the onset of turbidity increase at  $Z = 3$ .

increase was shifted towards the lower values of  $Z$  of about 1.3. Such a shift may be attributed to stronger binding of Ba<sup>2+</sup> ions to carboxylate groups compared to Ca<sup>2+</sup> ions [34, 35]. Formation of nanosized BIC particles in the resulting dispersions was detected by dynamic light scattering (DLS) at the onset of turbidity. Remarkably, no precipitation in the PEO(170)-*b*-PMA(180)/Me<sup>2+</sup> or PEO(125)-*b*-PMA(180)/Me<sup>2+</sup> mixtures was observed over the entire range of the charge ratios studied in this work. In contrast, phase-separation was observed in PMA/Me<sup>2+</sup> systems under comparable conditions (data not shown). Clearly, the block ionomer-metal complexes studied in this work can be considered as a special type of the copolymer with neutralized, hydrophobic segments from the polyion-metal complex and water-soluble PEO chains. Therefore, in the PEO-*b*-PMA/Me<sup>2+</sup> mixtures the water-soluble PEO chains prevented aggregation and macroscopic phase separation of the neutralized PMA/Me<sup>2+</sup> complexes. The resulting complexes self-assembled into micelle-like particles of nanoscale size and formed stable aqueous dispersions [32, 33, 36].

Turbidimetric data also suggest that the solution properties of such complexes depended on the relative weight fraction of hydrophilic PEO blocks ( $f_{\text{EO}}$ ) in the block ionomer as well as the type of the counterion (Table 1). Indeed, the BIC based on PEO(125)-*b*-PMA(180) copolymer ( $f_{\text{EO}} \approx 0.26$ ) generally exhibited higher turbidity than those based on PEO(170)-*b*-PMA(180) copolymer with the same length of ionic block but significantly higher weight fraction of the hydrophilic PEO chains ( $f_{\text{EO}} \approx 0.33$ ). Furthermore, the most "hydrophilic" PEO(114)-*b*-PMA(81) copolymer ( $f_{\text{EO}} \approx 0.42$ ) did not form BIC with Ca<sup>2+</sup> ions in the entire range of the charge ratios studied. However, this copolymer formed BIC with Ba<sup>2+</sup> ions at relatively high  $Z \approx 3$ . We posit that in all cases the metal ions bind with the PMA chains of the block ionomers. However, the self-assembly of BIC is dependent on the induced amphiphilicity of the resulting complexes. The complexes containing block ionomers with low PEO fraction were most likely to aggregate. The complexes with relatively high PEO content were dependent on the counterion nature. In particular, the Ba<sup>2+</sup> neutralized PMA chain was more lipophilic than Ca<sup>2+</sup> neutralized PMA chain, which explained the observed differences in the aggregation behavior in these systems.

The sizes of the PEO-*b*-PMA/Me<sup>2+</sup> micelles determined by DLS are presented in Table 2. Formation of small (100 nm and less) particles with narrow particle size distribution was detected in PEO(170)-*b*-PMA(180)/Me<sup>2+</sup> and PEO(125)-*b*-PMA(180)/Me<sup>2+</sup> mixtures. Noteworthy, the complexes formed by the block ionomer with a lower content of PEO chains, PEO(125)-*b*-PMA(180), were larger than those formed by PEO(170)-*b*-PMA(180). Such trend is typ-

ical for polymeric amphiphiles forming core-corona aggregates: a decrease in the weight fraction of corona-forming block shifts aggregate structures toward smaller mean curvature and larger size [37]. These results are also in agreement with the data for similar complexes formed by hydrophilic polyhydroxyethylacrylate-*b*-poly(acrylic acid) copolymers and  $\text{Al}^{3+}$  ions [38]. It was demonstrated that the size of these aggregates increased as the weight fraction of the neutral block in the copolymer decreased. Also, interestingly, the PEO-*b*-PMA/ $\text{Ba}^{2+}$  particles were smaller compared to the corresponding PEO-*b*-PMA/ $\text{Ca}^{2+}$  particles. This may be explained by a greater lipophilicity of the  $\text{Ba}^{2+}$  neutralized PMA chain compared to the  $\text{Ca}^{2+}$  neutralized PMA chain. The PEO(114)-*b*-PMA(81)/ $\text{Ba}^{2+}$  BIC represented relatively large aggregates with a broad size distribution.

The pronounced effect of the block ionomer structure on the self-assembly of BIC was further reinforced by examining the PEO-*b*-PAA/ $\text{Me}^{2+}$  mixtures (see Fig. 4). The copolymer with high content of PEO block PEO(114)-*b*-PAA(93) ( $f_{\text{EO}} \approx 0.43$ ) did not exhibit increase in turbidity in presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the entire range of the charge ratios studied. We posit that similar to the above discussed (PEO(114)-*b*-PMA(81) ( $f_{\text{EO}} \approx 0.42$ ) the complexes of this copolymer with  $\text{Ca}^{2+}$  ions were too hydrophilic to form self-assembled aggregates. In contrast, PEO(80)-*b*-PAA(104) copolymer with decreased weight fraction of PEO block appeared to readily form such aggregates with  $\text{Ca}^{2+}$  ions at  $Z \geq 1.7$ .

Interestingly, the self-assembly in PEO(80)-*b*-PAA(104)/ $\text{Me}^{n+}$  systems can be also controlled by using metal ions with different binding affinity or valency. Indeed, the formation of PEO(80)-*b*-PAA(104)/ $\text{Gd}^{3+}$  aggregates was observed in the vicinity of stoichiometric charge ratio,  $Z = 1$ . Furthermore, the PEO(80)-*b*-PAA(104)/ $\text{Ba}^{2+}$  and PEO(80)-*b*-PAA(104)/ $\text{Gd}^{3+}$  aggregates were much smaller (ca. 60 nm) than those formed in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ions (ca. 140 nm). In contrast to PEO(114)-*b*-PAA(93)/ $\text{Ca}^{2+}$  mixtures, which did not exhibit aggregation, the aggregates were formed in PEO(114)-*b*-PAA(93)/ $\text{Ba}^{2+}$  or PEO(114)-*b*-PAA(93)/ $\text{Gd}^{3+}$  mixtures at relatively high concentrations of metal ions. For example, in PEO(114)-*b*-PAA(93)/ $\text{Ba}^{2+}$  mixture the particles with diameters of approximately 150 nm were detected only at  $Z \geq 3$ .

It is very important to note in our view that the onset of self-assembly in PEO(114)-*b*-PAA(93)/ $\text{Ba}^{2+}$  systems can be altered by addition of homopolyelectrolyte PAA into the mixture. Titration of an equimolar mixture of PEO(114)-*b*-PAA(93) block ionomer and PAA ( $M_n = 8,000$ ) (based on base-molar concentrations of the carboxylic acid units) with  $\text{BaCl}_2$  resulted in formation of BIC aggregates at  $Z \approx 1$  similar to PEO(80)-*b*-PAA(104)/ $\text{Ba}^{2+}$  systems (Fig. 4). We be-

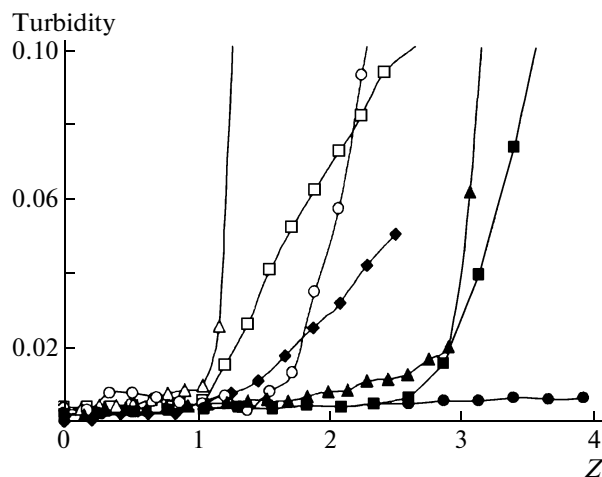


Fig. 4. Turbidity of PEO-*b*-PAA/ $\text{Me}^{2+/3+}$  mixtures as a function of the charge ratio in the mixture,  $Z$ . (●) PEO(114)-*b*-PAA(93)/ $\text{Ca}^{2+}$ , (■) PEO(114)-*b*-PAA(93)/ $\text{Ba}^{2+}$ , (▲) PEO(114)-*b*-PAA(93)/ $\text{Gd}^{3+}$ , (◆) mixture of PEO(114)-*b*-PAA(93) and PAA/ $\text{Ba}^{2+}$ , (○) PEO(80)-*b*-PAA(104)/ $\text{Ca}^{2+}$ , (□) PEO(80)-*b*-PAA(104)/ $\text{Ba}^{2+}$ , (△) PEO(80)-*b*-PAA(104)/ $\text{Gd}^{3+}$ .

lieve that addition of PAA to the block ionomer is equivalent to a decrease in the relative weight fraction of PEO block, which favors the self-assembly behavior. Specifically, the weight fraction of PEO chains in an equimolar mixture of PEO(114)-*b*-PAA(93) and PAA corresponds to  $f_{\text{EO}} \approx 0.34$ , which is similar to PEO(80)-*b*-PAA(104) ( $f_{\text{EO}} \approx 0.32$ ). It is likely that the shift in the onset of self-assembly in PEO(114)-*b*-PAA(93)/PAA/ $\text{Ba}^{2+}$  mixtures is a result of segregation of neutralized PAA chains of homopolyelectrolyte and block ionomer into joint polyion-metal cores of the BIC. Validation of this hypothesis is of considerable theoretical and practical interest and is ongoing in our laboratories. Overall, these data suggest that solution behavior and macroscopic characteristics of BIC with polyion/metal cores strongly depend on the relative ratio of nonionic and anionic blocks of the block ionomer and nature of condensing multivalent metal ions.

Block ionomer/ $\text{Me}^{2+}$  complexes were further utilized as templates for the synthesis of cross-linked polymer micelles (*c*/PEO-*b*-PMA or *c*/PEO-*b*-PAA) as presented in Fig. 2. Cross-linking of the core of the PEO-*b*-polyacid/ $\text{Me}^{2+}$  micelles was achieved via condensation reactions between the carboxylic groups of polyion chains and the amine functional groups of 1,2-ethylenediamine in the presence of a water-soluble carbodiimide, EDC. The “targeted” degree of cross-linking was defined as a ratio of amine functional groups to carboxylic acid groups. It represents the maximum theoretical amount of cross-linking that can take place, rather than the precise extent of amidation, which was shown to be lower [31]. Following the cross-linking reaction (overnight, room temperature) the size of the aggregates only slightly increased,

**Table 3.** Physicochemical characteristics of cross-linked micelles at pH 7.0<sup>a</sup>

BIC template	Theoretical ("targeted") cross-linking degree (%)	Z	$D_{\text{eff}}^b$ , nm	$\zeta^c$ , mV
PEO(170)- <i>b</i> -PMA(180)/Ca <sup>2+</sup>	20	1.6	156	-30
PEO(125)- <i>b</i> -PMA(180)/Ca <sup>2+</sup>	20	1.6	176	-25
PEO(114)- <i>b</i> -PMA(81)/Gd <sup>3+</sup>	20	1.2	141	-23
PEO(114)- <i>b</i> -PAA(93)/Ba <sup>2+</sup>	40	3.2	169	-32

<sup>a</sup> Cross-linked micelles were prepared using 1,2-ethylenediamine as cross-linking agent.

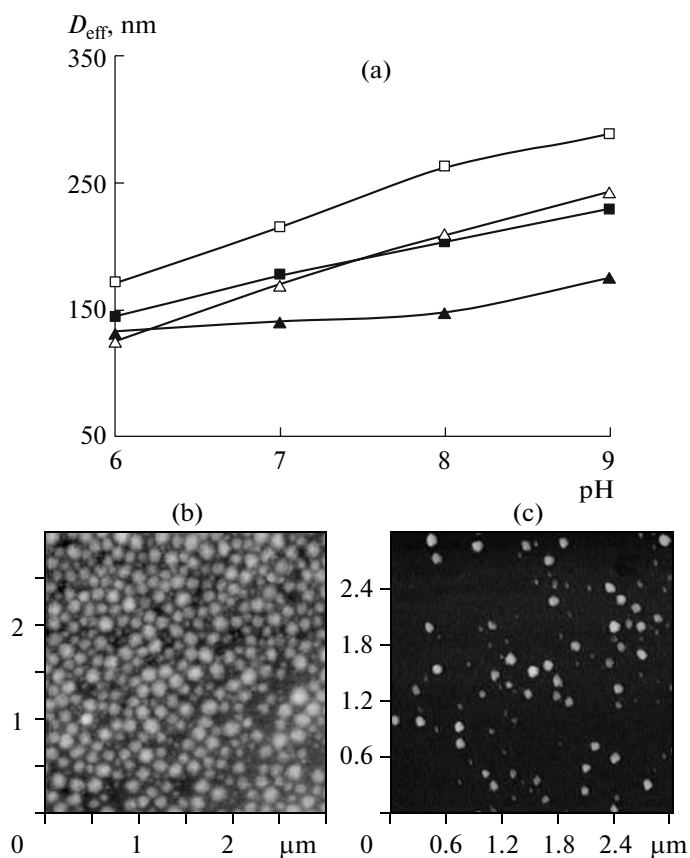
<sup>b</sup> Effectiive diameter denote averaged value calculated from three measurements performed on each sample.  $D_{\text{eff}}$  values were within  $\pm 5$  nm.

<sup>c</sup>  $\zeta$  are potential values were calculated from three measurements performed on each sample and were within  $\pm 5$  mV.

which indicated that formation of cross-links was limited to the individual BIC particles. A strong chelating agent, EDTA was added to the reaction mixtures to bind and extract the metal ions, which cemented the ionic core. This was followed by an exhaustive dialysis, first, against 0.5% aqueous ammonia, and then against distilled water to remove the metal ions and byproducts of the cross-linking reactions. Should there be no

cross-linking of the micellar core, the dissociation into individual chains would occur, since the block ionomers are soluble under these conditions. However, the particles with the net negative charge and diameters in the range of 140 nm to 180 nm were present in the aqueous dispersions (Table 3). It is important to note that after the dialysis the sizes of the formed *c*l-PEO-*b*-PMA (or PAA) particles were significantly larger than the sizes of the original BIC templates. Such an expansion was consistent with the removal of the metal ions and formation of water-swollen block ionomer nanostructures. We have previously described such structures as polymer micelles with cores comprised a network of the cross-linked polyanions surrounded by a flexible hydrophilic shell composed of PEO blocks [32]. In other words such structures are believed to at least partially retain the core-shell distribution of the ionic and nonionic chains similar to the original BIC templates. Although block ionomers used to prepare BIC micellar templates had different molecular weights and compositions, there was no drastic difference in the dimensions of the resulting cross-linked micelles. The size of the particles did not change even upon 100-fold dilution, which further confirmed successful covalent cross-linking of the micelles. Notably, these cross-linked micelles had a relatively high net negative charge (Table 3). Clearly, these particles maintained significant portion of the acid functionalities although some portion of the carboxylic groups were consumed during reaction.

The hydrogel-like behavior of these micelles was observed upon a change of pH. Their size increased considerably with increasing pH, which was completely reversible (Fig. 5a). This was accompanied by an increase in the net negative charge (not shown). Evidently, the swelling was induced by ionization of the carboxylic groups at high pH. The size and shape of cross-linked block ionomer micelles at various pH values were further characterized by tapping-mode AFM. This technique allows visualization of the entire particles and yields their heights and widths. The typical images of *c*l/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles are presented in Fig. 5. The particles were deposited at different pH and then dried at the mica. As expected, they appeared to be spherical and at pH 7.0 had a



**Fig. 5.** (a) Effective diameter ( $D_{\text{eff}}$ ) of cross-linked micelles as a function of pH: ( $\square$ ) *c*l/PEO(170)-*b*-PMA(180); ( $\blacksquare$ ) *c*l/PEO(125)-*b*-PMA(180); ( $\blacktriangle$ ) *c*l/PEO(114)-*b*-PMA(81); and ( $\triangle$ ) *c*l/PEO(114)-*b*-PAA(93). (b, c) Tapping-mode AFM images of *c*l/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles in air at pH 7.0 (b) and pH 5.5 (c) deposited on APS-mica. Scan size is 3.0  $\mu\text{m}$ .

**Table 4.** Physicochemical characteristics of *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles at pH 7.0

Targeted degree of cross-linking	10%	20%	30%	40%	60%
$D_{\text{eff}}$ (nm)	$324.7 \pm 5.9$	$214.6 \pm 3.1$	$172.9 \pm 1.8$	$134.8 \pm 1.7$	$127.2 \pm 2.3$
$\zeta$ -potential (mV)	$-25.8 \pm 3.4$	$-31.3 \pm 3.7$	$-29.4 \pm 1.4$	$-35.2 \pm 1.4$	$-35.3 \pm 1.4$

number-averaged height of  $3.45 \pm 0.06$  nm and diameter of  $111.4 \pm 0.4$  nm (Fig. 5b). It is known that imaging in the air usually provides lower numbers for the height of the sample as a result of the drying process, but higher numbers for the width, due to the tip convolution effect. Therefore, it is likely that *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles collapsed on the mica surface upon drying and were visualized by AFM as flattened circular images. The high diameter versus height aspect ratio (ca. 32) was in agreement with the expected flexible, shape-adaptable character of these nanostructures imparted by the “soft” PMA cores. However, at pH 5.3 the *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles were characterized by significantly greater height and lower diameter values. An averaged height was determined to be  $18.9 \pm 0.3$  nm and the diameters were  $82.3 \pm 0.1$  nm. We believed that upon acidification the PMA collapsed which resulted in the formation of more rigid structures. Such structures were more robust upon deposition on the mica, thus, were characterized by a lower dimension aspect ratios (ca. 4.4) as was determined from the analysis of the AFM images.

Altogether, the cross-linked block ionomer micelles displayed volume transitions at the nanosized scale in response to changes in pH, and, therefore, can be termed nanogels. The core-shell architecture of these nanogels provides for well-defined spatial orientation of the polymer chains. Such behavior is instrumental for the design of drug carriers with controlled loading and release characteristics.

The swelling of hydrogels strongly depends on the degree of polymer cross-linking and the structure of the cross-linker. Therefore, these parameters were also expected to affect the swelling behavior of the cross-linked micelles. To elucidate the effects of the cross-linking density, the cross-linked micelles were prepared from the same stock solution of template PEO(170)-*b*-PMA(180)/Ca<sup>2+</sup> micelles using different targeted degrees of cross-linking from 10% to 60%. As mentioned above, these numbers represent just the nominal extent of cross-linking that could occur while the actual degree of cross-linking is expected to be significantly less. Due to the colloidal nature of the micelles, the conventional solution-state <sup>1</sup>H NMR does not permit to determine the precise number of cross-links per micelle. However, at pH 10 when the cores of the micelles are completely swollen and the hindrance of the amide groups in the cores is minimal, this technique allowed us to monitor, at least qualitatively, the changes in the extent of cross-linking upon the syn-

thesis. Indeed, the integral intensity of the signal due to the methylene protons adjacent to amide groups (resonance at  $\delta \sim 3.2\text{--}3.3$  ppm) progressively increased as the targeted degree of cross-linking increased from 10% to 60%. An estimated number of cross-links per block ionomer chain in the micelles with the targeted degree of cross-linking of 10% was ca. 3. This value gradually increased and reached 9 for the micelles with the targeted cross-linking degree of 60%. It is important to note that the diamine cross-linker can also form a “loop” within a single polyanion chain instead of linking two different chains as well as attach to polyanion by only one amino group resulting in a free amine. The <sup>1</sup>H NMR signal at  $\delta \sim 3.2\text{--}3.3$  ppm accounts for all types of amide groups including those formed due to these side reactions. Therefore, the determined numbers of the cross-links in the *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles can be overestimated. Nevertheless, these numbers corresponded to only ca. 10% yield of the targeted degree of cross-linking.

The hydrodynamic diameters ( $D_{\text{eff}}$ ) and  $\zeta$ -potentials of the *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles with various cross-linking densities are presented in Table 4. As expected the micelles with lower degrees of core cross-linking exhibited significant swelling, whereas the highly cross-linked micelles (e.g., 40% and 60%) exhibited only a modest increase in  $D_{\text{eff}}$  compared to the precursor BIC templates micelles ( $D_{\text{eff}} \approx 90$  nm). Surprisingly, the zeta-potential values of cross-linked micelles became more negative as the theoretical degree of cross-linking increased from 10% to 20%. This may be due to a decrease in the effective Stern layer of the particles with smaller diameters.

Another important factor determining the macroscopic characteristics of cross-linked micelles is a structure of the cross-linking agent. We explored the effects of the hydrophobicity of the cross-linker on the swelling behavior using several diamino cross-linkers such as 1,2-diaminepentane, 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine), N-(3-amino-propyl)-1,3-propanediamine, and cystamine (Table 5). In this study the cross-linked micelles with targeted 20% degree of cross-linking were prepared from the same stock solution of PEO(170)-*b*-PMA(180)/Ca<sup>2+</sup> complexes which provided a uniform template for the reaction. Following the cross-linking and removal of the Ca<sup>2+</sup> ions the pH-dependence of swelling behavior of the *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles with various

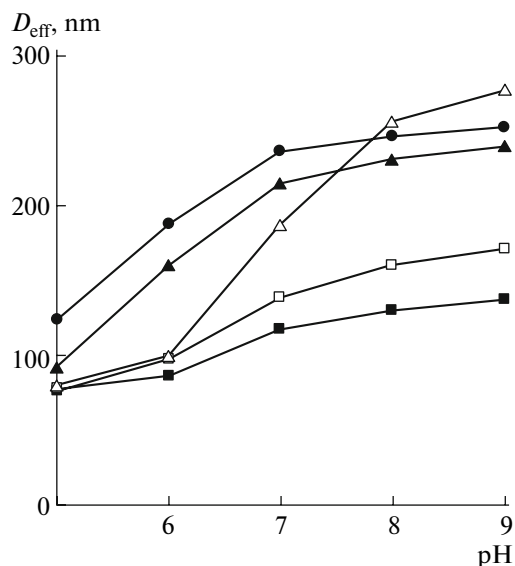
**Table 5.** Characteristics of the cross-linkers used in the study

Cross-linker	Structure	M. w. <sup>a</sup>	$x \lg P^b$
1,2-ethylenediamine	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60.1	-1.3
1,2-diaminepentane	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	102.2	-0.3
N-(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	131.1	-1.0
2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine)	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	148.2	-1.7
Cystamine	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	152.2	-0.1

<sup>a</sup> Data are presented for free bases.

<sup>b</sup> The values of  $x \lg P$  are from PubChem website and represent the predicted values of the octanol/water partition coefficients ( $\lg P$ ) of organic compounds.

cross-linkers was studied by DLS (Fig. 6). Upon increase of pH, all types of *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles underwent significant swelling. However, the use of more hydrophobic cross-linkers produced cross-linked micelles with smaller sizes at any given pH. The relative hydrophobicity values of the cross-linkers are presented in Table 5. Clearly, as the hydrophobicity of the cross-linker increased the size of the micelles decreased (Fig. 6). The micelles with the most hydrophilic cross-linker, 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) exhibited the most pronounced volume transition upon pH changes. In contrast, the micelles containing relatively hydrophobic cross-linkers such as 1,2-diamonepentane or cystamine, exhibited only a modest increase in  $D_{\text{eff}}$ . Interestingly, the <sup>1</sup>H NMR data suggest that the more hydrophobic the cross-linker is the higher the relative number of cross-



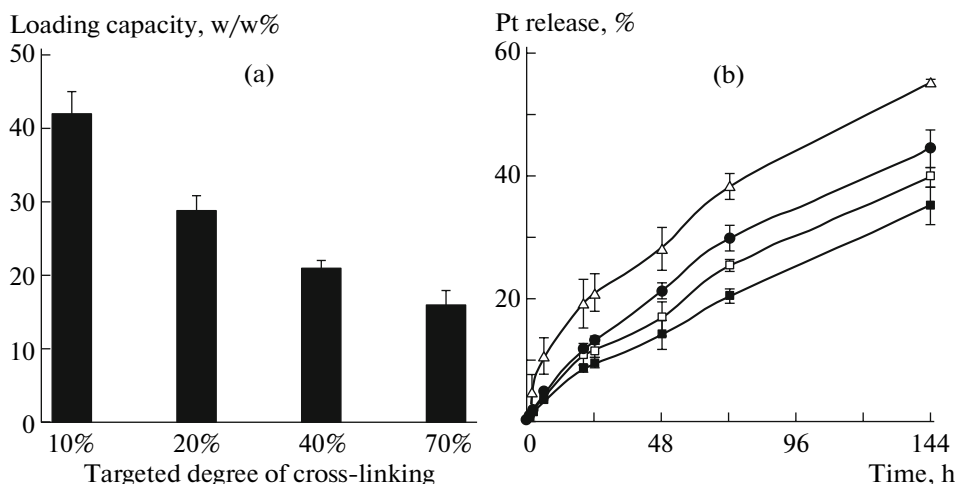
**Fig. 6.** Effective diameter ( $D_{\text{eff}}$ ) of *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles prepared using different cross-linkers as a function of pH: (▲) ethylenediamine, (□) 1,5-diaminopentane, (■) cystamine, (△) N-(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine, (●) 2,2'-(ethylenedioxy)-bis(ethylamine).  $D_{\text{eff}}$  values were calculated from three measurements performed on each sample and are within  $\pm 10$  nm.

links in the core of the micelles is achieved during the reaction (data not shown). This is understandable considering that the relatively hydrophobic core of the PEO-*b*-PMA/ $\text{Ca}^{2+}$  micelles would favor incorporation hydrophobic cross-linkers compared to the hydrophilic ones. Therefore, by adjusting the hydrophobicity of the cross-linker one can control the swelling characteristics of the cross-linked micelles.

Interestingly, *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles with cross-links formed by N-(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine exhibited a sharp increase of the size in the pH range from 8 to 6. This cross-linker contains an ionizable secondary amino group with pK value around 8.3 [39]. Therefore, we believe that pH-induced protonation of this group resulted in electrostatic interaction of the cross-linker with the carboxylate groups in the cores of the micelles and decrease of the volume. All together, the properties of the cross-linked micelles can be altered by varying the block ionomer structure, number of the cross-links, the hydrophobicity of the cross-linker, and the use of cross-linkers with ionizable groups. Therefore, a wide variety of cross-linked micelles with different sizes and charges can be synthesized from the same micellar template simply by using different types of linkers.

The ionic character of the core of the cross-linked micelles allowed for the encapsulation of charged therapeutic molecules. As was previously demonstrated [31] cisplatin, a potent anticancer drug, can be successfully incorporated in such micelles. It was of interest to investigate whether the cisplatin loading capacities of cross-linked micelles and release profile of the drug can also be tailored by altering the degree of cross-linking. Therefore, cisplatin was immobilized in *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles with targeted degrees of cross-linking of 10, 20, 40, and 70%. The loading was achieved by simple mixing of the drug solutions with aqueous dispersion of the micelles at 37°C and pH 9.0. This resulted in a decrease of the size and net negative charge of the cross-linked micelles due to progressive neutralization of the PMA segments as a result of cisplatin reaction with the carboxylate groups. Notably, the drug loaded cross-linked micelles were stable in aqueous dispersions, exhibiting





**Fig. 7.** (a) Cisplatin loading capacity of *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles with different degrees of cross-linking at 37°C; (b) release of Pt(II) complexes from cisplatin-loaded polymer micelles with various targeted degrees of cross-linking in PBS (pH 7.4, 0.14 M NaCl) at 37°C: (■) 10%, (□) 20%, (●) 40%, (△) 70%.

no aggregation or precipitation for a prolonged period of time (weeks). The cisplatin loading capacity of *c*/PEO(170)-*b*-PMA(180) micelles with different degrees of cross-linking is shown in Fig. 7a. Interestingly, the micelles with higher degree of cross-linking exhibited lower loading. This is probably due to the differences in the total content of carboxylate groups that decreases as the cross-linking degree increases. Additionally, the distribution of cross-linkers in the micelle core can also affect the loading capacity. Upon cross-linking reaction the carboxylate groups are buried in the polyion-metal complex core and their number and accessibility for carbodiimide activation are limited. In consequence, it is possible that the cross-linking reactions are limited to some exterior layer of the core. At the higher degrees of cross-linking, the free volume of this layer should decrease, which may hinder the accessibility of the micelle core to the drug molecules. Furthermore, the micelles with higher degree of cross-linking may have relatively more hydrophobic core environment, which additionally hinder incorporation of rather hydrophilic molecules of cisplatin.

The release of the Pt(II) compounds from the micelles is essential for exhibiting the drug activities in the physiological conditions. It proceeds via an exchange reaction between chloride ions and carboxylic groups of PMA in the platinum complexes. Hence, the release profiles were examined for cisplatin-loaded polymer micelles with various degree of cross-linking in phosphate buffered saline (PBS, pH 7.4, 0.14 M NaCl) using equilibrium dialysis. All types of micelles displayed sustained release of Pt species under physiological conditions as shown in Fig. 7b and no burst release was observed. Of particular interest was the finding that the release rate was higher for the micelles with high density of cross-links. For instance, during 24 hours the micelles with 70% degree of cross-linking released  $20.9 \pm 3.1\%$  of incorporated Pt(II), while the

micelles with 10% degree of cross-linking released only  $9.2 \pm 0.5\%$ . This may be due to some spatial differences in drug localization in micelles with different density of cross-links in the cores. Micelles with a higher degree of cross-linking may have more peripheral drug localization allowing easier chloride exchange and hence faster release. Indeed, for the drugs that are chemically incorporated into the polymer carrier the mechanism of release is complex, multistep process. In our case it should involve, first, the penetration of chloride ions into the micelle core, followed by exchange between chloride ions and carboxylic groups in Pt(II) complexes, and, finally, diffusion of Pt(II) species out of the micelles. The observed decay of drug release with the increasing degree of cross-linking of the micelles may be also related to the hydrophobic nature of the core of cisplatin-loaded micelles. Since the core of the micelles with low density of cross-linking can accommodate higher amount of cisplatin, it became more hydrophobic which may hamper the in and out diffusion of water, chloride ions and Pt(II) species.

The observed release characteristics are likely to be beneficial from the standpoint of the chemotherapeutic drug delivery in the body. By preventing the premature drug release the drug-loaded micelles will be more efficiently delivered to the tumor. Importantly, the composition of the “soft” core (i.e., cross-linking density and structure of cross-linker) can be easily tuned to modulate drug loading efficiency, swelling, diffusion and drug release properties. Furthermore, since PEO-coated nanoparticles avoid renal excretion [40], we anticipate that an unwanted side effect of free cisplatin, namely, nephrotoxicity can be also suppressed.

## CONCLUSIONS

Block ionomer complexes based on PEO-*b*-polycarboxylate anions and divalent metal ions were utilized for

template-assisted synthesis of a new type of functional nanosystems—hydrophilic polymer micelles with cross-linked ionic cores. Importantly, the overall synthetic approach is robust and versatile to allow for modification of the core and shell compositions that then control the macroscopic properties of the micelles. The ionic character of the core allows for the encapsulation of charged therapeutic or diagnostic molecules while the cross-linking of the core will suppress dissociation of the micelle upon dilution. The finding on the dependence of the loading and release of the cisplatin demonstrate that polymer micelles with cross-linked ionic cores are promising supramolecular carriers that may allow to control the biodistribution and pharmacokinetics of the drug to improve the therapeutic outcomes.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Dr. Luda Shlyakhtenko (Nanoimaging Facility at UNMC) for the assistance with AFM studies, Dr. Frederic Laquer (University of Nebraska at Omaha) for assistance with and use atomic absorption spectrophotometer.

#### REFERENCES

- Batrakova, E. V., Bronich, T. K., Vetro, J. A. and Kabanov, A. V. in *Nanoparticulates as Drug Carriers*, pp. 57–93, Ed. by V. Torchilin (Imperial College Press, London, 2006).
- Torchilin, V. P. *Adv Drug Deliv Rev* **54**, 235 (2002).
- Kabanov, V. in *Multilayer Thin Films*, pp. 47–86, Ed. by G. Decher and J.B. Schlenoff (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- Moffitt, M., Khougaz, K. and Eisenberg, A. *Accounts of Chemical Research* **29**, 95 (1996).
- Kabanov, A. V., Bronich, T. K., Kabanov, V. A., Yu, K. and Eisenberg, A. *Macromolecules* **29**, 6797 (1996).
- Gohy, J.-F., Varshney, S. K., Antoun, S. and Jerome, R. *Macromolecules* **34**, 2745 (2001).
- Harada, A. and Kataoka, K. *Macromolecules* **28**, 5294 (1995).
- Gohy, J.-F., Varshney, S. K. and Jerome, R. *Macromolecules* **34**, 3361 (2001).
- Bronich, T. K., Kabanov, A. V., Kabanov, V. A., Yu, K. and Eisenberg, A. *Macromolecules* **30**, 3519 (1997).
- Kabanov, A. V., Bronich, T. K., Kabanov, V. A., Yu, K. and Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9941 (1998).
- Bronich, T. K., Cherry, T., Vinogradov, S. V., Eisenberg, A., Kabanov, V. A. and Kabanov, A. V. *Langmuir* **14**, 6101 (1998).
- Bronich, T. K., Popov, A. M., Eisenberg, A., Kabanov, V. A. and Kabanov, A. V. *Langmuir* **16**, 481 (2000).
- Bronich, T. K., Solomatin, S. V., Yaroslavov, A. A., Eisenberg, A., Kabanov, V. A. and Kabanov, A. V. *Langmuir* **16**, 4877 (2000).
- Bronich, T. K., Ouyang, M., Kabanov, V. A., Eisenberg, A., Szoka, F. C., Jr. and Kabanov, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11872 (2002).
- Solomatin, S. V., Bronich, T. K., Eisenberg, A., Kabanov, V. A. and Kabanov, A. V. *Langmuir* **23**, 2838 (2007).
- Harada, A. and Kataoka, K. *Macromolecules* **31**, 288 (1998).
- Kishimura, A., Koide, A., Osada, K., Yamasaki, Y. and Kataoka, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46**, 6085 (2007).
- Batrakova, E. V., Li, S., Reynolds, A. D., Mosley, R. L., Bronich, T. K., Kabanov, A. V. and Gendelman, H. E. *Bioconjugate Chemistry* **18**, 1498 (2007).
- Kabanov, A. V., Vinogradov, S. V., Suzdaltseva, Y. G. and Alakhov, V. Y. *Bioconjug Chem.* **6**, 639 (1995).
- Kataoka, K., Togawa, H., Harada, A., Yasugi, K., Matsumoto, T. and Katayose, S. *Macromolecules* **29**, 8556 (1996).
- Hillmyer, M. A. *Science (Washington, DC, United States)* **317**, 604 (2007).
- Zhang, L., Khougaz, K., Moffitt, M. and Eisenberg, A. *Amphiphilic Block Copolymers*, 87 (2000).
- Vinogradov, S. V., Bronich, T. K. and Kabanov, A. V. *Bioconjug Chem.* **9**, 805 (1998).
- Katayose, S. and Kataoka, K. *Bioconj Chem* **8**, 702 (1997).
- Bronich, T. K., Nguyen, H.-K., Eisenberg, A. and Kabanov, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8339 (2000).
- Oishi, M., Nagasaki, Y., Itaka, K., Nishiyama, N. and Kataoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1624 (2005).
- Bronich, T. K., Nehls, A., Eisenberg, A., Kabanov, V. A. and Kabanov, A. V. *Colloids Surf., B* **16**, 243 (1999).
- Nishiyama, N., Yokoyama, M., Aoyagi, T., Okano, T., Sakurai, Y. and Kataoka, K. *Langmuir* **15**, 377 (1999).
- Stapert, H. R., Nishiyama, N., Jiang, D.-L., Aida, T. and Kataoka, K. *Langmuir* **16**, 8182 (2000).
- Oh, K. T., Bronich, T. K., Bromberg, L., Hatton, T. A. and Kabanov, A. V. *J. Control. Release* **115**, 9 (2006).
- Bontha, S., Kabanov, A. V. and Bronich, T. K. *J Control Release* **114**, 163 (2006).
- Bronich, T. K., Keifer, P. A., Shlyakhtenko, L. S. and Kabanov, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8236 (2005).
- Bronich, T. K., Bontha, S., Shlyakhtenko, L. S., Bromberg, L., Hatton, T. A. and Kabanov, A. V. *J. Drug Target* **14**, 357 (2006).
- Hunt, J. P. *Metal Ions in Aqueous Solution* (1963).
- Ogawara, K., Kawazoe, S., Tamura, T., Kawauchi, S., Satoh, M. and Komiyama, J. *Polymer* **39**, 437–440 (1997).
- Li, Y., Gong, Y.-K., Nakashima, K. and Murata, Y. *Langmuir* **18**, 6727 (2002).
- Jain, S. and Bates, F. S. *Science* **300**, 460 (2003).
- Sanson, N., Bouyer, F., Gerardin, C. and In, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 1463 (2004).
- Palmer, B. N. and Powell, H. K. J. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972–1999)*, 2089 (1974).
- Greish, K., Fang, J., Inutsuka, T., Nagamitsu, A. and Maeda, H. *Clin. Pharmacokin.* **42**, 1089 (2003).

УДК 541(64+13)

## SINGLE-COMPONENT LAYER-BY-LAYER WEAK POLYELECTROLYTE FILMS AND CAPSULES: LOADING AND RELEASE OF FUNCTIONAL MOLECULES

© 2009 г. V. A. Kozlovskaya<sup>a</sup>, E. P. Kharlampieva<sup>a</sup>, I. Erel-Unal<sup>b</sup> and S. A. Sukhishvili<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332

<sup>b</sup> Department of Chemistry and Chemical Biology, Stevens Institute of Technology, Hoboken, NJ 07030

e-mail: ssukhish@stevens.edu

**Abstract**—Poly(carboxylic acid) hydrogel films and hollow capsules undergo reversible size changes in response to variations in pH and/or ionic strength. The films and capsules were obtained from hydrogen-bonded poly-N-vinylpyrrolidone/poly(carboxylic acid) layer-by-layer films by chemical crosslinking of the polyacid, followed by pH-induced removal of poly-N-vinylpyrrolidone. Surface-attached hydrogel films present attractive matrices for reversible pH-stimulated loading and/or controlled release of large amounts of synthetic or natural macromolecules including proteins. By varying acidity of poly(carboxylic acids), the hydrogel swelling and the corresponding values of pH for encapsulation/release of functional molecules could be tuned in a wide range from pH 5 to 10. In addition, the capsules are capable of entrapping macromolecules by “locking” the capsule wall with an electrostatically associating polycation, followed by the release of the encapsulated macromolecules at high salt concentrations.

### INTRODUCTION

One of the important trends in modern biotechnology, biomedical engineering and personal care technologies is a need in designing of “smart” materials capable of delivering in a controlled way a variety of functional molecules such as proteins, drugs, fragrances, or cosmetic ingredients. These intelligent materials should either reside at a solid surface (such as of an implant), or be dispersed in a medium as micro- or nano-carriers loaded with a functional cargo. Polymers are an obvious choice as surface coatings or/and encapsulation materials, and many synthetic or natural polymers have been used as matrices for trapping and release of functional compounds from biodegradable coatings at stent surfaces [1, 2] degradable solid porous particles [3], or natural polymer hydrogels for cell encapsulation [4, 5]. Often, a response of polymer matrices to environmental stimuli, such as pH or temperature is required. Examples include potential control of the release rate of functional compounds in response to local environment, such as acidity in tissues associated with cancer or bacterial infection, or a possibility to control release of chemicals by cooling or by direct or remote heating of the polymer matrix.

In this paper, we describe our approach to engineer pH-responsive weak polyelectrolyte ultrathin hydrogels, which are either attached to solid surfaces, or comprise the polymer wall of a hollow delivery container. Our strategy is based on using hydrogen-bonded layer-by-layer (LbL) multilayers as precursor films for engineering environmentally responsive matrices. The choice of the LbL technique provides us with two major advantages: (1) the possibility to conformally

coat solid substrates of any shape, and (2) the fine and convenient control of the polymer coating thickness afforded by the step-by-step nm-scale deposition procedure. Specifically, we will focus on weak polyelectrolyte surface hydrogels and hollow capsules as matrices for controlled permeation, loading and release of functional chemical and biological molecules. The potential of hydrogels as protein- and drug-carrying materials has been earlier explored for bulk hydrogels [6–8], while the area of ultrathin functional hydrogels as smart surface matrices or containers remained largely uncharted.

While at surfaces, hydrogels form a soft three-dimensional matrix that can provide an ideal environment for hosting a variety of functional molecules such as drugs or proteins. Relatively thick, hundreds of nanometers, surface-bound hydrogels were earlier obtained by radiation-induced attachment of polymer thin films to functionalized surfaces [9–12] but this approach can not be universally applied to complex surfaces. Ultrathin surface hydrogels comprised of two polymer components synthesized via thermal- and photo-cross-linking of hydrogen-bonded multilayers were reported by Rubner and co-workers [13]. Serizawa *et al.* has engineered LbL surface hydrogels using sequential chemical cross-linking during polymer assembly [14, 15], and studied pH- and ionic-strength-regulated adsorption of charged dyes within such hydrogel coatings [16]. We summarize our results on single-component surface-attached hydrogels derived from hydrogen-bonded multilayers, and show that such hydrogels provide an excellent pH-driven control of loading and release of functional molecules. We also review our work on constructing hollow polymer containers with hydrogel ultrathin polymeric walls, which

are capable of controlling permeability, and therefore loading and release of macromolecules to/from such containers in response to environmental pH. During the last decade, hollow LbL polymeric capsules composed of oppositely charged polyelectrolytes have been intensively studied [17–19] as potentially useful carriers for therapeutic agents [20]. An important feature of such containers is the availability of internal volume within such capsules, which can be filled with water or organic solvent [21] and serve as a depot for delivery of chemicals, or for sensing [22, 23] and catalysis [24, 25] applications. To impart LbL capsules with novel functions, natural polyelectrolytes and biomacromolecules [26, 27] have been exploited for capsule wall construction. Several types of pH responsive capsule systems were also recently produced using electrostatic LbL assembly. pH-Controlled pore formation and healing for poly(styrene sulfonate)/poly(allylamine) hydrochloride (PSS/PAH) capsules was described by Antipov *et al.* [28]. PSS/PAH and poly(methacrylic acid)/PAH (PMAA/PAH) capsules were shown to demonstrate a reversible size change under the extreme pH conditions of 11.2 and 2.8, respectively [29]. Lvov and co-workers also performed self-assembly of tannic acid with strong and weak polycations and produced capsules with the lowest permeability at pH 5–7 [30]. The potential of hollow multilayer capsules to encapsulate large amounts of chemicals and to controllably release the capsule content has also been explored [31, 32]. The pH-dependent permeability of the capsule wall was utilized for controlled inclusion and release of materials [33, 34].

Here, we demonstrate the potential of surface-attached hydrogels and hollow hydrogel-wall capsules produced from hydrogen-bonded multilayers for a pH-/salt-triggered release of macromolecules. Our approach is based on our previous findings that hydrogen-bonded multilayers such as poly-N-vinylpyrrolidone/PMAA (PVPON/PMAA) or poly(ethylene oxide)/PMAA (PEO/PMAA) disintegrate at pH values below physiological [35]. Selective chemical cross-linking of the polycarboxylic acid component of the capsule wall with a diamine cross-linker, followed by release of a neutral polymer from the film render the capsule wall stable at physiological pH. Furthermore, we show that pH swelling profiles of these surface hydrogels and capsules can be finely tuned by choosing various poly(carboxylic acid)s for hydrogen-bonded self-assembly, as well as by varying the density of cross-links. Such tuning is important as various applications may require systems with particular swelling/release characteristics including those with swelling profiles opposite under acidic or basic conditions. For example, in oral drug delivery, swelling and subsequent release of a drug is expected to occur upon pH change from 1–4 to ~7.5 [36], while bacterial infections are associated with local pH lowering from pH 7.5 to pH 6.5–5 [37].

## EXPERIMENTAL

**Materials.** PMAA ( $M_w = 150$  kDa), poly(acrylic acid) (PAA;  $M_w = 360$  kDa), poly(2-ethylacrylic acid) (PEAA;  $M_w = 304$  kDa), PAH ( $M_w = 70$  kDa), PVPON ( $M_w = 55$  kDa), FITC labeled dextrans with molecular weight of 500, 150, 70, and 4 kDa, hydrochloric acid, sodium hydroxide, sodium chloride, dibasic and monobasic sodium phosphate, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (EDC), N-hydroxysulfosuccinimide sodium salt (NSS), ethylenediamine (EDA), lysozyme (Lys), pancreas ribonuclease A (RNase), and heparin were purchased from Sigma-Aldrich. All chemicals were used without any further purification. Quaternized poly(4-vinylpyridine) with 90% degree of quaternization (QPVP-90) was synthesized according to the literature using poly(4-vinylpyridine) with  $M_w$  200 kDa (Sigma-Aldrich) [38]. D<sub>2</sub>O with 99.9% isotope content was purchased from Cambridge Isotope Laboratories and was used as received. The SiO<sub>2</sub> template particles were purchased from Polysciences Inc. as 10% dispersions in water and were of  $4.0 \pm 0.2$  microns in diameter.

Dialysis of capsules was performed in 100  $\mu$ L Micro DispoDialysers (SpectrumLabs, Canada).

Millipore (Milli-Q system) filtered water with a resistivity 18.2 M $\Omega$  was used in all experiments.

**Fluorescent labeling of PMAA.** The labeling of PMAA was performed as described elsewhere [39]. Specifically, PMAA was dissolved in 0.1 M phosphate buffer solution and the solution pH was adjusted to 5 with 0.1 M sodium hydroxide solution. The polymer solution was mixed with EDC and NSS, 5 mg/ml each, and stirred for 30 min. The activation step was followed by adding fluoresceinyl-EDA solution at pH 6 with constant stirring for 10 hours in darkness. Fluoresceinyl-EDA was synthesized as described earlier [40]. The labeled PMAA was dialyzed against phosphate buffer (pH 7, 0.1 M) for at least 7 days and then pure deionized water for 12 h. The molecular weight cutoff of dialysis tubing was 25 kDa. The dialysis was interrupted after no traces of fluorescence could be determined in the dialysis water. The dialyzed polymer solution was lyophilized and 0.2 mg/ml solutions of labeled PMAA at pH 2 were prepared and used for capsule preparation.

**Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR).** *In situ* ATR-FTIR deposition and cross-linking experiments were done with a Bruker Equinox-55 Fourier transform infrared spectrometer equipped with a narrow-band mercury cadmium telluride detector. The experiments were performed using a home-built flow-through cell. The PVPON/PMAA multilayers were deposited onto a flat surface of oxidized Si. The oxidation of the surface, priming with the first layer, multilayer deposition, and calculation of the amount adsorbed has been previously described in the literature [41].

**Confocal laser scanning microscopy (CLSM).**

Confocal images of capsules were obtained with an LSM 5 PASCAL laser scanning microscope (Zeiss, Germany) equipped with C-Apochromat 63×/1.2 water immersion objective. Capsules were visualized through deposition of the FITC-labeled PMAA within the last two bilayers of PVPON/poly(carboxylic acid) capsules. The excitation wavelength was 488 nm.

**Cross-linking of hydrogen-bonded multilayers on flat substrates.** In a typical ATR-FTIR experiment, 10 layers of PVPON/PMAA (below the number of layers will be denoted as a bottom index, e.g., (PVPON/PMAA)<sub>10</sub>) were constructed at pH 2. Conditions of the cross-linking reaction are detailed below.

**Preparation of hydrogel capsules.** Deposition of hydrogen-bonded multilayers of PVPON/PMAA on particulate substrates has been described previously [42]. Briefly, 0.2 mg/mL polymer solutions were used within a typical deposition time of 15 min. Hydrogen-bonded multilayers were deposited directly onto silica microparticles at pH 2 starting from PVPON. Each deposition cycle was followed by washing three times with a water solution with pH adjusted to 2. Suspensions were settled down by centrifugation at 1200 rpm for 1 min to remove the supernatant. Deposition, washing, and re-dispersion steps were performed in a shaker (Fisher Scientific) at 1600 rpm. To make the capsules visible in CLSM, the labeled PMAA was deposited in the last two bilayers. When a desired number of layers were deposited, cross-linking was performed. The detailed procedure included activation of the carboxylic groups with 5 mg/mL solution of EDC and NSS at pH 5 followed by reaction with 5 mg/mL solution of EDA at pH 5.8 for different period of times. After several washings of the particle suspension in phosphate buffer at pH 4.6 the cores were dissolved by shaking the particle dispersion for 4 h in 8% aqueous HF solution yielding hollow capsules. After that the dispersion of capsules with cross-linked PMAA walls was dialyzed in a buffer at pH 8.0 to ensure a removal of PVPON. Capsules were then transferred to pH 4.6 by dialysis against phosphate buffer solution for 4 h.

**Preparation of capsules for CLSM.** In studies of the pH- and ionic-dependence of the size of cross-linked polyacid capsules using CLSM, capsules were fixed at the surface of Lab-Tek chambered coverglass. The procedure included the addition of a drop of a dispersion of hollow capsules to the chamber. The chambers of the Lab-Tek coverglass were then sequentially filled with buffer solutions at a certain pH and ionic strength.

**Scanning electron microscopy (SEM).** SEM analysis was performed using a LEO 982 DSM instrument with a field-emission gun at an operation voltage of 1 or 5 kV. A drop of a capsule suspension was applied to a pre-cleaned silicon wafer and measurements were conducted after specimens were allowed to dry for two hours.

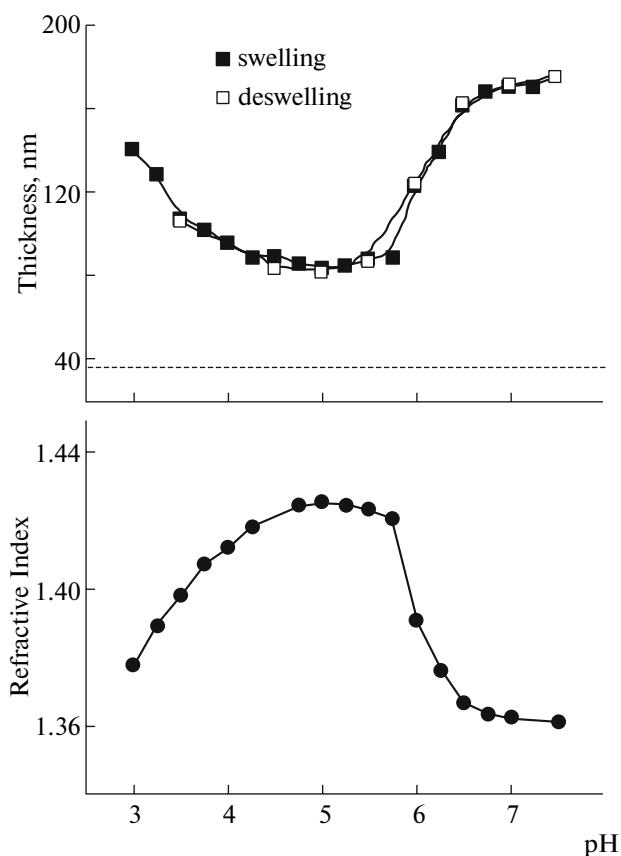
**Film thickness measurements.** Thickness measurements of dry films as well as film swelling were done using a custom-made phase-modulated ellipsometer. Before film deposition, silicon wafers were first cleaned as described elsewhere [42]. To enhance surface adhesion of the subsequently grown multilayer to a silicon wafer, two polymer bilayers were first deposited as a precursor film. First, the surface of a silicon wafer was exposed to 0.2 mg/mL PAH solution in 0.01 M phosphate buffer at pH 9 which additionally contained 0.1 M NaCl. At the second polymer adsorption step, PMAA was allowed to self-assemble from 0.2 mg/mL solution in 0.01 M phosphate buffer at pH 5. This cycle was repeated until 2 bilayers of PAH/PMAA were deposited at the surface. Hydrogen-bonded PVPON/PMAA films were then deposited from 0.2 mg/mL polymer solutions at pH 2. After depositing 20 or 40 bilayers, films were cross-linked as described above. Wafers containing cross-linked multilayers were then exposed to pH 8 for 30 min to remove remains of PVPON and activation agents, transferred to pH 4.6 and dried. For measurements of dry films, samples were dried under a stream of nitrogen. Studies of film swelling were performed using a cylindrical flow-through liquid cell. Detailed description of the ellipsometry setup and swelling measurements are described elsewhere [43].

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Surface-Attached PMAA LbL Hydrogels*

**Preparation and swelling of PMAA surface-attached hydrogels.** The formation of surface-attached PMAA layered hydrogels was first studied using *in situ* ATR-FTIR (data not shown). The hydrogen-bonded PVPON/PMAA multilayers were deposited at pH 2 and resulted in a total dry thickness of 38 nm for (PVPON/PMAA)<sub>10</sub> film. Using *in situ* ATR-FTIR, we have earlier confirmed that an activation of carboxylic groups within the hydrogen-bonded film with water-soluble EDC and an addition of EDA resulted in the formation of amide bonds, and that PVPON was completely released from the film after the exposure of the cross-linked film to pH 8.0 [44]. This observation was in good agreement with the earlier finding of complete dissociation of PVPON/PMAA multilayers at pH values higher than 6.9 [45].

The bilayer thickness of PVPON/PMAA film deposited at pH 2 was ~4 nm. After cross-linking PVPON/PMAA multilayers, films were exposed to pH 8 for 30 min to remove residual amounts of PVPON and the activation agents, transferred to pH 4.6 and dried, the dry film thickness decreased by ~45%, as was demonstrated for (PVPON/PMAA)<sub>20</sub> and (PVPON/PMAA)<sub>40</sub> films. Release of PVPON from the PVPON/PMAA films was also monitored by ellipsometry.



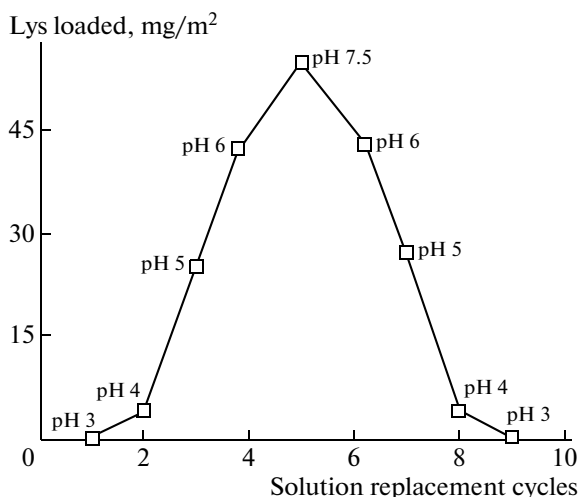
**Fig. 1.** *In situ* ellipsometry measurements of swollen film thickness (top panel) of the crosslinked hydrated (PMAA)<sub>10</sub> film as a function of pH supported by 0.01 M phosphate buffer. The thickness measurements taken upon increasing or decreasing pH are shown as filled and open squares, respectively. Thickness of dry (PMAA)<sub>10</sub> film is indicated with the dashed horizontal line.

Swelling of (PMAA)<sub>10</sub> surface hydrogels followed by phase modulated ellipsometry is shown in Fig. 1. Exposure of dry films to 0.01 M phosphate buffer at pH 4.6 resulted in an increase of film thickness from 38 to 80 nm. Based on the reported  $pK_a$  values of PMAA (between 6 and 7) [39], the polyacid does not carry electric charge at pH 4.6, and the observed ~80% thickness increase is due to hydration of uncharged PMAA segments. Using data for PMAA hydrogel swelling at pH 4.6, the molecular weight between cross-links,  $M_c$ , was estimated for PMAA with molecular weight of 150 kDa using the Flory equation [46] for nonionic gels. However, because the swelling was constrained laterally, it was necessary to revise the Flory equation for the case of one-dimensional swelling as described in our previous study [44]. Application of the Flory equation for the hydrogel swelling data shown in Fig. 1 yielded  $M_c = 960$  Da, implying that there are about 11 PMAA monomer units between cross-links. As will be shown below, this estimate includes both types of cross-links, i.e., covalent and ion-

ic ones. Swelling in this pH range occurs due to increased ionization of the carboxylic groups of PMAA. Specifically, strong hydrogel swelling also occurred at pH < 4.5 where carboxylic groups of PMAA are largely protonated. This type of swelling indicated that PMAA hydrogels also contained amino groups and, thus these hydrogels are amphoteric in nature. Inclusion of the basic groups within hydrogels occurred because a fraction of EDA used as a cross-linker during hydrogel synthesis reacted with PMAA chains through one end only. The presence of one-end attached amino groups in the cross-linked PMAA network was confirmed in our previous paper [47]. At neutral pH values, protonated amino groups of EDA are included in ionic pairs with carboxylate groups, and ionic cross-links  $NH_3^+/COO^-$  coexist with covalent ones within the hydrogel. At pH < 4.5, hydrogels swell because the protonation of carboxylic groups involved in ionic  $NH_3^+/COO^-$  cross-links occurs, and the hydrogel acquires positive charge. The hydrogel swelling was highly reversible and reproducible with increasing or decreasing pH. In the following sections, we explore how the amphoteric nature of the PMAA hydrogels can be used for controlled loading and release of charged compounds.

**Inclusion of macromolecules: lys and heparin.** Loading of proteins and heparin within the PMAA hydrogel was studied *in situ* using two complementary techniques – ATR-FTIR and ellipsometry. Lys, a protein with an isoelectric point of 11.5 [48], was selected as a model protein which is positively charged at neutral pH values. The kinetics of Lys adsorption within (PMAA)<sub>5</sub> and (PMAA)<sub>10</sub> hydrogels was fast, and the adsorbed amount saturated after ~15 min when 0.1 mg/mL protein solutions were used. Figure 2 shows that ~98% of Lys loaded at pH 7.5 is released when the gel is exposed to pH 4, when carboxylic groups became completely protonated. Such good correlation of the amount of Lys loaded within the film with the charge density of the PMAA hydrogels points to essentially electrostatic nature of protein interactions with the hydrogel matrix. The similar trend of reversible binding of positively charged protein within (PMAA)<sub>5</sub> hydrogels was obtained with RNase (data are not shown).

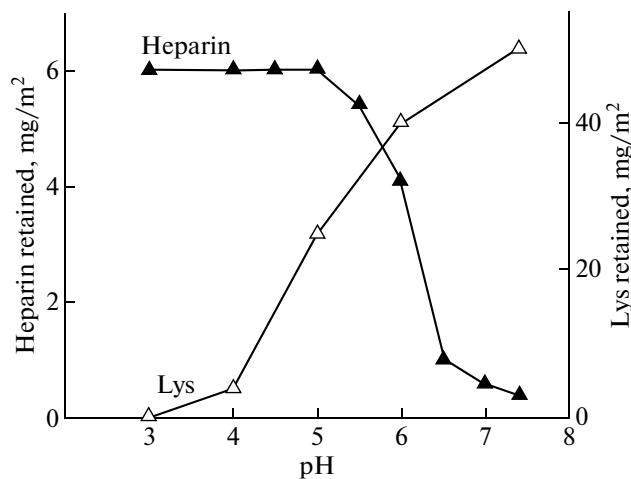
The amount of Lys bound with the (PMAA)<sub>5</sub> hydrogel at pH 7.5 was 54 mg/m<sup>2</sup> or 10 times larger than the maximum monolayer capacity calculated for end-on oriented monolayer of this protein based on Lys molecular size of 3 × 3 × 4.5 nm [41] and the protein density of 1.37 g/cm<sup>3</sup>. The high capability of the (PMAA)<sub>5</sub> hydrogels to absorb Lys indicates the inclusion of the protein within the whole hydrogel thickness. This result indicates that the hydrogel mesh size is large enough to allow transport of Lys globules through the hydrogel matrix. Above we have calculated the number of monomer units between crosslinks to be



**Fig. 2.** Reversible pH-controlled absorption and release of Lys into/from surface-attached (PMAA)<sub>5</sub> hydrogel quantified by *in situ* ATR-FTIR. The dry thickness of (PMAA)<sub>5</sub> hydrogel was 23 nm (including a 10-nm precursor layer) as quantified by ellipsometry. The equilibrated values of calibrated amount adsorbed are shown after the hydrogel was brought in contact with 0.1 mg/mL Lys solutions at various pH values from 3 to 7.5; pH values were supported by 0.01 M phosphate buffer solutions.

11, when both ionic and covalent crosslinks were taken into account. Using our estimate that only a half of these crosslinks are covalent, we conclude that the distance of 22 monomeric units between covalent crosslinks allows diffusion of Lys within the hydrogel. Further confirmation of penetration of Lys within the bulk of the film was obtained in ellipsometry, which showed that dry thicknesses of Lys-loaded (PMAA)<sub>n</sub> films scaled linearly with the number of PMAA layers within bare hydrogel matrix.

Negatively charged macromolecules such as heparin could also be included within the amphoteric hydrogels. Amount of heparin loaded at pH 3 was proportional to PMAA hydrogel thickness, and about twice as much heparin was included in (PMAA)<sub>10</sub> compared to (PMAA)<sub>5</sub> films as monitored by ellipsometry (data not shown). Figure 3 contrasts the inclusion of heparin and Lys within the surface hydrogel as various pH values. As in the case of Lys, heparin adsorption was irreversible towards dilution with buffer solutions at a constant pH. However, heparin was effectively released from the PMAA hydrogel upon an increase in pH, i.e., when the hydrogel carboxylic groups deprotonated and acquired negative charge. In a similar way, at physiological pH values of 7.5, the most abundant plasma protein albumin could not be included into the (PMAA)<sub>5</sub> matrix (experiments were done with 0.1 mg/mL bovine serum albumin), because of both the size and the charge considerations.

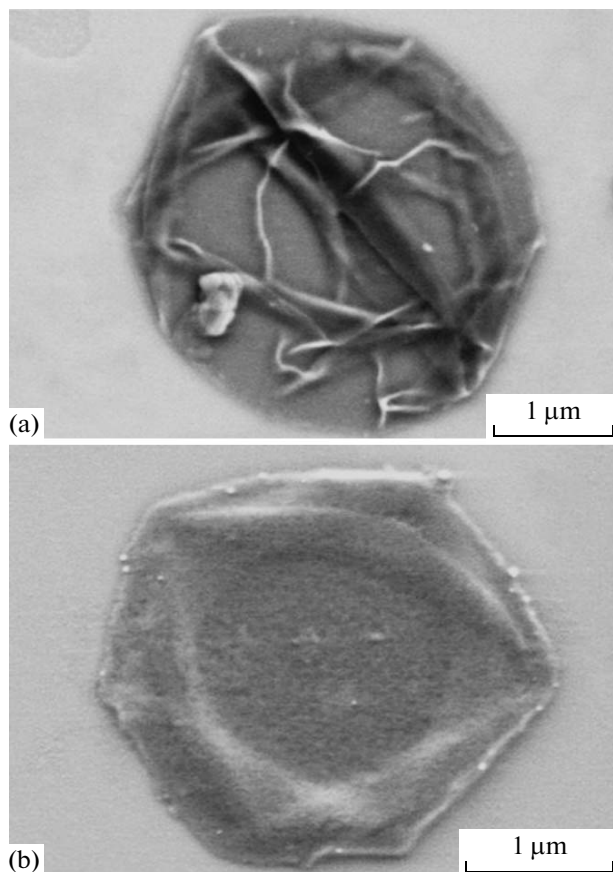


**Fig. 3.** pH dependence of amounts of Lys (open triangles) and heparin (filled triangles) absorbed within (PMAA)<sub>5</sub> hydrogel as inferred from *in situ* ATR-FTIR and confirmed with ellipsometry; pH values were supported by 0.01 M phosphate buffer solutions.

### Hydrogel Capsules

**Preparation of PMAA hydrogel capsules.** In this work we took advantage of the use of silica particles whose decomposition in acidic solutions of hydrofluoric acid is highly compatible with high stability of hydrogen-bonded PVPON/PMAA films in acidic media. It is known from the literature that dissolution of other widely used cores such as melamine formaldehyde or polystyrene particles could either cause multilayer shell defects due to osmotic stress during core dissolution [49] or could modify the polymeric shell properties due to deposition of residual material within the wall [50]. Following the procedure developed for hydrogels attached to flat substrates, PVPON/PMAA core-templated films were activated and cross-linked at pH 5 and 5.8, respectively, and then produced hollow capsules were extensively dialyzed at pH 8 to ensure complete removal of PVPON and residual amounts of EDC/NSS moieties from the cross-linked multilayers. Figure 4 compares SEM images of (PVPON/PMAA)<sub>7</sub> capsules before cross-linking (a) and PMAA cross-linked capsules (b) after PVPON was released and the EDC/NSS moieties were hydrolyzed via dialysis at pH 8, when these capsules were dried from de-ionized water (pH ~ 5.5–6). Both non-cross-linked and cross-linked capsules collapse exhibiting folded structures upon drying. However, compared to non-cross-linked hydrogen-bonded capsules which have pronounced sharp folds, PMAA cross-linked capsules demonstrate folds which are much smoother, evidently due to the soft, hydrogel-like structure of the capsule shell.

**Variations of size of PMAA hydrogel capsules with pH.** Figure 5 illustrates (PMAA)<sub>7</sub> capsule swelling in a wider pH region from 2 to 12 [47]. Three distinct re-



**Fig. 4.** SEM images of PVPON/PMAA capsules dried from deionized water (a). The second image (b) shows the PMAA-cross-linked capsule dried from deionized water, after PVPON component was removed through dialysis at pH 8.

gions in swelling/deswelling behavior of capsules are clearly seen. Swelling in region II (from pH 5 to 8) is explained by increased ionization of PMAA carboxylic groups. Capsule swelling in this region is accompanied by drastic changes in the mechanical properties of the capsules [51]. As in the case of surface hydrogels, there is also an unusual swelling behavior in regions I (pH < 4.5) and III (pH > 9). These results can be rationalized through the presence of basic groups supplied from the one-end-attached EDA cross-linker molecules.

To prove the presence of positive charges provided by primary amino groups within (PMAA) hydrogel capsule wall,  $\zeta$ -potential of both cross-linked and non-cross-linked capsules was measured. The  $\zeta$ -potential of non-cross-linked hydrogen-bonded PVPON/PMAA and PMAA capsules derived from the former ones by their cross-linking with EDA were investigated at different pH. Figure 6 shows that for non-cross-linked capsules  $\zeta$ -potential was negative over the pH range from 2.8 to 5.8. Previously, we have reported

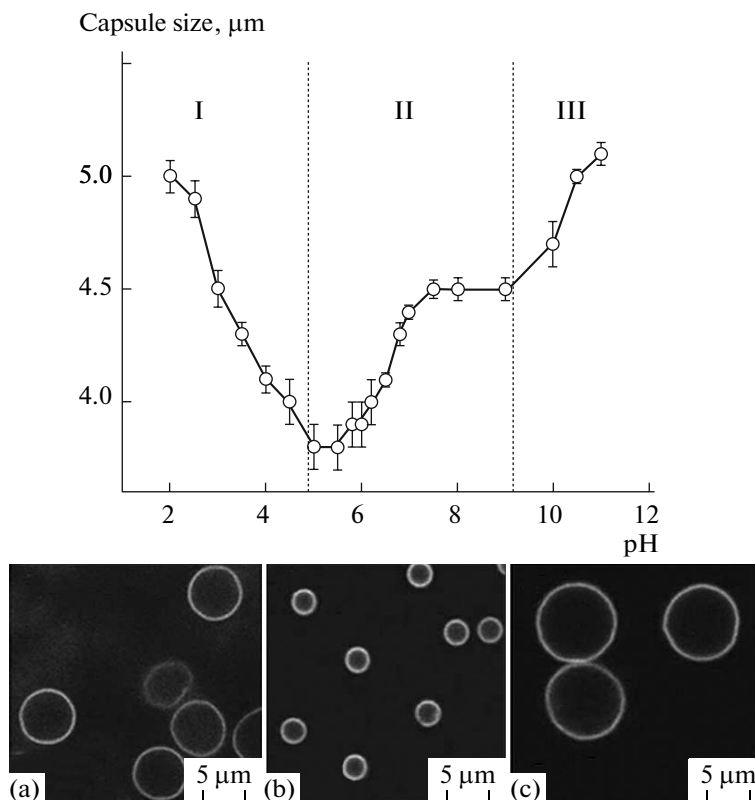
that for hydrogen-bonded layers of PVPON/PMAA and PEO/PMAA [42] deposited on colloidal particles,  $\zeta$ -potential remained negative in a wide pH range. In drastic contrast, with cross-linked hydrogel PMAA capsules described here, a decrease in pH results in switching of capsule charge from negative to positive. Note that the amide groups supplied by covalent cross-linking of EDA with carboxylic groups have low basicity ( $pK_b \sim -0.5$ ) and do not carry positive charge in the studied pH range. Instead, a positive charge originating from primary amino groups of the one-end-reacted cross-linker molecules is responsible for the observed pH-induced charge reversal. Interestingly, at pH > 9, where additional capsule expansion occurred (Fig. 5),  $\zeta$ -potential is also acquired more negative values (Fig. 6). These facts are consistent with deprotonation of primary amino groups and resultant dissociation of ionic cross-links in this pH range.

The existence of the ionic cross-links was also confirmed by FTIR [47] as well as by the fact that the addition of sodium chloride results in expansion of capsules at pH 5 where carboxylic groups of PMAA network do not carry charge [47].

Figure 7, top panel on the left demonstrates that capsules cross-linked for 5, 18, and 22 h display similar swelling regimes, while the degree of swelling drastically decreases with increasing cross-linking time, indicating increased number of cross-links within the capsule wall. This behavior is typical to slab hydrogels, and reflects the higher number of EDA cross-links introduced within the capsule wall with longer cross-linking times. One would expect that the mesh size of the hydrogel will correspondingly decrease with the cross-linking time. The effect of cross-linking density on capsule permeability to model dextran molecules is described below.

**Varying the poly(carboxylic acid).** We further aimed to tune swelling pH transitions by varying the nature of the poly(carboxylic acid)s used in fabrication of the initial hydrogen-bonded capsules. Bottom panel in Fig. 7 (left) demonstrates that when the polyacid was changed to PAA or PEAA, the overall shape of swelling profiles for polyacid capsules of all types remained similar. However, the region of the minimum swelling of the cross-linked capsules shifted towards lower (for the PAA capsules) or higher (for the PEAA capsules) pH values compared to that for the PMAA capsules. When exposed to higher pH from its minimum swelling state, the PAA capsules started swelling at pH  $\sim 5$  which is close to its reported  $pK_a$  of 4.5 [52, 53]. In case of the PEAA cross-linked capsules, the swelling occurred at pH  $\sim 9.2$  which is more than 2 pH units higher than the  $pK_a$  of PEAA (its reported  $pK_a$  is 7) [54]. This can be explained by the fact that PEAA is significantly more hydrophobic, and higher charge densities are needed to expand the polymer chain from its compact conformation. A similar modulation of the pH-induced conformational change was reported





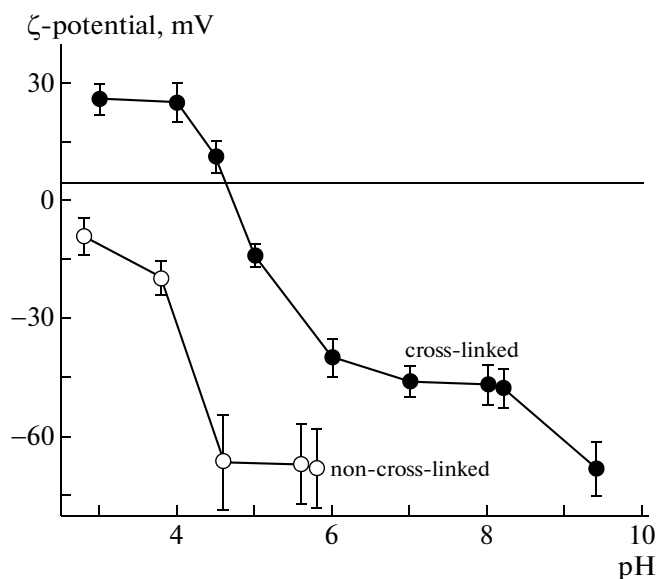
**Fig. 5.** The pH dependence of the diameter of the (PMAA)<sub>7</sub> capsules cross-linked for 22 h. CLSM images show the (PMAA)<sub>7</sub> capsules at pH 2 (a), 5.5 (b), and 11 (c). These pH values were established by 0.01 M phosphate buffers.

for poly(methacrylic acid-co-ethacrylic acid) copolymers with increasing the ethacrylic acid content [54]. The difference in the swelling amplitude for PAA, PMAA, PEAA cross-linked capsules seen in Fig. 7 is due to different cross-linking degrees of the systems, resulting from different pH values used during capsule cross-linking.

Right panels in Fig. 7 illustrate the effect of increased hydrophobicity of the polyacid on capsule surface morphology. One can see that while the surface of (PAA)<sub>7</sub> cross-linked capsules is smooth (Fig. 7a), it becomes rougher for (PMAA)<sub>7</sub> capsules (Fig. 7b). The surface of air-dried (PEAA)<sub>7</sub> cross-linked capsules is very lumpy and grainy (Fig. 7c), similar to that of the PEAA films attached to the planar substrate. This can be attributed to changes in polymer conformations when hydrophobicity of poly(carboxylic acid)s is increased from PAA to PMAA and PEAA. Hydrophobicity of PMAA has been reported to result in compact hydrophobic clusters [55, 56] within PMAA chains in aqueous solutions at low pH values. Such clusters were not observed for PAA. More hydrophobic PEAA has limited solubility in water at low pH, and was deposited from methanol solutions. When exposed to aqueous solutions, PEAA presumably phase-separated to yield hydrophobic domains, whose aggregation gave rise to the grainy morphology observed in Fig. 7c.

**pH-Triggered encapsulation and release: molecular sieving effect.** At pH ~ 8 in 0.01 M buffer solutions, the 5 h cross-linked (PMAA)<sub>7</sub> capsules were readily permeable to FITC-dextrans of all studied molecular weights. However, an increase in cross-linking density afforded selective permeability of macromolecules through the hydrogel wall. Specifically, the 16 h cross-linked capsules remained permeable to FITC-dextrans with  $M_w = 70$  kDa (Fig. 8a) at pH 8, but remained impermeable for FITC-dextran with  $M_w$  of 500 kDa at both pH 8 (Fig. 8B) and pH 2 (not shown). Such selective permeability is consistent with a decrease in the capsule wall mesh size for the 16-h cross-linked capsules as compared to 5-h cross-linked capsules (110 Å at pH 8 and low ionic strength [44]) so that the capsule wall could efficiently retain 500 kDa FITC-dextran whose hydrodynamic radius ( $R_h$ ) is 160 Å [57]. At the same time, the mesh size remained large enough to allow 70 kDa FITC-dextran molecule with  $R_h \sim 80$  Å [58] to permeate through the capsule wall.

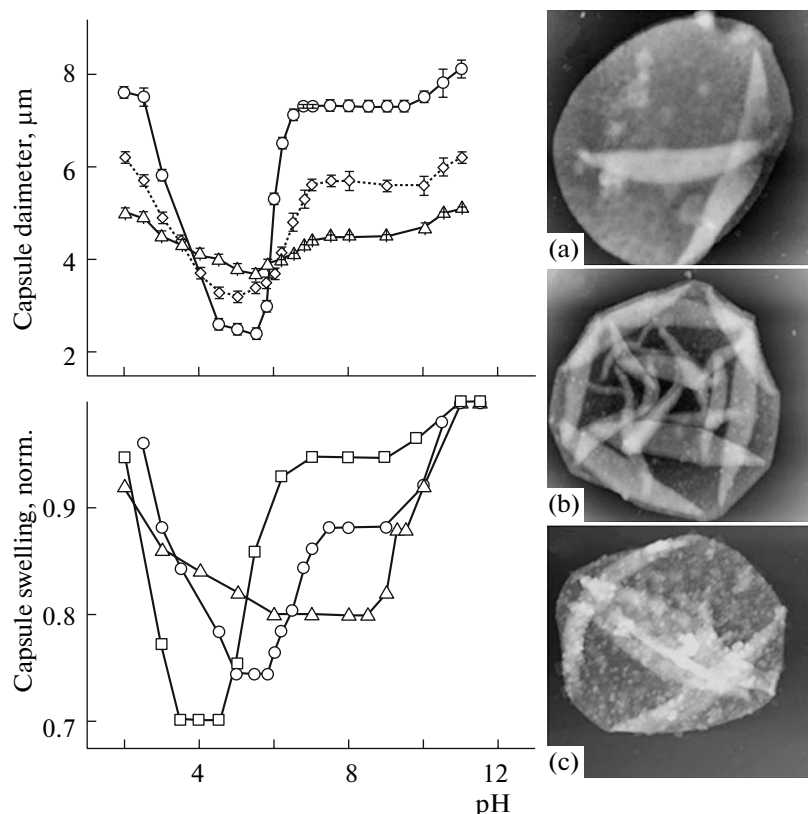
Importantly, 16 h cross-linked capsules remained in the “open state” for the 70 kDa FITC-dextran in its highly swollen state at both high and low pH values (pH 8 and 2), but turned impermeable to this macromolecule at pH 5 where capsule wall expansion and capsule size were the smallest. The pH-controlled se-



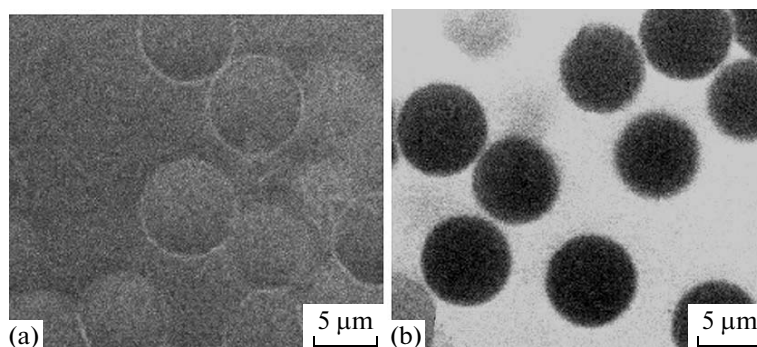
**Fig. 6.**  $\zeta$ -potentials of non-cross-linked hydrogen-bonded (PVPOH/PMAA)<sub>6</sub> (open circles) and 16-h cross-linked (PMAA)<sub>7</sub> capsules (filled circles) as a function of pH. The pH values of aqueous capsule suspensions were adjusted using HCl or NaOH solutions.

lective permeability could be used for loading of macromolecules within the hollow capsules. Specifically, when the (PMAA)<sub>7</sub> capsules were exposed to 1 mg/mL solution of FITC-dextran with 70 kDa at pH 8 or 2, loading of the dextran molecules within the hollow capsule occurred after 30 and 15 min, respectively, and loaded materials remained “trapped” within the capsule after capsules were transferred to 0.01 M buffer at pH 5. As seen from the CLSM images in Fig. 9a, the capsules are impermeable for the FITC-dextran molecules. The capsule interior remained dark at least for 24 h, suggesting that permeability of the capsule to 70 kDa FITC-dextran became negligible under these conditions.

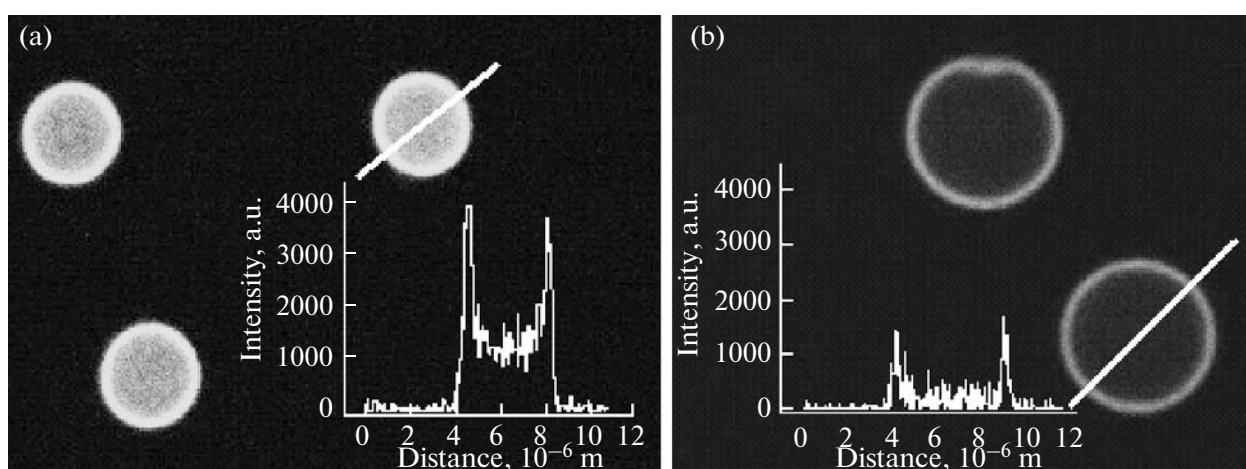
**Encapsulation and Release Using Polycation Binding to the PMAA Capsule Wall.** An alternative strategy to encapsulation and release of macromolecules with the PMAA hollow capsules is “locking” the capsule wall through forming a complex with a polycation. Fig. 9 illustrates the feasibility of this approach. The (PMAA)<sub>7</sub> capsules were first soaked in 1 mg/mL 500 kDa FITC-dextran solution at pH 8 for 120 min to fill up the capsules with the material. Then the FITC-dextran solution was replaced with 0.1 mg/ml solution



**Fig. 7.** Left, top: pH-Dependence of the diameter of the (PMAA)<sub>7</sub> capsules crosslinked for 5 (circles), 18 (diamonds), and 22 h (triangles). Left, bottom: pH-dependent swelling of crosslinked (PAA)<sub>7</sub>, (PMAA)<sub>7</sub>, and (PEAA)<sub>7</sub> capsules cross-linked for 22 h (squares, circles, and triangles, respectively). Right: AFM topography images of type I capsules: (PAA)<sub>7</sub> (a), (PMAA)<sub>7</sub> (b), (PEAA)<sub>7</sub> (c). Capsules were deposited on silicon wafers from aqueous solutions at pH 4, 5, and 7, respectively, and air-dried. Scan area is 5.6  $\mu\text{m}^2$ .



**Fig. 8.** CLSM images of (PMAA)<sub>7</sub> capsules cross-linked for 16 h and incubated in 1 mg/mL FITC-dextran solutions of different molecular weights at pH 8 (0.01 M phosphate buffer): 70 kDa for 3 min (a) or 500 kDa for 30 min (b).



**Fig. 9.** CLSM images of (PMAA)<sub>7</sub> capsules consecutively exposed to 1 mg/mL FITC-dextran 500 kDa solution for 120 min, and to 0.1 mg/mg QPVP-90 for 15 min and washed with 0.01 M buffer at pH 8 (a), as well as after additional exposure of FITC-dextran-loaded capsules shown in panel A to 0.6 M NaCl for 1 h (b).

of QPVP-90 at pH 8. QPVP-90 was allowed to interact with dextran-loaded (PMAA)<sub>7</sub> capsules for 15 min, after that the solution was replaced by phosphate buffer at pH 8. This was accompanied by a drastic decrease of the capsule size from 7.3 to 3.0  $\mu\text{m}$ , consistent with the similar shrinking of bulk charged hydrogels caused by a formed complex with oppositely charged linear macromolecules [59]. As seen from the fluorescence profile in the CLSM image in Fig. 9a, the capsules remained filled with the FITC-dextran molecules. The capsule interior remained fluorescent over two weeks, suggesting that permeability of the capsule to 500 kDa FITC-dextran wall became negligible after QPVP-90 was bound to PMAA in the capsule wall. This experiment demonstrates the feasibility of entrapping large macromolecules within the capsule via formation of an interpolymer complex between the anionic capsule wall and a linear polycation. It is known that the stability of PMAA multilayer complexes with QPVP having a high charge density (quaternization degree  $\geq 84\%$ ) is

dramatically decreased at high pH values in the presence of high concentrations of small ions [60]. We utilized 0.6 M NaCl solution in 0.01 M phosphate buffer at pH 8 to “unlock” capsules by destroying the electrostatic complex between QPVP-90 and the anionic hydrogel capsule wall. The destruction of the PMAA/QPVP-90 complex occurred due to competition of salt ions and polyelectrolyte charged units for ionic pairing [61]. The fluorescence profile in the CLSM image of Fig. 9b shows that FITC-dextran was completely released from the capsule interior after salt treatment.

## CONCLUSIONS

In summary, we have demonstrated that one-component cross-linked films and capsules of a weak poly(carboxylic acid) can be produced from hydrogen-bonded multilayers after selective cross-linking of carboxylic groups of the polyacid with ethylenedi-

amine. These hydrogel films and capsules show reversible swelling in response to changes in solution pH. By varying acidity of poly(carboxylic acid)s, the hydrogel swelling and the corresponding values of pH for encapsulation/release of functional molecules could be tuned in a wide range from pH 5 to 10. Hydrogel surface films present versatile matrices capable of loading large amounts of macromolecules including proteins, and that loaded molecules can be later released in response to pH variations. The capsules are useful for entrapping and storing macromolecules by pH-controlled loading of the macromolecules at basic or acidic pH with subsequent capsule "closing" at pH 5. The release of the encapsulated macromolecules can be achieved by varying the pH values. Also, the capsules can be used for entrapment and storage of macromolecules by "locking" the capsule wall with electrostatically associating polycations at high pH. The release of the encapsulated macromolecules in this case can be achieved under high salt concentrations when PMAA/polycation binding is suppressed. The capability of surface hydrogels and capsules to include and then release macromolecules in response to environmental stimuli holds a significant promise for applications in biomedicine and biotechnology.

#### REFERENCES

- H.H. Cho, D.-W. Han, K. Matsumura, S. Tsutsumi, and S.-H. Hyon, *Biomaterials* **29**, 884 (2008).
- S. Prabhu and S. Hossainy, *J. Biomed. Mater. Res.* **80A**, 732 (2007).
- J.-M. Rabanel and P. Hildgen, *J. Microencapsulation* **21**, 413 (2004).
- D.-Q. Wu, Y.-X. Sun, X.-D. Xu, S.-X. Cheng, X.-Z. Zhang, and R.-X. Zhuo, *Biomacromolecules* **9**, 1155 (2008).
- J. Lukáš, V. Palečková, J. Mokřý Karbanová, and B. Dvořánková, *Macromol. Symp.* **172**, 157 (2001).
- Y. Osada, J. P. Gong, and Y. Tanaka, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* **C44**, 87 (2004).
- N.A. Peppas and W. Leobandung, *J. Biomater. Sci. Polymer Ed.* **15**, 125 (2004).
- M.T. am Ende, D. Hariharan, and N.A. Peppas, *React. Polym.* **25**, 127 (1995).
- A. Revzin, R.J. Russell, V.K. Yadavalli, W.G. Koh, C. Deister, D.D. Hile, M.B. Mellott, and M.V. Pishko, *Langmuir* **17**, 5440 (2001).
- D. Kuckling, M.E. Harmon, and C.W. Frank, *Macromolecules* **35**, 6377 (2002).
- P. Krsko, S.A. Sukhishvili, M. Mansfield, R. Clancy, and M. Libera, *Langmuir* **19**, 5618 (2003).
- R. Toomey, D. Freidank, and J. Rühle, *Macromolecules* **37**, 882 (2004).
- S.Y. Yang and M. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2101 (2002).
- T. Serizawa, Y. Nakashima, and M. Akashi, *Macromolecules* **36**, 2072 (2003).
- T. Serizawa, D. Matsukuma, K. Nanameki, M. Uemura, F. Kurusu, and M. Akashi, *Macromolecules* **37**, 6531 (2004).
- T. Serizawa, D. Matsukuma, and M. Akashi, *Langmuir* **21**, 7739 (2005).
- G.B. Sukhorukov and H. Möhwald, *Trends Biotechnol.* **25**, 93 (2007).
- A. Johnston, C. Cortez, A.S. Angelatos, and F. Caruso, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **11**, 203 (2006).
- B.-S. Kim and J.-W. Choi, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **12**, 323 (2007).
- D.V. Andreeva, D.A. Gorin, H. Möhwald, and G.B. Sukhorukov, *Langmuir* **23**, 9031 (2007).
- C. Deng, W.-F. Dong, T. Adalsteinsson, J. K. Ferri, G. B. Sukhorukov, and H. Möhwald, *Soft Matter* **3**, 1293 (2007).
- A.P.R. Johnston and F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10014 (2005).
- O. Kreft, A.M. Javier, G.B. Sukhorukov, and W.J. Parak, *J. Mater. Chem.* **17**, 471 (2007).
- A.A. Antipov and G.B. Sukhorukov, *Adv. Colloid Interface Sci.* **111**, 49 (2004).
- O. Kreft, M. Prevot, H. Möhwald, and G.B. Sukhorukov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 5605 (2007).
- L. Duan, Q. He, X. Yan, Y. Cui, K. Wang, and J. Li, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **354**, 357 (2007).
- D.T. Haynie, N. Palath, Y. Liu, B. Li, and N. Pargaonkar, *Langmuir* **21**, 1136 (2005).
- A.A. Antipov, G.B. Sukhorukov, S. Leporatti, I.L. Radchenko, E. Donath, and H. Möhwald, *Colloids Surf., A* **198**, 535 (2002).
- T. Mauser, C. Dejugnat, and G. Sukhorukov, *Macromol. Rapid. Commun.* **25**, 1781 (2004).
- T. Shutava, M. Prouty, D. Kommireddy, and Y. Lvov, *Macromolecules* **38**, 2850 (2005).
- I. L. Radchenko, G.B. Sukhorukov, and H. Möhwald, *Colloids Surf., A* **202**, 127 (2000).
- D.V. Volodkin, N.I. Larionova, and G.B. Sukhorukov, *Biomacromolecules* **5**, 1962 (2004).
- O.P. Tiourina, A.A. Antipov, G.B. Sukhorukov, N.I. Larionova, Y. Lvov, and H. Möhwald, *Macromol. Biosci.* **1**, 209 (2001).
- Y. Lvov, A.A. Antipov, A. Mamedov, H. Möhwald, and G.B. Sukhorukov, *Nano Lett.* **1**, 125 (2001).
- V. Kozlovskaya, S. Ok, A. Sousa, M. Libera, and S.A. Sukhishvili, *Macromolecules* **36**, 8590 (2003).
- K. Nakamura, R.J. Murray, J.I. Joseph, N.A. Peppas, M. Morishita, and A.M. Lowman, *J. Controlled Release* **95**, 589 (2004).
- B. Jeong and A. Gutowska, *Trends Biotechnol.* **20**, 305 (2002).
- E. Kharlampieva and S.A. Sukhishvili, *Macromolecules* **36**, 9950 (2003).
- D. Pristinski, V. Kozlovskaya, and S.A. Sukhishvili, *J. Chem. Phys.* **122**, 014907 (2005).
- J.W. Baynes, J.L. Maxwell, K.M. Rahman, and S.R. Thorpe, *Anal. Biochem.* **170**, 382 (1988).

41. V.A. Izumrudov, E. Kharlampieva, and S.A. Sukhishvili, *Biomacromolecules* **6**, 1782 (2005).
42. V. Kozlovskaya, S. Yakovlev, M. Libera, and S.A. Sukhishvili, *Macromolecules* **38**, 4828 (2005).
43. D. Pristiniski, V. Kozlovskaya, and S.A. Sukhishvili, *J. Opt. Soc. Am. A*: **23**, 2639 (2006).
44. V. Kozlovskaya, E. Kharlampieva, M.L. Mansfield, and S.A. Sukhishvili, *Chem. Mater.* **18**, 328 (2006).
45. S.A. Sukhishvili and S. Granick, *Macromolecules* **35**, 301 (2002).
46. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, New York, 1953).
47. V. Kozlovskaya and S.A. Sukhishvili, *Macromolecules* **39**, 6191 (2006).
48. T. Sato, M. Kamachi, M. Mizusaki, K. Yoda, and Y. Morishima, *Macromolecules* **31**, 6871 (1998).
49. C.Y. Gao, H. Moya, A. Lichtenfeld, H. Gasoli, E. Fiedler, E. Donath, and H. Möhwald, *Macromol. Mater. Eng.* **286**, 355 (2001).
50. S. Moya, L. Dähne, S. Leporatti, E. Donath, and H. Möhwald, *Colloids Surf., A* **27**, 183 (2001).
51. N. Elsner, V. Kozlovskaya, S.A. Sukhishvili, and A. Fery, *Soft Matter* **2**, 966 (2006).
52. M. Fujiwara, R.H. Grubbs, and J.D. Baldeschwieler, *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 210 (1997).
53. J.E. Gebhardt and D.W. Furstenuau, *Colloids Surf.* **7**, 221 (1983).
54. J.L. Thomas, H. You, and D.A. Tirrell, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2949 (1995).
55. B. Bednár, J. Trnená, P. Svoboda, S. Vajda, V. Fidler, and K. Prochazka, *Macromolecules* **24**, 2054 (1991).
56. I. Soutar and L. Swanson, *Macromolecules* **27**, 4204 (1994).
57. J.K. Armstrong, R.B. Wenby, H.J. Meiselman, and T.C. Fisher, *Biophys. J.* **87**, 4259 (2004).
58. D.A. Rusakov and D.M. Kullmann, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **95**, 8975 (1998).
59. V.A. Kabanov, A.B. Zezin, V.B. Rogacheva, and V.A. Prevlsh, *Makromol. Chem. Phys.* **190**, 2211 (1989).
60. V.A. Izumrudov and S.A. Sukhishvili, *Langmuir* **19**, 5188 (2003).
61. H.H. Rmaile and J.B. Schlenoff, *Langmuir* **18**, 8263 (2002).

УДК 541.64:547.915

## ENVIRONMENT-RESPONSIVE POLYMERS FOR COATING OF PHARMACEUTICAL NANOCARRIERS<sup>1</sup>

© 2009 г. А. А. Kale and V. P. Torchilin

Department of Pharmaceutical Sciences and Center for Pharmaceutical Biotechnology and Nanomedicine,  
Northeastern University, Boston, MA 02115, USA  
E-mail: v.torchilin@neu.edu

**Abstract**—Polyethylene glycol derivatives, such as block copolymers of polyethylene glycol and diacyl-lipids (for example, phosphatidylethanolamine) are widely used for surface modification of various pharmaceutical carriers in order to impart them longevity in the body. To make polyethylene glycol detachable from the surface of pharmaceutical carrier and facilitate the interaction of the carrier with target cells when in pathological zone, we have prepared a set of polyethylene glycol—phosphatidylethanolamine block copolymers with the pH sensitive hydrazone bond between polyethylene glycol and phosphatidylethanolamine, which destabilizes at lowered pH values typical for tumors and inflammation zones. We have demonstrated that the stability of the hydrazone bond at normal physiological pH (7.4) as well as the rate of its hydrolysis at pH 6 and below strongly depend on the type of substitutions at this bond. Using aliphatic and aromatic aldehydes and ketones, polyethylene glycol—phosphatidylethanolamine block copolymers were prepared with different stabilities and degradation rates, which can be useful in constructing stimuli-sensitive pharmaceutical carriers.

### INTRODUCTIONS

The development of effective drug delivery systems remains an important task of pharmaceutical sciences [1]. The ultimate goal in drug delivery is to achieve therapeutic concentrations of the drug at the target site while drug concentrations in other tissues are kept in safe levels. This has a particular importance in case of cancer treatment, where the challenge is to selectively destroy the tumor without damaging normal tissues. The issue however, remains, how to achieve fast and effective drug release from the pharmaceutical carrier (liposome) when it has already reached its target [2–4]. This issue is equally important when long-circulating polyethylene glycol (PEG) containing drug delivery systems are used [5–7], since PEG prevents normal interaction of the carrier with cells, or when drug carrier is intended for the intracellular penetration [8, 9] and a properly scheduled cytoplasmic release of the active drug is expected to prevent its lysosomal degradation [10].

There are several approaches to solve this problem including the use of stimuli-sensitive pharmaceutical nanocarriers, which is based on the fact that many pathological sites including tumors demonstrate hyperthermia or acidosis [11–13]. In general, environmentally-sensitive carriers exhibit dramatic changes in their swelling behavior, permeabil-

ity, or stability in response to changes in the pH, or ionic strength, or temperature of the surrounding media [14].

Such systems are frequently based on the use of various stimuli-sensitive polymers attached onto or incorporated into pharmaceutical carriers. Thus, for example, accelerated doxorubicin (DOX) release was observed from DOX-loaded poly(beta-benzyl-L-aspartate) copolymer micelles after lowering the surrounding pH from 7.4 to 5.0, suggesting a pH-sensitive release of DOX from the micelles [15]. Hydrophobically-modified copolymers of N-isopropylacrylamide bearing a pH-sensitive moiety were investigated for the preparation of pH-responsive liposomes and polymeric micelles [16]. The copolymers having the hydrophobic anchor randomly distributed along the polymeric chain were found to more efficiently destabilize egg phosphatidylcholine/cholesterol (EPC/Ch) liposomes than the alkyl-terminated polymers. Release various markers as well as real drugs from copolymer-modified liposomes was shown to be pH-dependent. pH-Responsive polymeric micelles loaded with the photosensitizer aluminum chloride phthalocyanine were found to exhibit increased cytotoxicity against EMT-6 mouse mammary cells *in vitro* than the control Cremophor EL formulation [17, 18]. The authors [19, 20] have formulated pH-sensitive polymeric mixed micelles composed of poly(L-histidine) (polyHis;  $M_w = 5000$ )/PEG ( $M_n = 2000$ ) and poly(L-lactic acid) (PLLA;  $M_n = 3000$ )/PEG ( $M_n = 2000$ ) block copolymers with or without folate conjugation. The poly-

<sup>1</sup>This work was supported by the NIH grants RO1 HL55519 and RO1 CA121838 to V.P. Torchilin.

His/PEG micelles showed accelerated adriamycin release as the pH decreased from 8.0. Depending on the amount of PLLA/PEG, the mixed micelles were destabilized in the pH range of 7.2–6.6 (triggering pH for adriamycin release). When the mixed micelles were conjugated with folic acid, the *in vitro* results demonstrated that the micelles were more effective in tumor cell killing due to accelerated drug release and folate receptor-mediated tumor uptake.

Certain pH-sensitive linkages have been popularly used to allow the drug release, protective “coat” removal, or new function appearance because of their fast degradation in acidified pathological sites [21–23]. These include cis-aconityls [24, 25], electron-rich trityls [26], polyketals [27], acetals [28, 29], vinyl ethers [30, 31], hydrazones [32–34], poly(ortho-esters) [35], and thiopropionates [36]. Such constructs may turn out to be useful for the site-specific delivery of drugs at the tumor sites [12], infarcts [37], inflammation zones [38] or cell cytoplasm or endosomes [39], since at these “acidic” sites, pH drops from the normal physiologic value of pH 7.4 to pH 6.0 and below.

Thus, different acetal-based conjugates have been synthesized using model drugs and PEG [40]. The hydrolysis kinetics of the conjugates had half-lives ranging from less than 1 min to several days at pH 5.0, with slower hydrolysis at pH 7.4 in all cases. Encrypted polymers containing pH-sensitive acetal linkage between either oligonucleotide or macromolecule and PEG showed direct vesicular escape and efficiently deliver oligonucleotides and macromolecules into the cytoplasm of hepatocytes [41]. Acetal-based acid-degradable protein-loaded microgels also have showed promising results for delivery of protein-based vaccines [42]. Acid-labile PEG [43] conjugated vinyl ether lipids were synthesized and used at low molar ratios to stabilize the non-lamellar, highly fusogenic lipid, dioleoylphosphatidyl ethanolamine, as unilamellar liposomes [31]. Acid-catalyzed hydrolysis of the vinyl ether bond destabilized these liposomes by removal of the sterically-stabilizing PEG layer, thereby promoting contents release on the hours timescale at pH < 5.

It was also reported that hydrazone-based polymer–daunorubicin conjugates have better cytotoxicity than the analogues containing non-cleavable linkers between those conjugates [44]. In another study, the micelles formed by amphiphilic AB and ABA block copolymers from poly(ortho esters) and PEG were stable in PBS at pH 7.4 and 37°C for 3 days and in a citrate buffer at pH 5.5 and 37°C for 2 h [35]. The remarkably enhanced gene silencing in hepatoma cells was achieved by assembling lactosylated-PEG–siRNA conjugates bearing acid-labile beta-thiopropionate

linkages into polyion complex (PIC) micelles through the mixing with poly(L-lysine) [45]. Almost 100-fold enhancement in gene silencing was achieved for the micelle system compared to that of the free conjugate. Kataoka’s group [46] also architected three types of newly engineered block copolymers forming polyplex micelles useful for oligonucleotides and siRNA delivery: (1) PEG–polycation diblock copolymers possessing diamine side-chain with distinctive pKa for siRNA encapsulation into polyplex micelles with high endosomal escaping ability, (2) lactosylated PEG–(oligonucleotide or siRNA) conjugate through acid-labile beta-thiopropionate linkage to construct pH-sensitive PIC micelles, and (3) PEG–poly(methacrylic acid) block copolymer for the construction of organic/inorganic hybrid nanoparticles encapsulating siRNA.

Earlier, we have demonstrated the utility of pH-sensitive hydrazone bond-based PEG – phosphatidylethanolamine (PE) conjugates in preparing double-targeted stimuli-sensitive pharmaceutical nanocarriers [47, 48]. Two important temporal characteristics of such carriers include their sufficiently long lifetime (few hours) under normal physiological conditions and their sufficiently fast (under 30 min) destabilization within the acidic target. Since real practical tasks may require different times for such carriers to stay in the blood and to release their contents (or “develop” an additional function) inside the target, we have synthesized a series of PEG–PE conjugates with different substituents at the hydrazone bond (PEG–HZ–PE) and evaluated their hydrolytic stability at normal and slightly acidic pH values. These conjugates differed from each other with respect to the exact structure of groups forming the hydrazone linkage between phospholipid and PEG. The characterization of the *in vitro* behavior of these conjugates has provided important information useful for future design and development of pH-sensitive nanocarriers with controlled properties.

## MATERIALS

EPC; Ch; 1,2-dioleoyl-3-trimethylammonium propane; phosphatidylthioethanolamine, PE-SH; 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine, DOPE; 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphothioethanolamine (sodium salt), DPPE-SH; 1,2-dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine-N-(lissamine rhodamine B sulfonyl) (ammonium salt), PE-Rh, were purchased from Avanti Polar Lipids, (Alabaster, AL). Methoxy polyethylene glycol butyraldehyde ( $M_w = 2000$ , mPEG<sub>2000</sub>-butyraldehyde), and mPEG<sub>2000</sub>-SH were purchased from Nektar Therapeutics (Huntsville, AL); maleimide-PEG<sub>1000</sub>-NHS

**Table 1.** Half-lives of different hydrazone-based PEG–HZ–PE conjugates incubated in phosphate buffered saline, at pH 7.4 and at pH 5.0 at 37°C

PEG–HZ–PE conjugate prepared via the following cross-links	Half-life (h)	
	pH 7.4	pH 5.0
Aliphatic aldehyde		
EMCH	2.0	<0.03
MBPH	1.5	<0.03
KMUH	0.33	<0.03
AMBH	2.5	<0.03
Aromatic aldehyde		
EMCH	>72	>48
MBPH	>72	>48
KMUH	>72	>48
SMCCH	40	2.0

was from Quanta Biodesign (Powell, OH). Succinimidyl 4-(N-maleimidomethyl) cyclohexane-1-carboxylate, **SMCC**, was purchased from Pierce Biotechnology Inc. (Rockford, IL); 4-succinimidyl formylbenzoate, **SFB**, was purchased from Molecular Biosciences (Boulder, CO); 4-acetyl phenyl maleimide, was purchased from Sigma-Aldrich. The following linkers have been used in this study: (N-ε-maleimidocaproic acid) hydrazide, **EMCH**; 4-(4-N-maleimidophenyl) butyric acid hydrazide hydrochloride, **MPBH**; and N-(k-maleimidoundecanoic acid) hydrazide, **KMUH** from Pierce; 2-acetamido-4-mercaptoputanoic acid hydrazide, **AMBH**, from Molecular Probes (Carlsbad, CA); and succinimidyl 4-(N-maleimidomethyl)cyclohexane-1-carboxylate hydrazide, **SMCCH**, from Molecular Biosciences.

Triethylamine was purchased from Aldrich Chemicals; TATp-cysteine – from Research Genetics (Huntsville, AL). All solvents were purchased from Fisher Scientific (HPLC grade) and used without further purification.

Lewis Lung Carcinoma (LLC) cell line was purchased from ATCC (Rockville, MD). Delbecco's minimal essential medium, complete serum free medium and fetal bovine serum were purchased from Cellgro (Kansas City, MO).

All reactions were monitored by TLC using 0.25 mm × 7.5 cm silica plates with UV-indicator (Merck 60F-254), and mobile phase chloroform : methanol (80 : 20% v/v). Phospholipid and PEG alone or their conjugates were visualized by phosphomolybdic acid and Dragendorff spray reagents. Silica gel (240–360 μm) and size exclusion media, Sepharose CL4B (40–165 μm) and Sephadex

G25m (Sigma-Aldrich) were used for silica column chromatography and size exclusion chromatography, respectively.

## METHODS

### *Synthesis of hydrazone-based PEG–HZ–PE conjugates [48, 49]*

**Synthesis of aliphatic aldehyde-derived hydrazone-based PEG–HZ–PE conjugates.** On the first step 22 μmoles of PE were mixed with 1.5 molar excess of each acyl hydrazide linker (Table 1) in 3 mL anhydrous methanol containing 5 molar excess of triethylamine over lipid. The reaction was performed at 25°C under argon for 8 h. Solvent was removed under reduced pressure, and the residue was dissolved in chloroform and applied to a 5-mL silica gel column which had been activated (150°C overnight) and pre-washed with 20 mL of chloroform. The column was equilibrated with an additional 15 mL of chloroform followed by 5 mL of each of the following chloroform:methanol mixtures 4 : 0.25, 4 : 0.5, 4 : 0.75, 4 : 1, 4:2 and, finally, with 6 mL of 4 : 3 v/v. The phosphate-containing fractions eluting in 4 : 1, 4 : 2 and 4 : 3 chloroform:methanol (v/v) were pooled and concentrated under reduced pressure. The product was stored in glass ampoules as chloroform solution under argon at –80°C.

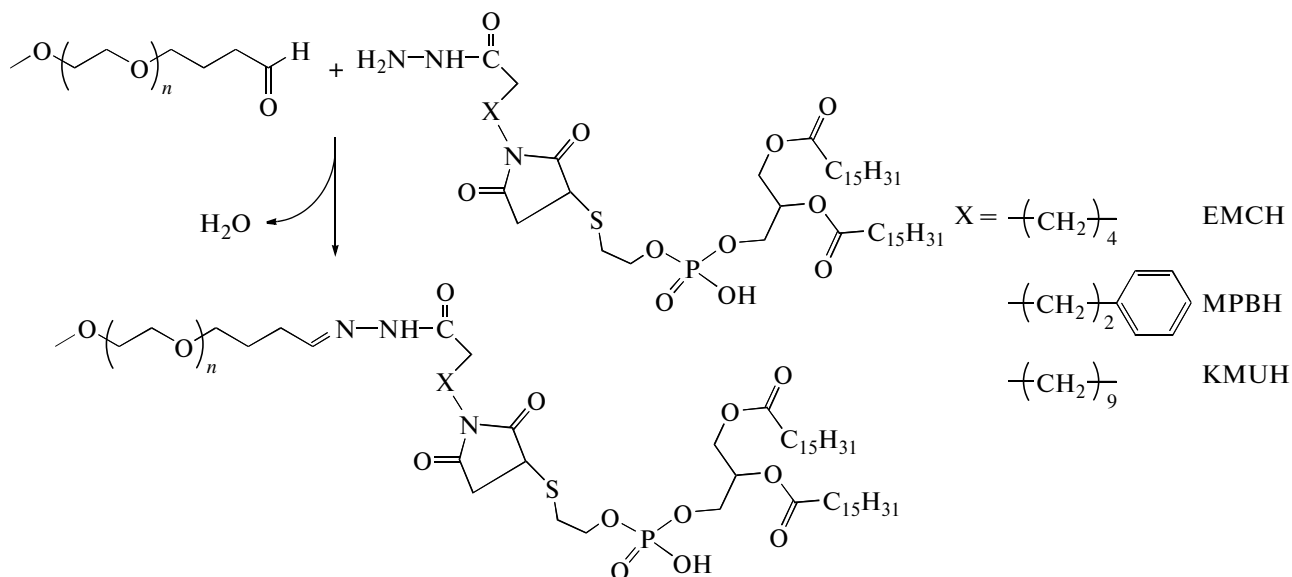
For the activation of phospholipid with AMBH, a maleimide derivative of PE was prepared using SMCC. In brief, PE, in chloroform was reacted with 1.5 molar excess of SMCC over lipid in presence of 5 molar excess of triethylamine under argon for 5 h. The maleimide-derivative was separated from excess SMCC on silica gel column using chloroform : methanol (4 : 0.2 v/v) mobile phase. The elution fractions containing Ninhydrin-negative and phosphorus-positive fractions were pooled and concentrated under reduced pressure. DOPE-maleimide was further used to synthesize AMBH-activated derivative of phospholipid, by reacting with 1.5 molar excess of AMBH using triethylamine as catalyst.

On the second step 2 (schemes 1 and 2), 21 μmoles of mPEG<sub>2000</sub>-butyraldehyde were reacted with 14 μmoles of linker-activated phospholipid in 2 ml chloroform at 25°C in a tightly closed reaction vessel. After an overnight stirring, chloroform was evaporated under vacuum in rotary evaporator. The excess mPEG<sub>2000</sub>-butyraldehyde was separated from PEG–HZ–PE conjugates using gel filtration chromatography. The gel filtration chromatography was performed using Sepharose-CL4B in pH 9–10 degassed ultra pure water (elution medium) in 1.5 × 30 cm glass column. The thin film formed in round bottom flask after evaporating chloroform was hydrated with the elution

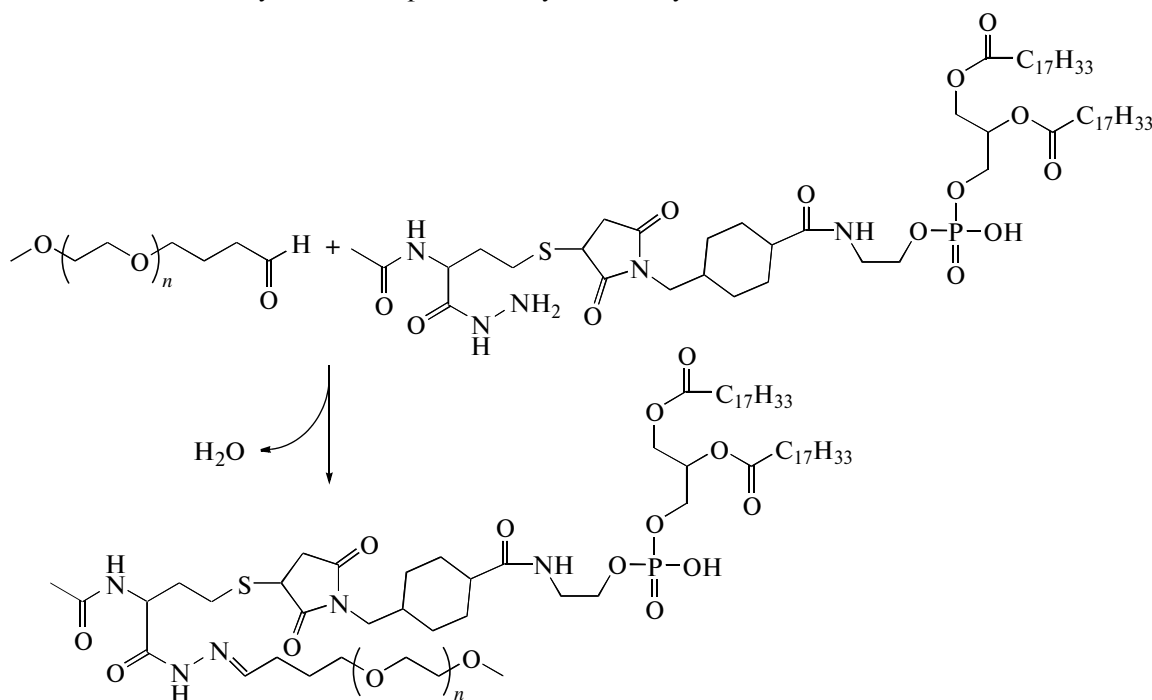


medium and applied to the column. The micelles formed by PEG–HZ–PE conjugate were the first to elute from the column. Micelle containing fractions were identified by Dragendorff spray reagent and

pooled together, kept in freezer at  $-80^{\circ}\text{C}$  overnight before subjecting to freeze drying. The freeze dried PEG–HZ–PE conjugates were weighed and stored at  $-80^{\circ}\text{C}$  as chloroform solution.



Scheme 1. Synthesis of aliphatic aldehyde-based hydrazone-derived PEG–HZ–PE.



Scheme 2. Synthesis of PEG–HZ–PE conjugate using AMBH-activated phospholipid.

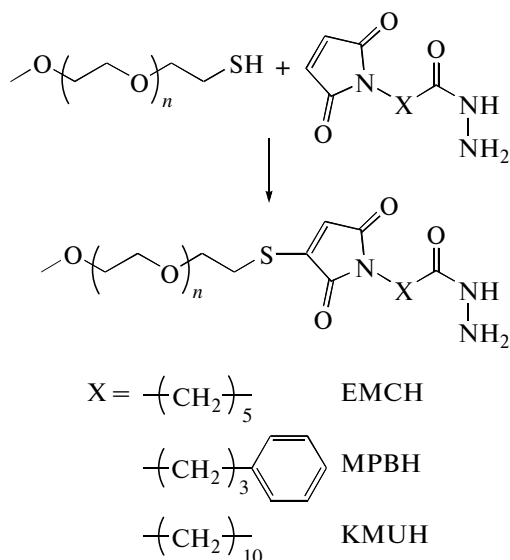
**Synthesis of aromatic aldehyde-derived hydrazone-based PEG–HZ–PE conjugates.** Firstly, 35  $\mu\text{mol}$  of PE in chloroform were mixed with 2 molar excess of SFB in the presence of 3 molar excess triethylamine over lipid. After stirring for 3 h, solvent was evaporated, residue was redissolved in chloroform and product was separated on silica gel column using acetoni-

trile : methanol mobile phases: 4 : 0, 4 : 0.25, 4 : 0.5, 4 : 0.75 and 4 : 1 v/v. The fractions containing product were identified by TLC analysis, pooled and concentrated. The product was stored as chloroform solution at  $-80^{\circ}\text{C}$ .

On the second step (scheme 3) 40  $\mu\text{mol}$  of mPEG<sub>2000</sub>-SH in chloroform were mixed with two molar excess of acyl hydrazide cross-linkers: EMCH,

MPBH, and KMUH in the presence of 5 molar excess of triethylamine over lipid. The excess of EMCH was separated from the product by SEC using Sephadex

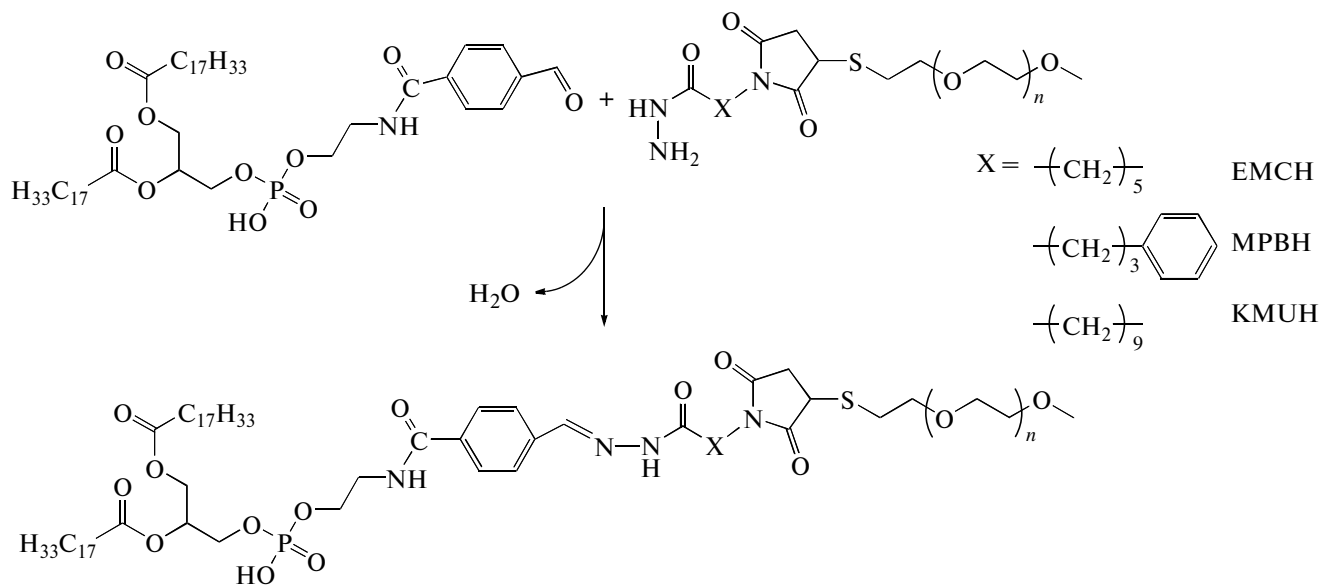
G25m media. The acyl hydrazide derivatives of PEG, were freeze dried and stored as chloroform solution at  $-80^{\circ}\text{C}$ .



Scheme 3. Synthesis of acyl hydrazide-activated PEG.

On the last step (scheme 4) 1.5 molar excess of SFB activated phospholipid, was reacted with acyl hydrazide-derivatized PEGs in chloroform at room temperature. Af-

ter overnight stirring, chloroform was evaporated under reduced pressure. The PEG–HZ–PE conjugate was purified by SEC using Sepharose CL4B as described before.



Scheme 4. Synthesis of PEG–HZ–PE conjugate.

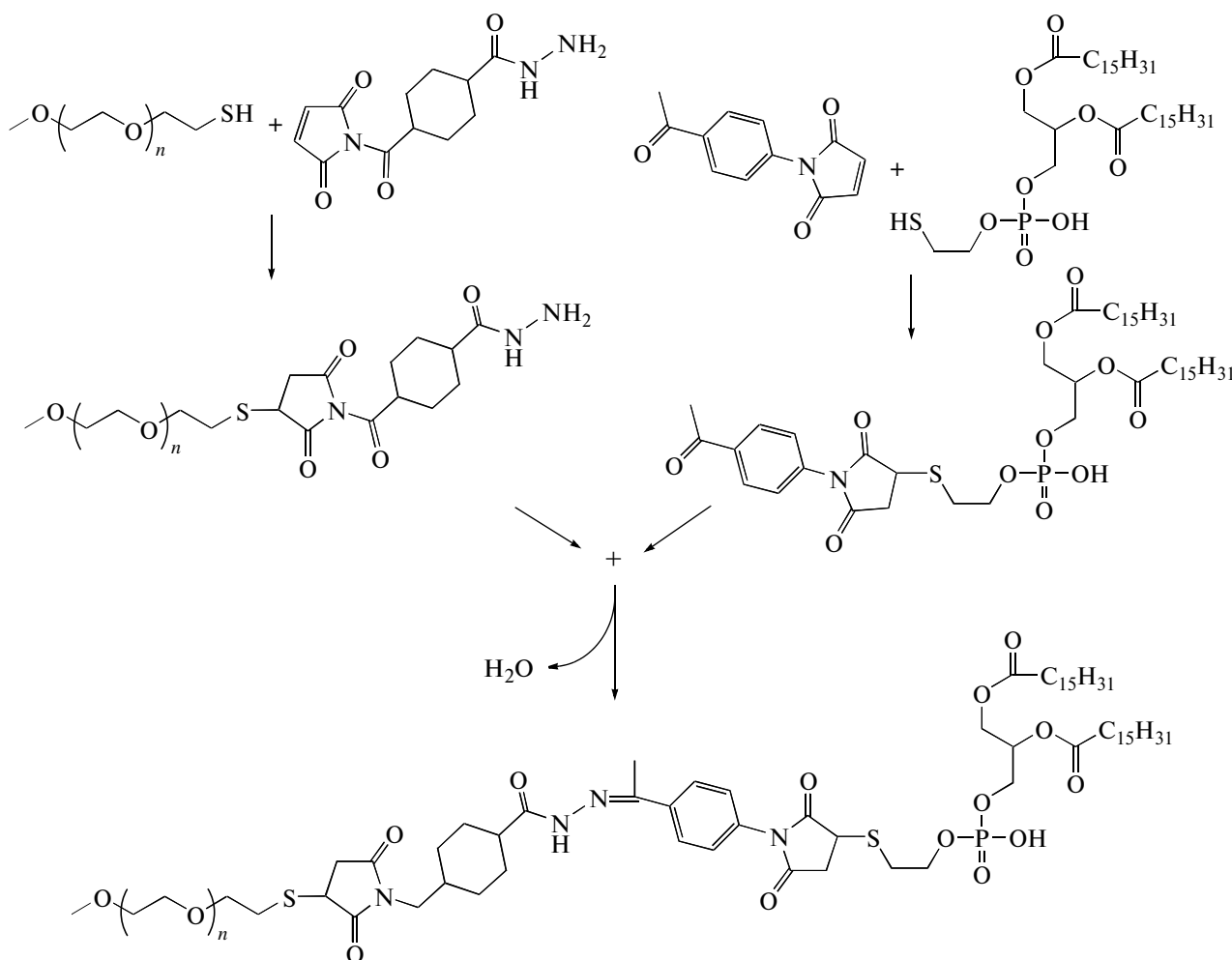
**Synthesis of aromatic ketone-derived hydrazone-based mPEG–HZ–PE conjugates (scheme 5).** mPEG<sub>2000</sub>-SH, was reacted with 2 molar excess of SMCCH, in presence of triethylamine for 8 h in dry chloroform. Chloroform was evaporated, and the residue was dissolved in water. The PEG-hydrazide derivative, was separated and purified by

SEC using Sephadex G25m media. The product was freeze dried and stored as chloroform solution at  $-80^{\circ}\text{C}$ .

After that 40  $\mu\text{moles}$  of 4-acetyl phenyl maleimide were reacted with 27  $\mu\text{moles}$  of PE–SH, in the presence of triethylamine overnight with constant stirring under inert atmosphere of argon. The prod-

uct, was separated on a silica gel column using chloroform:methanol mobile phase (4 : 1 v/v). The fractions containing product were identified by TLC, pooled and concentrated. Aromatic ketone-activated phospholipid was stored as chloroform solution at  $-80^{\circ}\text{C}$ .

On the last step hydrazide-activated PEG derivative, was reacted with 1.5 molar excess of the aromatic ketone-derivatized phospholipid, overnight under the constant stirring at room temperature. The PEG-HZ-PE conjugate, was separated and purified by SEC using Sepharose-CL4B.



**Scheme 5.** Synthesis of aromatic ketone-derived hydrazone-based mPEG-HZ-PE.

#### *In vitro pH-Dependent Degradation of PEG-HZ-PE Conjugates*

The time-dependant degradation of PEG-HZ-PE micelles incubated in buffer solutions (phosphate buffer saline, pH 7.4 and pH 5.0) maintained at  $37^{\circ}\text{C}$  was followed by HPLC using Shodex KW-804 size exclusion column with the elution phosphate buffer (100 mM phosphate, 150 mM sodium sulfate at pH 7.0) run at 1.0 ml/min. For fluorescent detection (Ex 550 nm/Em 590 nm) of micelle peak, PE-Rh (1 mol% of PEG-PE) was added to the PEG-PE conjugate in chloroform. A film was prepared by evaporating the chloroform under argon stream and hydrated with the phosphate buffer saline, pH 7.4 or 5.0

(adjusted by pre-calculated quantity of 1 N HCl). A peak that represents micelle population appeared at the retention time between 9–10 min. The degradation kinetics of micelles was assessed by following the area under micelle curve.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Synthesis of hydrazone-based PEG-HZ-PE conjugates*

The success of hydrazones as pH-sensitive linkages derives from the fact that their hydrolytic stability is governed by the nature of hydrazone bond formed. Hydrazones are much more stable than imines as a re-

sult of the delocalization of the  $\pi$ -electrons in the former. In fact, parent hydrazones are too stable for the application in drug delivery systems, and an electron withdrawing group has to be introduced to moderate the stability by somewhat disfavoring electron delocalization throughout the molecule as compared to the parent hydrazone. Hydrazones can be prepared from aldehydes or ketones and hydrazides under very mild conditions including aqueous solutions. Hydrazone bond formation can take place even *in vivo* from separate fragments which self-assemble under physiological conditions [50].

We have applied different synthetic methods based on the use of various aldehydes that can produce the hydrazone linkage between PEG and PE [48]. Synthesis of aliphatic aldehyde-derived hydrazone containing PEG-PE conjugate was pursued in two steps. First, phospholipid was activated with four different acyl hydrazides. The sulfhydryl reactive group of PE-SH was reacted with maleimide end of maleimido acyl hydrazides through the Michael addition, thus providing acyl hydrazide activated PE. mPEG<sub>2000</sub>-butyraldehyde, an aliphatic aldehyde, was then reacted with acyl hydrazide activated PE to get hydrazone based PEG-PE conjugate.

To synthesize aromatic aldehyde-derived hydrazone, an aromatic aldehyde moiety was introduced into the phospholipid by reacting SFB with PE under mild alkaline conditions. The acyl hydrazide-PEG derivatives were synthesized using mPEG<sub>2000</sub>-SH and maleimido acyl hydrazides (EMCH, MPBH, and KMUH). The SFB-activated phospholipid was then reacted with acyl hydrazide derivatized PEG. Aromatic ketone-derived hydrazone-based PEG-PE conjugates were synthesized by reacting aromatic ketone-activated phospholipids with acyl hydrazide-activated PEG [49].

#### *In Vitro pH-Dependent Degradation of PEG-HZ-PE Conjugates*

All PEG-HZ-PE conjugates spontaneously form micelle in aqueous media [51]. The stability of hydrazone-based PEG-PE conjugates incubated at physiological pH 7.4 and acidic pH 5.0 in buffer solutions maintained at 37°C was investigated by HPLC. For this purpose, the area under the micelle peak of PEG-HZ-PE (*R<sub>t</sub>* 9–10 min) was observed over a period of time. PEG-HZ-PE conjugates derived from an aliphatic aldehyde and different acyl hydrazides were found to be highly unstable under acidic conditions, with the micelle peak was completely disappearing within 2 min incubation at pH 5.0. At the same time, these conjugates were relatively stable at physiological pH: the PEG-HZ-PE conjugate, with AMBH as cross-linker showed the half-life of 150 min followed by EMCH (120 min), MPBH (90 min), and KMUH (20 min) (Table 1). The rate of hydrolysis among the aliphatic aldehyde-derived hydrazone-based PEG-PE conjugates at pH 7.4 seems to be dependent on car-

bon chain length of acyl hydrazide. The increase in number of carbon atoms in acyl hydrazide led to increase in rate of hydrolysis: PEG-PE conjugate, acyl hydrazide with ten C atoms (KMUH) > acyl hydrazide with five C atoms (EMCH) > acyl hydrazide with three C atoms (AMBH). Introducing an aromatic character within the carbon chain of acyl hydrazide led to an increase in hydrolysis as observed in case of MPBH and EMCH linkers (rate of hydrolysis of MPBH > EMCH).

Alternatively, the PEG-HZ-PE conjugates derived from an aromatic aldehyde and acyl hydrazides were found to be highly stable at pH 7.4 and 5.0 (Table 1). The half-life values were not attained at either of those pH values even at the end of incubation period of 72 h at pH 7.4 and 48 h at pH 5.0 buffer solutions maintained at 37°C. The resistance to hydrolysis exhibited by hydrazones derived from aromatic aldehydes can be attributed to the conjugation of the  $\pi$  bonds of -C=N bond of the hydrazone with the  $\pi$  bonding benzene ring. Thus, it supports the finding that hydrazones formed from aromatic aldehydes are more stable to acidic hydrolysis than those formed from aliphatic ones [52, 53]. The hydrazone hydrolysis involves the protonation of the -C=N nitrogen followed by the nucleophilic attack of water and cleavage of C-N bond of tetrahedran intermediate [54]. Any of these steps is determining and dependant on the pH. The substituents on the carbonyl reaction partner influence the rate of hydrolysis through altering the  $pK_a$  of the hydrazone with electron donating substituents facilitating protonation of the -C=N nitrogen [55].

This would support the fact that PEG-HZ-PE conjugates containing hydrazone bond derived from the aliphatic aldehyde are more prone to hydrolytic degradation. Aromatic aldehyde-derived hydrazone bond is too stable for the purpose of pH-triggered drug release. Careful selection of an aldehyde and an acyl hydrazide would be necessary for the application of the hydrazone-based chemistry for the development of pH-sensitive pharmaceutical nanocarriers.

As scheme 5 shows, an aromatic ketone-derived hydrazone bond was introduced between PEG and PE. The presence of a methyl group (electron-donating) on the carbonyl functional group would provide a sufficient lability of the hydrazone bond under mildly acidic conditions while an immediate aromatic ring (electron-withdrawing) next to the hydrazone bond would offer the stability under acidic and neutral conditions. mPEG-HZ-PE conjugate, wherein the hydrazone bond is derived from an aromatic ketone, exhibited the half-lives of 2–3 h at slightly acidic pH values, and much higher stability (up to 40 h) at the physiological pH (Table 1).

## CONCLUSIONS

pH-Sensitive PEG-HZ-PE conjugates based on hydrazone bond chemistry were synthesized. The pH-dependant hydrolytic kinetics could be tuned using

appropriate aldehyde or ketone and acyl hydrazide. These conjugates could have various applications in targeted drug delivery systems, e.g. the development of the targeted drug carriers carrying the temporarily hidden function and a detachable PEG–HZ–PE, which, in addition to prolonging circulation half-life of carriers, can expose the hidden function only under the action of certain local stimuli (such as lowered pH).

## REFERENCES

- R.M. Mainardes and L.P. Silva, *Curr. Drug Targets* **5** (5), 449 (2004).
- N. Nishiyama, S. Okazaki, H. Cabral et al., *Cancer Res.* **63** (24), 8977 (2003).
- J. Kreuter, *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet.* **19** (3), 253 (1994).
- G. Storm and D. J. Crommelin, *Hybridoma* **16** (1), 119 (1997).
- G.E. Francis, C. Delgado, D. Fisher et al., *J. Drug Target.* **3** (5), 321 (1996).
- P. Simard, D. Hoarau, M.N. Khalid et al., *Biochim. Biophys. Acta* **1715** (1), 37 (2005).
- K. Maruyama, *Biol. Pharm. Bull.* **23** (7), 791 (2000).
- X.B. Xiong, Y. Huang, W.L. Lu et al., *J. Pharm. Sci.* **94** (8), 1782 (2005).
- V.P. Torchilin, *Cellular & Molecular Biology Letters* **7** (2), 265 (2002).
- A. Nori and J. Kopecek, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **57** (4), 609 (2005).
- R. Jayasundar and V.P. Singh, *Neurol. India* **50** (4), 436 (2002).
- K. Engin, D.B. Leeper, J.R. Cater et al., *Int. J. Hyperthermia* **11** (2), 211 (1995).
- A.S. Ojugo, P.M. McSheehy, D.J. McIntyre et al., *NMR Biomed.* **12** (8), 495 (1999).
- A.R. Khare and N.A. Peppas, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **4** (3), 275 (1993).
- K. Kataoka, T. Matsumoto, M. Yokoyama et al., *J. Control. Release* **64** (1–3), 143 (2000).
- J. Leroux, E. Roux, D. Le Garrec et al., *J. Control. Release* **72** (1–3), 71 (2001).
- D. Le Garrec, J. Taillefer, J.E. Van Lier et al., *J. Drug Target* **10** (5), 429 (2002).
- J. Taillefer, N. Brasseur, J.E. van Lier et al., *J. Pharm. Pharmacol.* **53** (2), 155 (2001).
- E.S. Lee, K. Na, and Y.H. Bae, *J. Control. Release* **91** (1–2), 103 (2003).
- E.S. Lee, H.J. Shin, K. Na et al., *J. Control. Release* **90** (3), 363 (2003).
- G.R. Braslawsky, K. Kadow, J. Knipe et al., *Cancer Immunol. Immunother.* **33** (6), 367 (1991).
- Hyuk Sang Yoo, Eun Ah Lee, and Tae Gwan Park, *J. Control. Release* **82** (1), 17 (2002).
- E.S. Lee, K. Na, and Y.H. Bae, *Nano Lett.* **5** (2), 325 (2005).
- W.C. Shen and H.J. Ryser, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **102** (3), 1048 (1981).
- J.R. Ogden, K. Leung, S.A. Kunda et al., *Mol. Biother.* **1** (3), 170 (1989).
- V.F. Patel, J.N. Hardin, J.M. Mastro et al., *Bioconjugate Chem.* **7** (4), 497 (1996).
- M.J. Heffernan and N. Murthy, *Bioconjugate Chem.* **16** (6), 1340 (2005).
- E.R. Gillies and J.M. Frechet, *Bioconjugate Chem.* **16** (2), 361 (2005).
- E.R. Gillies, T.B. Jonsson, and J.M. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (38), 11936 (2004).
- M. Gumusderelioglu and D. Kesgin, *Int. J. Pharm.* **288** (2), 273 (2005).
- Junhwa Shin, Pochi Shum, and David H. Thompson, *J. Control. Release* **91** (1–2), 187 (2003).
- F. Kratz, U. Beyer, T. Roth et al., *Arch. Pharm. (Weinheim)* **331** (2), 47 (1998).
- U. Beyer, T. Roth, P. Schumacher et al., *J. Med. Chem.* **41** (15), 2701 (1998).
- G.Di Stefano, M. Lanza, F. Kratz et al., *Eur. J. Pharm. Sci.* **23** (4–5), 393 (2004).
- V. Toncheva, E. Schacht, S.Y. Ng et al., *J. Drug Target.* **11** (6), 345 (2003).
- M. Oishi, Y. Nagasaki, K. Itaka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127** (6), 1624 (2005).
- C. Steenbergen, G. Deleeuw, T. Rich et al., *Circ. Res.* **41** (6), 849 (1977).
- H. Frunder, *Pharmazie* **4**, 345 (1949).
- I. Mellman, R. Fuchs, and A. Helenius, *Annu. Rev. Biochem.* **55**, 663 (1986).
- E.R. Gillies, A.P. Goodwin, and J.M. Frechet, *Bioconjug Chem.* **15** (6), 1254 (2004).
- N. Murthy, J. Campbell, N. Fausto et al., *J. Control. Release* **89** (3), 365 (2003).
- N. Murthy, M. Xu, S. Schuck et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** (9), 4995 (2003).
- T.J. Vogl, R. Hammerstingl, W. Schwarz et al., *Radiology* **198** (3), 881 (1996).
- E. Hurwitz, M. Wilchek, and J. Pitha, *J. Appl. Biochem.* **2**, 25 (1980).
- M. Oishi, Y. Nagasaki, K. Itaka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127** (6), 1624 (2005).
- K. Kataoka, K. Itaka, N. Nishiyama et al., *Nucleic Acids Symp. Ser. (Oxf.)* (49), 17 (2005).
- R.M. Sawant, J.P. Hurley, S. Salmaso, A.A. Kale, E. Tolcheva, T. Levchenko, V. P. Torchilin, *Bioconjugate Chem.* **17**, 943 (2006).
- A.A. Kale and V.P. Torchilin, *Bioconjug. Chem.* **18** (2), 363 (2007).
- A.A. Kale and V.P. Torchilin, *J. Drug Target* **15** (7–8), 538 (2007).
- D. Rideout, *Cancer Invest.* **12** (2), 189 (1994).
- Anatoly N. Lukyanov, Zhonggao Gao, and Vladimir P. Torchilin, *J. Control. Release* **91** (1–2), 97 (2003).
- L.D. Apeltgren, D.L. Bailey, S.L. Briggs et al., *Bioconjugate Chem.* **4** (2), 121 (1993).
- Margaret A. Baker, Brian D. Gray, Betsy M. Ohlsson-Wilhelm et al., *J. Control. Release* **40** (1–2), 89 (1996).
- E.H. Cordes and W.P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2843 (1963).
- H.F. Harnsberger, E.L. Cochran, H.H. Szmant, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5048 (1955).

## К 75-ЛЕТИЮ ИНСТИТУТА НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А.В. ТОПЧИЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Институт был организован в системе Академии наук СССР в 1934 г. и носил первоначальное название Институт горючих ископаемых (ИГИ). В его создании и развитии принимали активное участие выдающиеся российские ученые академики Н.Д. Зелинский, С.С. Наметкин и И.М. Губкин. В 1948 г. от ИГИ был отделен Институт нефти АН СССР, из которого в 1958 г. выделился Институт нефтехимического синтеза АН СССР. Его первым директором стал академик А.В. Топчиев. В 1963–1984 гг. Институт возглавлял чл.-корр. АН СССР Н.С. Наметкин, а в 1985–2007 гг. — академик Н.А. Платэ. В настоящее время ИНХС РАН руководит академик С.Н. Хаджиев. В 1963 г. Институту присвоено имя академика А.В. Топчиева, в 1984 г. за заслуги в развитии химической науки и подготовке научных кадров Институт награжден орденом Трудового Красного Знамени. Среди сотрудников Института 8 лауреатов Государственных премий СССР и РФ, 13 — удостоены премии Правительства РФ, 16 — именных премий Президиума РАН, 7 человек носят почетное звание “Заслуженный деятель науки РФ”, 3 молодых ученых награждены медалями и премиями Президиума РАН и Европейской академии наук.

ИНХС РАН получил известность и признание мировой научной общественности не только благодаря исследованиям и разработкам в области нефтехимии, нефтепереработки и катализа, но и крупным достижениям в химии и физике высокомолекулярных соединений. Постановка и развитие этих теоретических и прикладных исследований связана в первую очередь с именами выдающихся ученых в области науки о полимерах — академиков В.А. Каргина, Н.А. Платэ, В.А. Кабанова, Б.А. Долгопоска.

В Институте выполнены основополагающие работы по полимеризации олефинов и диенов на металлокомплексных катализаторах, предложены оригинальные каталитические системы, получены новые полимерные материалы. Совместно с ВНИИСК были выпущены опытно-промышленные партии *цис*-полибутадиена на неодимовых катализаторах. В настоящее время на ОАО “Нижнекамскнефтехим” ежегодно производится ~100 000 тонн этого каучука общего назначения.

Исследования по метатезисной полимеризации циклоолефинов были впервые выполнены в ИНХС. Показано, что данный процесс является

цепным и протекает под действием нового типа активных центров — карбеновых комплексов переходных металлов.

Разработана методология исследования макромолекулярных реакций и развита теория межцепного эффекта в полимерах, позволяющая на количественном уровне описывать их химические превращения в расплавах, стеклообразном состоянии и в смесях.

В области жидкокристаллических полимеров создано оригинальное направление — формирование мезофаз на основе нековалентного связывания полимерных и низкомолекулярных компонентов в комплексы с водородными связями.

Для количественного описания сорбции ассоциирующихся сорбатов в стеклообразных полимерах с большой долей неотрелаксированного свободного объема предложена модель кооперативной полимолекулярной сорбции. Разработана молекулярная теория полимерных и коллоидно-полимерных смесей, в которых межчастичное взаимодействие сводится к эффекту исключенного объема. В рамках данной теории удалось предсказать фазовые диаграммы с замкнутой двухфазной областью.

Созданы высокоэффективные каталитические системы нового поколения для производства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтетической гуттаперчи, полидиенов (для каучуков общего и специального назначения).

Институт занимает лидирующие позиции в стране в области синтеза высокопроницаемых стеклообразных поликарбосиланов и созданию разделительных мембран на их основе. Первым представителем таких полимеров стал поливинилтриметилсилан, для получения которого на основе исследований и разработок ИНХС было создано промышленное производство мономера и полимера. Это во многом определило и стимулировало развитие мембранной науки и технологии в России и мире. На основе синтезированных в Институте поликарбосиланов разработаны новые полимерные и композитные мембраны, обладающие уникальной производительностью и селективностью при разделении газообразных и жидких смесей, созданы мембранные биореакторы, позволяющие получать различные энергоносители (водород, метан и биоспирты) требуемой чистоты путем биологической деструкции непригодной биомассы. Такие мембраны представляют

большой интерес для нефтепереработки, нефтехимии, гомогенного органического синтеза, энергетики, медицины, процессов очистки воздуха и промышленных стоков от органических загрязнений.

В области реологии полимеров в Институте проведено всестороннее изучение структуры и свойств линейных и гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, применяемых в качестве конструкционных и функциональных полимеров, смесей полимеров с различной степенью совместимости, эластомеров, адгезивов и гидроколлоидов медицинского назначения, композиционных материалов, полимеров, наполненных дисперсными частицами, включая наночастицы глины и т.п. Выполнены фундаментальные исследования в области теоретической реологии, получившие мировое признание. Развита теория анизотропной вязкоупругости, выводы которой подтверждены экспериментальными данными на разработанном сотрудниками уникальном “анизотропном виброреометре”.

Исследовано более 200 полимеров в качестве чувствительных слоев химических сенсоров и сформирован уникальный банк данных по сорбционным свойствам тонких пленок высокомолекулярных соединений различной природы.

В Институте создан первый в мире инсулинсодержащий препарат для перорального применения – Рансулин, который успешно прошел клинические испытания. Эффективность пероральной формы инсулина достигает 85% по сравнению с инъекционно вводимым препаратом, при этом исключается связанная с инъекциями вероятность инфицирования больных.

На базе разработок Института выпускаются препараты “Овомин” и “Овосорб” для лечения панкреатита, перитонита и бронхиальной астмы, созданы гидрогелевые офтальмологические имплантаты для реконструктивной и пластической хирургии орбиты глаза и дренажей для лечения рефракторной глаукомы, налажено производство этих продуктов. С их использованием успешно проведено около 3.5 тысяч операций. Совместно с фирмой “Cotium” (США) выпущена серия препаратов косметического и фармацевтического назначения (трансдермальные лекарственные системы, повязки на раны и ожоги и т.д.).

Разработан оригинальный метод модификации термодинамически несовместимых неорганических минералов (глин) и органических полимеров (полиэтилен, полипропилен) для получения нанокompозитов, отличающихся высокими эксплуатационными свойствами.

ИНХС активно сотрудничает с ведущими научными центрами в области химии и физики высокомолекулярных соединений из Великобритании, Франции, Нидерландов, США, Дании, Польши и других стран.

Коллектив Института успешно работает по актуальным научным программам Президиума и ОХНМ РАН и целевым программам Министерства образования и науки РФ.

О высоком творческом потенциале сотрудников Института свидетельствует успех прошедшей в апреле этого года юбилейной научной конференции ИНХС.

Редколлегия и редакция журнала поздравляют коллектив Института с юбилеем и желают дальнейших творческих успехов.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 7, с. 1075–1095

ЮБИЛЕЙ  
ЖУРНАЛА

УДК 541.64:532.72

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ

© 2009 г. В. Н. Павлюченко\*, С. С. Иванчев\*\*

\*Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова  
194044 Санкт-Петербург, ул. Акад. Лебедева, 6

\*\*Учреждение Российской академии наук Санкт-Петербургский филиал  
Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН  
195197 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

Рассмотрены способы получения и свойства композиционных гидрогелей на основе различных гидрофильных полимеров и их смесей с неорганическими наноразмерными добавками. Обсуждается влияние физического или ковалентного связывания между компонентами на процессы формирования композиционных гидрогелей и их свойства. Бифазный характер композиционных гидрогелей определяет, как правило, их преимущества при использовании в качестве суперсорбентов, мембранных материалов, заменителей живых тканей, носителей лекарственных веществ, материалов для изготовления мягких контактных линз.

#### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные гидрогели представляют собой гидрофильные сшитые макромолекулярные системы, способные удерживать значительные количества воды, с сохранением при этом свойств, присущих твердым телам (определенная форма, механические модули, характеризующие свойства материала при деформациях растяжения и сдвига). Такое сочетание свойств гидрогелей предопределяет широкий диапазон областей их применения — от технических сфер (сорбенты, газоразделительные и ионообменные мембраны) до пищевой промышленности и медицины (структурообразователи пищевых продуктов, носители лекарственных средств, искусственные заменители биологических тканей, материалы для мягких и интраокулярных линз и т.д.). Появление новых областей применения полимерных гидрогелей выдвигает новые требования к их свойствам. В последнее время усилилась необходимость применения гидрогелей, которые наряду с гидрофильными свойствами обладают и другими целевыми характеристиками, такими как газопроницаемость, свойственная гидрофобным материалам (полисилоксаны и фторполимеры), высокая механическая прочность материала в гидратированном состоянии, совместимость с

биологическими тканями, оптическая прозрачность, электропроводность и т.п. Соединение в одном материале указанных свойств позволяет создавать уникальные полимерные изделия, например мягкие контактные линзы с высокой кислородопроницаемостью, носители не растворимых в воде лекарственных средств, сорбенты, способные поглощать как гидрофильные, так и гидрофобные вещества, новые мембранные материалы и другие объекты.

Указанные цели могут быть достигнуты путем получения принципиально новых материалов — композиционных гидрогелей, содержащих по крайней мере два компонента, каждый из которых выполняет определенные функции. Очевидно, что характеристики композиционного гидрогеля обусловлены не только физико-химическими свойствами отдельных компонентов, но и структурой материала. С учетом ограниченной термодинамической совместимости полимеров возможны разнообразные структуры гидрогеля — от полного расслоения полимерных фаз до образования структур типа матрица—наноразмерные включения или возникновения структур, в которых обе полимерные фазы являются непрерывными. Следует заметить, что роль одной из фаз в бифазном гидрогеле может выполнять неорганический компонент, обычно в виде включений в полимерной матрице, хотя возможны и более сложные образования. При совмещении в компо-

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).



зиционном гидрогеле двух гидрофильных полимеров вопрос о морфологии материала не всегда очевиден. Учитывая обязательное присутствие в гидрогеле еще одного компонента (воды), можно полагать, что в некоторых случаях этот компонент способен выполнять функции растворителя, способствующего совмещению полимеров, т.е. при определенных условиях композиционный гидрогель может представлять собой однофазную систему.

Цель настоящего обзора – рассмотрение нового класса полимерных гидрогелей, включая методы их синтеза, свойства и области применения. В большинстве случаев композиционные гидрогели являются бифазными системами. Межфазная граница в таких материалах не всегда четко выражена. Она может представлять собой переходный слой, в котором происходит постепенное изменение свойств (переход от свойств фазы 1 к свойствам фазы 2). Что касается свойств фаз, составляющих композиционный гидрогель, то по крайней мере одна из них должна быть полимерным гидрогелем. При этом гидрогель может быть как синтетическим, так и природным полимером. Вторая фаза также может быть полимерным гидрогелем синтетического или природного происхождения, но может быть и гидрофобным полимером и даже неорганическим веществом. В соответствии с изложенным выше можно предложить классификацию, разделяющую композиционные гидрогели на три группы:

1. Гидрогели, состоящие из двух гидрофильных полимеров, каждый из которых способен образовывать индивидуальный полимерный гидрогель.

2. Гидрогель, включающий гидрофильный и гидрофобный полимеры.

3. Полимерный гидрогель, содержащий неорганическую фазу.

Другие признаки (морфология и размер структурных элементов, природа межфазных взаимодействий, методы получения и способы совмещения двух фаз) также весьма существенны, но не могут быть положены в основу классификации, поскольку имеют отношение к каждой группе перечисленных выше материалов. Вопросы морфологии композиционных гидрогелей мы уже затрагивали. Здесь отметим, что изменение размеров структурных элементов может привести к созданию материалов из одних и тех же компонентов с принципиально различающимися свойствами. Что касается характера взаимодействий между компонентами, то они могут быть обусловлены ковалентными связями в блок- и привитых сополимерах, образованием интерполимерных комплексов за счет возникновения водородных связей, донорно-акцепторных, ионных и гидрофобных взаимодействий функциональных групп,

зацеплениями макромолекулярных цепей во взаимопроникающих и полувзаимопроникающих полимерных сетках. Упомянутые межфазные взаимодействия непосредственно связаны со способами получения композиционных полимерных гидрогелей: совмещение полимеров в растворе и последующее образование физических или химических связей между полимерами, совместный одновременный или последовательный синтез полимеров, сопровождающийся фазовым разделением. Технологические воплощения каждого из этих вариантов весьма разнообразны и будут рассмотрены ниже. Подчеркнем, что в настоящем обзоре будут обсуждены только те системы, которые применяют в виде гидрогеля, т.е. системы, содержащие воду. На это обстоятельство мы обращаем внимание в связи с тем, что высушенные бифазные гидрогели в форме пленок и покрытий также достаточно широко описаны в научной литературе, но представляют собой самостоятельную группу полимерных материалов, которая в обзоре рассмотрена не будет.

#### КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Эта группа композиционных гидрогелей в настоящее время получила наибольшую известность и распространение. Наличие полярных групп ионного и неионного характера в гидрофильных полимерах способствует их совмещению в растворах без значительных энергетических затрат благодаря образованию межмолекулярных водородных и ионных связей. При соответствующем выборе функциональных групп и условий совмещения в композиционных гидрогелях могут возникать ковалентные связи. В гидрогелях, построенных по типу взаимопроникающих и полувзаимопроникающих полимерных сетей, межмолекулярные зацепления, как правило, дополняются физическими взаимодействиями полярных групп, что создает новые возможности управления свойствами композиционных гидрогелей. В состав гидрофильных полимеров могут включаться звенья гидрофобных мономеров. В таких случаях в композиционных гидрогелях определенную роль играют и гидрофобные взаимодействия.

При рассмотрении гидрогелей, сформированных из гидрофильных полимеров, их бифазная природа не всегда очевидна. Например, в интерполимерных комплексах следует ожидать совмещения полимеров на молекулярном уровне и образования однофазных полимерных систем. Поэтому для доказательства бифазной структуры композиционных гидрогелей применяют разнообразные физические методы, такие как элек-

тронная микроскопия, атомная силовая микроскопия, различные варианты калориметрии и термомеханического анализа, малоугловое рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей. Особенно перспективны два последних метода, позволяющие изучать структуру материала в гидратированном состоянии, т.е. в условиях, когда в полимерной системе присутствует растворитель (вода), способствующий совмещению полимеров. Иными словами, гидрогель исследуют в естественном состоянии, предполагающем обязательное наличие в рассматриваемых нами полимерных системах по крайней мере двух типов макромолекул и воды.

Гидрофильные полимеры, применяемые для получения композиционных гидрогелей многочисленны и разнообразны. Наибольшее распространение получили гидроксилсодержащие полимеры – ПВС, полимеры и сополимеры 2-гидроксиэтилметакрилата; простые полиэфиры – ПЭО, блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида; полимеры, содержащие амидные группы, – полиакриламид (ПАА), поли-N,N-диметилакриламид, поли-N-изопропилакриламид (ПИПА), поли-N-винилпирролидон (ПВП); ионогенные полимеры, содержащие кислотные группы, – полимеры и сополимеры акриловой и метакриловой кислот, ненасыщенных сульфокислот; полидиметиламиноэтилметакрилат, поливинилпирридин и другие. Кроме синтетических полимеров широко применяют полимеры природного происхождения. К ним следует в первую очередь отнести полимеры белкового характера (желатин) и полисахариды. Последние могут быть неионными полимерами (гидроксипроизводные целлюлозы, декстран) или ионными (анионные – карбоксипроизводные целлюлозы и декстрана, каррагинан; катионные – хитозан).

Для получения композиционных гидрогелей на основе гидрофильных полимеров можно применять практически все известные способы, начиная от совмещения готовых полимеров в растворе и их связывания в результате различных физических и химических взаимодействий и до синтеза полимеров из мономерных соединений с образованием блок- и привитых сополимеров и взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС).

#### КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Многие гидрофильные полимеры в водных растворах способны к образованию водородных связей, для них характерны ионные и ион-дипольные взаимодействия между макромолекулами. Возможность возникновения интерполимерных комплексов в таких системах определя-

ется не только наличием в структуре макромолекул соответствующих функциональных групп, но и молекулярными характеристиками полимеров, обеспечивающими комплементарность макромолекул. Закономерности формирования интерполимерных комплексов подробно рассмотрены в обзорах и монографиях [1–5]. Поэтому остановимся только на тех положениях, которые определяют возможность образования интерполимерных комплексов в форме композиционного гидрогеля. В данном случае мы намеренно не употребляем термин “бифазный гидрогель”, поскольку факт разделения фаз в подобных системах далеко не всегда доказан. Хотя можно полагать, что на микро- или наноуровне фазовое разделение в некоторых случаях должно происходить. Это объясняется тем, что комплементарность соблюдается не всегда на всем протяжении макромолекул ввиду различного рода неоднородностей полимеров. Значит, интерполимерный комплекс является последовательностью чередующихся комплементарных сравнительно гидрофобных участков и некомплементарных гидрофильных фрагментов макромолекул.

В зависимости от природы гидрофильных полимеров образующийся комплекс представляет собой композиционный гидрогель, растворимый в воде комплекс и комплекс, выделяющийся из раствора в виде отдельной фазы. Нас будут интересовать в основном комплексы первого типа. Примером таких комплексов являются гидрогели на основе полиметакриловой кислоты (ПМАК) и ПЭО [6–11], образующиеся за счет возникновения водородных связей между карбоксильными группами и кислородом полиэфирных цепей. В работе [9] отмечено, что композиционный гидрогель целесообразно получать при содержании в смеси 5–10% ПЭО. При более высоких концентрациях ПЭО наряду с комплексом гидрогель содержит свободные молекулы полиэфира. Другой пример водородного связывания – это образование композиционного гидрогеля ПВС – карбоксилсодержащий полисахарид (ксантан) [12]. Известны также интерполимерные комплексы между полиакриловой кислотой (ПАК) и ПАА, ПИПА, ПВП, ПВС [13]. Более прочные интерполимерные комплексы образуются за счет ионного связывания [1–5, 14], при этом в комплексообразовании могут участвовать как синтетические, так и природные полимеры. Особенно прочные полиэлектролитные комплексы возникают между сильными поликислотами и полиоснованиями [15]. Примером таких комплексов являются продукты взаимодействия полистиролсульфоната натрия и поливинилбензилтриметиламмоний хлорида [16]. Предполагают, что движущей силой формирования таких комплексов является увеличение энтропии системы благодаря высвобождению низкомолекулярных противоионов, иммо-

билизованных до комплексообразования в электрическом поле полиионов, а кооперативный характер их взаимодействия определяет прочность комплексов. Известны полиэлектролитные комплексы с разноименным зарядом полиионов, получаемые при участии природных полимеров — хитозана и ксантана [14], поли-*L*-лизина и сополимера акриламида и ИПА [17].

Следует отметить чувствительность многих гидрогелей на основе интерполимерных комплексов к различного рода внешним воздействиям (изменение температуры, pH, ионной силы среды). В сравнительно узком интервале изменений может происходить распад комплексов. С одной стороны, это негативное явление при необходимости использования интерполимерного комплекса в виде гидрогеля. С другой стороны, такие гидрогели можно применять в качестве полимерных носителей целевых веществ, например лекарственных средств. Регулируемое разрушение гидрогеля позволяет высвободить лекарственное вещество в требуемой зоне живого организма.

При необходимости упрочнения интерполимерных гидрогелей комплексообразование дополняют процессами, приводящими к возникновению между макромолекулами ковалентных связей. Существует несколько вариантов таких процессов. Простейший из них — это обработка полимерной системы излучениями высоких энергий. Так, гидрогель, включающий ПЭО и ПВС, облучали быстрыми электронами, что приводило к образованию композиции, применяемой в сочетании с перевязочным материалом для ускорения заживления ран [18]. После заживления гидрогелевая пленка легко отслаивается от регенерированных тканей, при этом перевязочный материал остается на гидрогеле. Другой пример относится к получению гидрогеля из ПЭО и К-каррагинана — полисахарида, содержащего сульфатные группы, который подвергали воздействию  $\gamma$ -излучения [19]. В результате получен композиционный гидрогель, не распадающийся и сохраняющий высокие механические свойства даже после стерилизации в автоклаве.

Недостаток подобных технологий — сложность выбора оптимальной дозы облучения, обеспечивающей сшивание полимерной композиции при минимальной деструкции полимера. Лучше управляемыми являются процессы, в которых осуществляется химическое взаимодействие между функциональными группами полимеров. Как правило, для структурирования полимеров применяют низкомолекулярный сшиватель, природа которого определяется типом сшиваемых групп. В качестве примера можно указать несколько композиций, включающих сшивающий

агент: ПВС—хитозан—глутаровый альдегид [20], ПИПА—карбоксиметилдекстран—карбодимид [21], ПВС—ксантан—эпихлоргидрин [22].

Упрочнение интерполимерных гидрогелей ковалентными связями дает значительный выигрыш в свойствах материала. В этом отношении очень показательны результаты, приведенные в работе [23], в которой получены композиционные гидрогели из желатина и так называемой бактериальной целлюлозы, упрочненные карбодимидной сшивкой. Бактериальная целлюлоза представляла собой продукт, полученный при культивировании *Acetobacter Xylinum* в среде Hestrin-Schramm. Композиционный гидрогель бактериальная целлюлоза—желатин (50 : 50) при степени набухания в воде 3.10 имел модуль упругости при сжатии 3.9 МПа и растяжении 21 МПа, вместо 1.2 и 1.8 МПа соответственно для желатина при степени набухания 3.80. Аналогичные результаты получены для гидрогелей, в которых вместо желатина применяется полисахарид. Для комбинации бактериальная целлюлоза—альгинат натрия установлены следующие показатели: при степени набухания в воде 20.0 модуль упругости при сжатии составляет 0.61 МПа, а при растяжении 6.7 МПа. Укажем, что соответствующие показатели для гидрогеля на основе альгината натрия при близкой величине степени набухания (22.0) равны 0.14 и 0.37 МПа. Приведенные данные, по мнению авторов, позволяют применять новые материалы в качестве искусственных хрящей.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ С ОБРАЗОВАНИЕМ МЕЖДУ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ КОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ НА СТАДИИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

В предыдущем разделе было рассмотрено несколько вариантов ковалентного связывания полимеров уже после завершения формирования композиционного гидрогеля. Здесь мы обсудим технологии, которые состоят из двух последовательных стадий. На первой стадии формируют один из полимерных компонентов, макромолекулы которого содержат реакционноспособные функциональные группы. На второй стадии в реакционную среду, содержащую полимер, синтезированный на стадии 1, вводят мономер(ы), образующий второй полимер, ковалентно связывающийся с первым. К этой группе синтезов относятся способы получения привитых, блок-сополимеров и макромолекулярных образований, называемых в англоязычной литературе “conetworks”, являющихся фактически не линейными, а сшитыми блок-сополимерами (блок-сополимерными сетками). При синтезе указанных

структур применяют хорошо известные приемы, описанные в монографиях и обзорах [24–26]. Известно довольно много привитых и блок-сополимеров, построенных из гидрофильных фрагментов [27–34]. Однако далеко не все из них способны давать гидрогели из-за полной растворимости сополимеров в воде. Гидрогели образуются либо при включении в состав привитых или блок-сополимеров полимерных фрагментов, обладающих выраженной способностью к формированию сеток в водных средах, например, за счет водородных связей (желатин), либо путем введения в реакцию смесь сшивающих агентов.

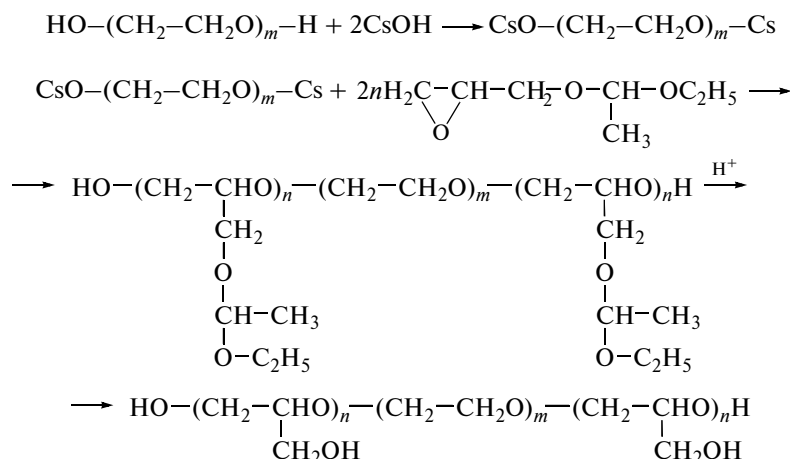
В качестве примера гидрогелей на основе привитых сополимеров можно привести работу [27], в которой описаны гидрогели-суперабсорбенты, полученные прививкой акриламида и акрилата натрия на желатин; прививку указанных мономеров осуществляли в водной среде при 60°C в присутствии инициатора – персульфата аммония. Механизм прививки авторы представляют в терминах отрыва атома водорода от функциональных групп желатина ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ) и последующего инициирования сополимеризации акрилата натрия и акриламида возникающими макрорадикалами. Такой процесс должен сопровождаться образованием и непривитого сополимера, но его количество оказалось очень небольшим (всего 3%). Для упрочнения гидрогеля при сополимеризации в реакцию среду добавляли небольшое количество сшивающего сомономера – метилен-*бис*-акриламида (МБАА). Полученные гидрогели при оптимальных условиях синтеза способны поглощать до 275 г воды на 1 г полимера, что указывает на целесообразность их применения в качестве эффективных сорбентов. Данный тип суперсорбентов легко регенерируется, т.е. цикл сорбция воды–десорбция можно осуществлять неоднократно, благодаря чувствительности гидрогеля к величине pH окружающей среды. После достижения максимальной сорбции при pH 7–8 последующее понижение pH до 2 позволяет высвободить до 80% сорбированной воды. Следует отметить довольно высокую скорость набухания и коллапса гидрогеля. Один такой цикл проходит за 20–30 минут.

Другой пример получения гидрогелей на основе привитых полимеров относится к синтезу гребнеобразных графт-сополимеров ПИПА–ПЭО [28]. Гидрогели из таких полимеров обладают способностью коллапсировать при 32–34°C [29]. Это свойство находит ряд применений, одним из которых является использование гидрогелей в качестве носителей лекарственных веществ, высвобождающих лекарство при повышении температуры выше 32–34°C, т.е. при температурах, близких к температуре

человеческого тела. К настоящему времени выполнено большое количество исследований по модификации свойств ПИПА с целью варьирования температуры и скорости коллапса гидрогеля. Здесь отметим, что гидрогели привитых сополимеров ИПА отличаются существенно более высокой скоростью коллапса по сравнению с гидрогелями гомополимера ИПА. При этом обнаружены различия в кинетике сжатия образцов гидрогелей, имеющих одинаковые геометрические размеры. Если скорость сжатия обычных гидрогелей ПИПА обратно пропорциональна квадрату размера образца, то в случае привитых сополимеров ИПА скорость коллапса обратно пропорциональна размеру образца в степени 1.58. Авторы [28] наблюдаемые эффекты для привитых сополимеров объясняют двумя явлениями: сильными гидрофобными взаимодействиями гребнеобразных привитых цепей ПИПА после их дегидратации и ускорением высвобождения воды из гидрогеля по каналам, образованным макромолекулами ПЭО.

Прививка гидрофильных мономеров на ПИПА повышает температуру коллапса до температуры человеческого тела [30], а если прививаемый мономер является ионным соединением, то гидрогель становится также pH-чувствительным. Такой случай реализован в работе [31] путем прививки на ПИПА итаконовой кислоты. Наличие карбоксильных групп в сополимере, с одной стороны, обеспечивает специфическую сорбцию гидрогелем веществ, содержащих функциональные группы основного характера, с другой стороны, позволяет высвобождать сорбированное вещество регулируемым образом. Так, показано, что лекарственное вещество лидокаин, содержащее третичную аминогруппу, высвобождается из гидрогеля в три этапа. Вначале выделяется лидокаин, сорбированный неспецифическим образом (в порах, содержащих воду), затем при понижении pH до 5.5 ( $pK_{\text{COOH}}^1$  5.44) высвобождается вторая порция вещества, а дальнейшее снижение pH до 2.0, что существенно ниже  $pK$  второй карбоксильной группы итаконовой кислоты ( $pK_{\text{COOH}}^2$  3.85), приводит к взрывному характеру выделения лидокаина.

В работе [32] описан еще один тип термочувствительных гидрогелей на основе блок-сополимеров поли(блок-глицидол–блок-этиленоксид–блок-глицидол). Синтез блок-сополимеров проводили в соответствии со следующей схемой:



После проведения указанных реакций осуществляли сшивку цепей глутаровым альдегидом. В результате изменения состава блок-сополимера и количества сшивающего агента удавалось варьировать термочувствительность гидрогеля в довольно широких пределах, при этом степень набухания полимера в воде уменьшалась от 1.40 до 0.25 при изменении температуры от 25 до 63°C.

Применение метода *conetworks* для получения композиционных гидрогелей, в которых оба компонента являются высоко гидрофильными водорастворимыми полимерами, пока не нашло широкого применения. Более активно этот метод используют при синтезе амфифильных полимерных систем. Он будет рассмотрен при обсуждении бифазных гидрогелей, содержащих гидрофильный и гидрофобный компоненты.

### ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ВПС

Данный метод используется при получении любых композиционных гидрогелей. Это обусловлено простотой синтеза, не требующего образования ковалентных связей между двумя полимерами. Связывание макромолекул в данном случае достигается благодаря зацеплениям двух полимерных сеток. Отметим, что один из полимеров может быть линейным. Многочисленные зацепления линейных макромолекул за сетку другого полимера, как правило, обеспечивают нерастворимость и прочность полимерных систем этого типа, называемых полувзаимопроникающими полимерными сетками.

По методам синтеза ВПС разделяют на одновременные и последовательные. При использовании первого варианта обе сетки формируются одновременно. Это возможно, если сетки образуются по различным независимым механизмам. Во втором варианте предполагается проведение процесса в две стадии. Вначале формируется первая

сетка, затем сшитый полимер насыщается компонентами, образующими вторую сетку, после чего формируется вторая сетка. Обычно отдают предпочтение второму варианту, позволяющему более тонко управлять разделением фаз и морфологией образующейся полимерной композиции.

Среди большого количества опубликованных работ по гидрогелям, сформированным из ВПС, можно выделить три группы: гидрогели на основе неионных полимеров; гидрогели, в которых один из полимеров является ионным; гидрогели, включающие два ионных полимера с противоположным зарядом макромолекул. Совершенно ясно, что в гидрогелях указанных групп кроме эффектов, связанных с зацеплениями макромолекул, могут иметь место и другие виды взаимодействий между макромолекулами: водородное связывание, гидрофобные взаимодействия, ион-дипольные взаимодействия, взаимодействия, свойственные полиэлектролитным системам. Характер взаимодействий в композиционных гидрогелях безусловно отражается на их свойствах.

Типичным примером композиционных неионных гидрогелей являются ВПС или полу-ВПС, сформированные из полимеров акриламида и ИПА [35, 36]. Такие гидрогели применяют для получения термочувствительных мембран, используя способность ПИПА коллапсировать при температуре выше нижней критической температуры растворения данного полимера (32–34°C). Интересно, что характер температурного эффекта в композиционном гидрогеле зависит от способа его получения. В работе [35] описано изготовление мембраны на основе ПВПС. Вначале формировали сетку из ПАА радикальной сополимеризацией акриламида и сшивающего мономера – МБАА в водной среде в присутствии персульфата натрия и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина. Затем в гидрогель сшитого ПАА вводили ИПА без сшивателя и проводили его полимеризацию под действием персульфата натрия. Авторы обнаружили, что при увеличении темпе-

ратуры выше 32°C растёт проницаемость мембраны по отношению к некоторым водорастворимым органическим веществам, и объяснили это следующим образом. При достижении нижней критической температуры растворения ПИПА коллапсирует, но поскольку достаточно прочная сетка ПАА удерживает структуру и объём гидрогеля, сжатие фазы ПИПА вызывает образование в мембране пор, что и увеличивает ее проницаемость. В работе [36] мембраны из тех же компонентов и при той же последовательности полимеризационных процессов проявляли противоположный эффект, т.е. при повышении температуры их проницаемость снижалась. Отличия обусловлены другими условиями получения композиционного гидрогеля. Во-первых, вместо полу-ВПС формировалась ВПС (на обеих стадиях использовали сшиватель). Во-вторых, вторую стадию (полимеризацию ИПА) осуществляли под действием УФ-облучения, что приводило к неоднородному распределению полимерных компонентов в мембране. Внутренние слои были обогащены полимером ИПА, которые сжимались при повышении температуры и частично обезвоживались, что и понижало проницаемость мембраны. Эти два примера демонстрируют широкие возможности применения метода синтеза ВПС, обеспечивающие создание композиционных гидрогелей с диаметрально противоположными свойствами из одного и того же мономерного сырья.

Известен сравнительно простой метод получения термочувствительных гидрогелей на основе одновременных ВПС гидроксиэтилцеллюлоза–ПАА [37]. При синтезе такой ВПС реакционный раствор содержал гидроксиэтилцеллюлозу, акриламид, МБАА, персульфат калия и глутаровый альдегид, В результате одновременно формировалась сетка сшитого ПАА и происходила сшивка гидроксиэтилцеллюлозы глутаровым альдегидом. Полученный гидрогель обладал способностью сжиматься при повышении температуры.

Более обширна информация о гидрофильных ВПС, в которых сочетаются ионный и неионный полимеры. Применяют различные комбинации сеток неионных полимеров, таких как ПВС [38–40], ПЭО [41, 42], полимеров ИПА [43, 44] и винилпирролидона (ВП) [45, 46] с ионными полимерами как анионной, так и катионной природы. Основные практические задачи, решаемые при синтезе таких ВПС, примерно те же, которые уже обсуждены при рассмотрении композиционных материалов другого типа, а именно, поиск возможностей управления механическими характеристиками и чувствительностью гидрогеля к различного рода воздействиям. Совмещение неионного и ионного полимеров в материале позволяет получать композиционные гидрогели, обладающие и термочувствительностью, и чувствительно-

стью к ионной силе и рН среды [43, 44]. Известны гидрогели, чувствительные к воздействию электрического поля [39].

Характерной особенностью ионно-неионных гидрогелей является высокая величиной модуля упругости материала как при низких, так и при высоких значениях рН [42]. В кислых средах гидрогелевые ВПС на основе сшитых полимеров полиакриловой кислоты и неионного полимера (ПЭО) коллапсируют из-за слабой ионизации карбоксильных групп. В этих условиях гидрогель приобретает повышенную жесткость вследствие частичного обезвоживания и образования большого количества межмолекулярных водородных связей. Напротив, повышение рН (выше  $pK_a$  ПАК – 4.7) усиливает набухание ионной составляющей гидрогеля, что вызывает растяжение сетки неионного полимера, малочувствительного к изменению рН, и, как следствие, возникновение в материале внутренних напряжений, увеличивающих жесткость композиционного гидрогеля. Возможность реализации описанных эффектов в значительной степени зависит от плотности сшивки ПЭО. Свойства гидрогеля связаны с количеством физических зацеплений между макромолекулами и изменяются в очень широких пределах: содержание воды от 58 до 90 мас. %, модуль упругости – от 1 до 19 МПа. Такие свойства позволяют рассматривать композиционный гидрогель как перспективный материал для замены природных тканей (хрящи, роговица глаза), подвергаемых значительным механическим нагрузкам.

Наличие двух режимов набухания композиционных гидрогелей, в которых ионные функции выполняют полимеры акриловой кислоты или МАК, открывает новые возможности создания средств для регулируемой доставки лекарственных веществ [38, 41]. Ионные гидрогели на основе указанных кислот часто исследуют при двух значениях рН (1.2 и 7.4), соответствующих состоянию среды в желудке и кишечнике человека. При их использовании в качестве носителя лекарства обычно наблюдается следующая картина. В кислой среде вследствие коллапса гидрогеля происходит “взрывообразное” выделение лекарства и также быстро процесс прекращается до полного высвобождения лекарства из-за резкого понижения коэффициента диффузии вещества. При повышении рН до 7.4 полимер ионизуется, и гидрогель быстро набухает. В результате начинается вторичное высвобождение лекарства из гидрогеля. В гидрогелевой ВПС имеют место те же процессы, но наличие в лекарственном носителе неионной сетки препятствует быстрому коллапсу или набуханию композиционного гидрогеля, что сглаживает “взрывной” характер выделения лекарства. Скорость выделения вещества понижается еще в большей степени, если оно содержит

функциональные группы катионного характера, взаимодействующие с анионогенными группами гидрогеля [41].

Комбинация в ВПС сеток ПМАК и ПИПА делает гидрогель как рН-, так и термочувствительным [44]. Хотя последнее свойство реализуется только в ВПС, обогащенных ПИПА, и при низких значениях рН, при которых ионизация звеньев кислоты подавлена, при этом способность ВПС к набуханию в воде понижена из-за образования сравнительно гидрофобных интерполимерных комплексов за счет водородного связывания между карбоксильными и амидными группами.

К группе ионно-неионных ВПС относятся новые ионообменные материалы, включающие сетки неионных сополимеров акрилонитрил (АН)–ВП и ионных сополимеров АН–ВП–2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота (АМСК) [47, 48]. В гидратированном состоянии указанные сополимеры могут быть использованы в качестве мембранных полимерных электролитов для топливных элементов. Впервые ионообменные мембраны на основе сополимеров АН–ВП–АМСК как альтернатива перфторированным мембранам типа Nafion были описаны в патентах D.J. Highgate [49–52]. Они обладают высокой протонной проводимостью, регулируемой гидрофильностью, способностью рециклирования платинового катализатора из топливной ячейки и более низкой стоимостью по сравнению с мембранами Nafion. Недостатком таких материалов является их низкая механическая прочность в гидратированном состоянии, затрудняющая эксплуатацию полиэлектролитов в топливных ячейках, работающих при повышенных температурах.

Для улучшения механической прочности в сетку описанных ионогенных сополимеров внедряли сетку неионного сополимера АН–ВП, формируя тем самым последовательную ВПС [47, 48]. Варьируя соотношение применяемых при синтезе второй сетки мономеров АН и ВП и массовое отношение сеток, можно в широких пределах регулировать водоудерживающие и механические свойства образующихся ВПС. Метод позволяет получать ионообменные мембраны, обладающие достаточно высокой протонной проводимостью и механической прочностью в гидратированном состоянии при повышенных температурах (90°C). Было обнаружено, что для сохранения механической прочности при повышенных температурах вторая полимерная сетка должна составлять не менее 10–15% от массы исходной ионогенной полимерной сетки.

Неожиданным оказалось то, что такие ВПС имеют более высокую протонную проводимость, чем исходные ионогенные сополимеры, полученные в соответствии с работой [49]. По-видимому, наблюдаемый эффект обусловлен особой струк-

турой ВПС и условиями переноса через них гидратированного протона.

Исследование структуры указанных гидрогелей методом малоуглового рассеяния нейтронов показало, что они являются неоднородными и характеризуются разным размером структурных элементов: порядка 70 нм, свойственных для сетки, включающей звенья АМСК, и 30–40 нм для менее гидрофильной сетки на основе сшитого сополимера АН–ВП [48]. Приведенный результат свидетельствует о том, что в рассматриваемой системе, несмотря на гидрофильный характер обеих сеток, возможно фазовое разделение полимерных компонентов.

Известен ряд ВПС-гидрогелей, сформированных из полиэлектролитных сеток с противоположным зарядом макромолекул [53–55]. Системы данного типа фактически обладают свойствами ВПС и интерполимерных комплексов, что позволяет получать композиционные гидрогели с высокой термостабильностью и механической прочностью. Их отличительная особенность – очень высокое водосодержание. Поэтому их называют суперпористыми гидрогелями. Следует отметить, что высокие прочностные показатели таких гидрогелей реализуются только при оптимальном соотношении анионной и катионной сеток. Обогащение ВПС одним из видов полимерных сеток, как правило, приводит к резкому понижению прочности материала.

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ, СФОРМИРОВАННЫЕ ИЗ ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ

При обсуждении гидрогелей этого типа не возникает вопросов относительно их бифазности, поскольку они сформированы из термодинамически несовместимых полимеров, а при гидратации воду поглощает только гидрофильная составляющая композиционного гидрогеля. Характер разделения фаз и морфология бифазных гидрогелей зависят от термодинамических и кинетических факторов, определяемых физико-химическими свойствами полимеров и способами изготовления композиционного материала. Бифазные гидрогели можно получать практически по всем известным технологиям, включая процессы механического компаундирования и разнообразные методы физического и химического (ковалентного) связывания полимерных фаз.

Простейшим, хотя и не слишком часто используемым методом, является смешение растворов или дисперсий полимеров. При правильном подходе получение бифазных гидрогелей из смесей полимеров может обеспечить образование довольно тонких структур [56–58]. Один из вариантов связан с внедрением в раствор гидрофильного полимера коллоидных частиц другого полимера,

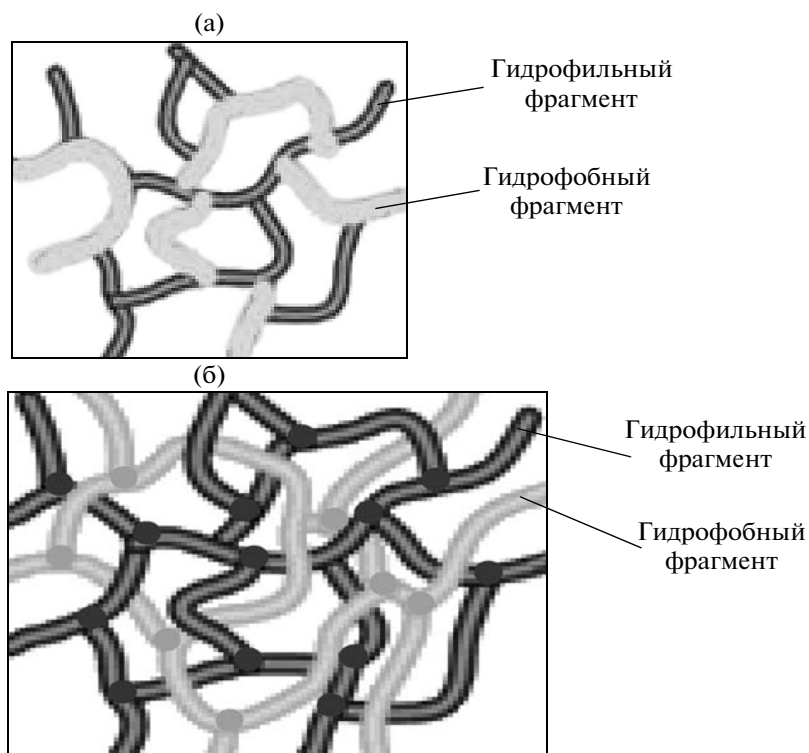


Рис. 1. Структура бифазного гидрогеля типа conetwork (а) и ВПС (б).

например дисперсии электропроводящего полимера [57]. Такие гидрогели чувствительны к воздействию электрического поля и могут быть использованы для создания устройств, обеспечивающих регулирующую доставку лекарств, и искусственных мускулов. Другой вариант относится к образованию в растворах мицеллоподобных агрегатов путем совмещения полимеров, содержащих функциональные группы, способные к физическим взаимодействиям. Примером служит агрегирование в растворе макромолекул полимера ПВП и ПС с концевыми сульфогруппами [58] за счет образования водородных связей между карбонильными группами ВП и сульфогруппами.

Более распространенный метод получения бифазных гидрогелей – синтез conetworks и ВПС. Различие между этими двумя структурами показано на рис. 1. Видно, что в гидрогеле типа conetworks гидрофильные и гидрофобные фрагменты связаны ковалентно, тогда как в ВПС химические связи между гидрофильной и гидрофобной сетками отсутствуют.

Приведенные структуры объясняют принципиальное различие физико-химических свойств гидрогелей conetworks и ВПС [26]. Поскольку в данном разделе речь идет о системах, включающих гидрофильные и гидрофобные фрагменты, при формировании обеих структур неизбежно возникает вопрос о фазовом разделении. Если в conetworks разделению компонентов на макрофа-

зы препятствуют ковалентные связи между гидрофильной и гидрофобной составляющими, то в ВПС таким препятствием являются физические зацепления двух сеток. В conetworks, хотя и не происходит расслаивания системы в процессе ее формирования, протяженность каждой из фаз достаточно большая. В результате conetworks обнаруживают две температуры стеклования, характерные для каждого из компонентов. В случае ВПС морфология композиционного материала сильно зависит от условий его получения. Часто ВПС имеют одну температуру стеклования, занимающую промежуточное значение между  $T_g$  двух полимеров. Это указывает на то, что в ВПС имеет место микро- или нанофазовое разделение с образованием значительного объема переходных слоев. При формировании последовательных ВПС или полу-ВПС размер доменов зависит от плотности сшивки первой сетки. В conetworks соответствующие размеры определяются ММ гидрофильного и гидрофобного фрагментов. В силу приведенных обстоятельств в conetworks плотность сшивки и размер доменов могут регулироваться независимо, тогда как в ВПС указанные параметры связаны.

В соответствии с терминологией, принятой в работе [26], conetworks, состоящие из разнородных фрагментов, называют амфифильными. Мы также будем использовать этот термин, применяя его и к ВПС, имея в виду, что в обоих случаях по-



лимерные системы обязательно включают гидрофильный и гидрофобный фрагменты.

#### *Амфифильные conetworks*

Существует несколько способов получения структур этого типа. Один из них – сополимеризация гидрофобных или гидрофильных макромономеров с гидрофильными или гидрофобными мономерами. Поскольку макрономер содержит две концевые полимеризующиеся группы, он одновременно выполняет функции сшивающего агента. Обычно сополимеризацию проводят по радикальному механизму в растворителе, обеспечивающем гомогенность реакционной смеси до начала полимеризации, осуществляя вещественное или фотоиницирование. По такой технологии получены conetworks с использованием гидрофобных макромономеров с концевыми метакрилатными группами на основе изобутилена [59–61], пропиленоксида [62–64], диметилсилоксана [65–67] и других, а также гидрофильных мономеров, например диметиламиноэтилметакрилата [61], 2-гидроксиэтилметакрилата [59, 60], N,N-диметилакриламида [68] и т.д. Возможен и другой вариант, когда макрономер является гидрофильным соединением (ПЭО с концевыми метакрилатными группами), а мономеры – гидрофобными или гидрофильными веществами (метилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат, метакриловая кислота и другие) [69–74].

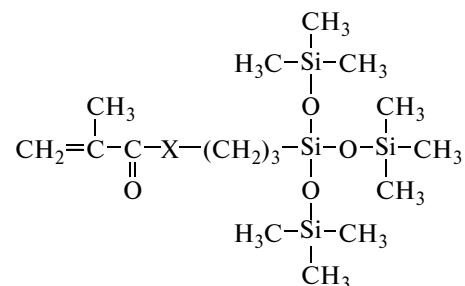
Для синтеза conetworks также используют методы “живой” ионной полимеризации. Первой стадией процесса является синтез амфифильных блок-сополимеров с желаемым размером блоков. На второй стадии в реакционную смесь вводят полифункциональный сшивающий агент, который, обрывая несколько “живых” цепей, обеспечивает сшивку блок-сополимеров [75–77]. Преимущество этого метода – возможность точного контроля размеров гидрофильных и гидрофобных фрагментов в conetworks.

Большая группа методов основана на химическом связывании функциональных преполимеров, в которых реакционноспособные группы являются либо концевыми (например, гидроксильные группы в ПЭО), либо распределены вдоль основной цепи преполимера (ПВС). Если функциональность одного из преполимеров больше двух, а функциональные группы в двух преполимерах являются разнотипными и способными к химическому взаимодействию, то conetworks могут быть синтезированы из преполимеров без каких-либо дополнительных связывающих добавок. В качестве примера можно привести реакцию между бромсодержащим бутилкаучуком и ПЭО в толуоле в присутствии катализатора *трет*-БуОК [78, 79]. Образующаяся амфифильная conetwork содержит две непрерывные фазы. В ка-

честве доказательства авторы указывают на способность полученного материала к набуханию как в растворителях для ПЭО (диоксан, тетрагидрофуран), так и для бутилкаучука (циклогексан).

Если преполимеры имеют одностипные группы, то для образования conetworks в реакционную систему вводят третий низкомолекулярный компонент, обеспечивающий химическое связывание двух преполимеров. Для получения сшитой структуры один из преполимеров либо низкомолекулярный сшивающий агент должны иметь функциональность больше двух. Таким способом были синтезированы conetworks из линейного ПЭО и звездообразного полиизобутилена с тремя концевыми гидроксильными группами при использовании в качестве сшивателя гексаметилендиизоцианата [80, 81]. Реакцию проводили в общем растворителе для двух преполимеров – толуоле. Если одним из гидроксилсодержащих преполимеров является ПВС, то часто для сшивания и получения conetworks используют глутаровый альдегид [82].

Для реализации оптимальных свойств conetworks нужно избегать макрофазового разделения компонентов в процессе синтеза. Наиболее распространенный прием – применение общего растворителя для обоих компонентов. Обычно до определенной степени превращения удается сохранять совместимость реагентов. После достижения высокой конверсии система становится термодинамически несовместимой. Однако высокие вязкость реакционной системы и степень сшивки препятствуют макрофазовому разделению. Некоторые неудобства возникают из-за необходимости использования значительных количеств растворителя, что требует определенных усилий для его удаления из реакционной системы. Ситуация несколько улучшается, если при синтезе conetworks из гидрофобных макромономеров и гидрофильных мономеров часть растворителя заменяется мономерами, способствующими совмещению реагентов. Например, при получении conetworks на основе силоксановых макромономеров с (мет)акриловыми полимеризационноспособными группами и гидрофильных мономеров (ГЭМА, ВП, N,N-диметилакриламид) применяются мономеры общей формулы



где X = O – *трис*-(триметилсилокси)силил-γ-пропилметакрилат (**TRIS**) или X = NH – *трис*-

(триметилсилокси)силлил- $\gamma$ -пропилметакрилоил-карбамат (ТМСК).

В настоящее время синтеза с участием таких мономеров используют для получения так называемых силикон-гидрогелей – материалов для мягких контактных линз, сочетающих гидрофильные свойства с высокой кислородопроницаемостью [83–88]. Показано также, что совместимость компонентов в подобных системах может быть существенно улучшена, если в качестве гидрофобного компонента применяют частично фторированный силоксановый макрономер [88].

Известны и более экзотические подходы к решению проблемы совместимости компонентов при синтезе амфифильных *conetworks*. При получении *conetworks* сначала вместо гидрофильного мономера применяют его предшественник – мономер, содержащий гидрофобные триметилсилоксановые группы. После завершения синтеза *conetwork* звенья этого мономера подвергают гидролизу, что приводит к отщеплению кремнийорганических фрагментов и замещению их на гидроксильные группы [26].

Технологическое воплощение рассмотренных вариантов синтеза амфифильных *conetworks* зависит от назначения получаемого композиционного гидрогеля. Если гидрогель используют в виде мягкой контактной линзы или мембраны, то учитывая сшитый характер полимера, наиболее подходящими способами являются методы реакционной переработки, например проведение полимеризации в форме, имеющей конфигурацию изделия. Если гидрогель предполагается применять в качестве носителя лекарственного или другого вещества, то пригодны различные варианты дисперсионной полимеризации, позволяющей получить материал в виде гранул требуемого размера.

Потенциальные области использования композиционных гидрогелей типа *conetworks* могут быть достаточно разнообразными. Одно из возможных применений – производство силикон-гидрогелевых мягких контактных линз. В настоящее время, по-видимому, это основная и наиболее продвинувшая область использования амфифильных *conetworks*. Преимуществом силикон-гидрогелевых мягких контактных линз перед линзами, изготовленными из обычных гидрогелей, является сочетание в материале гидрофильных свойств, обеспечивающих биосовместимость гидрогеля с живыми тканями, с высокой кислородопроницаемостью, уменьшающей риск гипоксических повреждений роговицы глаза при длительном непрерывном ношении линз. Изготовление мягких контактных линз длительного непрерывного ношения является перспективной, но вместе с тем наиболее сложной областью применения *conetworks*. Сложность заключается в

том, что наряду с гидрофильными свойствами и кислородопроницаемостью материал должен обладать определенными оптическими свойствами (прозрачность, рефракционные показатели) и механическими характеристиками (модуль упругости не должен превышать 1.5–1.7 МПа). К такому материалу предъявляются следующие требования. Во-первых, он должен быть бифазным композитом, что позволяет сочетать гидрофильные свойства и высокую кислородопроницаемость. Во-вторых, полимерные фазы должны быть непрерывными. Только в этом случае материал будет проницаем как для кислорода, так и для воды с растворенными в ней веществами. В-третьих, материал должен иметь достаточно тонкую структуру, т.е. желательно чтобы структурные элементы были наноразмерными или по крайней мере имели бы размеры порядка длины волны падающего света.

Впервые силикон-гидрогели, удовлетворяющие перечисленным требованиям, были разработаны фирмами “Ciba Vision” и “Bausch & Lomb” [89]. Они отличаются очень высокой кислородной проницаемостью (140 и 110 Баррер) и одновременно водо- и ионной проницаемостью на уровне известного в офтальмологии гидрогеля на основе сшитого полимера ГЭМА [89]. Однако до организации производства силикон-гидрогелевых мягких контактных линз специалистам пришлось столкнуться еще с одной проблемой. Оказалось, что поверхность линз, полученных методом сополимеризации в форме силоксановых макромономеров, других кремнийсодержащих мономеров (TRIS или ТМСК), сшивающих агентов (например, этиленгликольдиметакрилата) и гидрофильных мономеров (N,N-диметилакриламида или ВП), является гидрофобной, т.е. обогащенной силоксановыми компонентами. Это может быть обусловлено более высокой концентрацией силоксанового компонента в материале. Точный состав силикон-гидрогелей, разработанных указанными фирмами, неизвестен. Но, судя по величине равновесного содержания воды в материалах (24 и 36 мас. %), содержание полисилоксановой фазы должно быть не меньше 70–80 мас. %. Кроме того, вероятно, в силу термодинамических причин гидрофильные фрагменты в процессе синтеза полимера и фазового разделения локализуются в объеме материала. Проблема была решена разработкой различных методов поверхностной обработки силикон-гидрогелевых изделий, включая химические и физические методы [90–92].

Бифазная природа *conetworks* определяет особенности применения этих материалов и для других целей. Наличие гидрофильных и гидрофобных фаз позволяет рассматривать *conetworks* как универсальные носители лекарственных и других веществ. Так, в работе [93] показано, что сетки,

построенные из блоков поли-ε-капролактона и полимера ГЭМА, способны поглощать, а затем высвобождать как липофильные (дексаметазон-ацетат), так и гидрофильные вещества (фосфат натрия). Известны и другие области применения, связанные с изготовлением первапорационных мембран для разделения водно-этанольных смесей [94], газоразделительных мембран для обогащения газовых смесей кислородом [26].

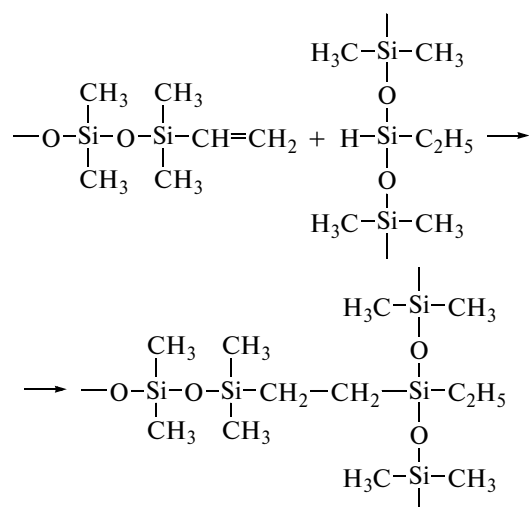
#### Амфифильные ВПС

При получении композиционных гидрогелей на основе ВПС возникает примерно тот же круг проблем, которые обсуждены в предыдущем разделе. Важнейшие из них – это совмещение гидрофильных и гидрофобных компонентов в материале и его морфология, возникающая в результате фазового разделения в процессе формирования ВПС. Что касается способов получения амфифильных ВПС, то они не менее разнообразны, чем методы синтеза *conetworks*. Разнообразие обусловлено не только возможностью использования многочисленных реагентов и реакций, протекающих по разным механизмам, но и их реализацией при получении одновременных и последовательных ВПС или полу-ВПС.

Гидрофильный компонент амфифильной ВПС, как правило, формируют методами радикальной полимеризации таких мономеров, как акриламид, N,N-диметилакриламид, ВП, ГЭМА, акриловая и метакриловая кислоты, а также преполимеров ПЭО (олигомеров с концевыми (мет)акрилатными группами). Для синтеза гидрофобной сетки чаще всего используют радикальную и ионную полимеризацию виниловых мономеров, окислительную полимеризацию пиррола и анилина, реакции превращения олигомеров, содержащих функциональные группы (например, реакции гидросилилирования между гидрид- и винилсодержащими олигосилоксанами, реакции гидроксилсодержащих олигомеров с диизоцианатами и другие). Синтез ВПС обычно осуществляют в присутствии растворителя, обеспечивающего гомогенность реакционной системы до начала процесса.

С технологической точки зрения наиболее простым способом получения композита является метод синтеза одновременных ВПС, когда обе сетки формируются одновременно по разным механизмам. Однако следует признать, что эту простейшую технологию не всегда удается использовать из-за невозможности получения материала с желаемой морфологией и свойствами. Рассмотрим несколько примеров синтеза одновременных ВПС. По-видимому, одним из первых разработанных методов синтеза силикон-гидрогелей для мягких контактных линз был способ, описанный в патенте [95], в соответствии с которым одновре-

менно проводили реакцию гидросилилирования между функциональными олигосилоксанами в присутствии катализатора ( $H_2PtCl_6$ ) и образование силиконовой сетки



и реакцию радикальной сополимеризации гидрофильных мономеров (ГЭМА, ВП, N,N-диметилакриламид и т.д.) со сшивающим мономером под действием вещественных инициаторов или при фотоиницировании. Процесс осуществляли в растворителе (хлороформе). После завершения реакции и удаления растворителя были получены прозрачные и эластичные пленки. Прозрачность материала указывает на образование тонкой структуры композита. Однако возможности его применения для изготовления силикон-гидрогелевых мягких контактных линз продленного ношения ограничены слишком низким содержанием гидрофильного компонента, но оно не может обеспечить даже минимально допустимое содержание воды в гидрогеле. Известно [96], что в силикон-гидрогелях перколяционный порог, при котором реализуется непрерывность гидрогелевой фазы и водо- и ионная проницаемость материала, достигается только при содержании воды в композиционном гидрогеле не менее 20 мас. %.

В работе [97] описано получение одновременных ВПС полибутадиен-ПЭО с содержанием гидрофильного компонента 20–80 мас. %. Гидрофильная сетка в данной системе формировалась радикальной сополимеризацией моно- и диметакриловых производных ПЭО, а полибутадиеновая фаза образовывалась при взаимодействии олигодиена с концевыми гидроксильными группами и изоцианатного сшивателя Desmodur N3300 (“Bayer”) в присутствии катализатора дибутилдилаурината олова. Как показали авторы [97], истинно одновременные ВПС формировались только при высоком содержании в реакционной системе метакриловых производных ПЭО. Обе сетки образовывались примерно с одинаковой скоростью, при этом структура получаемых ВПС была крайне неоднородной, на что указыва-

Характеристики силикон-гидрогелей, полученных по различным технологиям

Материал	Основные компоненты	Тип материала	Поверхностная обработка	Кислородо-проницаемость, Баррер	Равновесное содержание воды, мас. %	Угол смачивания, град	Модуль упругости, МПа
Силикон-гидрогель (СПб филиал ИК СО РАН, Россия)	Винил- и гидридсодержащие олигосилоксаны + ВП + N,N-диметилакриламид	ВПС	Отсутствует	130–150	25–30*	40–45	0.7
	Винил- и гидридсодержащие олигосилоксаны + ПВС	ВПС	Отсутствует	110–170	19–27	45–55	1.0–1.5
Lotrafilcon A (CibaVision, Швейцария)	Силиконовый макромономер + TRIS + N,N-диметилакриламид	Conetwork	Плазменное окисление	140	24	50	1.2
Balafilcon A (Bausch & Lomb, США)	Силиконовый макромономер + ТМСК + ВП + N-карбоксивиниловый эфир	Conetwork	Плазменное покрытие	110	35	–	1.2

\* Влагопроницаемость  $5.3 \times 10^{-9}$  (г см)/(мин см<sup>2</sup> мм рт. ст.).

ет непрозрачность материала. При содержании в реакционной системе менее 60 мас. % ПЭО скорость формирования полибутадиеновой сетки была значительно выше, т.е. фактически происходило образование последовательной ВПС. В данном случае удавалось изготовить прозрачный материал.

Аналогичные результаты представлены в работе [98] при образовании полу-ВПС ПДМС–ПИПА. Оптические характеристики и электронные микрофотографии материалов показали, что однородная структура формируется только в последовательных полу-ВПС. Если процесс проводить по технологии синтеза одновременных полу-ВПС, то материал непрозрачен. Для более тонкого управления морфологией композиционного материала целесообразно синтезировать последовательные ВПС. При таком варианте получения материала влияние кинетики формирования гидрофильной и гидрофобной сеток имеет меньшее значение, хотя полностью исключить роль скорости формирования второй сетки ВПС нельзя. Если скорость образования полимерной сетки на второй стадии выше скорости релаксационных процессов, то быстрое возникновение межмолекулярных зацеплений может исключить макро-разделение фаз. Иными словами, в этих условиях происходит замораживание термодинамически неблагоприятной морфологии с малым размером доменов второй полимерной фазы. В качестве примера описанной ситуации можно привести получение ионообменной мембраны в виде последовательной ВПС ПДМС–полиметакриловая кислота [99]. Показано, что размер гидрофиль-

ных доменов, формируемых на второй стадии, зависит от скорости формирования сетки поликислоты. Если скорость полимеризации МАК не высокая, то домены имеют крупный размер. В случае быстрой полимеризации МАК под действием УФ-облучения получающийся композиционный гидрогель имеет очень тонкую структуру, при этом и гидрофильная, и гидрофобная фазы являются непрерывными (полиметакриловая кислота образует каналы, пронизывающие матрицу ПДМС).

Синтез последовательных амфифильных ВПС – альтернативный подход к получению силикон-гидрогелей для мягких контактных линз. Основные требования к материалам данного типа были изложены в разделе выше. Эти требования могут быть выполнены и при использовании технологии ВПС. Отметим еще раз то, что метод получения ВПС существенно проще в отношении используемых для синтеза компонентов, чем метод conetworks. Он не требует применения силоксановых макромономеров и таких дорогостоящих мономеров, как TRIS и ТМСК. Ниже будет показано, что синтез силикон-гидрогелей с использованием метода ВПС может иметь и существенные технологические преимущества.

Технология получения силикон-гидрогелевых ВПС, описанная в работах [100–105], включает следующие стадии и компоненты. Вначале синтезируют силоксановую сетку по реакции гидросилилирования между винил- и гидридсодержащими силоксанами в присутствии  $H_2PtCl_6$ . Затем сшитый полисилоксан насыщают гидрофильными мономерами (ВП и N,N-диметилакриламид) с

растворенными в них сшивающим мономером и фотоинициатором, используя в качестве растворителя хлороформ или толуол, и проводят сополимеризацию под действием УФ-облучения. После завершения сополимеризации, удаления растворителя и остаточных мономеров образуется силикон-гидрогель в виде ВПС. Материал, как видно из таблицы, имеет свойства, близкие к характеристикам известных силикон-гидрогелей типа conetworks. Величина водосодержания, высокие кислородопроницаемость и проницаемость по отношению к парам воды указывают на непрерывность гидрофильной и силиконовой фаз. Особо следует отметить неожиданно высокую смачиваемость материала (угол смачивания  $45^\circ$ – $50^\circ$ ), достигаемую без какой-либо поверхностной обработки. Можно полагать, что в ВПС фрагменты сеток менее подвижны, чем в conetworks, поэтому элементы гидрофильной фазы частично остаются на поверхности.

Идея придания смачиваемости силикон-гидрогелю с помощью ВПС, точнее полу-ВПС, реализована в материалах с так называемым внутренним увлажнителем [106, 107], в которых conetworks совмещены с линейными макромолекулами высокомолекулярного гидрофильного полимера ВП. Его вводили в реакционную смесь на стадии синтеза conetwork. В результате образуется полу-ВПС conetwork – ПВП. Такой материал в настоящее время производится фирмой “Johnson & Johnson” под торговым названием Senofilcon. Мягкие контактные линзы, изготовленные из материала Senofilcon, имеют угол смачивания  $65^\circ$  [108]. Данная величина несколько выше, чем у амфифильных ВПС, описанных в работе [100]. Возможно, это связано с различиями между ВПС и полу-ВПС, в которых линейные макромолекулы ПВП имеют большую подвижность по сравнению со сшитым гидрофильным полимером в ВПС.

Единственным недостатком силикон-гидрогелевых ВПС [100] является их сравнительно грубая структура, о чем свидетельствует непрозрачность материала в сухом состоянии. При гидратации показатели преломления силиконовой и гидрофильной фаз выравниваются, и материал становится прозрачным, что позволяет применять его для изготовления мягких контактных линз. Непрозрачность силикон-гидрогеля в дегидратированном состоянии в принципе не является критическим показателем, хотя накладывает некоторые ограничения на его применение. Например, при использовании силикон-гидрогелевых мягких контактных линз в условиях пониженной влажности или при недостаточном выделении глазом слезной жидкости (при патологии “синдром сухого глаза”) может происходить помутнение материала.

Существует несколько подходов к решению этой проблемы. Один из них, связанный с увеличением скорости образования второй сетки, был рассмотрен ранее на примере получения ВПС ПДМС–полиметакриловая кислота [99]. Второй подход может быть реализован путем варьирования параметров первой сетки. Как уже отмечено, морфология ВПС (размер доменов второй сетки) зависит от степени сшивки сетки, получаемой на первой стадии, в нашем случае при синтезе силиконовой сетки. Чем меньше размер ячеек первой сетки, т.е. чем меньше расстояние между сшивками, тем меньше размер доменов гидрофильной сетки, образующейся на второй стадии процесса. Эти рассуждения можно проиллюстрировать данными, приведенными в работах [48] и [102]. В последней при получении силикон-гидрогеля на основе полисилоксана и сополимера ВП–N,N-диметилакриламид сшитый полисилоксан синтезировали взаимодействием гидридсодержащего олигосилоксана с  $M = 1 \times 10^3$  и винилсодержащего олигосилоксана с  $M = 1.7 \times 10^4$ . При этом изготовленный материал был непрозрачен в сухом состоянии, что указывало на довольно крупные размеры структурных элементов, рассеивающих свет. Если при синтезе полисилоксановой сетки использовать винилсодержащий олигосилоксан с  $M = 7 \times 10^3$ , позволяющий сформировать более плотную сетку, то образующийся силикон-гидрогель прозрачен как в гидратированном, так и в сухом состояниях [48].

Термодинамическая несовместимость полисилоксана и гидрофильного полимера в значительной степени осложняет формирование композиционного материала с тонкой структурой и высокоразвитой границей раздела фаз. Применение больших количеств растворителя несколько улучшает положение, хотя и не дает окончательного решения, так как образование сильно набухшего непрочного геля затрудняет проведение с ним последующих технологических операций. В работах [48] и [109] предложен новый способ формирования силикон-гидрогелевой ВПС, предусматривающий получение предшествующей гидрофильной фазы на второй стадии синтеза последовательной ВПС. Синтез включает следующие стадии: получение сшитого полисилоксана по описанной выше реакции гидросилилирования; насыщение полисилоксановой сетки винилацетатом, содержащим сшивающий мономер (диаллилфталат, триаллилцианурат или виниловый эфир этиленгликоля) и фотоинициатор, проведение сополимеризации под действием УФ-облучения и получение ВПС силикон–ПВА; алкоголиз ПВА-сетки с образованием силикон-гидрогеля силикон–ПВС.

Структура ВПС при такой схеме задается на второй стадии синтеза, на которой используют винилацетат–мономер, значительно лучше сов-

мещающийся с полисилоксаном по сравнению с более гидрофильными мономерами, применяемыми при получении силикон-гидрогелей, что позволяет проводить процесс в отсутствие растворителя. Система полисилоксан–ПВА не является термодинамически совместимой. Однако параметры растворимости двух полимеров сравнительно близки ( $15 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$  для полисилоксана и  $19 \text{ (МДж/м}^3)^{1/2}$  для ПВА [110]), что делает маловероятным макрофазовое разделение полимеров и дает возможность изготовить композит с малым размером структурных элементов. На это указывает прозрачность материала, сохраняющаяся и в конечном продукте полисилоксан–ПВС и в сухом, и в гидратированном состоянии. Как показали исследования силикон-гидрогелей методами атомно-силовой микроскопии и малоуглового рассеяния нейтронов [48], средний размер гидрогелевых фрагментов составляет 25 нм. Остальные характеристики новых силикон-гидрогелей находятся на уровне свойств других аналогов (таблица).

Таким образом, структуру и свойства силикон-гидрогелей можно регулировать сравнительно несложными приемами и выбором компонентов, используемых при получении ВПС. Эти возможности позволяют создавать силикон-гидрогелевые ВПС не только для мягких контактных линз, но и для других областей применения. Их можно использовать в качестве носителей лекарственных средств [98, 111, 112], полимерных электролитов [99, 113], кислородопроницаемых мембран [114] и т. д. Отметим технологические преимущества метода получения ВПС перед синтезом силикон-гидрогелей в виде *conetworks*. Во-первых, технология ВПС предполагает использование недорогих и доступных компонентов. Во-вторых, отдельные стадии получения ВПС можно проводить без растворителя. В-третьих, при использовании технологии синтеза ВПС отпадает необходимость поверхностной обработки изделий для придания им смачиваемости.

Большая группа композиционных полимерных гидрогелей относится к электропроводящим материалам, представляющим собой комбинацию обычных полимерных гидрогелей с такими полимерами, как полианилин [115–117] или полипиррол [118, 119]. Получают такие материалы обычно по технологии синтеза полу-ВПС. В отличие от синтеза силикон-гидрогелевых ВПС первой стадией процесса является радикальная сополимеризация гидрофильных мономеров со сшивающими агентами, а на второй стадии в гидрофильную сетку вводят анилин или пиррол и проводят окислительную полимеризацию последних. Материалы сочетают в себе проводящие свойства, способность набухать в воде и достаточно высокую механическую прочность. Их отличительная особенность – способность изменять

геометрические размеры под действием электрического поля. Такой комплекс свойств определяет разнообразные области применения электропроводящих композиционных гидрогелей: в качестве биосенсоров [115, 118], носителей лекарственных веществ с регулируемой скоростью высвобождения под действием электрического поля [116, 120], электростимулируемых искусственных мускулов [121].

## ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ

Неорганические компоненты в состав композиционных гидрогелей вводят либо с целью модификации свойств обычных полимерных гидрогелей (улучшение совместимости с биологическими тканями, изменение механических свойств, усиление чувствительности гидрогелей к термическим воздействиям, к изменению pH и т.д.), либо для придания им новых свойств, не характерных для традиционных гидрогелей (магнитные характеристики, антибактериальные свойства). В органо-неорганических композиционных гидрогелях в качестве неорганического компонента чаще всего используют оксиды или различные глины, не растворимые в воде неорганические соли, металлы.

Способы получения органо-неорганических гидрогелей можно разделить на две группы.

1. Смешение неорганических добавок в виде нано- или микрочастиц с раствором водорастворимого полимера или мономеров с последующей их полимеризацией. Как правило, ковалентного сшивания полимерной системы не требуется, поскольку неорганические частицы служат центрами физических сшивков.

2. Образование неорганической фазы в результате золь-гель-процесса, в котором предусматривается введение в раствор мономеров или полимера, предшественников неорганического компонента и последующее его превращение в ходе различных химических реакций в твердые не растворимые в воде частицы. Заключительной стадией является полимеризация мономеров либо, если требуется, сшивание полимера. При реализации золь-гель-технологии предшественник неорганической фазы может быть введен в готовый полимерный гидрогель диффузионным путем. Примером служит получение полимерных гидрогелей, наполненных частицами кремнезема, введением в реакционную систему тетраалкоксисиланов, их гидролиза и последующей конденсации силанольных групп. По формальным признакам к этой же группе процессов можно отнести синтез полимерных гидрогелей, содержащих частицы металлов. В этих процессах в гидрогель или раствор полимера вводят неорганическую соль, ко-

тую затем восстанавливают до образования свободного металла.

#### *Улучшение механических свойств олимерных гидрогелей*

Одним из недостатков полимерных гидрогелей с высоким содержанием воды являются их низкие прочностные характеристики. Введение в состав гидрогеля неорганической фазы в некоторых случаях позволяет решить эту проблему. В работе [122] описано получение органо-неорганического суперсорбента сополимеризацией акриловой кислоты и акрилоилоксиэтилтриметиламмоний хлорида в водной среде, содержащей частицы монтмориллонита. Каких-либо сшивающих добавок при сополимеризации не вводили. Гелеобразование происходило в результате взаимодействия положительно заряженных звеньев акрилоилоксиэтилтриметиламмоний хлорида и монтмориллонита. Прочность композиционного гидрогеля была в 13 раз выше по сравнению с аналогичным гидрогелем, не содержащим монтмориллонита. Увеличение модуля упругости при усилении гидрогеля монтмориллонитом отмечено также для гидрогелей полиакриламида [123]. Значительное улучшение механических свойств гидрогеля ковалентно несшитого сополимера ГЭМА—монометакриловый эфир ПЭО—МАК обнаружено при введении в него наночастиц атапульгита (смешанный силикат магния и алюминия), которые служили центрами физической сшивки сополимера [124]. Как и в ранее приведенных примерах, синтез осуществляли сополимеризацией мономеров в воде, содержащей дисперсию частиц минерала. Интересно отметить, что улучшение механических свойств достигнуто при одновременном повышении содержания воды в полученном гидрогеле по сравнению с аналогичным ковалентно сшитым гидрогелем без неорганического компонента.

#### *Термо- и рН-чувствительные композиционные гидрогели*

Известно довольно много полимерных гидрогелей, способных резко изменять свои свойства при незначительном колебании параметров внешней среды (температуры, рН, ионной силы и других). Обычно фиксируют изменение объемных размеров гидрогеля, выражаемое величиной степени набухания полимера в воде. На этом свойстве основаны многие области применения полимерных гидрогелей: регулируемое высвобождение веществ, сорбированных гидрогелем, путем изменения внешних условий; использование гидрогелей в качестве датчиков в технических устройствах, реагирующих на изменение температуры, рН или других параметров; создание био-

сенсоров и т.п. Наибольшее распространение получили гидрогели на основе карбоксилсодержащих полимеров, коллапсирующих при понижении рН раствора вследствие дегидратации гидрогеля при переходе полимера из ионизированной солевой формы в слабо диссоциированное кислотное состояние, и гидрогели полимеров и сополимеров ИПА, чувствительных к температурным изменениям. Эта особенность полимеров ИПА обусловлена тем, что они содержат как гидрофильные (амидные), так и гидрофобные (изопропильные) группировки. С ростом температуры выше 32–34°C происходит фазовое превращение, обусловленное переходом макромолекул ПИПА из конформации сильно набухшего в воде клубка в дегидратированную сколлапсированную глобулярную структуру. В последнее время стали появляться работы, в которых описано повышение чувствительности полимерных гидрогелей за счет введения в них неорганических компонентов.

В работе [125] описаны композиционные гидрогели ПИПА—кремнезем. Композицию получали по золь-гель технологии, смешивая щелочной (рН 12) 10%-ный раствор высокомолекулярного ПИПА ( $M = 15.8 \times 10^5$ ) с различным количеством тетраметоксисилана. В результате гидролиза тетраметоксисилана и последующей конденсации силанольных групп образовывался гидрогель при массовом соотношении ПИПА :  $\text{SiO}_2 = 60 : 40$  или  $50 : 50$ . Авторы [125] полагают, что полученный композит имеет структуру полу-ВПС, в которой линейные молекулы ПИПА внедрены в неорганическую сетку. Кроме того, гидрогель усиливается образованием физической сетки за счет возникновения водородных связей между полимером и силанольными группами кремнезема. Вопрос о формировании полу-ВПС не вполне очевиден, поскольку сильно щелочная среда не способствует образованию тонкой структуры кремнезема. Тем не менее наноразмерные частицы  $\text{SiO}_2$  нарушают гомогенную морфологию полимера и увеличивают термочувствительность композиционного гидрогеля. Исследование идентичных образцов гидрогелей в виде дисков толщиной 1 мм показало, что обычные гидрогели при повышении температуры до 60°C, коллапсируя, достигают равновесной степени набухания более чем за 600 мин, тогда как у композиционных гидрогелей равновесие наступает через 1–15 мин. Отметим также, что разница в степени набухания при 20 и 60°C для обычных гидрогелей ПИПА в лучшем случае составляет 1.85, в то время как у наполненных кремнеземом гидрогелей эта величина составляет 26.20 (27.0 при 20°C и 0.80 при 60°C).

Высокие значения степени набухания (23.0) достигнуты также для композиционного гидрогеля ПИПА—Laponite XLS [126]. Этот гидрогель по-

лучен фотополимеризацией ИПА, загруженного в дисперсию неорганических наночастиц, и последующей обработкой разбавленными растворами HCl.

*Композиционные полимерные гидрогели со специальными свойствами*

Специальные свойства полимерным гидрогелям придают, вводя в них соответствующие функциональные добавки. В качестве примера рассмотрим две группы таких гидрогелей: гидрогели, обладающие антибактериальными свойствами, и магнитные гидрогели.

Наиболее известным способом получения полимерных гидрогелей с антибактериальными свойствами является насыщение гидрогелей водными растворами антибиотиков [127]. В последнее время проводят исследования по созданию антибактериальных полимерных гидрогелей, содержащих наноразмерные частицы серебра [128–131]. Технология изготовления таких материалов заключается во внедрении азотнокислого серебра в гидрогели ионного (сополимеры акриловой кислоты) или неионного (полимеры акриламида или ИПА) типов и последующего восстановления ионов серебра боргидридом натрия. В зависимости от условий проведения этой операции и типа полимера частицы серебра имеют размер от 3 до 30 нм [129, 130]. Показано, что для создания материалов с высокой антибактериальной активностью можно использовать сравнительно разбавленные растворы  $\text{AgNO}_3$  (0.66 мг/см<sup>3</sup>) [129].

Магнитные гидрогели синтезируют полимеризацией соответствующих гидрофильных мономеров в обратных эмульсиях в присутствии магнитных жидкостей, представляющих собой дисперсии магнетита в органической или водной среде. Можно отметить две основные области применения полимерных гидрогелей, обладающих магнитными свойствами: первая связана с направленной транспортировкой лекарственных веществ, иммобилизованных в частицах гидрогеля, под действием внешнего магнитного поля [132–134], а вторая относится к созданию сорбентов, позволяющих очищать воду от магнитных частиц [135].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с представленной в обзоре классификацией композиционные полимерные гидрогели разделены по составу композиции на три группы, в которых гидрофильный полимер сочетается с другим гидрофильным полимером (1), с гидрофобным полимером (2) или с неорганическим компонентом, не растворимым в воде (3). Как правило, композиционные гидрогели являются бифазными материалами, поэтому наряду

с химическим составом композиционного материала имеет значение и его структура. При выборе способа получения композиционного гидрогеля необходимо учитывать несколько факторов, а именно, возможность осуществления одновременного или последовательного синтеза полимеров, возможность связывания полимерных или неорганических компонентов за счет химических или физических взаимодействий, а также характер фазового разделения при формировании материала.

Резюмируя описанные в обзоре способы создания композиционных гидрогелей, можно выделить несколько групп методов. К первой относятся методы смешения компонентов в общем растворителе, причем гелеобразование происходит благодаря возникновению межмолекулярных физических взаимодействий (водородное связывание, ионные и другие взаимодействия). По такой технологии получают гидрогели групп 1 и 2. Это, например, интерполимерные комплексы или гидрогели, наполненные наноразмерными неорганическими частицами. Вторая группа методов – одновременный синтез полимерных или неорганических фаз, если каждый из синтезов протекает по разным механизмам. При образовании сшивок в каждой из полимерных фаз возникают ВПС. Если сшивке подвергается только одна из фаз, то образуется полу-ВПС. Данный метод используют для создания практически любых типов композиционных гидрогелей, включая и материалы группы 3. Примером является синтез силикон-гидрогелевых ВПС или композиций гидрофильный полимер–кремнезем, в которых гидрофильный полимер получают по обычному полимеризационному механизму, а кремнезем образуется из тетраалкоксисиланов (золь-гель-технология). Третья группа методов включает две или более последовательных стадий. На первой стадии синтезируют макромономер, линейный или сшитый полимер; затем их совмещают с компонентами, образующими в результате различных химических превращений вторую фазу. Наиболее типичные примеры – синтезы блок- и привитых сополимеров, амфифильных *conetworks*, последовательных ВПС или полу-ВПС, органо-неорганических гидрогелей путем формирования неорганической фазы в объеме полимера по золь-гель-технологии.

Для достижения требуемых свойств композиционного полимерного гидрогеля обычно необходимо сформировать достаточно тонкую структуру материала. Управление морфологией композиционного гидрогеля является наиболее сложной проблемой, требующей решения нескольких задач. В начале синтеза следует обеспечить гомогенность реакционной системы, используя общий растворитель либо реагенты, хорошо совмещающиеся друг с другом,



являющиеся предшественниками конечного продукта и превращающиеся в целевой композиционный гидрогель в результате дополнительных химических превращений после того, как фазовое разделение произошло и морфология композита зафиксирована. Естественно, данная задача не актуальна, если один из компонентов — заранее сформированные неорганические частицы. Вторая группа задач связана с предотвращением макрофазового разделения компонентов. Наиболее эффективно она решается при использовании последовательных методов синтеза, в которых вторую стадию стремятся проводить с максимально возможной скоростью. В этом случае фазовое разделение происходит на микро- или наноуровне, а большие времена релаксации макромолекул обеспечивают высокую устойчивость сформированной структуры. Еще один фактор, повышающий стабильность морфологии композиционного гидрогеля, заключается в организации ковалентного связывания полимерных фаз, например, в соnetworks, или многочисленных зацеплений макромолекул в ВПС и полу-ВПС.

Приведенная в обзоре информация о типах композиционных полимерных гидрогелей, их свойствах и способах получения позволяет сформулировать направления исследований, относящиеся к решению ряда прикладных задач, связанных с улучшением (модификацией) свойств известных однофазных полимерных гидрогелей, с созданием принципиально новых материалов с характеристиками, не достижимыми для традиционных гидрогелей, или с сочетанием в одном материале трудно совместимых свойств. К первому направлению относятся исследования по улучшению механических свойств гидрогелей, применяемых в качестве суперсорбентов и заменителей природных тканей и регулирования характеристик термо- и рН-чувствительных гидрогелей, используемых при создании средств доставки лекарственных веществ и различных датчиков технического и медицинского назначения, действие которых основано на уменьшении или увеличении объема гидрогеля при изменении внешних условий. Показано, что композиционные гидрогели по механическим показателям приближаются к природным тканям, что открывает перспективы замены хрящевых тканей, тканей роговицы глаза. Важно отметить, что при создании композиционного гидрогеля в некоторых случаях удастся одновременно улучшить механические свойства и увеличить равновесное содержание воды в гидрогеле.

Второе направление связано с приданием композиционным гидрогелям характеристик, несвойственных традиционным гидрогелям, а именно антибактериальных, магнитных, электропроводящих и других свойств. Синтез бифазных гидрогелей, включающих гидрофильные и

кремнийорганические полимеры, открыл новые возможности создания материалов, сочетающих гидрофильные свойства с высокой кислородопроницаемостью. Силикон-гидрогели уже сейчас используют в процессах изготовления кислородопроницаемых мягких контактных линз, пригодных для длительного непрерывного ношения без проявления выраженных гипоксических реакций роговицы глаза. Силикон-гидрогели, по-видимому, найдут и технические применения, например для изготовления газоразделительных и ионообменных мембран.

Таким образом, исследования по созданию композиционных полимерных гидрогелей в настоящее время являются одним из активно развивающихся направлений полимерной науки. Как правило, эти исследования проводят на стыке нескольких дисциплин: химии и физики полимеров, биологии, медицины, мембранной технологии. Можно полагать, что затронутые в настоящем обзоре проблемы далеко не исчерпаны. На это указывают исследования в области создания композиционных гидрогелевых мембранных материалов различного назначения и, в частности, материалов для протонопроводящих мембран, применяемых в топливных элементах. Серьезные перспективы связаны с совмещением в композиционных гидрогелях синтетических и природных полимеров, что открывает новые возможности в создании композитов с характеристиками, присущими синтетическим материалам, и с прекрасной совместимостью с живыми тканями, свойственной для биополимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. С. 233.
2. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
3. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата, 1977.
4. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
5. Кабанов В.А., Зезин А.Б. // Итоги науки и техники. Сер. "Органическая химия". М.: 1984. Т. 5. С. 131.
6. Osada Y., Sato M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. P. 129.
7. Tsuchida T., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
8. Стародубцев С.Г., Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7. С. 72.
9. Yu X., Tanaka A., Tanaka K., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 10. P. 7805.
10. Philippova O.E., Karybiantz N.S., Starodubtzev S.G. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2398.
11. Karybiantz N.S., Philippova O.E., Starodubtsev S.G., Khokhlov A.R. // Makromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 8. P. 2373.

12. *Bordi F., Paradossi G., Rinaldi C., Ruzicka B.* // *Physica A*. 2002. V. 304. № 1–2. P. 119.
13. *Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dubolazov A.V.* // *Polym. Int.* 2004. V. 53. № 9. P. 1382.
14. *Magnin D., Lefebvre J., Chornet E., Dumitriu S.* // *Carbohydrate Polymers*. 2004. V. 55. № 4. P. 437.
15. *Josephs R., Feitelson J.* // *J. Polym. Sci. A*. 1963. V. 1. P. 3385.
16. *Michaels A.* // *Encyclopedia Polymer Science and Technology*. 1969. V. 10. P. 765.
17. *Mi K.Y., Yong K.S., Young M.L., Chong S.C.* // *Polymer*. 1998. V. 39. № 16. P. 3703.
18. *Yoshii F., Zhanshan Y., Isobe K., Shinozaki K., Makuuchi K.* // *Radiat. Phys. Chem.* 1999. V. 55. № 2. P. 133.
19. *Tranquilan-Aranilla C., Yoshii F., Dela Rosa A. M., Makuuchi K.* // *Radiat. Phys. Chem.* 1999. V. 55. № 2. P. 127.
20. *Rodrigues I.R., de Camargo Forte M.M., Azambuja D.S., Castagno K.R.L.* // *React. Funct. Polymers*. 2007. V. 67. № 8. P. 708.
21. *Zhang R.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 8. P. 2443.
22. *Alupej I.C., Popa M., Hamcerencu M., Abadie M.J.M.* // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. № 11. P. 2313.
23. *Nakayama A., Kakugo A., Gong J.P., Osada Y., Takai M., Erata T.* // *Adv. Funct. Mater.* 2004. V. 14. № 11. P. 1124.
24. *Носей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
25. *Баттерд Г., Трегер Д.У.* Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
26. *Erdodi G., Kennedy J.P.* // *Prog. Polym. Sci.* 2006. V. 31. № 1. P. 1.
27. *Pourjavadi A., Sadedhi M., Hashemi M.M., Hosseinza-deh H.* // *e-Polymer*. 2006. № 057. <http://www.e-polymers.org>
28. *Kaneko Y., Nakamura S., Sakai K., Kikuchi A., Aoyagi T., Sakurai Y., Okano T.* // *Polym. Gels Networks*. 1998. V. 6. № 5. P. 333.
29. *Hirotsu S.* // *Responsive Gels: Volume Transitions II. Advances in Polymer Sci.* V. 110 / Ed. by K. Dusek. Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 1.
30. *Kuckling D., Adler H.P., Arbdt K.F., Ling L., Habicher W.D.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 220. P. 273.
31. *Tasdelen B., Kayman-Apohan N., Misirli Z., Guven O., Baysal B.M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. P. 1115.
32. *Christova D., Ivanova S., Trzebicka B., Walach W., Velichkova R., Dworak A.* // *e-Polymer*. 2003. № 042. <http://www.e-polymers.org>
33. *Yodhong B., Mangkorn S., Threeprom J., Molloy R., Puniodom W.* // *e-Polymer*. 2007. № 138. <http://www.e-polymers.org>
34. *Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dergunov S.A., Nam I.K., Maimakov T.P., Shaikhutdinov E.M., Lee S.C., Park K.* // *React. Funct. Polymers*. 2008. V. 68. P. 389.
35. *Guilherme M.R., da Silva Rubira A.F., Geuskens G., Muniz E.C.* // *React. Funct. Polymers*. 2004. V. 61. № 2. P. 233.
36. *Guilherme M.R., Campese G.M., Radovanovic E., Rubira A.F., Tambourgi E.B., Muniz E.C.* // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 275. № 1–2. P. 187.
37. *Alonso G., Rivera J.L., Mendoza A.M., Mendez M.L.* // *e-Polymer*. 2007. № 150. <http://www.e-polymers.org>
38. *Kurkuri M.D., Aminabhavi T.M.* // *J. Controlled Release*. 2004. V. 96. № 1. P. 9.
39. *Kim S.J., Yoon S.G., Lee Y.M., Kim S.I.* // *Sens. Actuators B*. 2003. V. 88. № 3. P. 286.
40. *Mohan Y.M., Murthy P.S.K., Sreeramulu J., Raju K.M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 98. № 1. P. 302.
41. *Bilia A., Carelli V., Di Colo G., Nannipieri E.* // *Int. J. Pharm.* 1996. V. 130. № 1. P. 83.
42. *Myung D., Koh W., Ko J., Hu Y., Carrasco M., Noolandi J., Ta C.N., Frank C.W.* // *Polymer*. 2007. V. 48. № 18. P. 5376.
43. *Burillo G., Briones M., Adem E.* // 2007. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B*. 2007. V. 265. № 1. P. 104.
44. *Díez-Peña E., Quijada-Garrido I., Barrales-Rienda J.M.* // *Polymer*. 2002. V. 43. № 16. P. 4341.
45. *Guo B., Yuan J., Gao Q.* // *e-Polymers*. 2006. № 082. <http://www.e-polymers.org>
46. *Plavský M., Mamytbekov G., Hanyková L., Dusek K.* // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. № 5. P. 875.
47. *Иванчев С.С., Примаченко О.Н., Павлюченко В.Н., Хайкин С.Я.* // *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81. № 7. С. 1134.
48. *Иванчев С.С., Павлюченко В.Н., Примаченко О.Н., Трунов В.А., Лебедев В.Т., Кульвелис Ю.В., Орлова Д.Н.* // *Гидрогели на основе взаимопроницающих полимерных сеток. Препринт 2770.* Гатчина, 2008.
49. *Highgate D.J.* // *Pat. 7318972 USA*. 2008.
50. *Highgate D.J., Lloyd J.A.* // *Pat. 7318888 USA*. 2008.
51. *Highgate D.J., Lloyd J.A., Bourne S., Smith R.L.* // *Pat. 124915 WO*. 2005.
52. *Highgate D.J., Lovell K.V., Horsfall J.A.* // *Pat. 131758 WO*. 2006.
53. *Kim D., Park K.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 1. P. 189.
54. *Mohan Y.M., Geckeler K.E.* // *React. Funct. Polymers*. 2007. V. 67. № 2. P. 144.
55. *Mahdavinia G.R., Pourjavadi A., Zohuriaan-Mehr M.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 99. № 4. P. 1615.
56. *Bae Y.H., Kim S.W.* // *Advanced Drug Delivery Revs.* 1993. V. 11. № 1–2. P. 109.
57. *Kim B.C., Spinks G., Too C.O., Wallace G.G., Bae Y.H.* // *React. Funct. Polymers*. 2000. V. 44. № 1. P. 31.
58. *Masunaga H., Sasaki K., Akiba I.* // *e-Polymers*. 2006. № 022. <http://www.e-polymers.org>
59. *Scherble J., Thomann R., Ivan B., Mulhaupt R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001. V. 39. № 12. P. 1429.
60. *Domjan A., Erdoedi G., Wilhelm M., Neidhoefer M., Landfester K., Ivan B., Spiess H.W.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 24. P. 9107.

61. Suevegh K., Domjan A., Vanko Gy., Ivan B., Vertes A. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 22. P. 7770.
62. Kiguchi T., Aota H., Matsumoto A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 94. P. 1198.
63. Doura M., Naka Y., Aota H., Matsumoto A. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 22. P. 8477.
64. Doura M., Naka Y., Aota H., Matsumoto A. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 14. P. 5955.
65. Bruns N., Scherble J., Hartmann L., Thomann R., Ivan B., Muelhaupt R., Tiller J.C. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 6. P. 2431.
66. Tiller J.C., Hartmann L., Scherble J. // *Surf. Coat. Int. B1*. 2005. V. 88. P. 49.
67. Tiller J.C., Sprich C., Hartmann L. // *J. Control. Release*. 2005. V. 103. № 2. P. 355.
68. Keszler B., Kennedy J.P., Mackey P.W. // *J. Control. Release*. 1993. V. 25. № 1–2. P. 115.
69. Christova D., Velichkova R., Goethals E.J., Du Prez F.E. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 17. P. 4585.
70. Adriaensens P., Storme L., Carleer R., Gelan J., Du Prez F.E. // *Macromolecules*. V. 35. 2002. № 10. P. 3965.
71. Cosaert K., Eeckhout E., Goethals E., Du Prez F., Guegan P., Cheradame H. // *Polym. Int.* 2002. V. 51. № 11. P. 1231.
72. Walraedt S.R., Goethals E.J. // *Polym. Int.* 1995. V. 38. № 1. P. 89.
73. Лагутина М.А., Ракова Г.В., Ярыгина Н.В., Дубровский С.А., Казанский К.С. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 8. С. 1295.
74. Ракова Г.В., Лагутина М.А., Дубровский С.А., Казанский К.С. // *Высокомолек. соед. Б*. 2002. Т. 44. № 5. С. 872.
75. Georgiou T.K., Vamvakaki M., Patrickios C.S. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 21. P. 7341.
76. Loizou E., Triftaridou A.I., Georgiou T.K., Vamvakaki M., Patrickios C.S. // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. № 5. P. 1150.
77. Simmons M.R., Yamasaki E.N., Patrickios C.S. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 8. P. 3176.
78. Yamashita S., Kodama K., Ikeda Y., Kohjiya S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1993. V. 31. P. 2437.
79. Ikeda Y., Kodama K., Kajiwara K., Kohjiya S. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. № 3. P. 387.
80. Erdoedi G., Ivan B. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 6. P. 959.
81. Erdodi G., Janecska A., Ivan B. // *Novel Intelligent Amphiphilic Conetworks // Polymer Networks Group Review Series*. New York: Wiley, 1999. V. 2. P. 73.
82. Mansur H.S., Orefice R.L., Mansur A.A.P. // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 7193.
83. Bambury R.E., Seelye D. // Pat. 5070215 USA. 1991.
84. Lai Y.-C. // Pat. 6359024 USA. 2002.
85. Lai Y.-C., Friends G.D., Valint J. // Pat. 5352714 USA. 1994.
86. Nandu M.P., Bawa R.S., Lai Y.-C. // Pat. 5260000 USA. 1993.
87. Lai Y.-C., Valint P.L., jr. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 61. № 12. P. 2051.
88. Kunzler J., Ozark R. // Pat. 5321108 USA. 1994.
89. Tighe B. // *Silicone Hydrogels: the Rebirth of Continuous Wear Contact Lenses / Ed. by D. Sweeney*. Oxford, 2000. P. 1.
90. Valint J. // Pat. 5135297 USA. 1992.
91. Grobe G.L., Valint J.R., Ammon J.R., McGee J.A. // Pat. 6200626 USA. 2001.
92. Valint J.R., Grobe G.L., Ammon J.R., Moorehead M.J. // Pat. 2003/0039748 USA. 2003.
93. Barakat I., Dubois Ph., Grandfils Ch., Jérôme R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 37. № 14. P. 2401.
94. Du Prez F.E., Goethals E.J., Schué R., Qariouh H., Schué F. // *Polym. Int.* 1999. V. 46. № 2. P. 117.
95. Licht M., Schmidt R., Hansmann A., Herrman S. // Pat. 2518904 Deutschland. 1975.
96. Peppas N.A., Brannon-Peppas L. // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 48. № 2–3. P. 281.
97. Plesse C., Vidal F., Gauthier C., Pelletier J.-M., Chevrot C., Teyssie D. // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 696.
98. Erbil C., Kazancioglu E., Uyanik N. // *Eur. Polym. J.* 2004. V. 40. P. 1145.
99. Turner J.S., Cheng J.-L. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 6. P. 1962.
100. Власова Н.Л., Григорян Г.В., Даниличев В.Ф., Иванчев С.С., Каганова Е.В., Новиков С.А., Павлюченко В.Н., Софронов Г.А., Ушаков Н.А., Чекина Н.А. // Пат. 2269552 РФ. 2006.
101. Бойко Э.В., Власова Н.Л., Даниличев В.Ф., Иванчев С.С., Новиков С.А., Павлюченко В.Н., Ушаков Н.А., Чекина Н.А. // *Глаз*. 2004. № 5. С. 2.
102. Chekina N.A., Pavlyuchenko V.N., Danilichev V.F., Ushakov N.A., Novikov S.A., Ivanchev S.S. // *Polym. Adv. Technol.* 2006. V. 17. P. 872.
103. Chekina N.A., Pavlyuchenko V.N., Vlasova N.L., Ivanchev S.S. // *Abstrs. Eur. Polym. Congress 2005. Moscow, 2005*. P. 93.
104. Ivanchev S.S., Pavlyuchenko V.N., Chekina N.A., Danilichev V.F., Ushakov N.A., Novikov S.A. // *Abstrs. 8 Int. Symp. on Polymers for Adv. Technologies. Budapest, 2005*. P. 36.
105. Даниличев В.Ф., Новиков С.Ф., Павлюченко В.Н. // *Соврем. оптометрия*. 2007. № 3. С. 24.
106. Maiden A.C., Vanderlaan D.G., Turner D.C., Love R.N., Ford J.D., Molock F.F., Steffen R.B., Hill G.A., Alli A., McCabe K.P. // Pat. 6367929 USA. 2002.
107. Vanderlaan D.J., Ford D.J., Alli A., McCabe K.P., Young K.A., Steffen R.B., Hill G.A., Molock F.F. // Pat. 03/022322 WO. 2003.
108. Джонс Л., Дамблтон К. // *Соврем. оптометрия*. 2007. № 3. С. 12.
109. Ivanchev S., Pavlyuchenko V., Primachenko O., Bobasheva A. // *Abstrs. Europ. Polymer Congress 2007. Portoroz. 2007*. P. 106.
110. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1040.
111. Liang-Chang D., Qi Y., Hoffman A.S. // *J. Contr. Release*. 1992. V. 19. № 1–3. P. 171.

112. Chetoni P., Di Colo G., Grandi M., Morelli M., Saettoni M., Darougar S. // Eur. J. Pharmac. Biopharmac. 1998. V. 46. № 1. P. 125.
113. Oh B., Vissers D., Zhang Z., West R., Tsukamoto H., Amine K. // J. Power Sources. 2003. V. 119. P. 442.
114. Erdodi J., Kennedy J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 16. P. 3491.
115. Siddhanta S.K., Gangopadhyay R. // Polymer. 2005. V. 46. № 9. P. 2993.
116. Lira L.M., Cordoba de Torresi S.I. // Electrochem. Commun. 2005. V. 7. № 7. P. 717.
117. Dispenza C., Fiandaca G., Lo Presti C., Piazza S., Spadazo G. // Radiat. Phys. Chem. 2007. V. 76. № 8–9. P. 1371.
118. Brahim S., Narinesingh D., Guiseppi-Elie A. // Biosensors Bioelectronics. 2002. V. 17. № 1–2. P. 53.
119. Gilmore K., Hodgson A.J., Luan B., Small C.J., Wallace G.G. // Polym. Gels Networks. 1994. V. 2. № 2. P. 135.
120. Small C.J., Too C.O., Wallace G.G. // Polym. Gels Networks. 1997. V. 5. № 3. P. 135.
121. Kim B.C., Spinks G., Too C.O., Wallace G.G., Bae Y.H. // React. Func. Polymers. 2000. V. 44. № 1. P. 31.
122. Xu K., Wang J., Xiang S., Chen Q., Yue Y., Su X., Song C., Wang P. // Comp. Sci. Technol. 2007. V. 67. № 15–16. P. 3480.
123. Churochkina N.A., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R. // Polym. Gels Networks. 1998. V. 6. № 3–4. P. 205.
124. Xiang Y., Peng Z., Chen D. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 9. P. 2125.
125. Durme K.V., Mele B.V., Loos W., Du Pres F.E. // Polymer. 2005. V. 46. P. 9851.
126. Ma Y., Lin Y., Jiang Y., Yu H., Zhu M. // e-Polymers. 2007. № 146. <http://www.e-polymers.org>
127. Даниличев В.А., Иванчев С.С., Новиков С.А., Павлюченко В.Н., Рейтузов В.А., Хайкин С.Я. // Современ. оптометрия. 2007. № 9. С. 11.
128. Xiang Y., Chen D. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 10. P. 4178.
129. Thomas V., Yallapu M.M., Sreedhar B., Bajpai S.K. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 315. № 1. P. 389.
130. Murthy P.S.K., Mohan Y.M., Varaprasad K., Sreedhar B.K., Raju M. // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 318. № 2. P. 217.
131. Mohan Y.M., Lee K., Premkumar T., Geckeler K.E. // Polymer. 2007. V. 48. № 1. P. 158.
132. Guowei D., Adriane K., Chen X.Z., Jie C., Yinfeng L. // Int. J. Pharm. 2007. V. 328. № 1. P. 78.
133. Liu T.-Y., Hu S.-H., Liu K.-H., Liu D.-M., Chen S.-Y. // J. Contr. Release. 2008. V. 126. № 3. P. 228.
134. Ménager C., Sandre O., Mangili J., Cabuil V. // Polymer. 2004. V. 45. № 8. P. 2475.
135. Starodubtsev S., Lavrentyeva E., Khokhlov A., Allegra G., Famulari A., Meille S. // Abstrs. Eur. Polym. Congress 2005. Moscow, 2005. P. 96.

УДК 541.64:532.72:539.199:547.458.81

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ВАЛЕРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ

© 2009 г. С. В. Бушин, А. К. Хрипунов, Э. П. Астапенко, М. А. Безрукова

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 18.02.2008 г.  
Принята в печать 29.12.2008 г.

Методами молекулярной гидродинамики в разбавленном растворе проведены структурно-конформационные исследования молекул для серии образцов валерата и ацетовалерата целлюлозы в области  $M = (58.1-464.3) \times 10^3$  со средней степенью замещения 182.4 по изомерам валериановой кислоты. Для конформаций молекул валератзамещенной целлюлозы характерна повышенная локальная плотность упаковки мономерных звеньев. Количественное описание молекулярных конформаций проведено на основе модели спирали, образованной последовательностью векторов, соединяющих гликозидные кислороды цепи. Молекулярно-гидродинамические и конформационные характеристики валерата целлюлозы сравниваются с такими же характеристиками миристината целлюлозы.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокая равновесная жесткость молекул эфиров целлюлозы и возможность замещения гидроксильных групп с использованием боковых заместителей, влияющих на амфифильность полимера, — эти свойства определяют способность к формированию моно- и мультислойных пленок Ленгмюра–Блодже (ЛБ) на основе эфиров целлюлозы [1]. Целлюлозу и ее производные широко используют в качестве мембранных материалов. ЛБ-пленки на основе эфиров целлюлозы с алкильными заместителями были впервые описаны в работах [2, 3]. Алифатически модифицированную целлюлозу применяют в настоящее время при формировании первапорационных мембран [4, 5].

Интерес к исследованию молекулярных характеристик алифатических производных целлюлозы связан как с их практической актуальностью, так и с отсутствием систематических исследований в широком ряду алифатических заместителей. Внимание исследователей эфиров целлюлозы уделяется таким вопросам, как детальное знание молекулярных размеров, термодинамической жесткости и конформационных свойств молекул, а также вопросам структуры полимера в конденсированном состоянии, т.е. тем вопросам, которые важны при создании полимерных материалов, отвечающих требованиям субмолекулярной химии [6–10].

Конформационно-структурные исследования алифатически замещенных производных целлюлозы были проведены нами ранее для миристина-

та (МЦ) и ацетомиристината (АМЦ) целлюлозы методами молекулярной гидродинамики в разбавленном растворе [9, 10]. Отмечено, что строение макромолекул в разбавленном растворе типично для “hairy rod” полипептидов. Роль жесткого стержнеобразного ядра макромолекул МЦ и АМЦ выполняет сдвоенная полигликановая цепь, роль “hairy”-компонента — миристиновые боковые цепи.

В настоящей работе исследование продолжено для валератзамещенного эфира целлюлозы. В работе изучены восемь образцов валерата и ацетовалерата целлюлозы со средней степенью замещения по остатку валериановой кислоты 182.4.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы валерата и ацетовалерата целлюлозы синтезировали по методике [11] через ангидрид трифторуксусной кислоты в среде трифторуксусной кислоты, исходя из уксусной и валериановой кислот. При введении в состав молекул небольшого количества остатков уксусной кислоты улучшалась растворимость полимера, что позволило провести исследование гидродинамических свойств растворов в широкой области ММ. В работе изучали восемь образцов валерата и ацетовалерата целлюлозы, различающихся происхождением основы и изомерами валериановой кислоты в качестве бокового заместителя  $C_6O_2H_7(OH)_{3-x-y}R_1R_2$ , где  $R_1$ :  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CO-$ , *n*-валерат,  $(CH_3)_2CH-CH_2-CO-$ , *изо*-валерат,  $(CH_3)_3C-CO-$ , пивалинат;  $R_2$ :  $CH_3-CO-$ , остаток уксусной кислоты. Значения степени замещения на 100 единиц цепи по вале-

E-mail: bushin@imc.macro.ru (Бушин Станислав Васильевич).

Молекулярные гидродинамические характеристики образцов валерата целлюлозы в хлороформе

Образец, №	Валерат целлюлозы	Степень замещения*	$M_0$	$[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г (21°C)	$d(\ln[\eta])/dT$ , К <sup>-1</sup>	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с (24°C)	$(-s_0) \times 10^{13}$ , с (24°C)	$M_{SD} \times 10^{-3}$ , г/моль	$z$	$A_0 \times 10^{10}$ , эрг/К
1	Пивалинат	187	323	40	—	4.2	4.0	58.1	180	2.1
2	Пивалинат	220	352	43	-0.009	4.3	2.8	40.5	115	2.0
3	Пивалинат	135	278	45	—	5.3	5.5	64	230	2.9
4	Ацетопивалинат	175/10	317	150	—	2.2	7.0	198	624	2.6
5	Пивалинат	210	343	200	-0.0062	2.4	9.1	234	682	3.3
6	Ацето-изо-валерат	160/40	315	220	—	1.6	12.6	484.5	1540	2.9
7	Ацето-н-валерат	210/10	343	255	—	2.0	9.7	300.2	875	3.2
8	Ацето-н-валерат	210/10	343	380	-0.0115	1.6	10.5	464.3	1355	3.0

\* В числителе — по валериановой кислоте, в знаменателе — по уксусной.

риановой (100x) и уксусной (100y) кислотам, определенные методом элементного анализа, приведены в таблице.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в хлороформе при 21°C капиллярным вискозиметром Оствальда по стандартной методике [12] (время течения растворителя 69 с). Для трех образцов ( $c$   $[\eta] = 43, 200$  и  $380$  см<sup>3</sup>/г при 21°C) температуру при измерениях  $[\eta]$  варьировали в интервале 21–51°C.

Коэффициенты диффузии  $D$  определяли в том же растворителе (при 24°C) на поляризационном диффузомере [12] (метод размывания границы раздела между раствором и растворителем) в стеклянной кювете длиной 3 см по ходу луча света. Концентрация растворов  $c$  не превосходила  $0.1 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>, что соответствует практически предельному разбавлению. Интерферограммы диффузии обрабатывали методом максимальных ординат и площадей под кривыми градиента концентрации [12]. Коэффициенты диффузии  $D$  получали из наклонов прямых зависимости дисперсии концентрационной границы  $\sigma^2$  от времени  $t$ ,  $D = \sigma^2/2t$ . Средний инкремент показателя преломления, вычисленный по площадям под интерференционными кривыми,  $(dn/dc)_{cp} = 0.052$  см<sup>3</sup>/г.

Коэффициенты флотации  $(-s_0)$  образцов в хлороформе (24°C) определяли на аналитической ультрацентрифуге фирмы МОМ (модель 3170/В, Венгрия), оснащенной поляризационно-интерферометрической приставкой [12]. Использовали наслаивающую двухсекторную кювету с ПА-вкладышем. Скорость вращения ротора  $40 \times 10^3$  об/мин. Экспериментальные зависимости  $\ln(x)$  ( $x$  — координата максимума кривой градиента концентрации) от времени флотации  $t$  были линейными. Значения  $(-s)$  рассчитывали из наклонов экспериментальных прямых по формуле  $(-s) = \omega^2 \times (-d \ln(x)/dt)$ , где  $\omega$  — угловая скорость вращения ротора. Также определяли зависимости

коэффициентов флотации  $(-s)$  от концентрации растворов  $c$ . Концентрацию изменяли от  $0.15$  до  $0.5 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>. Зависимости  $1/s$  от  $c$  были линейными в соответствии с уравнением  $1/s = (1/s_0)(1 + K_s c)$ .

Величины ММ образцов получали из измерений коэффициентов диффузии  $D$  и флотации  $(-s_0)$  по формуле Сведберга  $M_{SD} = RT(-s_0/D)(\bar{v} \rho_0 - 1)^{-1}$ . Парциальный удельный объем полимера  $\bar{v} = 0.946$  см<sup>3</sup>/г находили из измерений плотности растворов в хлороформе при 24°C для четырех образцов с  $[\eta] = 43, 150, 220$  и  $255$  см<sup>3</sup>/г, фактор плавучести  $(1 - \bar{v} \rho_0) = -0.405$ .

Значения  $[\eta]$  (при 21°C), температурные коэффициенты вязкости  $d(\ln[\eta])/dT$ , коэффициенты диффузии  $D$  и флотации  $(-s_0)$  и величины  $M_{SD}$  приведены в таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При вариации изомеров валерата в боковых замещающих группах, а также при различном природном происхождении исходной целлюлозы данные измерений хорошо коррелируют между собой, как показывает графическое сопоставление рядов  $D$  и  $[\eta]$ , а также  $(-s_0)$  и  $[\eta]$  (рис. 1). Это позволяет при обсуждении результатов рассматривать изученные образцы валерата целлюлозы как гомологический ряд полимера.

Зависимости  $[\eta]$  (дл/г),  $D$  и  $(-s_0)$  от  $M_{SD}$  в логарифмических координатах представлены на рис. 2. Уравнения Марка–Куна–Хаувинка в интервале  $M = (4.05 \times 10^4) - (4.6 \times 10^5)$  для раствора в хлороформе имеют вид

$$\begin{aligned} [\eta] &= 5.9 \times 10^{-3} M^{0.9} \\ D &= 1.78 \times 10^{-4} M^{-0.54} \\ (-s_0) &= 2.82 \times 10^{-15} M^{0.46} \end{aligned} \quad (1)$$

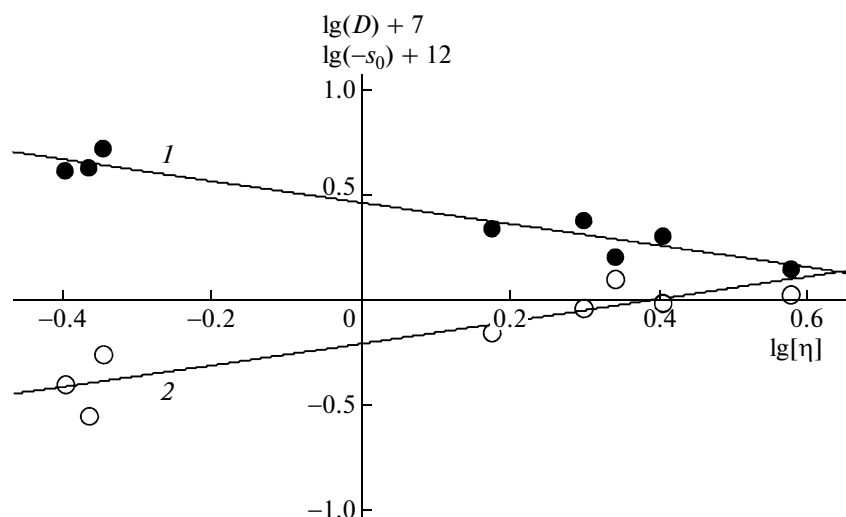


Рис. 1. Экспериментальные величины  $\lg(D)$  (1) и  $\lg(-s_0)$  (2) при различных  $\lg[\eta]$ .

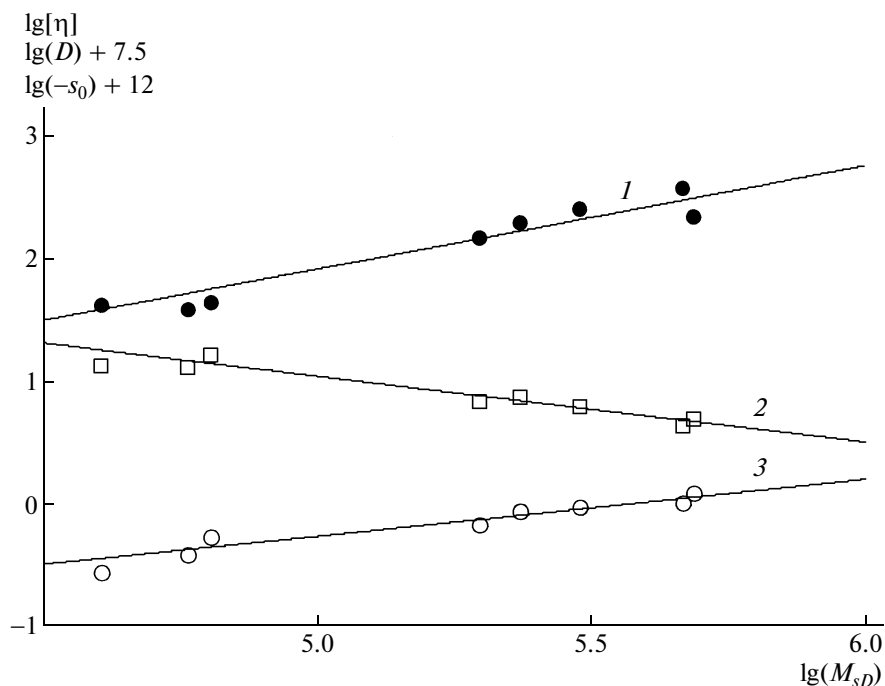


Рис. 2. Зависимости  $\lg[\eta]$  (1),  $\lg(D)$  (2) и  $\lg(-s_0)$  (3) от  $\lg(M_{sD})$  в хлороформе (21°C).

Показатели степени уравнений для  $[\eta]$  и  $D$  превышают величину 0.5 (что особенно заметно в уравнении для  $[\eta]$ ). Данное обстоятельство характерно для целлюлозы и ее производных и является результатом протекания молекул в связи с их повышенной равновесной жесткостью [13].

Температурные коэффициенты характеристической вязкости (таблица) по знаку отрицательны и имеют большие абсолютные величины. Это также указывает на второстепенную роль объем-

ного набухания полимера с улучшением качества растворителя при повышении температуры и высокие равновесную жесткость и протеканность молекул.

Показатели степени в уравнениях для  $[\eta]$  и  $D$ , превосходящие 0.5 по модулю, не коррелируют друг с другом, а гидродинамический параметр  $A_0 = (\eta_0 D / T) ([\eta] M)^{1/3}$  не является константой, не зависящей от ММ. Изменение параметра  $A_0$  по

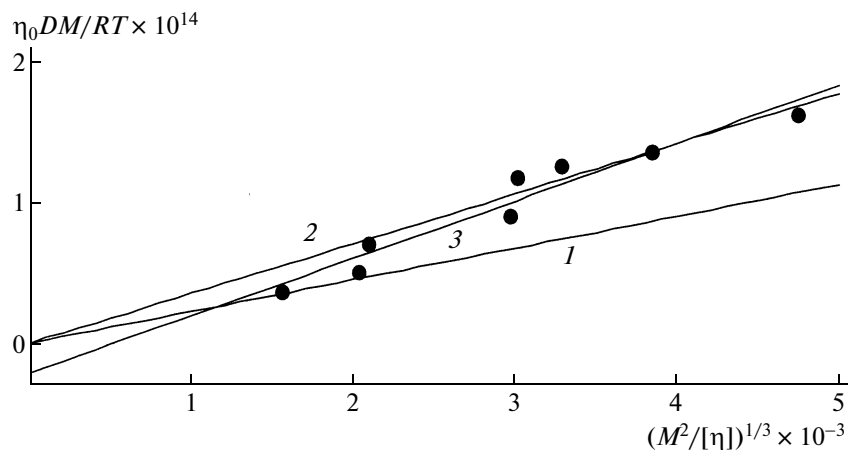


Рис. 3. Зависимость  $\eta_0 DM/RT$  от  $(M^2/[\eta])^{1/3}$ . Прямые 1 и 2 проведены из начала координат через точки для образцов с минимальной и максимальной ММ соответственно; прямая 3 – через точки для всех образцов.

образцам представлено на рис. 3 как изменение наклона прямой, проведенной из начала координат в экспериментальную точку. По осям абсцисс и ординат отложены соответственно  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  и  $\eta_0 DM/RT$ . Значения  $A_0$  невелики и возрастают от  $2.0 \times 10^{-10}$  эрг/К (прямая 1) до  $3.2 \times 10^{-10}$  эрг/К (прямая 2).

Прямая 3 на рис. 3 выражает линейную зависимость между  $\eta_0 DM/RT$  и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$ . Линейная связь между абсциссой и ординатой экспериментальных точек при представлении данных измерений ( $D$  и  $[\eta]$ ) на рис. 3 следует из одновременной зависимости и абсциссы и ординаты от  $M^{1/2}$ , причем каждая из них есть линейная функция от  $M^{1/2}$  (что обосновано теоретически и соответствует эксперименту [13]). Параметр  $A_0$  (наклон прямой, идущей в экспериментальную точку из начала координат) может иметь экстремальный ход как функция ММ только в том случае, если отсечение по ординате прямой 3 положительно (такой экстремальный ход параметра  $A_0$  многократно подтвержден экспериментом для “тонкой” цепи [14]). Построенная по результатам измерений в данной работе прямая 3 на рис. 3, напротив, пересекает ось ординат в отрицательной области (что исключено для “тонкой” цепи). Экстремальный ход параметра  $A_0$  в данном случае невозможен. При этом следует рассматривать изменения величин  $A_0$  (по данным таблицы) в области  $M = (234-464.3) \times 10^3$ , как колебания около среднего значения  $A_0 = 3.1 \times 10^{-10}$  эрг/К. Наклон прямой 3 дает предельное теоретическое значение гидродинамического параметра  $A_0 = 3.78 \times 10^{-10}$  эрг/К при  $L \rightarrow \infty$ , рассчитываемое по теоретическим константам  $P = 5.11$  и  $\Phi = 2.87 \times 10^{23}$  моль $^{-1}$  гидродинамических теорий Ямакавы и Фуджиты [15, 16].

Численно малые экспериментальные величины  $A_0$  для отдельных образцов и их рост при увеличении степени полимеризации  $z$  также указывают на то, что конформации молекул образцов валерата далеки от статистически свернутой, а сама молекула может быть смоделирована “толстым” стержнем [13, 14].

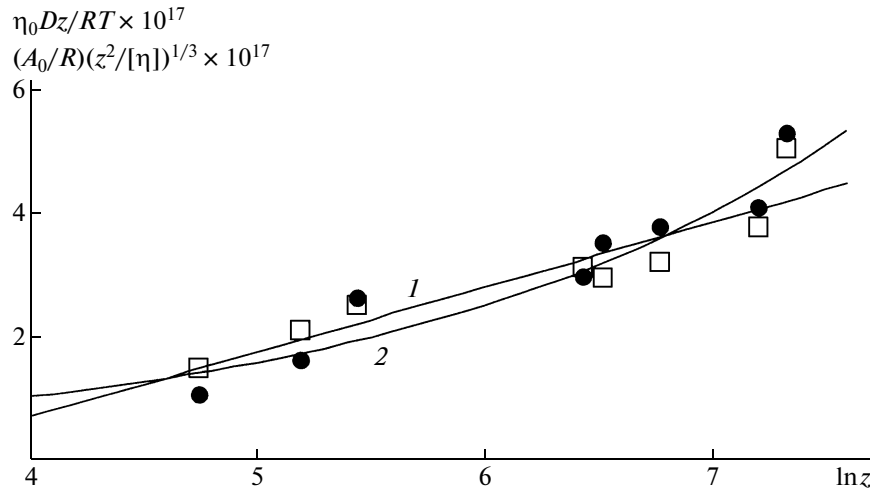
В связи с этим целесообразно использовать построение зависимости гидродинамических параметров от ММ в полулогарифмических координатах [13]. На рис. 4 представлены зависимости величин  $\eta_0 Dz/RT$  и  $(A_0/R)(z^2/[\eta])^{1/3}$  от  $\ln z$  ( $z$  – степень полимеризации), множитель  $(A_0/R)$  введен для совмещения экспериментальных точек, полученных по измерениям коэффициентов диффузии и характеристической вязкости,  $A_0 = 2.8 \times 10^{-10}$  эрг/К – среднее по образцам значение гидродинамического параметра. Линейный характер экспериментальной зависимости более чем в 10-кратном интервале изменения ММ (рис. 4, прямая 1) означает прямую пропорциональность между величинами  $M$  и  $H$  ( $H$  – длина молекулы вдоль направления ее наибольшей вытянутости) и практически стержнеобразную конфигурацию макромолекулы в целом. Согласно уравнению [15]

$$\eta_0 M (f N_A)^{-1} = (3\pi N_A)^{-1} (M/H) \times [\ln(M) + 0.3863 + \ln(d_{rod} M/H)], \quad (2)$$

из наклона прямой 1 и ее расположения относительно оси ординат найдены: величина  $M/H = 190 \times 10^8$  г/(см моль) ( $M$  – масса молекулы,  $H$  – длина молекулы вдоль направления ее наибольшей вытянутости) и диаметр молекулы в поперечном направлении  $d_{rod} = 70 \times 10^{-8}$  см.

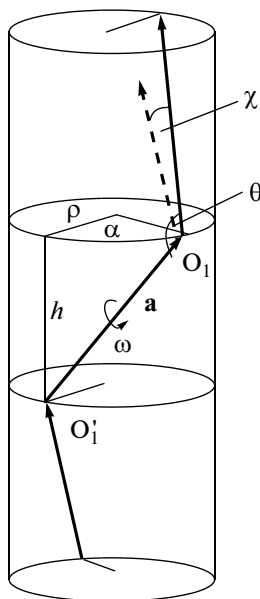
Спираль – естественная модель, отвечающая линейной однородности молекулы с ростом ее вытянутости как целого. Использована модель,





**Рис. 4.** Экспериментальные величины  $\eta_0 Dz/RT$  и  $(A_0/R)(z^2/[\eta])^{1/3}$  при разных значениях  $\ln z$ . Прямая 1 – модель стержня (уравнение (2)), кривая 2 – модель червеобразной цепи с длиной сегмента Куна  $A = 160 \times 10^{-8}$  см и диаметром  $d = 32 \times 10^{-8}$  см (уравнение (6)).

предложенная в работе [17]. Вектор **a** (звено модели) соединяет узлы сочленения повторяющихся звеньев цепи – гликозидные атомы кислорода  $O_1$  и  $O'_1$  (рис. 5). Расстояние  $a = 5.5 \times 10^{-8}$  см между атомами кислорода  $O_1$  и  $O'_1$  (длина звена) рассчитано по формуле  $(\Delta^2 + \delta^2)^{1/2}$ , где  $\Delta$  и  $\delta$  – параметры эквивалентной модели глюкопиранозной цепи [18],  $\Delta = 5.31 \times 10^{-8}$  см – “длинная связь”, вокруг которой вращение возможно (направлена вдоль связей СО гликозидных кислородных мостиков,



**Рис. 5.** Модель спирали – схема сочленения повторяющихся единиц валератзамещенной целлюлозы [17].

примыкающих к повторяющейся единице цепи),  $\delta = 1.45 \times 10^{-8}$  см – “короткая связь”, нормальная к первой, вокруг которой вращение запрещено. Угол  $\omega$  характеризует регулярное подворачивание цепи вокруг направления вектора **a**, вызванное стерическими взаимодействиями объемных боковых заместителей, рассчитан по формуле [13]

$$\sin(\omega / 2) = \sin(\chi / 2) \sin^{-1}(\theta) \quad (3)$$

Здесь  $\theta = 138.6^\circ$  – угол между двумя векторами **a**, сочлененными на атоме О гликозидного кислородного мостика. Угол  $\chi$  между направлениями векторов **a** первого и третьего звеньев находили следующим образом:

$$\sin(\chi / 2) = (a^2 - h^2)^{1/2} \sin(\alpha) / a, \quad (4)$$

где угол закрутки спирали  $\alpha$  (рис. 5) определен так [17]:

$$\cos(\alpha) = 1 - (a^2 - h^2) / 2\rho^2 \quad (5)$$

Длина трансляции мономерных звеньев вдоль оси спирали  $h$  и диаметр спирали  $2\rho$  оцениваются по величинам  $M/H$  и  $d$  формулы (2), найденным по экспериментальной зависимости (рис. 4, прямая 1),

$$h = (M / H)^{-1} M_0$$

$$2\rho = d_{rod} - d_v$$

где  $M_0$  – молекулярная масса повторяющегося звена, усредненная по образцам,  $d_v$  – диаметр молекулярной цепи, равный  $d_v = (4\bar{v} M_0 / \pi N_A \lambda)^{1/2} = 11.3 \times 10^{-8}$  см (рассчитан по величине  $\bar{v} = 0.946$  см<sup>3</sup>/г парциального удельного объема

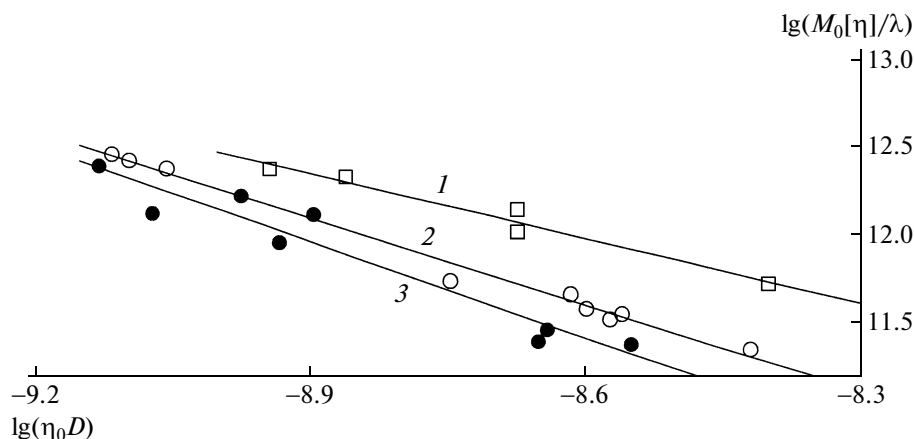


Рис. 6. Зависимость  $\lg(M_0[\eta]/\lambda)$  от  $\lg(\eta_0 D)$  для АМЦ (1) [8], МЦ (2) [9] и валерата целлюлозы (настоящая работа) (3).

полимера). Для углов  $\omega$ ,  $\chi$  и  $\alpha$  по формулам (3), (4) и (5) получены величины  $29.6^\circ$ ,  $19.4^\circ$  и  $10^\circ$  соответственно.

Применение традиционной модели червеобразной цепи представлено на рис. 4 кривой 2, которая отвечает уравнению

$$(M_0/\lambda)(N_A P_\infty)^{-1} \psi(L/A, d/A) \times (L/A)^{1/2} = f(\ln M) \quad (6)$$

В этом уравнения левая часть – величина, отложенная по оси ординат. В левой части использована функция  $\psi(L/A, d/A)$ , введенная в рассмотрение В.Н. Цветковым [13]. Для нее обратные значения отличаются нормировочным множителем от функции  $P(L/A, d/A)$  теории поступательного трения [15]

$$\psi(L/A, d/A)^{-1} = P(L/A, d/A) / P_\infty$$

Здесь  $P_\infty = 5.11$  – предельное значение функции  $P(L/A, d/A)$  при  $L/A \rightarrow \infty$ , величина  $A$  – длина сегмента Куна,  $d$  – диаметр молекулярной цепи. Теоретическая кривая совмещена с экспериментальными точками при длине сегмента Куна  $A = 160 \times 10^{-8}$  см и диаметре червеобразной цепи  $d = 32 \times 10^{-8}$  см. Явно завышенный диаметр  $d$  цепи (почти втрое превосходит величину  $d_v$ , рассчитанную по парциальному удельному объему полимера) является компенсацией завышенного эффекта протекания молекулы при использовании традиционной червеобразной модели молекулы (с линейной плотностью вдоль цепи, равной  $M_0/\lambda$ ,  $M_0$  – масса мономерного звена,  $\lambda = 5.15 \times 10^{-8}$  см – длина проекции мономерного звена вдоль направления цепи) и указывает на необходимость перехода к другой модели молекулы с большей плотностью локальной упаковки мономерных звеньев.

О повышенной плотности упаковки мономерных звеньев молекул валерата целлюлозы свиде-

тельствует сопоставление алифатически замещенных эфиров МЦ, АМЦ, изученных ранее [9, 10], и валерата целлюлозы (рис. 6). По оси ординат отложены величины  $\lg(M_0[\eta]/\lambda)$ , а по оси абсцисс  $\lg(\eta_0 D)$ . Действительно, уменьшение ординаты (пропорциональной  $\Phi \langle h^2 \rangle^{3/2}/L$ ) при фиксированной абсциссе (пропорциональной  $(kT/P) \langle h^2 \rangle^{-1/2}$ ) соответствует увеличению длины глюкопиранозной цепи  $L$  в фиксированном объеме  $\langle h^2 \rangle^{3/2}$ , т.е. росту ее свернутости. Молекула валерата целлюлозы представляется наиболее свернутой в ряду сопоставляемых полимеров. Высокая свернутость молекул МЦ и АМЦ связана, согласно работе [9], с отличием конформации молекул данных полимеров от конформации статистически свернутой однотожевой цепи и характеризуется удвоенной локальной плотностью упаковки мономерных единиц вдоль направления цепи. Следует предположить также, что и в случае валерата целлюлозы имеет место не меньшая локальная плотность упаковки мономеров.

Длина сегмента Куна  $A = 160 \times 10^{-8}$  см, найденная с использованием традиционной модели червеобразной цепи, позволяет оценить среднеквадратичное расстояние  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  между концами молекулы и является средней характеристикой свернутости молекулярной цепи валерата целлюлозы без явной связи с локальной упаковкой мономерных звеньев. В то же время, согласно принципу аддитивности гибкостей [13], параметр  $A^{-1}$  ( $A$  – длина сегмента Куна, рассчитанная по формуле  $A = \langle h^2 \rangle/L$ , т.е. так же, как для традиционной червеобразной модели молекулы) имеет смысл, не зависящий от модели полимера. А именно, величина  $A^{-1}$  – это параметр суммарной гибкости молекулы, которая может быть в свою очередь разбита на две составляющие (как это и выполнено в данной работе) – на часть, соответствующую

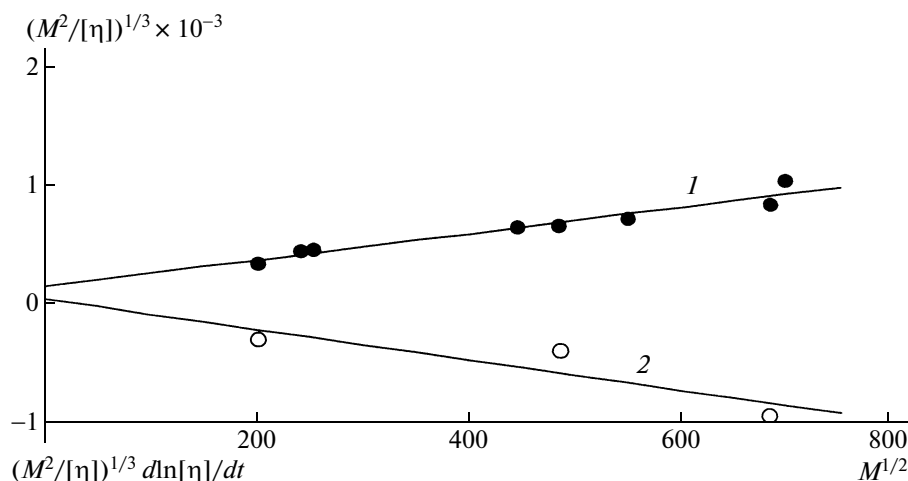


Рис. 7. Зависимости  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  (1) и  $(M^2/[\eta])^{1/3} d \ln[\eta]/dt$  (2) от  $M^{1/2}$ . Прямая 2 построена по измерениям температурных коэффициентов вязкости  $d \ln[\eta]/dt$  для образцов 2, 5 и 8 (таблица).

гибкости молекулы вдоль оси червеобразной спирали, и вторую, обусловленную реализацией дополнительных степеней свободы, обеспечивающих сворачивание цепи молекулы в спираль.

Выделяя из гибкости  $(A/\lambda)^{-1}$  часть  $S_{\omega}^{-1} = (\sin(\omega/2)\sin(\theta))^{-2}$ , соответствующую поворотам звеньев цепи на угол  $\omega$  вокруг направления вектора  $\mathbf{a}$ , соединяющего гликозидные атомы кислорода  $O_1$  и  $O_1'$  (рис. 5),

$$S_{rod}^{-1} = (A/\lambda)^{-1} - S_{\omega}^{-1},$$

находим для параметра жесткости червеобразной спирали вдоль направления ее оси величину  $S_{rod} = 264.4$  и длину сегмента жесткости  $A_{rod}$

$$A_{rod} = S_{rod}h = 454 \times 10^{-8} \text{ см}$$

Высокая жесткость червеобразной спирали стабилизируется системой водородных связей между витками спирали.

Результаты изучения конформационных свойств молекул валерата целлюлозы дополнены измерениями температурной зависимости характеристической вязкости для трех образцов, охватывающих 10-кратное изменение ММ. Найден температурный коэффициент невозмущенных размеров молекул  $\alpha = d(\ln\langle h^2 \rangle)/dT$  ( $\langle h^2 \rangle$  – среднеквадратичное расстояние между концами молекулы). Выполнено построение, использованное нами ранее [9]. На рис. 7 приведены величины  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  и  $(M^2/[\eta])^{1/3} d(\ln[\eta])/dT$  при разных значениях  $M^{1/2}$  ( $d(\ln[\eta])/dT$  – температурный коэффициент характеристической вязкости). Из отношения угловых коэффициентов прямых 2 и 1 найдена величина температурного коэффициента невозмущенных размеров молекулы валерата целлюлозы  $\alpha = -7.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Полученное значение втрое превосходит по абсолютной величине

не температурный коэффициент невозмущенных размеров  $\alpha = -2.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , найденный ранее [9] для миристината целлюлозы. Большая величина температурного коэффициента  $\alpha$  валерата целлюлозы противоречит длине сегментов Куна сопоставляемых полимеров, приведенной выше ( $A = 160 \times 10^{-8} \text{ см}$ ), а также ранее [9] для МЦ ( $A = 250 \times 10^{-8} \text{ см}$ ). Отсюда следует, что найденная для валерата целлюлозы длина сегмента Куна  $A$  непосредственно не отражает конформационные свойства его молекул. Детальный анализ различия температурных коэффициентов сравниваемых алифатически замещенных эфиров целлюлозы требует детального учета роли внутримолекулярных водородных связей сопоставляемых полимеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общее свойство конформаций молекул алифатически замещенных эфиров целлюлозы, изученных в настоящей работе и ранее [9, 10], – это повышенная локальная плотность повторяющихся единиц.

В то же время конформации валератов целлюлозы и МЦ различны. Жесткое ядро молекулы МЦ, образованное сдвоенной гликановой цепью, и алифатическая часть из плотно посаженных миристиновых боковых заместителей – две части молекулы, которые составляют необходимое и достаточное условие образования конформации “hairy rod” в случае МЦ.

Алифатическая часть молекулы в случае валерата целлюлозы характеризуется меньшей длиной боковых привесков и меньшей частотой их посадки на молекулярной цепи (степень замещения 182). В этих условиях конформация молекул

валерата целлюлозы не может быть отнесена к "hairy rod".

Взаимодействия внутри молекул изученных полимеров, влияющие на конформации их молекул (стерические и лиофобно-лиофильные), присутствуют как в МЦ, так и в валерате целлюлозы, однако имеют различную значимость у разных полимеров. Объемные взаимодействия боковых заместителей наиболее существенны в области вблизи основной цепи, и при удалении от основной цепи молекулы становятся мало значимыми [19, гл. 3]. В то же время конкуренция лиофильно-лиофобных взаимодействий усиливается пропорционально объему алифатической части молекулы. Отсюда следует, что роль лиофильно-лиофобной конкуренции возрастает при переходе от валерата к МЦ, и наоборот, по сравнению с МЦ повышается роль стерических взаимодействий у валерата.

Количественное описание молекулярных конформаций валерата целлюлозы проведено на основе модели спирали, образованной последовательностью звеньев с векторами, соединяющими гликозидные кислороды цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степина Н.Д., Клечковская В.В., Янусова Л.Г., Фейгин Л.А., Толстихина А.Л., Склизскова В.П., Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Кудрявцев В.В. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 651.
2. Kawauchi T., Nakahara H., Fukuda K. // Thin Solid Films. 1985. V. 133. P. 29.
3. Shaub M., Fakirov C., Schmidt A., Lieser G., Wenz G., Werner G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1221.
4. Yang J.S., Kim H.J., Wong Ho Jo, Yong Soo Kang // Polymer. 1998. V. 39. № 6–7. P. 1381.
5. Кузнецов Ю.П., Хрипунов А.К., Кручинина Е.В., Кузнецов В.М., Туркова Л.Д., Пенькова А.В. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 11. С. 1895.
6. Brown R.M. // Macromol. Chem., Pure Appl. Chem. 1996. V. 33. № 10. P. 1345.
7. Степина Н.Д., Толстихина А.Л., Клечковская В.В., Беляев В.В., Фейгин Л.А., Хрипунов А.К., Лаврентьев В.К., Баклагина Ю.Г., Волков А.Я. // Изв. РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 3. С. 492.
8. Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Степина Н.Д., Янусова Л.Г., Фейгин Л.А., Денисов В.М., Волков А.Я., Лаврентьев В.К. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 352.
9. Бушин С.В., Хрипунов А.К., Безрукова М.А., Астапенко Э.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 88.
10. Бушин С.В., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Диденко С.А., Хрипунов А.К., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2054.
11. Хрипунов А.К., Козьмина О.Л., Штенникова И.Н., Охрименко Г.И. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 18. № 11. С. 2581.
12. Цветков В.Н. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
13. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
14. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
15. Norisuye T., Motowoka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 320.
16. Yatahara H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
17. Перцин А.И., Нугманов О.К., Сопин В.Ф., Марченко Г.Н., Китайгородский А.И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2147.
18. Benoit H. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 3. P. 376.
19. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.

УДК 541.64:535.5

## ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭФИРОВ ПИРОМЕЛЛИТДИАНИЛОВОЙ АМИДОКИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 2009 г. Г. Ф. Колбина\*, А. Е. Грищенко\*\*,  
Ю. Н. Сазанов\*, И. Н. Штенникова\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 20.12.2007 г.

Принята в печать 04.12.2008 г.

Методом двойного лучепреломления в потоке изучена оптическая анизотропия молекул полиэфиров пиромеллитдианиловой амидокислоты. Обнаружено положительное ДЛП, которое зависит от изомерного состава повторяющегося звена. С использованием валентно-оптической схемы проведен расчет термодинамической жесткости молекул полиэфиров пиромеллитдианиловой амидокислоты. Установлено, что при переходе от 100%-ных *пара*-изомеров полиэфиров пиромеллитдианиловой амидокислоты к макромолекулам с преимущественным содержанием *мета*-изомеров оптическая анизотропия и равновесная жесткость уменьшаются в ~2 раза.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование оптических свойств образцов полиэфиров пиромеллитдианиловой амидокислоты (ПЭАК) в растворах ДМАА является частью общего направления “комплексы амидокислот с апротонными растворителями” [1–5]. Развитие этого направления позволило модифицировать метод каталитической поликонденсации путем использования комплексов с гетероциклическими основаниями [2], решить задачу сополиконденсации ароматических полиамидокислот с полибензамидозолами [3] и провести серию работ по изучению Н-комплексов диметилловых эфиров с диаминами [4]. На модельных соединениях ПЭАК [1, 5–7] было показано, что соотношение изомерных форм ПЭАК менялось в зависимости от применяемых в реакции синтеза полиамидоэфиров растворителей, природы осадителей для выделения полиамидоэфиров, вариации условий кристаллизации и осаждения. На примере пиромеллитдианиловой кислоты удалось выделить *пара*- и *мета*-изомеры, определить их соотношение в смесях и доказать реальное существование двух изомеров в качестве стабильных органических соединений, обладающих индивидуальными физико-химическими характеристиками [1, 5–7].

Макромолекулы исследуемых ПЭАК относятся к типу молекул с чередованием жестких циклов и “шарнирных” атомов; к таким полимерам относятся полиимиды [8] и поликарбонаты [9].

В настоящей работе впервые исследованы оптические свойства молекул ПЭАК в зависимости от изомерного состава повторяющегося звена. Изучение гидродинамических и динамооптических свойств молекул ПЭАК в ДМАА проводили в сопоставлении с модельными полимерами различного изомерного состава [1, 5–7].

С использованием валентно-оптической схемы рассчитаны величины оптической поляризуемости повторяющегося звена молекул ПЭАК для *пара*- и *мета*-изомеров, получены значения сегмента Куна, характеризующие равновесную жесткость изомеров ПЭАК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе исследовали образцы ПЭАК со звеньями полностью *пара*-изомерного состава, ПЭАК преимущественно *мета*-изомерного состава (>90%) и их статистические сополимеры [5–7].

Изомерный состав исследуемых полимеров определяли из сравнительного анализа спектров парамагнитного резонанса эфиров амидокислот в сернокислых растворах [10].

Оптическая анизотропия сегмента макромолекулы ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ), найденная экспериментально

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Международного научно-технического центра № 2320.

E-mail: kolbina@imc.macro.ru (Колбина Галина Федоровна).

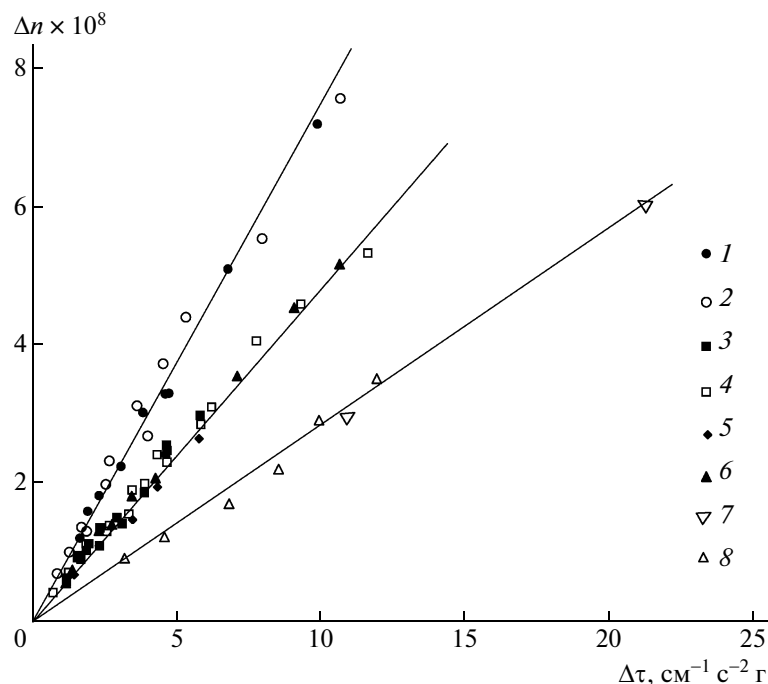


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от сдвигового напряжения  $\Delta\tau$ . Номера точек соответствуют номерам образцов ПЭАК в таблице.

методом ДЛП, связана с такими характеристиками молекулы, как химическое строение мономерного звена, равновесная жесткость макромолекулярной цепи, степень стереорегулярности, и является очень чувствительной к изменению любой из этих характеристик [11].

В работе выполнены сравнительные исследования ДЛП и характеристической вязкости  $[\eta]$  для образцов ПЭАК различного изомерного состава в ДМАА и проведен расчет величин сегмента Куна  $A$  с использованием валентно-оптической схемы [12–14].

Двойное лучепреломление  $\Delta n$  растворов ПЭАК измеряли визуальным методом [11] в динамооптиметре с внутренним ротором высотой 4 см. Зазор между ротором и статором  $\Delta R = 0.0315$  см, что позволяет проводить измерения зависимости  $\Delta n = f(g)$  ( $g$  – градиент скорости потока) до значений  $g = 6000$  с<sup>-1</sup>, не нарушая ламинарности потока. Оптический коэффициент сдвига, равный  $[n]/[\eta]$ , экспериментально определяется путем двойной экстраполяции наблюдаемого ДЛП  $\Delta n$  на нулевой градиент скорости потока  $g \rightarrow 0$  и на нулевую концентрацию раствора  $c \rightarrow 0$ . Характеристическая величина двойного лучепреломления  $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n / g c \eta_0)$ , где  $\eta_0$  – вязкость используемого растворителя,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость исследуемого раство-

ра, которую измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем течения ДМАА при 21°C  $\tau_0 = 91.6$  с.

Как видно из рис. 1, зависимости  $\Delta n = f(g)$  линейны и проходят через начало координат. Это означает, что исследуемые растворы ПЭАК молекулярно дисперсны. Наблюдаемое в растворах ПЭАК двулучепреломление в потоке имеет положительный знак, т.е. поляризуемость сегмента молекулы (и всей молекулы ПЭАК в целом) больше в направлении основной цепи.

Оценка ММ изомеров ПЭАК по уравнению Марка–Куна–Хаувинка в работе [15] ( $M = (80–100) \times 10^3$ ), а также постоянство в пределах погрешности эксперимента величины  $[n]/[\eta]$  для исследуемых изомеров ПЭАК с изменением характеристической вязкости (т.е. ММ) позволяют нам считать молекулярные цепи ПЭАК гауссовыми и для определения оптической анизотропии сегмента молекул ПЭАК воспользоваться формулой [11]

$$[n]/[\eta] = 4\pi(n_s^2 + 2)^2(\alpha_1 - \alpha_2)/45n_s kT \quad (1)$$

Здесь  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  – разность поляризуемостей сегмента молекулы,  $n_s$  – показатель преломления используемого растворителя,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

В таблице приведены экспериментальные данные  $[\eta]$ ,  $[n]/[\eta]$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  для образцов ПЭАК в

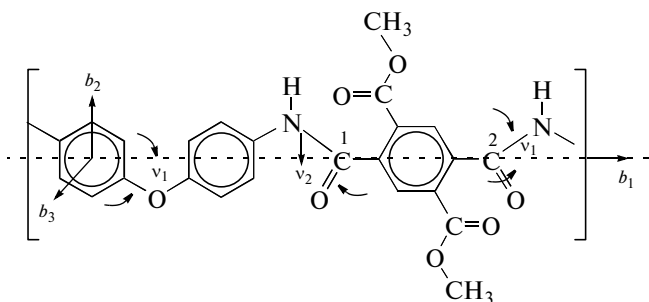
## Оптические и гидродинамические характеристики молекул ПЭАК

Образец, №	Изомеры ПЭАК	$[\eta] \times 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10}, \text{см}^2/\text{г}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}, \text{см}^3$
1	<i>пара</i> -	0.50	69	876
2	»	0.90	69	876
3	<i>мета</i> -	0.70	32	406
4	»	0.80	40	508
5	<i>пара/мета</i> (50 : 50)	0.60	48	608
6	То же	0.53	45	570
7	»	0.50	50	630
8	»	0.27	44	560

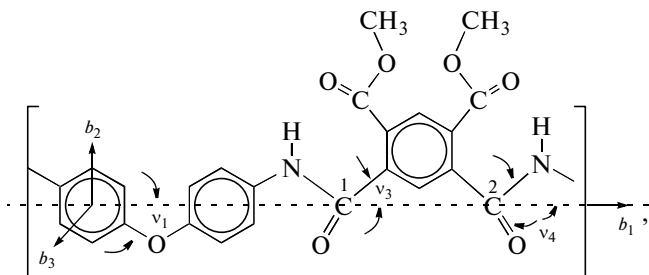
ДМАА в зависимости от изомерного состава образцов.

Таким образом, как следует из рис. 1 и таблицы, мы наблюдаем заметное уменьшение величин  $[\eta]/[\eta]$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ : при переходе от молекул *n*-ПЭАК к *m*-ПЭАК почти в 2 раза и для статистических сополимеров в 1.5 раза по сравнению с образцами *n*-ПЭАК.

Имея экспериментальные значения разности главных поляризуемостей сегмента макромолекул ПЭАК  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  и рассчитывая с использованием валентно-оптической схемы поляризуемость для повторяющегося звена молекул ПЭАК в *пара*-



и *мета*-положениях



можно оценить термодинамическую жесткость (сегмент Куна) исследованных молекулярных цепей изомеров ПЭАК.

Используя принцип тензорной аддитивности поляризуемости химических групп и связей [12–14, 16, 17], можно вычислить разность главных поляризуемостей  $\Delta b$  повторяющегося звена ПЭАК:

$$\Delta b = b_1 - (b_2 + b_3)/2 = \sum \Delta a_i F(v_i), \quad (2)$$

где  $\Delta a_i$  – оптическая анизотропия *i*-й связи;  $F(v_i)$  – функция ориентации *i*-й связи или группы относительно оси повторяющегося звена, равная  $(3 \cos^2 v_i - 1)/2$  [13, 14, 16].

Учитывая изотропность групп NH и COOCH<sub>3</sub> и пренебрегая их вкладом в величину  $\Delta b_n$ , можно показать, что оптическая анизотропия повторяющегося звена *n*-ПЭАК равна

$$\Delta b_n = (2\Delta a^{C=O} + 4\Delta a^{C-N} + 2\Delta a^{Ph})F(v_1) + 2\Delta a^{C=O}F(v_2) + \Delta a^{Ph} + 2\Delta a^{C-C} \quad (3)$$

Воспользовавшись табличными значениями валентных углов ( $v_1 = 35^\circ$ ,  $v_2 = 70^\circ$ ) и значениями оптической анизотропии связей и фенильного радикала (кольца)  $\Delta a^{C=O} = 11.0 \times 10^{-25} \text{см}^3$  [13, 14, 17],  $\Delta a^{C-N} = 11.4 \times 10^{-25} \text{см}^3$  [13, 14, 17],  $\Delta a^{C=O} = 12.4 \times 10^{-25} \text{см}^3$  [17, 18],  $\Delta a^{C-C} = 18.6 \times 10^{-25} \text{см}^3$  [17, 18],  $\Delta a^{Ph} = 29.6 \times 10^{-25} \text{см}^3$  [17, 18], по формуле (3) можно определить  $\Delta b_n = 124 \times 10^{-25} \text{см}^3$ .

Для *m*-ПЭАК формула для вычисления разности главных поляризуемостей повторяющегося звена  $\Delta b_m$  из-за некоторых различий в химической структуре *n*-ПЭАК и *m*-ПЭАК может быть представлена в виде

$$\Delta b_m = (2\Delta a^{C=O} + 4\Delta a^{C-N} + 2\Delta a^{Ph})F(v_1) + 2\Delta a^{C=O}F(v_4) + \Delta a^{Ph} + 2\Delta a^{C-C}F(v_3) \quad (4)$$

Воспользовавшись величиной валентных углов  $v_1 = 35^\circ$ ,  $v_3 = 30^\circ$ ,  $v_4 = 90^\circ$ , а также уже представленными значениями оптической анизотропии химических связей и фенильного радикала  $\Delta\alpha^{\text{Ph}}$ , можно определить  $\Delta b_m = 119 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Также нетрудно оценить длину повторяющихся звеньев молекул *n*-ПЭАК и *m*-ПЭАК:

$$\lambda = (2l^{C-O} + 4l^{C-N} + 2l^{\text{Ph}}) \cos v_1 + \lambda_x \quad (5)$$

Здесь  $l^{C-O} = 1.40 \times 10^{-8} \text{ см}$ ,  $l^{C-N} = 1.46 \times 10^{-8} \text{ см}$ ,  $l^{\text{Ph}} = 2.72 \times 10^{-8} \text{ см}$  и  $\lambda_x$  — длина проекции “эфф-эффективной связи”, соединяющей атомы углерода 1 и 2.

С помощью формулы (5) можно определить длину повторяющихся звеньев исследуемых изомеров  $\lambda_n = 17.3 \times 10^{-8} \text{ см}$  и  $\lambda_m = 16.3 \times 10^{-8} \text{ см}$ . Несовпадение значений  $\lambda_n$  и  $\lambda_m$  обусловлено тем, что длина “эфф-эффективной связи”, соединяющей атомы углерода 1 и 2, в *n*-ПЭАК и *m*-ПЭАК разная [19] ( $\lambda_x = 5.74 \times 10^{-8} \text{ см}$  в *пара*-положении и  $\lambda_x = 4.96 \times 10^{-8} \text{ см}$  в *мета*-положении).

Приведенные величины  $\Delta b_n$ ,  $\Delta b_m$ ,  $\lambda_n$  и  $\lambda_m$  позволяют оценить оптическую анизотропию поляризуемости, приходящуюся на единицу длины исследованных молекулярных цепей:  $\Delta\beta_n = \Delta b_n/\lambda_n = 7.17 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ ;  $\Delta\beta_m = \Delta b_m/\lambda_m = 7.30 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ .

Тогда длина статистических сегментов исследованных цепных молекул *n*-ПЭАК и *m*-ПЭАК может быть вычислена по формуле (2):

$$A_n = 122 \times 10^{-8} \text{ см} \quad \text{и} \quad A_m = 62 \times 10^{-8} \text{ см}$$

Из сравнения значений  $\Delta b_n$  и  $\Delta b_m$ ,  $\Delta\beta_n$  и  $\Delta\beta_m$ , полученных для исследованных молекул ПЭАК в *пара*- и *мета*-положениях, видно, что они близки. Найденные по формуле (2) величины сегментов Куна *A* для *пара*- и *мета*-изомеров молекул ПЭАК различаются в 2 раза.

Если воспользоваться принципом аддитивности оптической анизотропии единицы длины цепи [11] при упрощающем предположении об однородности всех повторяющихся звеньев цепи *n*-*m*-ПЭАК (50 : 50), то можно вычислить оптическую анизотропию на единицу длины для статистического сополимера ПЭАК:

$$\Delta\beta_c = \Delta\beta_m z + (1 - z)\Delta\beta_n \quad (6)$$

( $z$  — мольная доля гибкой компоненты, для *мета*-изомера  $z = 0.5$ ), т.е.  $\Delta\beta_c = \{7.30 \times 0.5 + (1 - 0.5) \times 7.17\} \times 10^{-17} = 7.24 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ . По формуле (2) с использованием усредненной величины ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) для статистических *пара*-*мета*-образцов ( $\alpha_1 - \alpha_2 =$

$= 592 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  (таблица) получаем величину сегмента Куна для статистических *n*-*m*-ПЭАК  $A_c = 80 \times 10^{-8} \text{ см}$ .

Таким образом, различия в величинах ДЛП и оптической анизотропии ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) для *пара*- и *мета*-изомеров молекул ПЭАК и их статистических сополимеров определяются в основном размером сегментов Куна, т.е. равновесной жесткостью молекул, и уменьшаются от  $122 \times 10^{-8} \text{ см}$  для *пара*-изомеров до  $62 \times 10^{-8} \text{ см}$  для *мета*-изомеров; для статистических сополимеров ПЭАК величина сегмента Куна имеет промежуточное значение —  $80 \times 10^{-8} \text{ см}$  в соответствии с изомерным составом.

Эти расчеты и наблюдения коррелируют с нашими данными по изомерному составу модельных соединений [5–7, 10] и являются достаточным доказательством направленного регулирования структуры ПЭАК, имеющего прикладное значение для получения полиимидных материалов с заданными свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлова Н.В., Антонов Н.Г., Шустров А.Б., Денисов В.М., Кольцов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1945.
2. Носова Г.И., Котон М.М., Лайус Л.Д., Михайлова Н.В., Сазанов Ю.Н., Любимова Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 889.
3. Костерева Т.А., Степанов Н.Г., Грибанов А.В., Шиб-баев Л.А., Федорова Г.Н., Сазанов Ю.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1563.
4. Артемьева В.Н., Костерева Т.А., Кукаркина Н.В., Прасолова О.Е., Федорова Г.Н., Самарин В.П., Сазанов Ю.Н., Сидорович А.В., Панов Ю.Н., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 12. С. 2036.
5. Кольцов А.И., Дауэнгауэр С.А., Денисов В.М., Шиб-баев Л.А., Сазанов Ю.Н., Букина М.К., Котон М.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 6. С. 1380.
6. Магомедова Н.С., Четкина Л.А., Бельский В.К., Сазанов Ю.Н., Дауэнгауэр С.А., Шиб-баев Л.А. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 4. С. 136.; № 5. С. 118.
7. Котон М.М., Сазанов Ю.Н., Шиб-баев Л.А., Костерева Т.А., Денисов В.М., Дауэнгауэр С.А., Кольцов А.И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 5. С. 1109.
8. Зубков В.А., Бириштейн Т.М., Милевская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1955.
9. Гармонова Т.И., Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Цветков В.Н., Коровина Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 4. С. 884.
10. Шустров А.Б., Антонов Н.Г., Дауэнгауэр С.А., Денисов В.М., Кольцов А.И., Сазанов Ю.Н., Шиб-баев Л.А., Котон М.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 2. С. 390.



11. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
12. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 466.
13. *Вукс М.Ф.* Аддитивность тензора поляризуемости и поляризуемости связей // Оптика и спектроскопия. 1957. Т. 2. № 4. С. 494.
14. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977. С. 320.
15. *Эскин В.Е., Барановская И.А., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П.* // Высокомолек. соедин. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2362.
16. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964. С. 719.
17. *Грищенко А.Е.* Механооптика полимеров. СПб.: СПбГУ, 1996. С. 196.
18. *Denbigh K.G.* Trans. Faraday Soc. 1940. № 233. P. 936.
19. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 440.

УДК 541.64:535.5:547.458.82

## АНИЗОТРОПИЯ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Б. Шиповская\*, С. Л. Шмаков\*, О. Ф. Казмичева\*, С. Ю. Щеголев\*,\*\*

\*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012 Саратов, Астраханская ул., 83

\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН  
410049 Саратов, пр. Энтузиастов, 13

Поступила в редакцию 06.02.2008 г.

Принята в печать 29.01.2009 г.

Исследована оптическая активность анизотропных растворов диацетата целлюлозы в нитрометане и диметилсульфоксиде, а также ди- и триацетатных пленок с застеклованной упорядоченной структурой. Показано, что анализируемые системы характеризуются большими значениями удельного оптического вращения  $[\alpha]$ , свидетельствующими о формировании холестерической мезофазы. Обнаружено, что  $[\alpha]$  зависит от угла ориентации препаратов относительно направления вектора поляризации падающего луча света в плоскости, перпендикулярной данному лучу (анизотропия оптической активности). Эта зависимость (индикатриса) имеет нерегулярный характер и в декартовых координатах описывается искаженной синусоидой. Обсуждены результаты разложения индикатрис на гармонические составляющие с выделением вкладов изотропной компоненты и анизотропных слагаемых, каждое из которых определяется элементом структуры с соответствующей асимметрией.

Среди широкого круга органических и комплексных соединений особое место занимают оптически активные вещества. Это обусловлено прежде всего важнейшей ролью, которую они выполняют в живой природе. Оптической активностью обладают аминокислоты и природные моносахариды. Последние являются структурными элементами полиэфирных цепей полисахаридов и нуклеиновых кислот.

Оптическая активность низкомолекулярных соединений связана с особым типом геометрического расположения атомов в молекуле (хиральностью). Оптическая активность полимера, как правило, отличается от оптической активности соответствующего низкомолекулярного аналога мономерного звена (далее мономера), поскольку подвижность мономерных звеньев в составе макромолекулы ограничена по сравнению с молекулами мономера в растворе. Поэтому оптическая активность полимера обусловлена не только хиральностью его структурных элементов, но и конформацией цепи. Особый интерес представляют случаи образования надмолекулярных структур

(например, жидкокристаллических), ограничивающих подвижность и самих макромолекул.

В частности, в молекуле глюкозы имеются атомы углерода, являющиеся центрами асимметрии, обуславливающей оптическую активность (хиральность) этого вещества. Целлюлоза и ее производные, цепи которых построены из глюкопиранозных циклов, “наследуют” это свойство своего мономера и добавляют к нему вклад от связанности в цепь. Кроме того, они могут образовывать лиотропные ЖК-фазы [1–5] с весьма ограниченной подвижностью макромолекул, что должно отражаться на оптической активности данных систем.

Известно, что ЖК-растворы эфиров целлюлозы обладают холестерическим надмолекулярным порядком [1, 3, 5–8]. На микроскопическом уровне наблюдается нематический порядок, т.е. почти параллельная упаковка молекул, а на большом масштабе – слоисто-винтовое расположение нематических доменов вдоль оси холестерической спирали, ортогональной директору мезофазы [9–11]. Считается, что именно хиральные центры макромолекул генерируют слабые асимметричные силы между сегментами соседних цепей, приводящие к формированию макроскопической геликоидальной структуры [3, 6–8]. Вследствие “закрученности” (спиральности) слоев такая текстура характеризуется большими абсолютными величинами удельного оптического вращения  $[\alpha]$ , на порядок и более превышающими

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-33049а, 06-08-00892а).

E-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru (Шиповская Анна Борисовна); ShmakovSL@info.sgu.ru (Шмаков Сергей Львович).

ми таковые для изотропных растворов этих же полимеров [3, 6].

Существование фундаментальной связи между возрастанием оптической активности и холестерической спиральностью ЖК-фазы отмечалось и для других оптически активных полимеров, в том числе для анизотропных растворов синтетических полипептидов [12, 13] и для ЖК-дисперсий нуклеиновых кислот с некоторыми синтетическими и природными полимерами [14, 15]. Холестерической структуре термотропных полимерных жидких кристаллов, образованных из неацемиической смеси хиральных молекул, также свойственна высокая оптическая активность [10]. В последние годы научные изыскания в данном направлении ведутся для нового класса термотропных полимерных жидких кристаллов — гибридных ЖК-нанокмозитов, надмолекулярная геликоидальная структура которых формируется в присутствии полупроводниковых наночастиц [16].

Наряду с готовыми ЖК-фазами, представляют интерес структуры, полученные из слегка набухшего (практически твердого) полимера. При этом система по составу компонентов относится к крайней правой области диаграммы состояния (концентрация полимера более 90 мас. %). Для изучения таких структур в работах [4, 17–22] эфиры целлюлозы приводили в контакт с парами мезофазогенных (т.е. образующих с данным полимером лиотропную ЖК-фазу) растворителей. По сравнению с набуханием и растворением полимера непосредственно в жидкой среде, процесс сорбции паров растворителя протекает гораздо медленнее. Соответственно, замедляются и структурные превращения в матрице полимера, расширяя возможности их практического исследования. Использование данного подхода позволило обнаружить ряд особых эффектов, недоступных для наблюдения при обычном растворении [4, 17–22]. Например, в парах мезофазогенов наблюдается самопроизвольное изменение размеров эфирцеллюлозных пленок и волокон [4, 20–22], что может служить одним из критериев перехода системы в ЖК-состояние [23].

Известно, что ЖК-полимерам присуща анизотропия некоторых (в том числе оптических) свойств, которая объясняется различной степенью ориентационной упорядоченности макромолекулярных структур — чем выше асимметрия, тем сильнее анизотропия. Несмотря на заметный интерес к различным аспектам влияния ЖК-состояния на оптические свойства полимерных систем, вклад структурной анизотропии среды в ее оптическую активность до сих пор практически не оценивался и, соответственно, не нашел пока адекватной трактовки. Это связано, по-видимому, со сложностью как структуры самих макромо-

лекул эфиров целлюлозы, так и характера их взаимодействия друг с другом и растворителем.

Можно предположить, что анизотропия оптической активности также является фундаментальным свойством ЖК-систем, которое обусловлено, с одной стороны, хиральностью элементарных звеньев, а с другой — конформацией цепи (например, спираль) и особенностями надмолекулярной организации (например, палочкообразная укладка молекул, холестерическая спиральность и т.п.) В этой связи представляют интерес общефизические подходы к изучению хиральных сред [24–26]. В частности, исследование взаимодействия электромагнитного излучения с искусственной моделью хиральной среды в виде набора правых и левых макроскопических спиралей (проявляющей способность вращать плоскость поляризации волн сантиметрового и миллиметрового диапазонов) в зависимости от ориентации осей спиралей [26]. Заметим, что это коренным образом отличается от подхода в работе [27], в которой авторы усредняли спектр наведенного кругового дихроизма целлюлозных пленок (полученных из мезоморфных растворов в ДМАА + LiCl) по углам ориентации образца, включая тем самым вклад линейного дихроизма и двойного лучепреломления, представляющего, по нашему мнению, большой интерес.

С учетом изложенного выше и основных положений, приведенных в публикации [26], задачей данной работы было провести исследование величины и знака удельного оптического вращения анизотропных хиральных сред на основе ацетатов целлюлозы в зависимости от угла ориентации препаратов (предположительно определяющей среднее направление оси “надмолекулярной спирали”  $\mathbf{N}$ ) относительно направления вектора поляризации падающего луча света в плоскости, перпендикулярной данному лучу. Объектами исследования были выбраны лиотропные ЖК-фазы и пленки с застеклованной холестерической структурой. Для краткости описания (по аналогии с наименованием явления оптической анизотропии частиц) мы называем в данной статье исследуемый эффект (и связанную с ним угловую зависимость — индикатрису) “анизотропией оптической активности”.

Цель настоящей работы — выявление и количественное описание анизотропии оптической активности упорядоченных фаз ацетатов целлюлозы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты и методы исследования*

Объектами исследования служили концентрированные растворы и тонкие пленки, полученные в лабораторных условиях из промышленных об-

разцов ацетатов целлюлозы (Открытое акционерное общество “Химволокно”, г. Энгельс). Использовали воздушно-сухой диацетат целлюлозы (ДАЦ) хлопкового происхождения и триацетат целлюлозы (ТАЦ) древесного происхождения с содержанием связанной уксусной кислоты 55.2 и 61.5% и насыпной плотностью 1.3 и 1.28 г/см<sup>3</sup>. Величина  $M_n$  для ДАЦ и ТАЦ равна  $7.0 \times 10^4$  и  $7.5 \times 10^4$  соответственно.

В качестве мезофазогенных растворителей выбраны нитрометан, ДМСО и трифторуксусная кислота (ТФУК), в которых уксуснокислые эфиры целлюлозы образуют лиотропную ЖК-фазу [1–3]. Применяли также технологические растворители: смеси ацетона с дистиллированной водой (95 : 5) для ДАЦ и смеси метилхлорида с этанолом (90 : 10) для ТАЦ. Все жидкости имели квалификацию ч.д.а.

Растворы ДАЦ в нитрометане и ДМСО с концентрацией  $c = 20$ –45 мас. % готовили набуханием (вплоть до растворения) навески полимера в стеклянной колбе, наполненной растворителем, при периодическом прогреве на водяной бане в течение 3–4 ч в день при  $\sim 70^\circ\text{C}$  (нитрометан) и  $\sim 50^\circ\text{C}$  (ДМСО) до полной визуальной гомогенизации системы. Колба была снабжена притертой пробкой, дополнительно герметизованной парафином с целью предотвращения испарения растворителя и поглощения паров воды из воздуха. Растворение контролировали поляризационно-микроскопическим методом и считали завершившимся при отсутствии в поле зрения микроскопа нерастворившихся частиц полимера. Растворение ДАЦ в нитрометане (в зависимости от концентрации) продолжалось от 1 до 3 месяцев, в ДМСО – от 1 до 6 месяцев. Системы ДАЦ–нитрометан и ДАЦ–ДМСО, начиная с  $c \sim 30$  и  $\sim 26$  мас. % соответственно, имели консистенцию формоустойчивого, непрозрачного (в толстом слое) с перламутровым оттенком геля.

Пленочные образцы для поляризационно-микроскопических исследований получали из растворов ДАЦ в нитрометане с  $c = 40$  и 45 мас. % путем удаления растворителя из тонкого слоя раствора, помещенного между двумя предметными стеклами, в эксикаторе в условиях комнатных температур. Толщина, измеренная микрометром, составила 50–100 мкм.

Тонкие пленки ( $\sim 20$  мкм) для измерения удельного оптического вращения  $[\alpha]$  получали из разбавленных ( $c = 3\%$ ) растворов ДАЦ в нитрометане при относительно малой скорости испарения растворителя. (Получить тонкие однородные прозрачные пленки из концентрированных растворов, пригодные для измерения  $[\alpha]$ , не удалось.) Образцы отливали на горизонтальной целлофановой подложке в обеспыленном боксе в стандартных условиях; полив проводили с помо-

щью круглой стеклянной фильеры. Испарение растворителя контролировали гравиметрически. Время формования составило 7 суток.

Пленки из растворов (как концентрированных, так и разбавленных) эфира целлюлозы в ДМСО непригодны для оптических исследований ввиду высокой гигроскопичности растворителя: даже небольшие порции водяных паров из воздуха вызывали интенсивное фазовое расслоение, и пленочные образцы становились молочно-белыми.

Тонкие пленки обоих полимеров для обработки парами активных сред и измерения  $[\alpha]$  отливали из 3%-ных растворов в технологических растворителях. Время формования  $\sim 3$ –4 ч. В остальном – способ тот же. Толщина пленок ДАЦ составила 25–35 мкм, ТАЦ – 50–55 мкм. Для измерений отбирали пленки, для которых вариация толщины по площади не превышала 1–2 мкм. Для сравнения ряд пленок отлили на неровную, анизотропную поверхность – полиэтиленовую подложку с бороздками.

Обработку парами растворителей осуществляли в герметически закрытом сосуде, частично заполненном сорбционной средой, при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве сорбционной среды применяли мезофазогенные растворители – нитрометан и ТФУК. В отдельных случаях (для сравнения) – технологические растворители. Образцы закрепляли в специально сконструированном держателе таким способом, чтобы пленка могла беспрепятственно менять свои размеры. Набухшие пленки оставляли на воздухе для десорбции поглощенных паров. Для проведения измерений  $[\alpha]$  использовали ровные, без видимых дефектов участки обработанной парами пленки.

Набухание пленочных образцов из ДАЦ в парах растворителя проводили не дольше 3.5 мин в случае нитрометана и 1 мин в случае ТФУК; время набухания пленок из ТАЦ в парах ТФУК не превышало 2.5 мин. Более длительная обработка сопровождается значительным увеличением размеров и появлением поверхностных волн и морщин, препятствующих измерениям. Ранее отмечалось, что в таких условиях в ацетатных пленках возникает устойчивая во времени оптическая анизотропия [4].

Формирование анизотропной фазы в растворах и наведение оптической анизотропии в пленках констатировали по спонтанному возникновению ДЛП на поляризационном микроскопе МПСУ-1. Дополнительным подтверждением возникновения ЖК-порядка служили данные рентгеноструктурного анализа при малых углах, полученные на дифрактометре ДРОН-3 с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  при  $U = 22$  кВ и  $J_a = 20$  мА.

Оптическую активность регистрировали на автоматическом спектрополяриметре СПУ-Е. Источником света служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-250. Измерения производили в интервале длины волн 280–700 нм. Условия эксперимента стандартные, ширина щели 0.5–0.7 мм.

При подготовке рабочих кювет для измерения  $[\alpha]$  тонкий слой раствора аккуратно помещали между двумя стеклянными пластинами, разделенными калиброванными спейсерами, после чего кювету герметично заклеивали. Толщина спейсеров, контролируемая прецизионным цифровым микрометром, — 1.65 мм. Пленки же закрепляли вертикально между двумя металлическими кольцами. Для выявления зависимости величины  $[\alpha]$  от угла поворота препарата (кювета с раствором, пленка) и построения индикатрисы объекты фиксировали перпендикулярно лучу поляризованного света в специальной ячейке, состоящей из подставки, полый трубки с двумя вращающимися вокруг ее оси кольцами и круговой шкалы, калиброванной от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  с шагом  $5^\circ$  относительно произвольно выбранного направления отсчета.

Удельное оптическое вращение  $[\alpha]$  растворов и пленок определяли по формулам

$$[\alpha]_{\lambda}^{20^\circ\text{C}} = \frac{100 \times (\alpha - \alpha_0)}{lc}$$

$$[\alpha]_{\lambda}^{20^\circ\text{C}} = \frac{\alpha'}{l\rho},$$

где  $\alpha$ ,  $\alpha_0$  и  $\alpha'$  — измеряемые углы оптического вращения раствора, растворителя и пленочного образца соответственно, выраженные в градусах;  $l$  — длина оптического пути, дм;  $c$  — концентрация раствора, выраженная в г/дл;  $\rho$  — плотность материала пленки, г/см<sup>3</sup>. Погрешность измерений углов вращения не превышала  $\pm 0.002$  град. При обработке данных учитывали оптическую анизотропию стекла. В отдельных опытах показали, что значения  $[\alpha]$ , полученные для систем в стеклянных кюветах (за вычетом анизотропии стекла) и кюветах из аморфного кварцевого стекла, совпадают.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Алгоритм обработки индикатрис оптического вращения состоял в выделении из них постоянного члена и ряда гармоник (ряд Фурье), которым придавался определенный физический смысл. Луч поляризованного света в использованном нами спектрополяриметре пронизывал объем образца порядка  $\sim 10^{-1}$  мм<sup>3</sup> в растворе и  $\sim 10^{-3}$ – $10^{-2}$  мм<sup>3</sup> в пленке, охватывая порядка  $\sim 10^{18}$  и  $\sim 10^{16}$ – $10^{17}$  “асимметричных” атомов углерода (хиральных центров) соответственно. Кроме то-

го, поскольку система была двухфазна и дисперсна, луч мог частично проходить исключительно через изотропную (но оптически активную) фазу. Поэтому представляется обоснованным выделить из всей системы ее изотропную часть, инвариантную (переходящую саму в себя) при поворотах на любой малый угол. Ей соответствует постоянное слагаемое (не зависящее от угла поворота образца оптического вращения). Оставшаяся сугубо анизотропная компонента делится на части, различающиеся по симметрии, каждой из которых отвечает своя гармоника.

Представляется естественным предположить, что если при повороте на некоторый угол некая оптически активная структура геометрически переходит сама в себя, то ее оптическое вращение также возвращается к исходному значению и наоборот. Поэтому первая гармоника (период  $360^\circ$ ) свидетельствует о наличии объектов с осью симметрии  $C_1$ , вторая —  $C_2$  и так далее. Относительно природы этих структур можно допустить следующее.

Анизотропная часть с осью симметрии  $C_1$  включает структуры неправильной формы (изогнутые, особенно характерные для набухших пленок с макромолекулами, не вполне развернувшись в спирали), переходящие сами в себя только при повороте на  $360^\circ$ , и описывается первой гармоникой. Вторая гармоника отвечает оси симметрии  $C_2$  и описывает палочкообразные структуры, к которым относятся нематические и составленные из них холестерические жидкие кристаллы. Отметим, что при макроскопическом моделировании [26], когда не было возможности сформировать изотропный фон и авторы намеренно не создавали подсистему с осью симметрии  $C_1$  (все спирали были правильными), регистрировалась только вторая гармоника. Не исключено, что спирально закрученный скелет ацетатов целлюлозы содержит три мономерных звена на виток (например, для целлюлозы виток может включать от 2 до 3 звеньев [28], макромолекулы ТАЦ в ДМСО находятся в конформации спирали 3/2 [29]) и что такие структуры могут оказаться расположенными торцом к поверхности образца (особенно в пленках). Поэтому выделяли третью гармонику для оси симметрии  $C_3$ . В случаях, когда трех гармоник было недостаточно для удовлетворительного описания экспериментальных данных, вводили еще и четвертую (ось симметрии  $C_4$ ) гармонику, свойственную предполагаемым кристаллическим структурам — кристаллосольватам и т.д.

Общая аппроксимационная формула имела вид

$$[\alpha] = [\alpha]_0 + \sum_{i=1}^4 [\alpha]_i \cos[i(\theta - \Delta_i)],$$

где  $\theta$  — угол поворота образца в плоскости, перпендикулярной направлению падающего пучка света, относительно произвольно выбранного начального положения;  $[\alpha]_0$ ,  $[\alpha]_1$ ,  $[\alpha]_2$ ,  $[\alpha]_3$  и  $[\alpha]_4$  — компоненты удельного оптического вращения, соответствующие изотропной и названным анизотропным подсистемам,  $\Delta_i$  — фазовый сдвиг, свой для каждой гармоники. Обработку данных проводили по методу наименьших квадратов.

Для пленок такой же обработке подвергали также разность удельных оптических вращений для набухшего в парах растворителя и исходного образцов. Однако ввиду невозможности точно воспроизвести ориентацию образцов, учитывался только постоянный член  $[\alpha]_0$ . Если его значение находилось в пределах ошибки измерений (как и было в действительности), то это свидетельствовало о правомерности выделения в данном случае изотропной подсистемы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворах ДАЦ в нитрометане и ДАЦ в ДМСО, начиная с  $c \sim 30$  и  $\sim 26$  мас. % соответственно, наблюдали светящиеся в поляризованном свете объекты, что свидетельствует о формировании ориентационно упорядоченных надмолекулярных структур. При дальнейшем увеличении концентрации полимера в системе ДАЦ–нитрометан отдельные двулучепреломляющие фрагменты объединялись в анизометрические домены, способные рассеивать свет с приобретением радужной окраски, а при  $c \sim 45$  мас. % формировалась текстура с сетью соединенных между собой трубок, аналогичная наблюдавшейся для гомогенной холестерической фазы холестеринциннамата [30]. Для системы ДАЦ–ДМСО, наоборот, повышение концентрации сопровождалось разрушением вытянутых конфокальных доменов в форме закрученных лент (присутствующих, например, в растворе с  $c = 28$  мас. %) с образованием более мелких двулучепреломляющих структур, имеющих форму эллипса или цилиндра, либо наблюдалось образование сферолитов с четко выраженной кольцевой структурой, пересеченной мальтийским крестом.

При удалении растворителя из сравнительно небольшого по толщине слоя раствора (например, для системы ДАЦ–нитрометан) анизотропная структура застекловывалась с образованием тонких пленок. В поляризационный микроскоп наблюдали следующие текстуры: для пленок с толщиной  $\sim 50$  мкм — сферолитные ленты, текстуры типа “отпечатков пальцев” с чередующимися темными и светящимися полосами и др., для пленок  $\sim 100$  мкм — конфокальную текстуру, образованную плотно упакованными конфокальными доменами сложной геометрической формы.

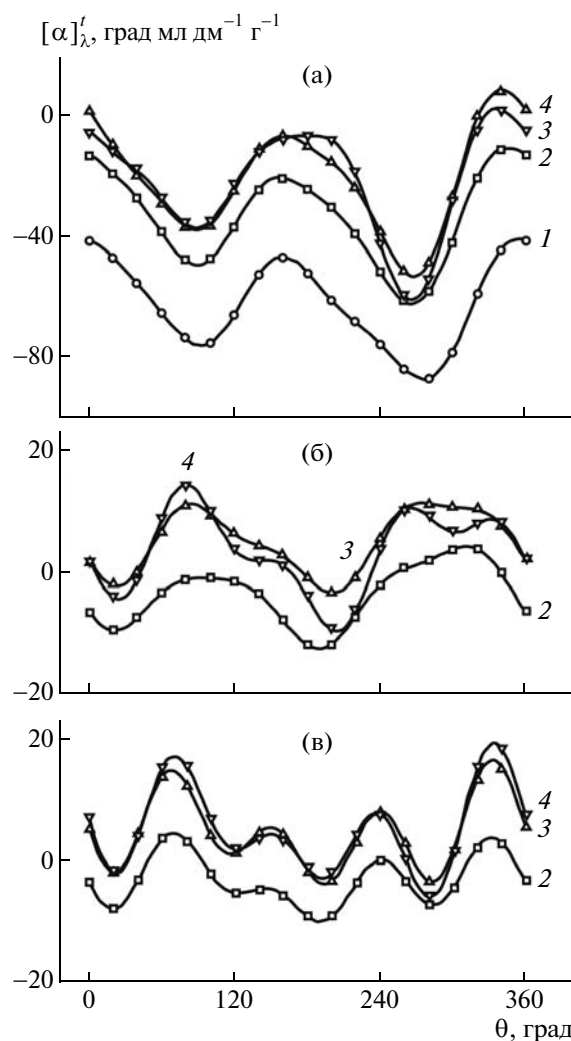


Рис. 1. Зависимости удельного оптического вращения  $[\alpha]$  от угла поворота образца  $\theta$  для растворов ДАЦ в ДМСО (а) и ДАЦ в нитрометане (б, в).  $c = 36$  (а), 35 (б) и 40 мас. % (в).  $\lambda = 280$  (1), 365 (2), 436 (3) и 691 нм (4).

Образование упорядоченных структур в концентрированных растворах эфиров целлюлозы и полученных из них пленок подтверждают и данные рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы имели интенсивные рефлексы, особенно четко выраженные при углах  $2\theta = 9^\circ\text{--}11^\circ$  и  $18^\circ\text{--}20^\circ$ .

Имея в качестве отправного момента приведенные выше доказательства структурной анизотропии объектов исследования, рассмотрим результаты оценок их оптической активности.

Зависимости удельного оптического вращения  $[\alpha]$  от угла поворота образца  $\theta$  для растворов ДАЦ в ДМСО и нитрометане представлены на рис. 1. Видно, что исследуемые системы характеризуются большими амплитудами величины  $[\alpha]$ , варьирующими в диапазоне длин волн  $\lambda = 280\text{--}$

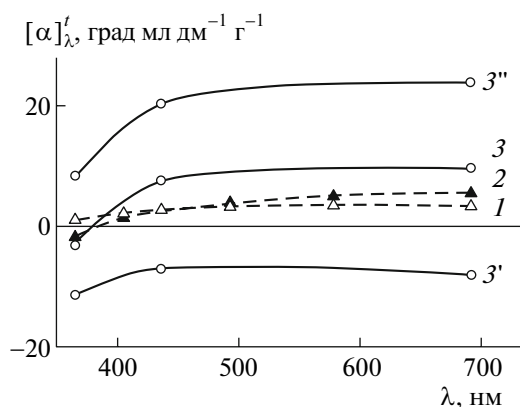


Рис. 2. Кривые дисперсии удельного оптического вращения  $[\alpha]$  для растворов ДАЦ в нитрометане с различной концентрацией при  $\theta = 0-360^\circ$  (1, 2),  $120^\circ$  (3),  $280^\circ$  (3') и  $340^\circ$  (3'') (рис. 1в).  $c = 15$  (1), 25 (2) и 40 мас. % (3, 3', 3'').

700 нм для растворов ДАЦ в нитрометане от +20 до -20 град мл дм<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>, в ДМСО – от +10 до -90 град мл дм<sup>-1</sup> г<sup>-1</sup>. Большие абсолютные величины  $[\alpha]$  могут свидетельствовать, во-первых, о том, что образующаяся в растворах анизотропная фаза относится к холестерическому типу [3, 6, 9], а во-вторых, о том, что эта фаза имеет текстуру, близкую к так называемой гранжановской, в которой ось холестерической спирали перпендикулярна стеклам кюветы [9].

При повороте образца величина  $[\alpha]$  изменяется по искаженной синусоиде с видимым преобладанием второй гармоники, причем при одной и той же концентрации полимера в системе знак удельного оптического вращения растворов может быть как положительным, так и отрицательным (рис. 1).

Отметим, что кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ) систем, построенные при фиксированном значении  $\theta$ , являются плавными, без максимумов и минимумов. В зависимости от значения  $\theta$  они расположены либо в области отрицательных значений удельного вращения, либо в области его положительных значений, либо пересекают ось абсцисс. В качестве примера на рис. 2 представлены кривые ДОВ для системы ДАЦ–нитрометан с  $c = 40$  мас. % при разных  $\theta$  (кривые 3, 3', 3''). Для сравнения там же приведены зависимости  $[\alpha] = f(\lambda)$  для изотропных растворов ДАЦ в нитрометане с  $c = 15$  и 25 мас. %, которые практически не меняются при вариации угла поворота образца ( $0^\circ-360^\circ$ , кривые 1, 2).

Очевидно, что сильные вариации и инверсия знака  $[\alpha]$  при изменении угла  $\theta$ , наблюдаемые для концентрированных анизотропных растворов ДАЦ в нитрометане и ДМСО, не могут рассматриваться как случайные отклонения, обусловленные только невоспроизводимостью гетерогенной

структуры образца в объеме светового пучка, характерной для уксуснокислых эфиров целлюлозы и других производных природных полисахаридов. Их нельзя также приписать погрешности измерений или промахам оператора, поскольку в изотропных (как разбавленных, так и достаточно концентрированных) растворах ДАЦ в нитрометане и в ДМСО при той же методике эксперимента такого широкого диапазона изменения  $[\alpha]$  не наблюдается, а фиксируемые изменения величин удельного вращения лежат в пределах ошибки измерения углов  $\alpha$ . Кроме того, анизотропия  $[\alpha]$  концентрированных растворов ДАЦ сохраняется длительное время, можно сказать, “бесконечно долго” устойчива.

В этой связи отметим, что авторы работ [3, 27] наблюдали значительный разброс (порядка  $\pm 50\%$ ) измеряемых значений  $[\alpha]$  в параллельных опытах для ЖК-растворов одного и того же состава ТАЦ в ТФУК и регенерированной целлюлозы в ДМАА + LiCl. С учетом полученных нами данных и результатов работы [26] это можно объяснить невоспроизводимостью направления преимущественной ориентации осей надмолекулярных спиралей, что эквивалентно рассмотрению результатов наших экспериментов при случайно выбранных углах ориентации образцов  $\theta$ .

Все это свидетельствует о том, что мы имеем дело с функциональной зависимостью  $[\alpha] = f(\theta)$ , и разложение полученных кривых на гармоники вполне правомерно (табл. 1). Графики зависимости амплитуд гармоник от угла поворота образца  $[\alpha]_i = f(\theta)$  для некоторых значений длины волн представлены на рис. 3. Для наглядности начало координат выбрано с таким расчетом, чтобы в точке  $\theta = 0^\circ$  значение удельного оптического вращения было равно  $[\alpha]_0$ . При этом значение аргумента функции  $[\alpha] = f(\theta)$  подбиралось так, чтобы оно совпадало с началом периода соответствующей синусоиды.

Во всех случаях постоянное слагаемое статистически значимо, но наблюдается тенденция к снижению его относительной доли в  $[\alpha]$  при повышении концентрации раствора (табл. 1). Это подтверждает наше предположение о том, что постоянный член обусловлен оптической активностью изотропной (разбавленной) фазы в двухфазной системе жидкость–жидкий кристалл, в которой находится часть полимера. По мере увеличения концентрации последнего он собирается в ЖК-фазе, его доля в изотропной фазе снижается, что и приводит к отмеченному выше эффекту.

С этих позиций можно объяснить и слабую воспроизводимость  $[\alpha]$  в двух параллельных опытах (табл. 1, система ДАЦ–ДМСО,  $c = 43$  мас. %). Дело, вероятно, в том, что одинаковые по фазовому составу образцы в разных экспериментах мо-

**Таблица 1.** Амплитуда гармоник при разной длине волн для систем ДАЦ–нитрометан и ДАЦ–ДМСО

<i>c</i> , мас. %	$\lambda$ , нм	$[\alpha]_i$ , град мл дм <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>				
		<i>i</i> = 0	<i>i</i> = 1	<i>i</i> = 2	<i>i</i> = 3	<i>i</i> = 4
ДАЦ–нитрометан						
30	365	–20.0	4.27	0.38	1.43	2.66
	436	–8.26	4.84	0.34	1.26	2.87
	691	–10.2	6.36	0.32	4.17	2.91
35	365	–4.26	~10 <sup>-5</sup>	5.99	1.18	1.72
	436	6.18	~10 <sup>-5</sup>	7.17	1.05	2.44
	691	4.19	~10 <sup>-6</sup>	8.24	0.98	4.96
40	365	–3.74	~10 <sup>-5</sup>	3.32	3.05	4.71
	436	5.79	~10 <sup>-6</sup>	1.53	4.07	7.59
	691	6.35	~10 <sup>-5</sup>	1.16	6.31	7.82
ДАЦ–ДМСО						
36	280	–73.3	8.71	24.8	2.60	3.71
	365	–39.7	8.87	26.0	1.93	3.91
	436	–24.5	7.47	28.7	5.20	5.14
	691	–25.6	7.12	29.0	7.48	6.06
43 (опыт 1)	280	–52.6	10.5	17.6	2.20	2.07
	365	–19.5	13.6	20.1	3.63	1.65
	436	–6.69	16.1	21.9	4.57	1.39
	691	–0.49	19.5	24.2	5.53	0.50
43 (опыт 2)	280	–62.0	5.93	16.9	2.64	3.57
	365	–30.0	8.86	18.9	3.94	1.90
	436	–17.0	10.8	20.4	4.37	1.87
	691	–12.2	14.0	21.0	4.39	2.52

гут различаться (причем совсем незначительно) по месту просвета кюветы и, соответственно, по доле изотропной и ЖК-фаз в объеме образца, через который проходит луч поляризованного света. Отметим, что амплитуды второй и третьей гармоник в этих параллельных опытах имеют бóльшую воспроизводимость, нежели постоянное слагаемое. В несколько меньшей степени это справедливо и для первой гармоники.

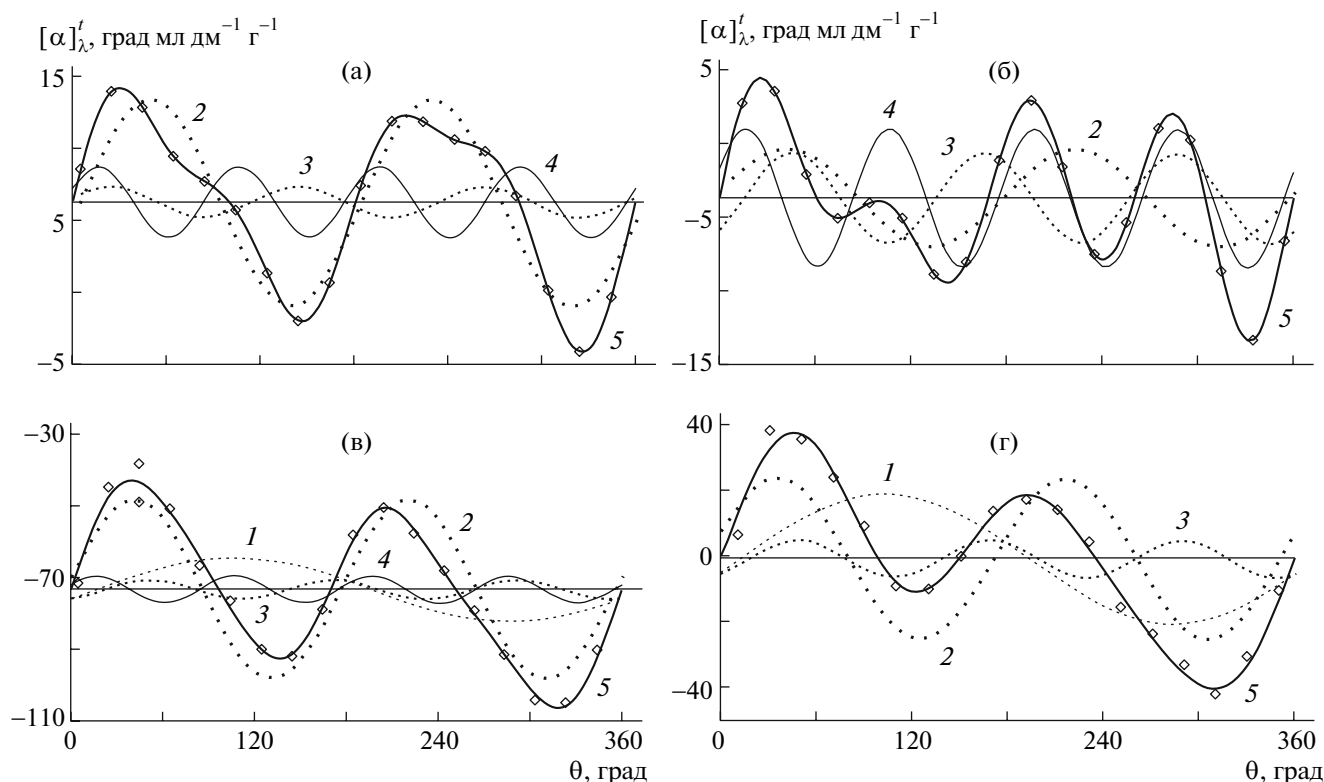
Согласно теории [31], оптическая активность изотропной фазы (дисперсионной среды) обусловлена различными показателями преломления составляющих с круговой поляризацией линейно поляризованной волны, имеющих противоположные направления вращения вектора поляризации. В отличие от этого для анизотропной (дисперсной) фазы она связана с разной интенсивностью рассеяния названных компонент плоскополяризованного луча света и гораздо меньше зависит от случайных факторов подготовки образцов.

Для всех растворов (кроме раствора ДАЦ в нитрометане  $c = 30$  мас. %, табл. 1) вторая гармо-

ника имеет наибольшую амплитуду. Ее можно сопоставить с нематическими или составленными из нематиков холестерическими структурами, оси директоров которых не параллельны лучу света. Гораздо более слабая зависимость амплитуды второй гармоники от длины волны лишней раз указывает на иной характер механизма оптической активности, отличный от селективного переизлучения плоскополяризованного света изотропными растворами оптически активных веществ и обусловленный его селективным отражением. Далее по убыванию амплитуды следуют первая (искривленные структуры) и третья (спирали торцом к стеклу кюветы) гармоники.

Что касается системы ДАЦ–нитрометан, то амплитуда второй гармоники для раствора с  $c = 40$  мас. % меньше, чем для раствора  $c = 35$  мас. %, в то время как третья и вторая гармоники для 40%-ной системы сравниваются по амплитуде, по крайней мере, при  $\lambda = 365$  нм (табл. 1). Это говорит о приблизительно равновероятной ориентации надмолекулярных спиралей как перпендикулярно стеклу кюветы, так и под другими углами





**Рис. 3.** Угловая зависимость удельного оптического вращения  $[\alpha]$  и ее разложение на гармоники для растворов ДАЦ в нитрометане (а, б) и в ДМСО (в, г).  $c = 35$  (а), 40 (б), 36 (в) и 43 мас. % (г).  $\lambda = 436$  (а), 365 (б), 280 (в) и 691 нм (г). Номера кривых 1–4 соответствуют номерам гармоник  $[\alpha]_1$ – $[\alpha]_4$ , 5 – суммарная кривая, гармоники с пренебрежимо малой амплитудой опущены; горизонтальная линия соответствует постоянному слагаемому  $[\alpha]_0$ .

(например, параллельно либо под углом меньше  $45^\circ$ ).

Результаты приведенных экспериментов и их численной обработки показали, что оптическая активность исследуемых систем обусловлена не только хиральностью элементарных звеньев, но и существенным вкладом определенным образом ориентированных анизотропных структур, формирование которых во многом определяется конформацией макромолекул в растворе [1].

Это согласуется с ранее высказанным нами предположением (на примере системы ацетат целлюлозы–нитрометан) о возможном механизме формирования лиотропной ЖК-фазы уксуснокислыми эфирами целлюлозы в присутствии мезофазогенного растворителя [17, 19–21]. В соответствии с ним начальным этапом формирования ЖК-состояния в растворах эфиров целлюлозы при достижении критических концентраций является стереомерный переход с генерированием удлиненных спиральных конформаций. В пользу последних свидетельствует тот факт, что нитрометан относится к селективным растворителям и специфически сольватирует в ацетатах целлюлозы гидроксильные группы [32, 33]. Это приводит к избирательному разрыву межмолеку-

лярных водородных связей при сохранении внутримолекулярных, стабилизирующих жесткую спиральную конформацию. Именно такой вариант, как указывалось в работе [1], и является оптимальным при образовании мезофазы в растворах целлюлозы и ее производных.

Практически по этому же сценарию формируются специфические надмолекулярные структуры и в ДМСО [19, 29]. Например, в работе [29] показано, что внутримолекулярные контакты в системе ТАЦ–ДМСО осуществляются посредством мостиковых связей, когда молекулы растворителя соединяют ацетатные группы соседних по спирали мономерных звеньев, стабилизируя тем самым спиральную конформацию цепи. При этом имеет место ограничение конформационной подвижности макромолекулы в целом и ацетатных групп в частности, что, конечно, благоприятствует образованию ЖК-упорядоченности.

Освободившиеся от межмолекулярных Н-связей вытянутые макромолекулы претерпевают спонтанный переход в ЖК-состояние. Образующаяся при этом анизотропная фаза имеет, вероятно, доменную структуру, что естественно для полимерных жидких кристаллов [9]. Если в пределах домена макромолекулы уложены в опреде-

ленным взаимном порядке (имеется в виду холестерическая закрученность), то сами домены ориентированы в препарате друг относительно друга практически произвольно. Это приводит к вариации угла между осью надмолекулярной спирали  $\mathbf{N}$  и направлением вектора поляризации светового пучка. Кроме того, направление закрутки “винта” в разных доменах также может различаться. Следовательно, исследуемые образцы на структурном уровне представляют собой набор хаотически расположенных надмолекулярных спиральных структур с разным направлением винтовой закрутки, оси  $\mathbf{N}$  которых относительно плоскости стекол кюветы ориентированы хаотически. Это, вероятно, и приводит к наблюдавшейся “игре” гармоник.

Конечно, истинному термодинамическому равновесию отвечает слияние всех областей в единую сплошную фазу аналогично тому, как предельному случаю кристаллического состояния отвечает монокристалл. Но реализация подобных предпосылок для ацетатов целлюлозы в реальных условиях эксперимента практически неосуществима вследствие полидисперсности, значительной длины полимерных цепей, высокой вязкости анизотропных растворов (более  $10^4$  Па с) и, возможно, наличия участков с застеклованными неравновесными конформациями цепей (или их фрагментов). Для конформационного подстраивания последних в анизометрические структуры требуется более высокая степень свободы (преодоление большого числа потенциальных барьеров), чем реализуемая в указанных условиях.

Далее перейдем к пленкам. Согласно работам [27, 34], пленки, отлитые из ЖК-растворов эфиров целлюлозы, сохраняют свою холестерическую структуру при высушивании. Того же можно ожидать и от пленок ацетатов целлюлозы, отлитых из разбавленных (изотропных) растворов в нитрометане, поскольку в процессе удаления растворителя система претерпевает фазовое разделение и должна проходить через стадию формирования ЖК-состояния.

Оказалось, что угловая зависимость удельного оптического вращения для пленок ДАЦ, отлитых из растворов в нитрометане (как и для анизотропных растворов ДАЦ в этом растворителе), асимметрична. Значения  $[\alpha]$  варьируют в пределах от 0 до  $-220$  град мл  $\text{дм}^{-1}$   $\text{г}^{-1}$  (рис. 4) и (в отличие от растворов) инверсии знака вращения не наблюдается. Кроме того, абсолютные значения  $[\alpha]$  на порядок выше таковых для двухфазных систем ДАЦ–нитрометан с  $c = 30\text{--}40$  мас. % (рис. 1б, 1в).

Величина удельного оптического вращения пленок ДАЦ и ТАЦ, отлитых из растворов в смесях ацетона с водой и метиленхлорида с этиловым спиртом соответственно, почти не зависит от

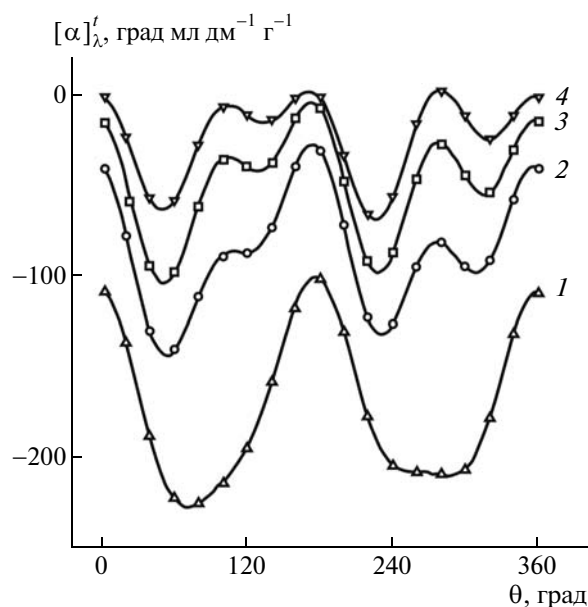
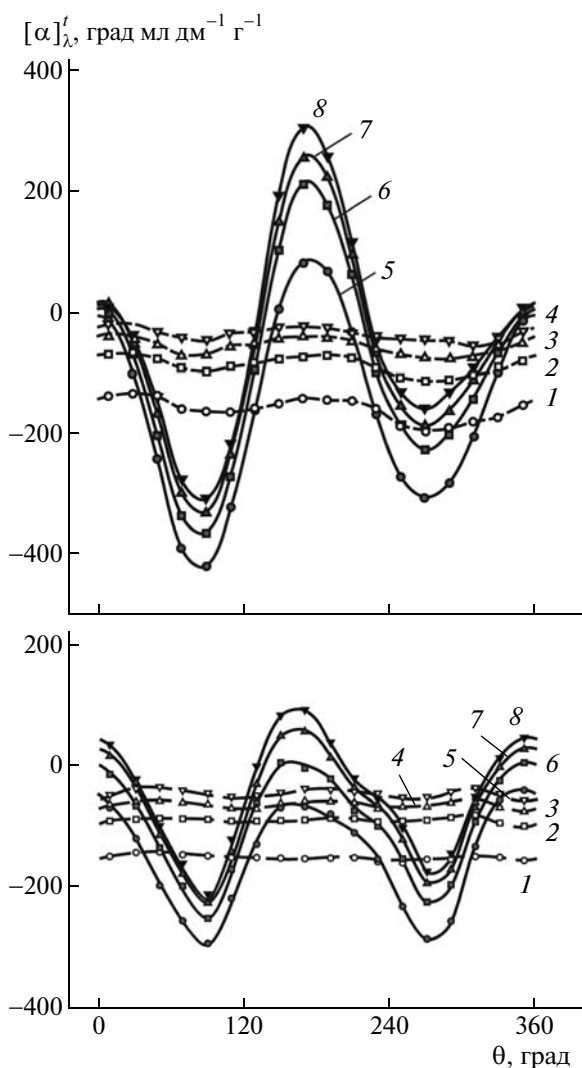


Рис. 4. Зависимость удельного оптического вращения  $[\alpha]$  от угла поворота образца  $\theta$  для пленки ДАЦ, полученной из раствора полимера в нитрометане.  $\lambda = 280$  (1), 365 (2), 436 (3) и 691 нм (4).

ориентации образца (рис. 5, кривые 1–4). Формование тонких пленок из растворов эфиров целлюлозы в обычных технологических смесях, относящихся к классу легколетучих растворителей, происходит в условиях комнатной температуры в течение  $\sim 3\text{--}4$  ч. Согласно фазовым диаграммам этих систем, при движении конфигуративной точки вдоль оси составов при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  ЖК-состояние не образуется. Вследствие высокой скорости испарения растворителя макромолекулы фиксируются практически в той же конформации, какую они имели в разбавленном растворе (т.е. в свернутом состоянии). Поэтому такие пленки практически изотропны. Некоторая анизотропия носит случайный характер (малые дефекты на подложке и т.п.)

Когда отливку проводили на неровной поверхности, в частности на ПЭ-подложке с поверхностными бороздками, то получались анизотропные пленки с угловой асимметрией оптического вращения. Но диапазон изменения реализуемых в данном случае величин  $[\alpha]$  был значительно меньше, чем для рассмотренных выше препаратов. Такая анизотропия, вероятно, имеет иную природу и связана не с ориентационным упорядочением цепей, а с неравномерностью толщины образца, составляющей  $\sim 10$  мкм, что вносит большую погрешность при расчете  $[\alpha]$ , учесть которую для столь тонких объектов не представлялось возможным.

Если изотропные ацетатные пленки выдерживали некоторое время в парах мезофазогенных



**Рис. 5.** Зависимости удельного оптического вращения  $[\alpha]$  от угла поворота образца  $\theta$  для пленок ДАЦ, полученных из смеси ацетона с водой (95 : 5).  $\lambda = 280$  (1, 5), 365 (2, 6), 436 (3, 7) и 691 нм (4, 8). 1–4 – исходные пленки, 5–8 – пленки, модифицированные в парах нитрометана в течение 2.0 (а) и 3.5 мин (б).

растворителей (нитрометан, ТФУК), то зависимости  $[\alpha] = f(\theta)$  для обработанных в парах пленочных образцов (рис. 5, кривые 5–8), анизотропных растворов и пленок (рис. 1 и 4) становились похожими. Такого не наблюдается, если в качестве сорбционной среды для обработки пленочных образцов использовать не мезофазогенные, а обычные технологические растворители.

Результаты численных разложений на гармоники кривых  $[\alpha] = f(\theta)$  для исходных и обработанных парами пленочных образцов приведены в табл. 2 и 3, а зависимости  $[\alpha]_i = f(\theta)$  при  $\lambda = 436$  нм – на рис. 6. Снова обращает на себя внимание очень слабая зависимость амплитуды второй гармоники от длины волны (табл. 2), еще более

слабая, чем в случае анизотропных растворов (табл. 1).

Для пленок, выдержанных в парах нитрометана в течение 2 мин и начавших изменяться в размере [4, 20], построения  $[\alpha] = f(\theta)$  практически симметричны (рис. 5а, кривые 5–8). При увеличении времени воздействия паров сорбата до 3.5 мин (расширение пленок еще не очень значительное [4, 20]) реализуемые величины  $[\alpha]$  располагаются большей частью в области отрицательных значений (рис. 5б, кривые 5–8). Вполне возможно, что при более длительной обработке зависимости  $[\alpha] = f(\theta)$  для пленок, выдержанных в парах и сформированных из раствора в нитрометане, будут располагаться полностью в области отрицательных значений  $[\alpha]$ . Вероятно, подобная зависимость должна наблюдаться и в однофазных анизотропных растворах ДАЦ в нитрометане, т.е. при еще больших, чем исследуемые в настоящей работе, концентрациях.

Однако более длительная обработка пленки в парах нитрометана сопровождается значительным увеличением ее размеров и появлением поверхностных волн и морщин. Это объясняется тем, что в данных условиях, как и в растворах ДАЦ в нитрометане, образующаяся холестерическая фаза имеет доменную структуру. Получить достоверную информацию об оптической активности таких образцов вследствие влияния механической анизотропии поверхности не представляется возможным.

То же справедливо и для пленок ДАЦ и ТАЦ, обработанных парами ТФУК. Из данных табл. 3 виден рост амплитуды гармоник зависимостей  $[\alpha] = f(\theta)$  для обработанных в парах образцов по сравнению с контрольными образцами. Причем, при воздействии паров ТФУК (как и нитрометана) наибольшую амплитуду имеет вторая гармоника (табл. 2 и 3, рис. 6).

На примере ДАЦ показано, что с увеличением времени обработки пленки в парах мезофазогенов доля в  $[\alpha]$  второй гармоники  $[\alpha]_2$  возрастает, а доля постоянного слагаемого  $[\alpha]_0$  уменьшается. При этом для пленки, модифицированной в парах нитрометана, наблюдается увеличение еще первой и третьей гармоник, а в парах ТФУК –  $[\alpha]_1$ ,  $[\alpha]_3$  и  $[\alpha]_4$ .

Как отмечалось выше, ацетатные пленки, обработанные парами нитрометана и ТФУК, претерпевают не только спонтанное удлинение (что служит одним из критериев формирования ЖК-порядка [22, 23]), но и приобретают устойчивую во времени оптическую анизотропию [4, 20]. Изотропные ацетатные пленки (черные в скрещенных поляроидах) после кратковременной обработки в парах этих сред приобретают радужное свечение, в отдельных случаях появляются структуры с мальтийским крестом.

**Таблица 2.** Амплитуды гармоник при разной длине волн для пленок ДАЦ, обработанных в парах нитрометана

Время обработки, мин	$\lambda$ , нм	$[\alpha]_i$ , град мл дм <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>				
		$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
2.0	280	-150	6.33	112	13.3	22.6
	313	-121	9.13	101	15.1	24.3
	365	-95.3	8.51	109	16.4	22.5
	405	-77.1	15.8	112	15.8	21.2
	436	-63.6	16.8	114	16.9	19.8
	492	-56.6	18.9	115	17.9	19.3
	546	-48.8	19.0	115	18.9	19.5
	578	-47.0	22.2	119	21.3	20.0
	691	-45.5	23.7	119	23.0	19.7
	708	-44.4	24.2	125	24.4	24.0
3.5	280	-160	54.6	202	25.2	2.36
	313	-125	81.7	203	31.6	1.80
	365	-96.0	94.0	203	36.5	2.83
	405	-81.6	101	200	39.3	3.35
	436	-64.0	102	198	42.5	3.73
	492	-53.1	105	198	46.5	4.97
	546	-46.6	110	195	47.8	6.88
	578	-43.8	116	197	51.8	6.11
	691	-41.8	120	196	54.6	6.89
	708	-42.3	122	203	66.6	10.2

**Таблица 3.** Амплитуда гармоник при  $\lambda = 436$  нм для исходных и обработанных в парах ТФУК пленок ДАЦ и ТАЦ

Полимер	Время обработки, мин	$[\alpha]_i$ , град мл дм <sup>-1</sup> г <sup>-1</sup>				
		$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
ДАЦ	—	-65.3	1.23	3.12	1.79	3.68
	0.4	-28.6	1.27	27.3	6.33	9.36
	—	-70.1	6.20	1.94	1.15	1.57
	1.0	-16.4	27.2	82.1	20.8	16.9
ТАЦ	—	-70.6	0.08	5.22	0.15	1.75
	2.5	-71.3	7.95	84.6	22.6	3.10

Нам представляется, что природа асимметрии угловой зависимости оптической активности анизотропных пленок и концентрированных растворов ацетатов целлюлозы одна и та же. Вероятно, на этапе набухания пленочного образца в парах сорбата, как и в растворе полимера в мезофазогенном растворителе при реализации пороговых концентраций, имеет место суперпозиция двух переходов: первый протекает на молекулярном уровне и связан с конформационными перестройками цепей, а второй обусловлен ориентационным упорядочением макромолекул, предварительно развернувшихся и принявших

энергетически выгодную удлиненную форму, что макроскопически проявляется в изменении линейных размеров образца [20–22]. Удаление паров сорбата из полимерной матрицы приводит к формированию текстурированного твердого холестерика, что выражается в приобретении исходно изотропной пленкой дихроичных свойств.

В заключение отметим, что процесс формирования ЖК-фазы в системе хиральный природный полисахарид–ахиральный мезофазогенный растворитель можно, по-видимому, рассматривать как процесс самосборки (самоорганизации) отдельных структурных элементов в единую упоря-

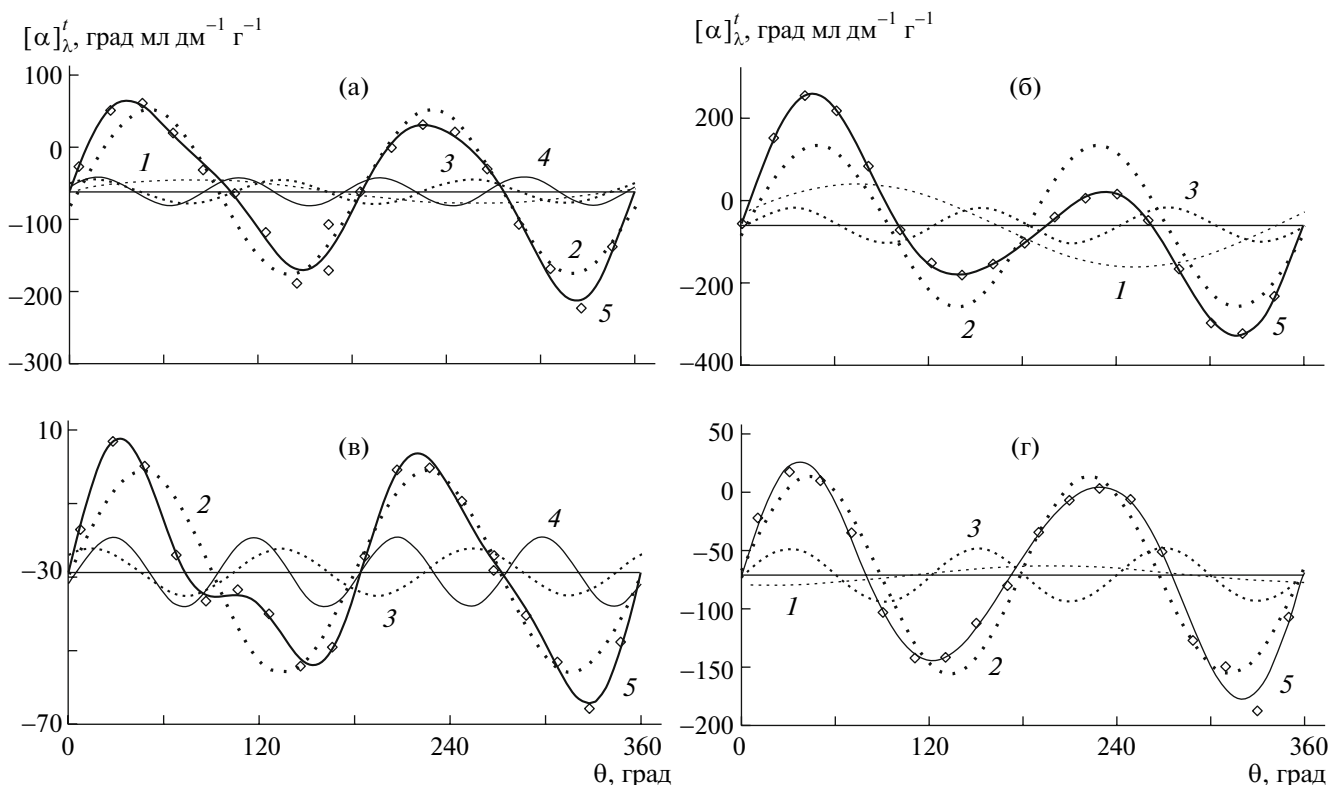


Рис. 6. Угловая зависимость удельного оптического вращения  $[\alpha]$  при  $\lambda = 436$  нм и ее разложение на гармоники для пленок ДАЦ (а–в) и ТАЦ (г), обработанных в парах нитрометана в течение 2 (а) и 3.5 мин (б) и ТФУК в течение 25 с (в) и 2.5 мин (г). Номера кривых 1–4 соответствуют номерам гармоник  $[\alpha]_1$ – $[\alpha]_4$ , 5 – суммарная кривая, гармоники с пренебрежимо малой амплитудой опущены; горизонтальная линия соответствует постоянному слагаемому  $[\alpha]_0$ .

доченную систему. Этот процесс осуществляется по определенной “программе” и подчиняется, по нашему мнению, многим феноменологическим закономерностям супрамолекулярной химии органических соединений, в частности полимеров, развивающейся в последние десятилетия стремительными темпами. Это представляется важным, поскольку феноменологии супрамолекулярной химии близки биосистемы, построенные в основном из хиральных низко- и высокомолекулярных соединений [35], а структурная и оптическая анизотропия и переход в ЖК-состояние – характерное свойство живой природы, проявляющееся как на макро-, так и на микромолекулярном уровне.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
- Aharoni S.M. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1980. V. 56. № 7. P. 237.
- Meeten G.H., Navard P. // Polymer. 1982. V. 23. № 11. P. 1727.
- Тимофеева Г.Н., Федусенко И.В., Лашек Н.А., Шиповская А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1093.
- Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Третьякова С.М., Савицкая Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 1. С. 137.
- Werbowij R.S., Gray D.G. // Mol. Cryst. Liq. Mol., Cryst. Lett. 1976. V. 34. № 4. P. 97.
- Tseng S.L., Valente A., Gray D.G. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 715.
- Siekmeyer M., Steinmeier H., Zugenmaier P. // Angew. Makromol. Chem. 1989. B. 166–167. S. 131.
- Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by A. Blumstein. New York; San Francisco; London: Acad. Press, 1978.
- Куличихин В.Г., Антонов С.В., Макарова В.В., Семаков А.В., Singh P. // Российские нанотехнологии. 2006. № 1–2. С. 170.
- Ciferri A. // Polym. Eng Sci. 1975. V. 15. № 3. P. 191.
- Onogi Y., White J.L., Fellers J.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 4. P. 663.
- Евдокимов Ю.М. // Вестн. РАН. 2003. Т. 73. № 8. С. 712.
- Евдокимов Ю.М., Салянов В.И., Семенов С.В., Ильина А.В., Варламов В.П. // Молек. биология. 2002. Т. 36. № 3. С. 532.
- Барматов Е.Б., Пebaлк Д.А., Барматова М.В. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 377.

17. *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1237.
18. *Шиповская А.Б., Микульский Г.Ф., Тимофеева Г.Н.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 1. С. 152.
19. *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 693.
20. *Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н.* // Биофизика. 2006. Т. 51. № 2. С. 256.
21. *Шиповская А.Б., Шмаков С.Л., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 801.
22. *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1959.
23. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 60, 73.
24. *Шевченко В.В.* // Соросовский образоват. журн. 1998. № 2. С. 109.
25. *Lindell I.V., Sihvola A.H., Tretyakov S.A., Viitanen A.J.* Electromagnetic Waves in Chiral and Bi-Isotropic Media. London: Artech House, 1994.
26. *Азанов С.В., Вольхин И.Л., Коротаев Н.Н., Марценюк М.А.* // Вестн. Пермского гос. ун-та. Сер. физика. 1998. Вып. 4. <http://www.usu.ru/win/usu/events/1998/school-seminar/tesis/Azanov.html>
27. *Ritcey A.M., Gray D.G.* // Biopolymers. 1988. V. 27. № 9. P. 1363.
28. *Ramakrishnan S., Tasisekharan V.* // Aspects of Protein Structure. London; New York: Acad. Press, 1963. P. 121.
29. *Isseki Yu., Kazuyoshi U., Haruo N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. V. 76. № 3. P. 529.
30. *Капустин А.П.* Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
31. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная оптика. М.; Л.: Гостехиздат, 1951.
32. *Moor W.R., Schuttewort J.* // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 132. № 1. P. 89.
33. *Buntjakov A.S., Averyanova V.M.* // J. Polym. Sci. C. 1972. № 38. P. 109.
34. *Giasson J., Revol J.-F., Ritcey A.M., Gray D.G.* // Biopolymers. 1988. V. 27. № 12. P. 1999.
35. *Panic E.* // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 4. С. 117.

УДК 541(64+24):543.544.2:547.321

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. И. Кузаев, И. П. Ким, Д. П. Кириухин, В. М. Бузник

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 18.02.2008 г.  
Принята в печать 19.01.2009 г.

Методом гель-проникающей хроматографии исследовано ММР теломеров тетрафторэтилена, полученных  $\gamma$ -облучением растворов мономера с концентрацией от 0.05 до 0.56 моль/л в ацетоне. Калибровочная зависимость молекулярная масса–объем удерживания  $V_R$  построена по хроматограммам перфторэнантовой и перфторпеларгоновой кислот  $(F(CF_2-CF_2)_nCOOH)$ ,  $n = 3$  и 4 соответственно. Измеренная зависимость  $V_R$  от  $\lg n$  параллельна найденной ранее для олигооксиэтиленгликолей  $OH-(CH_2-CH_2O)_n-OH$  со сдвигом по оси объема, определяемым отношением логарифмов молекулярного объема звеньев цепи этих олигомеров. Сдвиг согласуется с предположением, что объемы удерживания олигомеров одинакового пространственного строения цепи пропорциональны логарифму отношения их ван-дер-ваальсовых объемов. Предположение подтверждено квантово-химическим расчетом молекулярного объема олигомеров с фрагментами  $(CH_2-CH_2)_n$ ,  $(CH_2-CH_2O)_n$  и  $(CF_2-CF_2)_n$ . Показано, что с увеличением концентрации тетрафторэтилена в исходном растворе средняя длина цепи  $(CF_2-CF_2)_n$  возрастает от  $\bar{n} \approx 3$  до  $\bar{n} \geq 8$ . Максимальные значения  $n = 12-15$  определяются пределом растворимости теломеров в ТГФ.

Гель-проникающая хроматография является универсальным методом определения параметров ММР полимеров, реакционноспособных олигомеров и теломеров [1]. В силу отсутствия насадок и растворителей ее применение к высокомолекулярным соединениям на основе тетрафторэтилена (ТФЭ) ограничено. Нерастворимость индивидуальных перфторированных соединений с длиной углеродной цепи выше 6–7 звеньев [2], как и самого ПТФЭ, в большинстве известных растворителей затрудняет определение ММ. Такие данные приходится получать с помощью косвенных методов (например, связанных с кристаллизацией расплава или его вязкоупругими свойствами), не отличающихся требуемой точностью измерений [3, 4].

В ГПХ, как известно, разделение макромолекул обусловлено различием их размеров. Существует универсальная калибровочная зависимость между гидродинамическим объемом молекул и объемом удерживания. Для олигомерных молекул произвольной формы требуются дополнительные исследования по подбору универсального параметра, характеризующего размеры олигомерных

молекул [1, 5, 6]. Необходимость калибровки ограничивает возможности применения метода только олигомерами, для которых доступны растворы индивидуальных полимергомологов, используемые в качестве стандартов [1, 5, 6]. В предыдущих работах [5, 6] показано, что универсальную калибровочную зависимость в методе ГПХ можно построить для олигомеров, содержащих метиленовые фрагменты, если эффективный хроматографический объем  $V_R$  считать пропорциональным ван-дер-ваальсову объему. Это предположение было проверено в измерениях хроматограмм олигомеров стирола, этиленгликоля, этиленоксида, бутадиена, оксиэтиленгликоля и октеноксида.

В настоящей работе показано, что метод построения универсальной калибровочной зависимости применим и для олигомеров ТФЭ. Это обобщение метода обосновано тем, что олигомеры  $(CF_2-CF_2)_n$  обладают тем же пространственным строением, что и  $(CH_2-CH_2)_n$  [7], а атомные потенциалы атомов водорода и фтора масштабно инвариантны [8, 9]. Для подтверждения этого предположения экспериментально мы использовали в качестве стандартов растворы индивидуальных перфторированных соединений, выбранных из условия их растворимости в ацетоне, что позволило определить значения ММ теломеров ТФЭ.

<sup>1</sup>Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы целевых расходов Президиума РАН “Поддержка инноваций и разработок-2007”.

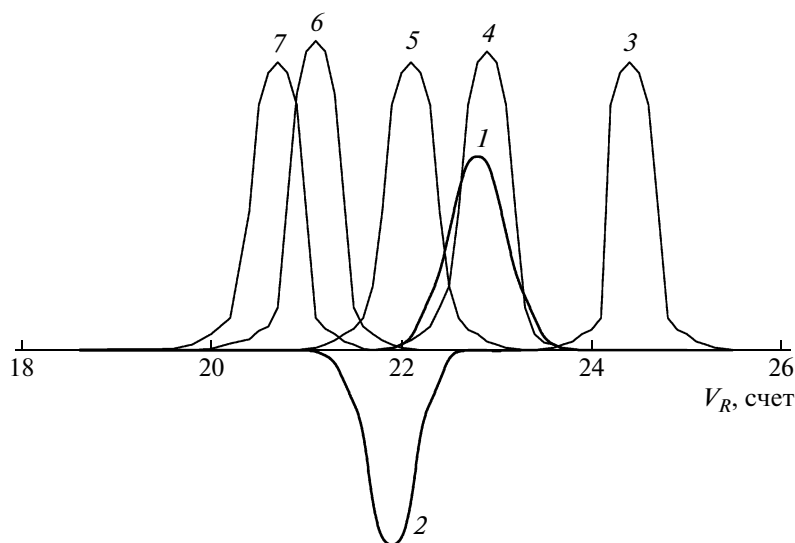


Рис. 1. Гель-хроматограммы растворов ПФЭК (1), ПФПК (2) и этиленгликоля (3), ди- (4), три- (5), пента- (6) и гекса-этиленгликоля (7) [6]. ПФЭК = ПФПК = 0.2 моль/л.

Радиационно-химический метод получения растворов теломеров ТФЭ был предложен в работе [10]. На основе теломеров можно получать исходный материал с полезными свойствами, присущими ПТФЭ, такими как стойкость к агрессивным средам, антифрикционность, гидрофобность, что представляет интерес для создания защитных покрытий и композиционных материалов.

Цель настоящей работы — исследование возможностей применения метода ГПХ для определения ММР теломеров ТФЭ в ацетоне.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теломеры получали по методике, описанной в работе [10]. Радиолит растворов ТФЭ в ацетоне в герметичных сосудах с концентрацией от 0.05 до 0.56 моль/л проводился на установке “Гамма-ток 100”  $^{60}\text{Co}$  при комнатной температуре интегральной дозой 20 кГр, при которой достигалось полное превращение ТФЭ. Выход теломера, т.е. его концентрация в растворе, определялся гравиметрически (по массе остатка после удаления ацетона).

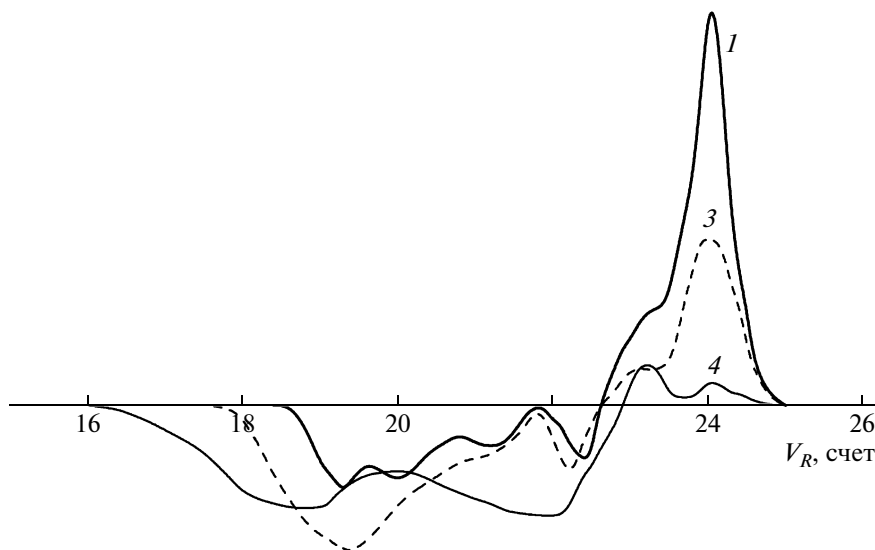
Продукты теломеризации исследовали методом ГПХ на хроматографе ГПХ-200 фирмы “Waters” с тремя последовательно включенными колонками, заполненными стирогелями пористостью 200, 500 и 1000 (элюент — ТГФ, скорость подачи 1.2 мл/мин, 298 К). Облученный раствор теломера ТФЭ в ацетоне вводили в ТГФ с последующим испарением ацетона и добавлением ТГФ до необходимой концентрации. В результате теломер переводили в раствор элюента. Такую пробу вводили в течение одного счета (1 счет равен 5 мл элюента).

В качестве стандартов использовали растворы (0.2 моль/л) перфторэнантовой (ПФЭК)  $\text{F}(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_3\text{COOH}$  ( $M = 364$ ;  $T_{\text{к}} = 175^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1.3060$ ;  $d = 1.79\text{ г/см}^3$ ) и перфторпеларгоновой (ПФПК)  $\text{F}(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_4\text{COOH}$  ( $M = 464$ ;  $T_{\text{пл}} = 68-73^\circ\text{C}$ ) кислот в ацетоне; эти кислоты по химическому строению наиболее близкие аналоги к рассматриваемым теломерам.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гель-хроматограммы стандартов приведены на рис. 1. Для обоих стандартов экстремумы хроматограмм пропорциональны концентрации растворов. Следует обратить внимание на различные знаки хроматограмм ПФЭК и ПФПК (рис. 1, кривые 1 и 2 соответственно), регистрируемых с помощью дифференциального рефрактометрического детектора. Такое же изменение знака наблюдалось и для растворов теломеров: для теломергомологов с  $n \leq 3$  хроматограммы положительны и изменяют знак при  $n > 3$  (рис. 2). Знак хроматограмм совпадает со знаком инкремента показателя преломления раствора по сравнению с чистым ТГФ ( $n_D^{20} = 1.405$ ). Показатели преломления перфторированных карбоновых кислот с  $n \leq 3$  меньше, чем ТГФ (1.29–1.31), т.е. положительный знак хроматограмм ПФЭК и олигомеров с  $n \leq 3$  не совпадает со знаком инкремента  $\Delta n_D^{20}$ . Для ПФПК и более длинных олигомеров знаки совпадают. Изменение знака хроматограмм может быть обусловлено образованием коллоидного раствора на выходе из колонки. Когда размеры коллоидных частиц много меньше длины волны





**Рис. 2.** Гель-хроматограммы облученных растворов ТФЭ в ацетоне. Показаны только хроматограммы образцов, в которых сохранение площади хроматограммы указывает на растворимость всех образующихся олигомеров в элюэнте. Номера хроматограмм соответствуют номерам образцов в таблице.

света, экстинкция коллоидного раствора приводит к отрицательному знаку хроматограмм независимо от знака  $\Delta n_D^{20}$ . Положительный знак хроматограмм при  $\Delta n_D^{20} < 0$  возникает при резонансном рассеянии, когда размер коллоидных частиц сравним с длиной волны [11–13].

Расчет молекулярных объемов и рефракций по аддитивной схеме [11] позволяет определить изменение  $\Delta n_D^{20}$  с ростом длины цепи. Для олигомеров  $R_1(CF_2-CF_2)_nR_2$  ( $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = COCH_3$  – фрагменты молекулы ацетона, обрывающие цепь) отношение  $\Delta n_D^{20}/f$  ( $f$  – мольная доля ТФЭ в растворе) монотонно уменьшается от 0.079 до 0.069 при увеличении  $n$  от 3 до 8. Для раствора ПФПК  $\Delta n_D^{20}/f$  составляет 0.087. Эти значения характеризуют ошибку определения относительных концентраций олигомеров. Достаточно высокая точность обусловлена большой ММ  $C_2F_4$  по сравнению с массами концевых групп. Для коллоидных растворов сравнение связано с дополнительным условием равенства объема коллоидных частиц стандарта и олигомера. Молекулярный объем и рефракции ПФЭК и олигомеров с  $n = 2, 3$  близки, так что интенсивности хроматограмм должны приблизительно совпадать независимо от структуры раствора.

Оптические свойства и особенности растворов теломеров будут описаны в одной из следующих публикаций, здесь лишь укажем, что размеры коллоидных частиц (0.8–1.0 мкм), измеренные методом центрифугирования, вдвое больше длин волн.

Объем удерживания  $V_R$  обычно определяют как экстремум хроматограмм. Для ПФЭК и ПФПК измеренные значения  $V_R$  составляют 22.7 и 21.9 соответственно. На рис. 1 приведены также для сопоставления хроматограммы олигооксиэтиленгликолей  $OH-(CH_2-CH_2O)_n-OH$ , где  $n = 1, 2, 3, 5, 6$  (кривые 3–7), для которых значения объема удерживания близки к измеренным для ПФЭК и ПФПК. Близкие значения  $V_R$  позволяют экстраполировать калибровочные данные для ПФЭК и ПФПК на более широкий интервал, пользуясь найденной ранее зависимостью  $V_R$  от ММ для олигомеров этиленоксида [5].

Калибровочная зависимость описывается эмпирическим соотношением J.C. Мооге [14]

$$V_R = C_1 - C_2 \lg M, \quad (1)$$

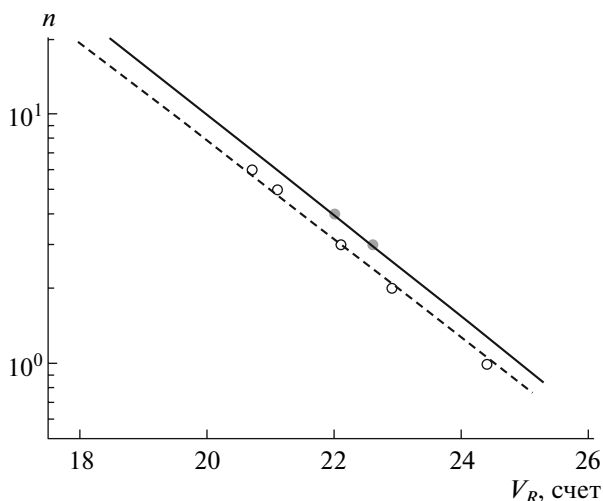
где константы  $C_1$  и  $C_2$  зависят от молекулярного объема. Перестроим зависимость (1) в координатах  $V_R - \lg n$  учитывая зависимость ММ и характеристической вязкости от молекулярного объема и числа звеньев цепи

$$M = nm_0, \quad M[\eta] \propto v_0 n^{1+\alpha} \quad (2)$$

Здесь  $m_0$  и  $v_0$  – ММ и объем звена цепи. Показатель степени  $\alpha$  зависит от формы цепи (для цепи в форме сильно вытянутого эллипсоида  $\alpha = 1/2$ , для гауссова клубка  $\alpha = 4/5$  [7, 15, 16]). Из соотношений (1) и (2) следует

$$V_R = C_1 + C_2 \lg \frac{m_0}{v_0} - \alpha C_2 \lg n \quad (3)$$

Соотношение (3) показывает, что для олигомеров одинакового строения (с одинаковыми значениями  $\alpha$ ) калибровочные прямые параллельны и их



**Рис. 3.** Калибровочная зависимость  $\lg n - V_R$  для растворов теломеров  $R_1(CF_2-CF_2)_nR_2$  (сплошная линия), и для олигомеров этиленоксидов  $(CH_2-CH_2O)_n$  (штриховая). Темные точки соответствуют пикам хроматограмм ПФЭК и ПФПК, светлые – измеренным значениям для олигомеров с различными значениями  $n$ .

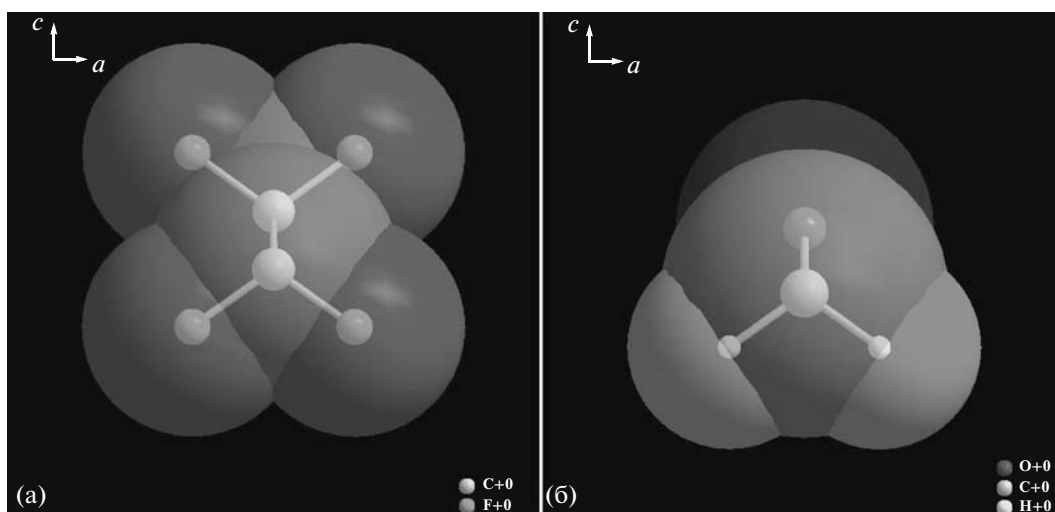
относительный сдвиг определяется отношениями ММ и объема звеньев. Калибровочная зависимость для олигомеров ТФЭ, выраженная через константы  $C_1$  и  $C_2$  для олигооксиметиленгликолей, имеет вид

$$V_R^F = C_1 + C_2 \lg \frac{m_0^F \cdot V_0^H}{m_0^H \cdot V_0^F} - \alpha C_2 \lg n \quad (4)$$

( $m_0^H, m_0^F$  и  $V_0^H, V_0^F$  – ММ и объем звеньев этих олигомеров). Калибровочная зависимость, приведенная на рис. 3, хорошо согласуется с соотношением (4).

Это соотношение позволяет сопоставить измеренное значение сдвига с квантово-химическим расчетом молекулярного объема. Равновесная геометрия *транс*-конформации рассчитана в приближении UHF/6-31\*G по программе “Gaussian-03” [17]. Поверхность равновесного фрагмента и его объем определялись по ван-дер-ваальсовым сферам, как показано на рис. 4. Оптимизированные значения межъядерных расстояний в молекуле  $(CF_2-CF_2)_n$ : C–C = 1.522 Å, C–F = 1.330 Å, F–F (большие) = 2.741 Å, F–F (малые) = 2.163 Å. В молекуле  $(CH_2-CH_2O)_n$ : C–O = 1.391 Å, C–H = 1.089 Å, H–H (большие) = 2.457 Å, H–H (малые) = 1.766 Å. Обе молекулы рассчитаны в основном синглетном состоянии. Найденное отношение молекулярного объема *транс*-конформаций составляет 1.61. Поскольку отношение молекулярного объема фрагментов изменяется незначительно (от 1.6 до 1.5) при внутреннем вращении из *транс*- в возбужденные *гош*-конформации, вклад последних не учитывался, как и небольшие отклонения формы от плоского зигзага из-за различия углов спиралей [7]. Рассчитанный по формуле (4) сдвиг калибровочных зависимостей равен 0.48, что согласуется с экспериментальным значением, лежащим в интервале 0.45...0.60 (рис. 3).

Гель-хроматограммы облученных растворов ТФЭ, приведенные на рис. 2, содержат совокупность экстремумов, соответствующих образованию теломеров с различной длиной цепи. Измеренные значения  $V_R$  составляют от 18 до 25. Как и для ПФПК, знак хроматограмм изменяется в области  $V_R \approx 23$ . На рис. 2 показаны только хроматограммы образцов, в которых сохранение площади хроматограммы указывает на растворимость всех образующихся олигомеров в элюэнте. Для расчета средневесовых и среднечисленных функций



**Рис. 4.** Ван-дер-ваальсовы сферы олигомеров с фрагментами  $(CF_2-CF_2)_n$  (а) и  $(CH_2-CH_2O)_n$  (б).

Значения  $M_w$  и  $M_n$  теломеров, образующихся в  $\gamma$ -облученных растворах ТФЭ в ацетоне различной концентрации

Образец, №	Концентрация ТФЭ в реакционной смеси, моль/л	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
1	0.056	250	310	1.21
2	0.120	470	600	1.28
2а	Растворимая часть образца 2	250	360	1.41
3	0.160	490	610	1.25
4	0.260	500	640	1.44
5	0.350	520*	650*	1.25
6	0.560	650*	840*	1.29

\* Заниженные значения.

ММР использовали стандартную процедуру разложения измеренных хроматограмм на совокупность гауссианов, экстремумы которых соответствуют последовательным значениям  $n$ . Ширина гауссианов принята равной ширине хроматограмм стандартов, а относительные концентрации теломеров — пропорциональными высоте гауссианов. Результаты для образцов 1–6 с различной концентрацией ТФЭ собраны в таблице.

Данные рис. 2 показывают, что рост концентрации ТФЭ в исходном растворе увеличивает относительный выход более высокомолекулярных теломеров. В образце 1 с концентрацией ТФЭ 0.056 моль/л доминирует пик  $V_R = 23–25$  с  $n = 2–4$ , в то время как в образцах 3 и 4 с концентрацией 0.16 и 0.26 моль/л основные пики  $V_R = 18–22$ , т.е.  $n = 5–15$ .

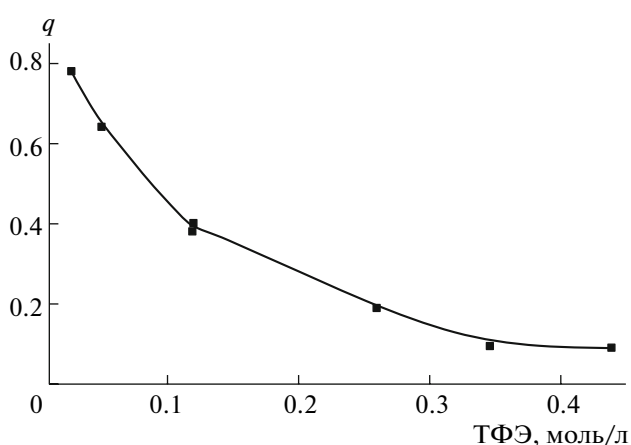


Рис. 5. Доля продуктов радиолитического распада  $q$ , переходящая в раствор при повторном растворении после высушивания облученного образца, в зависимости от концентрации ТФЭ в реакционной смеси.

Были выявлены две причины, ограничивающие измерения ММР — нерастворимость длинных цепей в ТГФ и неустойчивость растворов к удалению ацетона. При постоянной массе ТФЭ площадь хроматограмм постоянна только в образцах 1–4 и уменьшается в образцах 5, 6 в 1.2 и 1.5 раза соответственно. Уменьшение площади хроматограмм означает, что теломеры с длиной цепи большей определенного предела не регистрируются. После высушивания раствора только часть теломера переходит в раствор при повторном растворении (например, ~35% для образца 2). Зависимость доли остающегося в растворе теломера при повторном растворении высушенного продукта от концентрации ТФЭ представлена на рис. 5. Указанные ограничения приводят к тому, что ГПХ-анализ продуктов теломеризации дает заниженные значения длины цепи в концентрированных растворах (приблизительно выше 0.25 моль/л) и измерения можно проводить лишь непосредственно в реакционной смеси теломеризации, так как после удаления растворителя теломер повторно растворяется только частично.

Массовые функции ММР теломеров, полученных в растворах с различной концентрацией ТФЭ, приведены на рис. 6. Среднемассовые  $M_w$  и среднечисленные  $M_n$  значения ММ растворов с различной концентрацией ТФЭ представлены в таблице. Отношение  $M_w : M_n = 1.2–1.4$  (рассчитано по методикам [5, 6]).

Наименьшее значение  $n = 1$  относится к продуктам присоединения радикалов ацетона к ТФЭ. Максимальные значения  $n = 12–15$  определяют пределом растворимости образовавшихся теломеров в ТГФ. Таблица и рис. 6 показывают, что рост концентрации ТФЭ приводит к увеличению

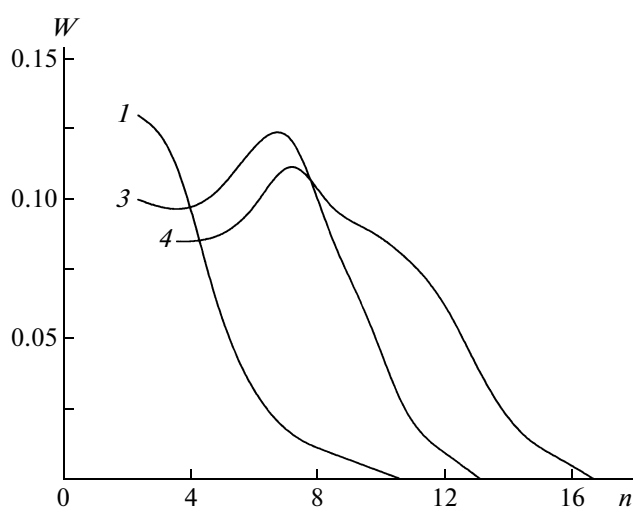


Рис. 6. Функции ММР, рассчитанные по данным рис. 2. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

длины цепи. Так, для образца 1 с наименьшей концентрацией ТФЭ (0.056 моль/л)  $n$  не превышает 8 при среднем значении 3, а для образцов 3 и 4 (0.16 и 0.26 моль/л) средние значения возрастают до 6.4–6.5. При наибольшей концентрации ТФЭ (0.56 моль/л) средняя длина цепи превышает 8.4. В растворимой части образца 2 после повторного растворения максимальная длина цепи не превышает 4. Из сравнения хроматограмм на рис. 2 видно, что относительная доля теломеров с  $n \leq 3$  (положительный знак хроматограмм) соответствует гравиметрическим данным повторно растворимой части, представленной на рис. 5.

В работе [18] методом газовой хроматографии измерены ММ теломеров ТФЭ, полученных при радикальной полимеризации в метаноле с перекисными инициаторами. Средние значения  $n = 2-4$  при максимальном значении  $n = 8$  в зависимости от концентрации ТФЭ в реакционной смеси. Эти результаты согласуются с данными настоящей работы с тем отличием, что с помощью ГПХ были измерены цепи теломеров, полученных в ацетоне радиационно-химическим методом, длина которых больше в 2 раза.

Таким образом, основной результат настоящей работы состоит в том, что показаны применимость и ограничения метода ГПХ для исследования ММР фторсодержащих олигомеров с длиной цепи вплоть до  $n \leq 12-15$ . Важной особенностью концентрированных растворов этих олигомеров является низкая растворимость в обычных органических растворителях и склонность к образованию лабильных агрегатов в виде коллоидных частиц, коагулирующих при удалении растворителя. Эта особенность олигомеров, отмеченная ранее [19], может оказаться полезной для получения защитных покрытий на основе фторсодержащих олигомеров.

Авторы выражают благодарность К.В. Боженко за проведение квантово-химических расчетов, а также В.А. Бендерскому, Б.А. Розенбергу и Е.Т. Денисову за обсуждение результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuzaev A.I.* // Hetero-phases, Networks, Synthesis, Characterization and Properties of Polymers. London: Taylor-Francis, 2002. P. 272.
2. A Literature Survey on Selected Chemical Substances. // <http://www/TA-2238/2007>.
3. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut. New York: Wiley, 1989.
4. *Mathot V.B.F.* Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers. Crystallization and Melting Region. Munich: Hanser, 1994. 234 p.
5. *Кузаев А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.
6. *Кузаев А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 3. С. 202.
7. *Flory P.J.* Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York; London; Sydney; Toronto: Interscience Publishers, 1969.
8. *Pertsin A.J., Kitaigorodsky A.I.* The Atom-Atom Potential Method. Berlin: Springer, 1987.
9. *von Grunberg H.H., Gabriel H.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 192. № 5–6. P. 503.
10. *Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 307.
11. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная оптика. М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1951.
12. *Bohren C.F., Huffman D.R.* Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley&Sons, 1986.
13. *Schartl W.* Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions. Berlin: Springer, 2007.
14. *Moore J.C.* // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 4. P. 835.
15. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.П.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
16. *Семенов А.Н., Хохлов П.А.* // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 417.
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheesman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J.A.* // GAUSSIAN-03. Revision C. 4. Gaussian Inc., Pittsburgh, 2003.
18. *Kotov S., Kostov G., Balbolov E.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1998. V. 63. № 1. P. 107.
19. *Берлин А.А.* // Докл. 1 Всес. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1977. Т. 17. С. 8.

УДК 541.64:539.2

## ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И МИКРОПОРИСТОСТЬ НАСЦЕНТНЫХ ЧАСТИЦ И СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2009 г. Е. Ю. Астахов\*, Н. М. Больбит\*, Э. Р. Клишпонт\*\*, И. И. Бардышев\*\*\*

\*Общество с ограниченной ответственностью “Экспресс-Эко”  
249039 Обнинск Калужской обл.

\*\*Государственный технический университет атомной энергетики  
249040 Обнинск Калужской обл., Студгородок, 1

\*\*\*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 30.01.2008 г.  
Принята в печать 03.12.2008 г.

Методом низкотемпературной адсорбции аргона изучены фрактальные свойства поверхности частиц порошков суспензионного политетрафторэтилена Ф-4 разной дисперсности. По кристалличности, плотности твердой фазы и свободному объему (с использованием метода аннигиляции позитронов) в гранулах были обнаружены нанопоры. Благодаря разделению вкладов нанопористой и фрактальной составляющих удельной поверхности частиц оценена фрактальная размерность  $d = 2.60$  в скейлинговом соотношении  $\sigma \sim R^{d-3}$ , где  $\sigma$  – удельная поверхность,  $R$  – радиус частицы. Для этой же серии порошков получена линейная зависимость удельной воздухопроницаемости  $q$  спрессованных таблеток с пористостью 70 об. % от размера гранул, что соответствует фрактальной размерности поверхности  $d = 2.5$  в другом скейлинговом выражении  $q \sim R^{6-2d}$ . Близость фрактальных показателей, определенных адсорбционным и аэродинамическим методами, служит доказательством увеличения гидродинамического сопротивления пористого слоя вследствие изрезанности поверхности гранул порошка. Установлена корреляция между параметрами гетерофазной дисперсионной полимеризации и особенностями морфологии и свойств полимеризата на примере трех разновидностей ПТФЭ.

### ВВЕДЕНИЕ

Фрактальные объекты характеризуются масштабным самоподобием и нецелыми размерностями в пространственных соотношениях [1]. В случае частиц с фрактальной структурой поверхности взаимосвязь между площадью  $S$  и объемом  $V$  для одной частицы имеет вид  $S \sim V^{d/3}$ , где  $V \sim R^3$ ,  $R$  – радиус наименьшей описанной сферы; удельная поверхность  $\sigma \sim R^{d-3}$ . Величина  $d$  называется фрактальной размерностью поверхности. Сильно изрезанные поверхности фрактальных объектов характеризуются максимально допустимым значением  $d = 3$ , когда поверхность практически заполняет объемную область; для евклидовых тел  $d = 2$ . В приводимом каталоге различных объектов [1] содержатся поверхности с фрактальными размерностями от 2 до 3 по измерениям молекулярной адсорбции. В подборке встречаются порошки различных горных пород, гранулы активированных углей, разнообразная сажа, дробленое

стекло, образцы почв и т.п. Порошки, по терминологии [1], относятся к естественным объемным фракталам, получаемым по механизму самоподобного каскадного “разламывания”, а точнее разламывания, дробления с образованием фрагментированных элементов неправильной формы, составляющих фрактальное множество. Крупные гранулы геометрически идентичны мелким и различаются только масштабом. Фрактальное множество имеет внешний и внутренний пределы, в которых сохраняется коэффициент подобия и которые суть наибольший и наименьший элементы. В порошках ПТФЭ (Ф-4) внешний порог соответствует диаметру сферы, окантовывающей гранулу с некоторым средним размером, а в качестве внутреннего можно принять размер одиночной свернутой без изломов кристаллической микрофибриллы.

Движение газа через пористое тело, составленное из гладких непроницаемых частиц, описывается уравнением Козени–Кармана [2], связывающим при постоянной пористости удельную проницаемость  $q$  и удельную поверхность твердых

E-mail: astahov@express-eco.ru (Астахов Евгений Юрьевич).

Таблица 1. Размеры частиц и свойства порошков и пленок из Ф-4

Партия	$\sigma_{pow}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{med}$ , мкм	$\rho_{pow}$ , г/см <sup>3</sup>	$q$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·ч кПа	$\rho_f$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_f$ , м <sup>2</sup> /г	$\alpha$ , %	$l_{100}$ , нм	$D_{med}$ в дисперсии, мкм	Время выдержки при 650 К, мин
ПН-20	2.30	12.7	2.15	2.4	порошки					
					2.27	1.45	64	41	14.4	15
					2.28	1.35	—	—	—	25
					2.27	0.71	66	31.5	—	120
ПН-40/1	2.0	15.5	2.12	4.2	—	1.25	—	—	25	25
ПН-40/2	2.15	16.5	2.19	4.5	—	—	—	—	—	—
ПН-40/3	1.95	28.5	2.10	6.5	—	—	—	—	—	—
ПН-40/4	1.88	32.0	2.15	7.6	2.25	1.12	64.5	33	32	25
ПН-40/5	1.90	37.0	2.13	5.3	—	—	—	—	—	—
ПН-60	1.80	55.0	—	11.7	2.23	0.87	65	29	49	25
ПН-90	1.75	73.0	2.14	14.8	2.25	0.95	64	34	60	25
ПН-150	1.40	270.0	2.14	56.0	пленки					
					2.16	0.82	—	—	69	25
					2.11	0.65	61	29.5	270	25
					2.15	0.58	63	28	270	45
					2.28	0.45	64	32	270	75
Ф-4 “сырец”	1.20	10–5000	2.19	—	2.25	0.32	65	29	270	120
					2.13	—	—	—	~300	Стержни из Ф-4
					—	—	—	—	—	—
					—	—	—	—	—	—
Среднее	—	—	2.14 ± 0.02	—	—	—	64 ± 1	31 ± 2	—	—

частиц:  $q \sim \sigma^{-2}$ . Для евклидовых сферических частиц  $\sigma \sim R^{-1}$ , так что  $q \sim R^2$ , а в случае частиц с фрактальной поверхностью  $\sigma \sim R^{d-3}$ ,  $q \sim R^{6-2d}$ . Из этого скейлингова соотношения следует, что изрезанность поверхности гранул порошка приводит к усилению сопротивления потоку и понижению степени зависимости  $q$  от  $R$ .

В настоящей работе предпринята попытка установить количественную корреляцию между фрактальным характером поверхности гранул и объемными свойствами порошков ПТФЭ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы располагали для исследований широким набором партий порошков, изготовленных грубым и тонким помолом “сырого” (насцентного) реакторного порошка Ф-4 на заводских роторных и струйных мельницах и последующей сепарацией с помощью специальных сеток. Кривые распределения по размерам частиц определяли на лазерном анализаторе частиц “Analizette 22” фирмы “Fritsch”. Для работы отбирали партии, характеризующиеся достаточно узкими унимодальными кривыми распределения в диапазоне средних величин 10–300 мкм. Поскольку порошки Ф-4 склонны к слипанию, в качестве среднего размера предпочитали использовать медиану  $D_{med}$ , наименее чувствительную из всех средних к искаже-

ниям кривой распределения в области больших размеров.

Измерения воздухопроницаемости проводили в цилиндрической ячейке с сетчатым дном. Всегда одинаковую навеску предварительно диспергированного в бытовом блендере порошка засыпали в ячейку с помощью автоматического рыхлителя и с небольшим усилием спрессовывали таблетку со строго фиксированной толщиной и пористостью 70 об. %. Такая процедура формирования образца обеспечивала приемлемую воспроизводимость результатов.

Методика изготовления тонких (~300 мкм) пористых пленок из суспензий порошков Ф-4 в изопропанолу аналогична производству бумаги и детально описана в работе [3]. Поскольку во время приготовления спиртовой суспензии в диспергаторе происходит дополнительное измельчение порошков, кривые распределения измеряли до и после диспергирования (табл. 1). Время спекания пленок в туннельной печи при 650 К варьировали изменением скорости движения ленты.

Плотность твердой фазы порошков и пленок определяли при 298 К объемным способом [2] с использованием гелия в качестве рабочего газа. Дегазирование образцов перед напуском зондирующего газа проводили при 373 К. Установка позволяла создавать в измерительной системе вакуум  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст., а датчик и регистрирующая

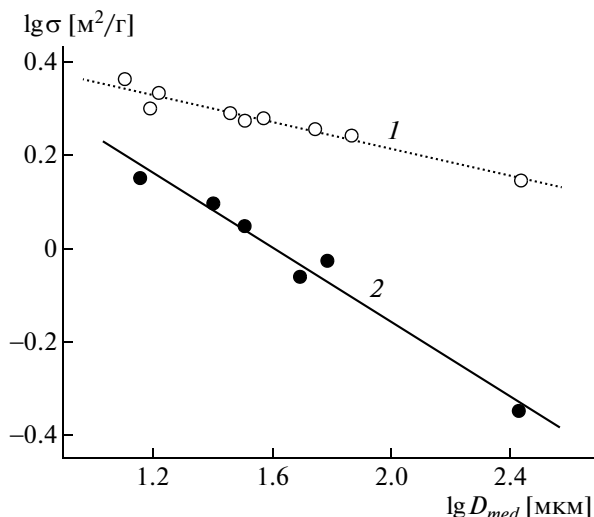


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности исходных порошков Ф-4 (1) и изоденсных пленок (2) от медианного диаметра частиц.

схема — фиксировать давление газа с точностью 1% в интервале 3—100 мм рт. ст. Это давало возможность определять плотность порошкообразных и пленочных объектов из ПТФЭ с погрешностью не более 2%, так что  $|\delta\rho_{max}| \approx 0.04 \text{ г/см}^3$ .

Удельную поверхность рассчитывали из данных по адсорбции аргона при 77 К в области  $p/p_s < 0.2$ , где  $p_s = 240$  мм рт. ст. — давление насыщенных паров аргона при 77 К. Изотерма адсорбции аргона на порошках ПТФЭ при 77 К [4, 5] относится к типу II [2] и, будучи обрезанной на рубеже  $p/p_s < 0.4$ , хорошо описывается уравнением БЭТ с константой  $C_{БЭТ} = 11$ . Это значение применяли в расчетах удельной поверхности порошков и пленок из Ф-4.

Степень кристалличности  $\alpha_c$  определяли из широкоуголовых диаграмм рентгеновского рассеяния, полученных на установке ДРОН-3М на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Средний размер кристаллических областей когерентного рассеяния  $l_{100}$  рассчитывали по интегральной ширине рефлекса 100, а межплоскостное расстояние  $d_{100}$  — по его угловому положению. Последний показатель для всех изученных порошков и пленок из ПТФЭ оставался неизменным  $d_{100} = 0.488 \pm 0.0015$  нм.

В качестве дополнительного структурного метода был использован метод аннигиляции позитронов. Позитронная аннигиляционная спектроскопия проявляет исключительную чувствительность к присутствию в структуре жидкостей и твердых тел пустот молекулярного наноразмерного диапазона. Существует два равноценных метода позитронной аннигиляционной спектроскопии, основанных на измерении времени жизни позитронов и формы кривой угловой корреляции

аннигиляционных  $\lambda$ -квантов [6]. В полимерах нанопустоты являются эффективными ловушками диффундирующих в объеме образца атомов позитрония (Ps). В любом реальном полимере имеется распределение по размерам пустот молекулярного масштаба, составляющих свободный объем. Однако ни один из методов позитронной аннигиляционной спектроскопии не позволяет получить вид этого распределения. Поэтому и в той и в другой методике можно говорить только о возможности определить средний эффективный размер  $R_v$  и концентрацию  $n_v$  нанопор. Выбор метода зависит от возможностей и предпочтения исследователей.

В настоящей работе применяли метод угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов на установке с параллельно-щелевой геометрией, имеющей угловое разрешение около 1 мрад [7]. В качестве источника позитронов использовался изотоп Na-22 активностью  $\sim 10$  мКи.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Привлечение фрактальных представлений было вызвано слишком явным несоответствием измеренных удельных поверхностей порошков Ф-4 и вычисленных по данным гранульного состава. Так, для наиболее тонко измельченного порошка ПН-20  $\sigma_{geom} = 6/(D_{med}\rho_{pow}) \approx 0.22 \text{ м}^2/\text{г}$ , что в 10 раз меньше, чем экспериментальное значение  $\sigma_{pow}$  (табл. 1). Для крупных порошков это отношение еще больше. Известны два структурных фактора, способных привести к столь значительному эффекту — фрактальная морфология поверхности и внутренняя микропористость.

Согласно теории, для нахождения фрактальной размерности необходимо установить закономерность изменения удельной поверхности частиц в зависимости от их среднего размера в максимально широком интервале размеров [1]. Такая процедура для порошков Ф-4 выполнена на рис. 1 (кривая 1). Вычисленная по наклону  $B_1 = -0.14$  линейного приближения в логарифмических координатах фрактальная размерность  $d = 2.86$  близка к предельной  $d = 3$ . Однако более тщательная ревизия показала, что найденное значение завышено по причине искажения результатов обработки адсорбционных данных наличием в частицах пустот, имеющих наноразмеры. Это следует из того факта, что измеренная плотность твердой фазы порошков Ф-4 с разной степенью измельчения  $\langle \rho_{pow} \rangle = 2.14 \pm 0.02 \text{ г/см}^3$  (табл. 1) и устойчиво меньше значения, рассчитанного по показателю кристалличности. В самом деле, степень кристалличности “сырых” насцентных порошков ПТФЭ, не испытавших первого плавления, близка к предельной (табл. 2).

Таблица 2. Свойства порошков ПТФЭ, имеющих разную предысторию

Порошок	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , м <sup>2</sup> /г	$\alpha$ , %	$l_{100}$ , нм	$R_v \times 10^{-8}$ , см	$n_v \times 10^{20}$ , см <sup>-3</sup>	$f$	$I$ , %	$\theta_{1/2}$ , мрад
Ф-4ДШ	2.32	3.5	98	34	3.4	2.05	0.034	5.6	9.7
Ф-4ДШ после ударной мельницы	2.35	3.5	—	—	—	—	—	—	—
Ф-4НТД	2.31	6.6	94	19	3.4	1.60	0.027	5.0	9.7
Ф-4 реакторный	2.19	1.2	95	26	3.8	4.10	0.095	7.4	9.6
Ф-4 после струйной мельницы	2.15	2.3	96	24	—	—	—	—	—
Ф-4 блочный спеченный	2.13	—	60	—	4.2	9.70	0.3	8.8	8.8

Было установлено, что измельчение мало влияет на микро- и макроскопические параметры структуры. Для реакторного суспензионного порошка Ф-4 в исходном (бесформенные агрегаты до 5 мм) и сильно измельченном состоянии со средним диаметром частиц 12 мкм (ПН-20) величины  $\alpha_c$  и  $l_{100}$  почти одинаковы (95%, 26 нм и 96%, 24 нм соответственно) и лишь плотности немного различаются (2.19 и 2.14 г/см<sup>3</sup>) (табл. 2). Плотности кристаллической и аморфной фазы ПТФЭ известны:  $\rho_c = 2.35$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_a = 2.007$  г/см<sup>3</sup> [8], так что для порошков с  $\langle \alpha_{pow} \rangle = 95.5 \pm 0.5\%$  в результате расчета получаем  $\rho_{est} \approx 2.34$  г/см<sup>3</sup>. Налицо дефицит  $\Delta\rho = \rho_{pow} - \rho_{est} \approx 0.15-0.20$  г/см<sup>3</sup> между экспериментальными и расчетными значениями, который в несколько раз превышает погрешность измерения.

Рентгеновский метод определения степени кристалличности учитывает только истинно кристаллические области, имеющие трехмерный порядок и вызывающие когерентное рассеяние. Поэтому резонно объяснить отмеченный дефицит плотности тем, что в частицах высококристаллических насцентных порошков имеются закрытые нанопоры, недоступные при измерении плотности для зондирующего газа гелия, в количестве  $\langle \varphi_{np} \rangle = (1 - \rho_{pow}/\rho_{est})$ . Предположение о генерации нанопор при ударных воздействиях во время дробления порошков оказалось несостоятельным, поскольку небольшое, на пределе точности измерения различие плотностей (0.05 г/см<sup>3</sup>) исходного и измельченных порошков Ф-4 при одинаковой степени кристалличности приводит к незначительной вариации свободного объема  $\langle \varphi_{np} \rangle \approx 0.065-0.085$ . По-видимому, нанопоры в Ф-4 образуются непосредственно в процессе кристаллизации и упаковки растущих цепей.

Попытаемся проследить взаимосвязь условий синтеза и особенностей морфологии на примере трех разновидностей ПТФЭ, различающихся способом синтеза. При анализе будем опираться

на модель кристаллической микрофибриллы, представляющей собой пучок полностью вытянутых спиральных цепей ПТФЭ с повторяющимся звеном из 7 витков и 15 групп CF<sub>2</sub> размером 1.95 нм при  $T > 292$  К [8]. Из микрофибрилл собираются более крупномасштабные объекты [9, 10].

Одна из форм ПТФЭ – продукт эмульсионной полимеризации тетрафторэтилена. Эмульсионный процесс чувствителен к рецептуре и параметрам режима полимеризации. При производстве порошка Ф-4ДШ, изучаемого в настоящей работе, используются небольшие количества эмульгатора  $C_{em} \approx 0.05$  мас. %, что намного ниже критической концентрации мицеллообразования (0.68 мас. %). Латексная полимерно-мономерная частица представляет собой сферический микро-реактор диаметром  $\sim 0.2$  мкм, полностью или частично изолированный от воды молекулярным слоем эмульгатора. На заключительной стадии конверсии в частице плавно без изломов сложен фибриллярный монокристаллический стержень длиной  $\sim 3$  мкм (ММ полимерных цепей  $\sim 10^6$ ) и толщиной  $l_{100} = 34$  нм (табл. 2). Измерения удельной поверхности порошка Ф-4ДШ дали неожиданно низкое среднее значение  $\sigma = 3.5$  м<sup>2</sup>/г (табл. 2) вместо 14 м<sup>2</sup>/г, присущего частицам с диаметром 0.2 мкм. По-видимому, при коагуляции латекса из-за недостатка эмульгатора в системе происходит коалесценция нескольких латексных частиц, сопровождаемая релаксацией упаковки микрофибрилл. В любом случае эмульсионный полимеризат Ф-4ДШ структурно отличается от суспензионного полимеризата Ф-4 тем, что в нем соответствуют друг другу близкие к предельным плотность твердой фазы  $\langle \rho_{pow} \rangle \approx 2.32$  г/см<sup>3</sup> и степень кристалличности  $\alpha_c = 98\%$  (табл. 2).

Главный объект настоящего исследования – ПТФЭ марки Ф-4 получается в многостадийном гетерогенном процессе полимеризации тетрафторэтилена в водной суспензии при полном отсутствии эмульгатора [8]. Начало реакции включает непродолжительную стадию гомоген-



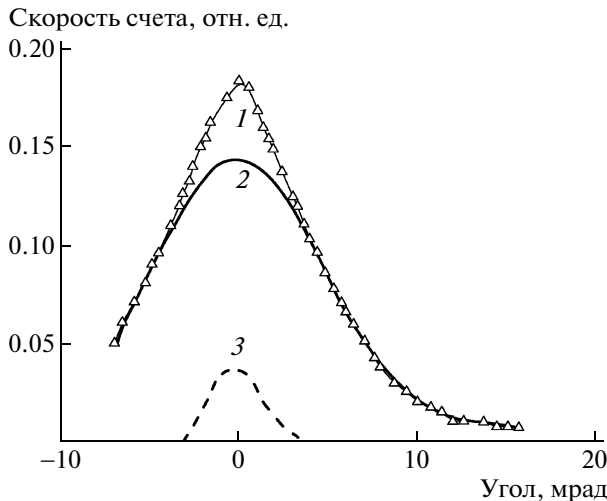


Рис. 2. Спектры угловой корреляции суспензионного порошка Ф-4 марки “сырец”: 1 – полный спектр образца, 2 – гауссиан широкой компоненты, 3 – узкая компонента – разностный спектр.

ной нуклеации в воде первичных агрегатов нерастворимых макромолекул, поры которых заполнены мономером, так что последующий рост цепей идет с разгоном фактически в газовой фазе. Кривые распределения частиц реакторного полимеризата по размерам простираются от 10 мкм до 5 мм. Многочисленные микрофибриллы длиной 2.5–25 мкм ( $MM \sim 10^6$ – $10^7$  [8]), тонкие ( $l_{100} \approx 25$  нм) и высококристаллические ( $\alpha_c \approx 95$ – $96\%$ ) (табл. 2), участвуют в формировании полимерных частиц, движимые тенденцией к минимуму поверхности из-за сильной гидрофобности ПТФЭ. В отличие от эмульсионного способа здесь отсутствует барьерное поверхностно-активное сопротивление. При столь значительной длине довольно жестких микрофибрилл неизбежны дефекты упаковки в окрестности внутри- и межфибриллярных контактов и перехлестов, являющихся, по-видимому, основным топологическим источником закрытых нанопор. Частицы получают настолько плотными с поверхности, что зондирующий газ воспринимает их как сплошные, а нанопоры в сердцевине занимают, как следует из данных по плотности, долю свободного объема 0.065–0.085. Морфологически суспензионные частицы напоминают аморфные полимерные стекла, состоящие из жесткоцепных персистентных макромолекул.

Третья разновидность ПТФЭ марки Ф-4НТД синтезируется в суспензиях на основе галогенсодержащих органических растворителей (фреонов) и характеризуется относительно невысокой  $MM$  ( $\sim 10^4$ – $10^5$ ) [8], зависящей в основном от температуры полимеризации. Микрофибриллы из закристаллизованных коротких цепей испытывают трудности с изгибанием. Измеренной удель-

ной поверхностью  $\sigma = 6.6$  м<sup>2</sup>/г (табл. 2) обладают стержни длиной  $h \approx 0.25$  мкм (диаметр  $l_{100} \approx 19$  нм (табл. 2)), в то время как из микрофотографий средний размер частиц оценивается в  $H \sim 5$  мкм и должен приводить к  $\sigma_{geom} \approx 0.5$  м<sup>2</sup>/г. Плотность твердой фазы близка к предельной (2.31 г/см<sup>3</sup>) и хорошо коррелирует с измеренной степенью кристаллическости 94%. Наиболее привлекательной выглядит следующая трактовка, позволяющая согласовать данные по плотности и удельной поверхности Ф-4НТД. Кристаллические цилиндрики высотой  $h \approx 0.25$  мкм образуются из макромолекул ПЭТФ с  $MM \approx 10^5$ , а наблюдаемые в оптический микроскоп частицы размером  $H \sim 5$  мкм представляют собой весьма рыхлые агрегаты таких элементарных палочек.

В последнее время свойства свободного объема в полимерах активно изучают методом аннигиляции позитронов [6]. Свободный объем при этом рассматривается как совокупность пустот молекулярного размера – нанопор, являющихся эффективными ловушками образующихся в полимере атомов Ps. С помощью измерения формы кривых угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов оценили размер дырок и объемную долю свободного объема в двух образцах реакторных полимеризатов – суспензионном Ф-4 марки “сырец” и эмульсионном марки Ф-4ДШ (табл. 2). При захвате диффундирующих в объеме полимера атомов Ps в нанопоры и последующей аннигиляции захваченных атомов пара-Ps в кривых угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов в области малых углов разлета ( $< 5$  мрад) появляется так называемая “узкая” компонента, полуширина (полная ширина на половине высоты) которой  $\theta_{1/2}$  (мрад) в приближении сферической формы ловушек определяется средним радиусом ловушек  $R_v$  ( $10^{-8}$  см):  $R_v = 16.6/\theta_{1/2} - 1.66$  [6].

Узкую компоненту выделяли из экспериментальной кривой вычитанием из суммарной кривой широкой компоненты, полученной путем сшивки кривой с гауссианом в области углов, больших 5 мрад (рис. 2). Истинную полуширину узкой компоненты  $\theta_{1/2}$  рассчитывали с учетом углового разрешения установки 1 мрад:  $\theta_{1/2} = (C^2 - 1)^{1/2}$ , где  $C$  – экспериментальная полуширина узкой компоненты. Интенсивность (относительная площадь) узкой компоненты  $I$  тем больше, чем выше концентрация ловушек. Используя так называемую “модель захвата” позитронов [11], можно рассчитать концентрацию нанопор – ловушек Ps

$$n_v = I\lambda\{4\pi(W/4 - I)R_v D_{Ps}\}^{-1}$$

и долю свободного объема

$$f = (4\pi/3)n_v R_v^3$$

в исследуемом образце [12].

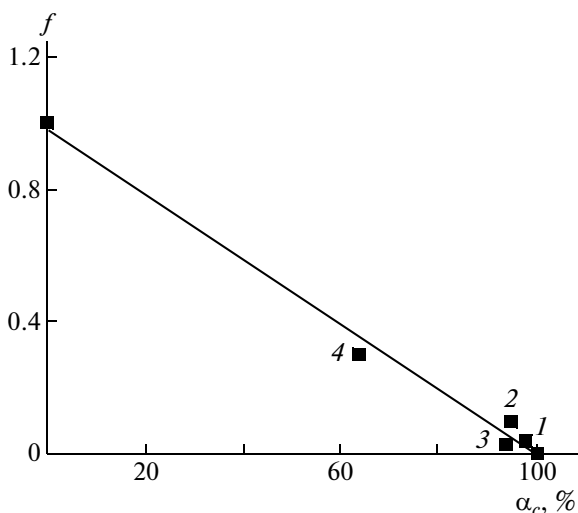


Рис. 3. Зависимость доли свободного объема по данным аннигиляции позитронов от степени кристалличности ПТФЭ. 1 – Ф-4ДШ. 2 – Ф-4 “сырец”, 3 – Ф-4НТД, 4 – блочный фторопласт Ф-4.

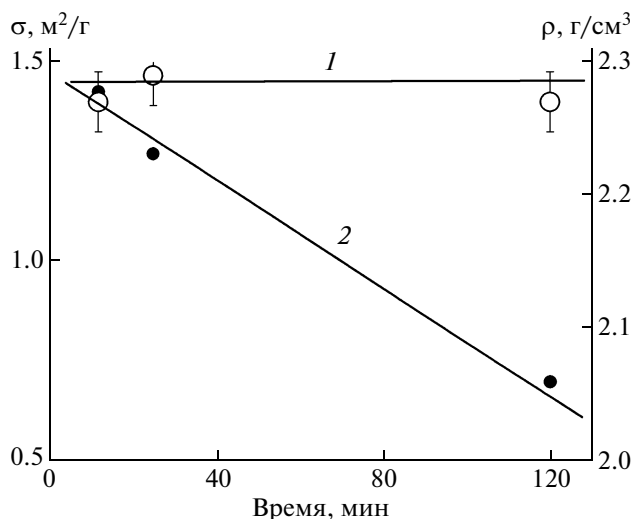


Рис. 4. Зависимости плотности (1) и удельной поверхности (2) пленок из мелкодисперсного порошка ПН-20 от времени выдержки при 653 К.

В приведенных выражениях  $\lambda = \tau^{-1}$  – скорость аннигиляции позитронов в матрице полимера,  $\tau$  – время жизни позитронов, определяемое из спектров времени жизни,  $W$  и  $D_{Ps}$  – вероятность образования и коэффициент диффузии соответственно атомов Ps в полимере. Для ПТФЭ в блочном состоянии  $\tau = 0.31 \times 10^{-9}$  с,  $W = 0.4$  [13], но  $D_{Ps}$  неизвестен. Чтобы получить абсолютные значения  $f$  для порошков ПТФЭ, были измерены кривые угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов на изготовленном спеканием блочном образце Ф-4 и оценена доля свободного объема. Прежде всего необходимо определиться с терминологией по существу, так как в разных работах в понятие “свободный объем” вкладывают различный смысл.

Пустой объем плотно упакованных систем называется геометрическим свободным объемом  $V_{geom} = (1 - K)V = f_{geom}V$ , где  $K = V_d/V$  – коэффициент упаковки,  $V_d$  – занятый (ван-дер-ваальсов) объем,  $V$  – полный объем,  $f_{geom}$  – доля геометрического свободного объема, зависящая от температуры. С повышением температуры свободный объем растет, твердое тело расстекловывается, когда приращение  $V_T$  свободного объема над  $V_{geom}$  становится больше некоторого критического значения  $V_T^*$ . Отношение  $f_{fluct} = V_f/V_T$  именуется долей флуктуационного свободного объема  $V_f = V_T - V_T^*$ . По разным оценкам  $f_{fluct} = 0.02-0.13$  [14] и составляет лишь незначительную часть полного свободного объема.

Как следует из экспериментов по аннигиляции позитронов на образцах полиэфирэфиркетона, содержащих разные доли кристаллической

фазы, линейная зависимость свободного объема  $f_{hol}(\alpha_c)$  экстраполируется в нуль при  $\alpha_c = 100\%$  (рис. 13 из работы [6]), указывая тем самым на локализацию полостей свободного объема в аморфной фазе.

Далее воспользуемся результатами работы [15], в которой методом инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов повторяющихся звеньев с привлечением данных рентгеноструктурного анализа рассчитан коэффициент упаковки  $K_\alpha \approx 0.70$  в

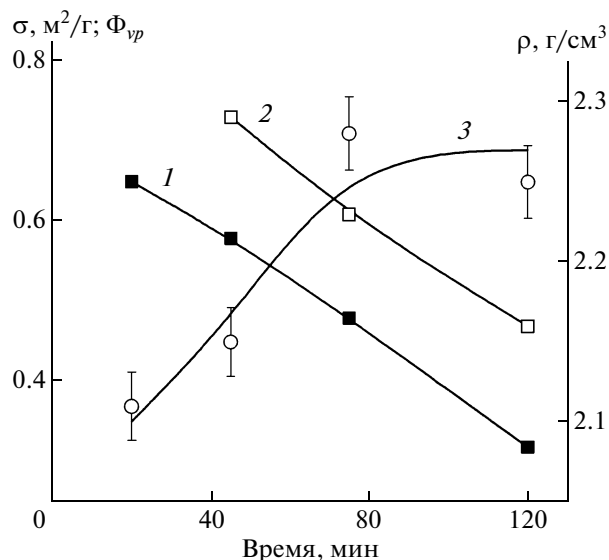
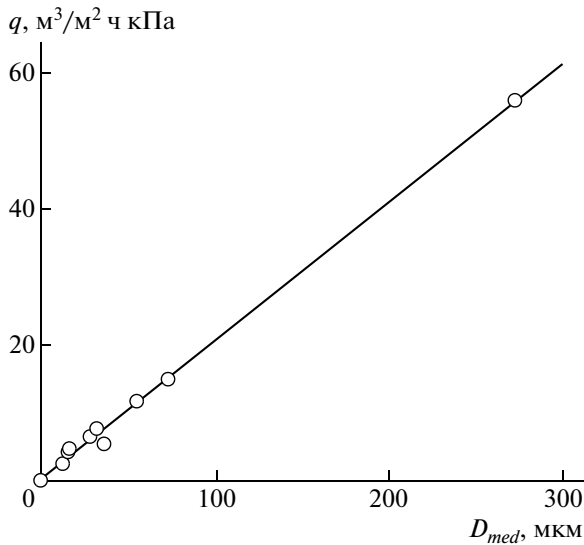


Рис. 5. Зависимости удельной поверхности (1), макропористости (2) и плотности (3) пленок из крупнодисперсного порошка ПН-150 от времени выдержки при 653 К.



**Рис. 6.** Зависимость воздухопроницаемости порошков Ф-4 с пористостью 70% от медианального диаметра частиц.

аморфном ПТФЭ. Тогда для аморфной фазы контрольного блочного Ф-4 ( $\alpha_c = 64\%$ ) можно принять  $f_{hol} = 1 - K_\alpha \approx 0.3$ . Это значение хорошо встраивается в логику современных представлений, согласно которым ПТФЭ при комнатной температуре  $T_r$  стеклообразен [8, 16–18]. В таком случае  $f_{hol}$  возрастает с повышением температуры и достигает при температуре стеклования универсального критического значения 0.333, необходимого в первом приближении для размягчения аморфной фазы полимера любого химического строения [15].

Для контроля воспользуемся формулой температурной зависимости коэффициентов упаковки аморфно-кристаллических полимеров, имеющих  $T_g > T_r$  [15]:

$$K_T = K_G / [1 + \alpha_G(T - T_g)],$$

где  $\alpha_G \approx 4.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  – коэффициент объемного расширения ПЭТФ в интервале 295–400 К [18],  $K_G = 0.667$  – универсальный коэффициент упаковки при температуре стеклования  $T_g \approx 400 \text{ K}$ . В результате приходим к принятому ранее значению коэффициента упаковки при комнатной температуре  $K_{Tr} = 0.667 / (1 - 0.047) \approx 0.70$ . Подставляя  $f_{hol} = 0.3$  в модельные выражения при обработке кривых угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов блочного ПТФЭ, получаем искомый коэффициент диффузии  $D_{Ps} \approx 4.5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Для сравнения  $D_{Ps} \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  в аморфно-кристаллическом ПЭ [19].

Используя рассчитанные по форме кривых угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов

радиусы  $R_v$  и интенсивности узкой компоненты  $I$ , а также привлекая найденное  $D_{Ps}$ , вычисляем  $f$  и  $n_v$  для трех порошков ПТФЭ (табл. 2). Как видно, значения  $R_v$  у трех разновидностей насцентных порошков близки и сосредоточены в области 0.4 нм. Что касается свободного объема, определенного методом угловой корреляции аннигиляционных  $\gamma$ -квантов, то здесь особо выделяется насцентный суспензионный полимеризат, во-первых, самой высокой долей  $f \approx 0.095$ , во-вторых, ее близостью с объемной микропористостью  $\phi = 0.065\text{--}0.085$ , рассчитанной из плотности порошков Ф-4. Последнее обстоятельство служит надежным свидетельством образования в частицах суспензионного порошка системы полостей наноразмеров, объемная доля которых в 3 раза больше, чем в двух других разновидностях ПТФЭ ( $f = 0.03 \pm 0.003$ ) (табл. 2).

На рис. 6, построенном на основании данных табл. 2 и предписанной нормировки  $f(\alpha_c = 0) = 1$ , линейная зависимость  $f_{hol}(\alpha_c)$  пересекает ось абсцисс при  $\alpha_c = 100\%$ , как и в работе [6], отправляя таким образом нанополости в ПТФЭ на периферию кристаллитов.

Учет нанопор является важным моментом в определении удельной поверхности адсорбентов. Когда адсорбируемые молекулы сравнимы с нанопорами, имеет место искажение изотермы адсорбции в области малых давлений вследствие возмущающего наложения дисперсионных полей противоположных стенок [2]. В работе [20] было показано, что наличие нанопор в частицах затрудняет интерпретацию результатов, внося искажения в значения удельных поверхностей, найденные по методу БЭТ. Для корректировки авторы [20] применили разностный метод с использованием двух изотерм адсорбции – на исходных гранулах активированной сажи и после заполнения нанопор органическими молекулами.

В настоящей работе используется следующий прием вывода нанопор “из игры” с вычленением фрактальной составляющей удельной поверхности  $\sigma_s = \sigma_{pow} - \sigma_{np}$ , основанный на специфике термического поведения ПТФЭ. Дело в том, что при  $T \geq T_{melt}$  частицы порошка из-за огромной вязкости расплава  $\sim 10^{10} \text{ Па с}$ , сравнимой с вязкостью других полимеров вблизи температуры стеклования, довольно долго сохраняют свою индивидуальную обособленность. Накопление искажений решетки на периферии фибриллярно-кристаллических образований, где локализованы нанопоры, сопровождается падением степени кристалличности [9, 10], при том что тепловое расширение аморфных областей в ПТФЭ значительно больше, чем кристаллитов [21]. Ситуацию упрощает неизменность степени кристалличности пленок  $\langle \alpha_f \rangle = 64 \pm 1\%$  с увеличением длительно-

сти выдержки в печи (табл. 1), что свойственно ПТФЭ с высокой ММ. Тогда по аддитивному правилу в отсутствие нанопор  $\langle \rho_{f\alpha} \rangle = 2.24 \text{ г/см}^3$ . Последующее комплексное термокинетическое исследование (рис. 4, 5) вызвано необходимостью обосновать позицию, согласно которой в пористых пленках, плотность твердой фазы которых флуктуирует в окрестности  $2.24 \text{ г/см}^3$  (назовем такие пленки изоденсными), нанопористости уже нет, а удельная поверхность  $\sigma_f$  вызвана исключительно фрактальным характером поверхности индивидуальных частиц. Процедура состоит в контроле изменения  $\rho_f$ ,  $\alpha_f$  и  $\sigma_f$  пленок от времени выдержки при 653 К с целью обнаружить наступление момента, когда нанопоры в частицах исчезнут.

На рис. 4 и 5 видно, что удельная поверхность как самых мелких (ПН-20), так и самых крупных (ПН-150) порошков монотонно падает до и после достижения пороговой плотности  $\langle \rho_{f\alpha} \rangle = 2.24 \text{ г/см}^3$ . Различие, обусловленное ничтожной теплопроводностью Ф-4 [8], состоит в том, что в пленке из ПН-20 (рис. 4) “изоденсная” ситуация наступает уже при  $t_{coag} = 15$  мин, а у ПН-150, пока  $t_{coag} < 1$  ч, плотность твердой фазы сохраняется на уровне исходного  $\rho_{pow} = 2.14 \text{ г/см}^3$  (рис. 4, табл. 1), полное же “заплывание” нанопор достигается только при  $t_{coag} = 75$  мин. Отметим еще один факт, служащий свидетельством высокой термостабильности частиц порошка до превращения в “изоденсную” пленку: макропористость при  $t_{coag} = 45$  мин составляет  $\Phi_{vp} \sim 70$  об. % (рис. 5, кривая 3), характерную для слабо подпрессованного исходного порошка в экспериментах по воздухопроницаемости. При длительной выдержке  $t_{coag} = 120$  мин  $\Phi_{vp}$  падает ниже 50 об. %.

Используя данные табл. 1, легко убедиться, что для изоденсных пленок разность  $\sigma_{np} \approx \sigma_{pow} - \sigma_f \approx 0.85 \pm 0.06 \text{ м}^2/\text{г}$  не зависит от размера частиц. Это не удивительно, поскольку партии порошков разной степени измельчения имеют один прототип — реакторный порошок. Наличие постоянной составляющей  $\sigma_{np} \approx 0.85 \text{ м}^2/\text{г}$ , за которую ответственны нанопоры, диктует присутствие в частицах фракции  $\varepsilon$  активных в низкотемпературной адсорбции открытых нанопор. Она слишком ничтожна по объему, чтобы оказать влияние на плотность, но в силу малости размеров определяет  $\sigma_{np}$  исходного порошка. Термическое зарастание открытых нанопор начинается на самой ранней стадии “спекания” и инициирует спад  $\sigma_{np}$ . Из этих соображений  $\varepsilon = \sigma_{np} \langle \rho_{pow} \rangle \delta_{np} / 6 \langle \phi_{np} \rangle$ . Подставляя ранее упоминавшиеся значения величин  $\sigma_{np} = 0.85 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{г}$ ,  $\langle \rho_{pow} \rangle = 2.15 \text{ г/см}^3$ ,  $\delta_{np} = 2R_v = 7.6 \times 10^{-8} \text{ см}$ ,

$\langle \phi_{np} \rangle = 0.085$ , вычислим трудно уловимую долю открытых нанопор  $\varepsilon \approx 0.3\%$ .

После выполненного анализа естественно считать, что оболочка частиц порошка на стадии релаксации нанопор полноценно сохраняется. Поэтому корректно при определении фрактальной размерности порошков использовать значения  $\sigma_f$ , измеренные для изоденсных пленок. В результате сделанных замещений фрактальная компонента удельной поверхности частиц порошков  $\sigma_s \approx \sigma_f$  в логарифмических координатах уменьшается с увеличением их диаметра линейно (рис. 1, кривая 2) с коэффициентом наклона  $B_2 = -0.4$ , гораздо большим по модулю, чем первоначальный  $B_1 = -0.14$  (рис. 1, кривая 1). Фрактальная размерность поверхности гранул приобретает значение  $d_\sigma = 3 + B_2 = 2.6$ .

Экспериментальная зависимость  $q = f(D_{med})$  в диапазоне аргумента 10–300 мкм линейна с хорошей точностью:  $q (\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ ч кПа}) \approx 0.2 D_{med} (\text{мкм})$  (рис. 2), что дает возможность использовать ее при входном контроле порошков Ф-4. Показатель степени в выражении для проницаемости подчиняется, как приведено во Введении, соотношению  $6 - 2d = 1$ . Вычисленное из этого равенства динамическое значение  $d_q = 2.5$  не слишком сильно отличается от статического адсорбционного  $d_\sigma = 2.6$ . Отсутствие стопроцентного, “мещанского” (по выражению акад. П.Л. Капицы) совпадения может быть связано в первую очередь с недостаточной селективностью разделения эффектов нанопористости и фрактальности. Полезным приемом на пути минимизации отмеченного расхождения может быть сокращение интервала в экспериментах по спеканию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя, подчеркнем, что в настоящей работе с помощью достаточно тонких методов удалось установить корреляцию между некоторыми основными параметрами гетерофазной дисперсионной полимеризации и характерными особенностями морфологии, микро- и макроскопических свойств полимеризата на примере трех разновидностей ПТФЭ, различающихся условиями синтеза.

Одним из итогов можно считать доказательство определяющего воздействия фрактального строения поверхности частиц на объемные свойства порошков и пленок из Ф-4. Этот вывод полезен при прояснении ряда спорных вопросов из практики производства фторопластовых пленок методом, аналогичным производству бумаги [3].

Приведем несколько примеров. Как следует из полученных результатов, причиной ослабления зависимости воздухопроницаемости порошков Ф-4 от диаметра частиц с квадратичной до линей-

ной является их фрактальность, приводящая к возрастанию сопротивления потоку в пористом слое. Также становится ясным вопрос о соотношении диаметра пор пленок и размера частиц порошка. Пленки, спеченные из порошков Ф-4 со средним диаметром из интервала  $D_{pow} = 10-100$  мкм, характеризуются диаметрами пор  $\delta_{pore} = 0.7-3$  мкм [3], в то время как при плотной укладке сферических частиц следовало бы ожидать  $\delta_{pore} \approx 0.155D_{pow} \approx 1.5-15$  мкм [22]. Это противоречие представляется кажущимся, поскольку эмпирическое правило относится к гладким частицам, а в реальности профиль поверхности фрактальных частиц, определяющий масштаб пор в спеченной пленке, сильно изрезан.

Постоянство объемной макропористости  $\Phi_{vp} = 0.50-0.55$  пленок, изготовленных из порошков разной дисперсности, как следует из материалов настоящей работы, отражает инвариантность соотношения объемов плотной сердцевины и изрезанной короны во фрактальных частицах грубого и мелкого помола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федер Е. Фракталы. М: Мир, 1991.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979.
3. Астахов Е.Ю., Больбит Н.М., Клишипонт Э.Р. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 296.
4. Бабкин И.Ю., Гордеев Ю.М., Красногоров А.И. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. № 6. С. 765.
5. Whalen J.W., Wade W.H., Porter J.J. // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 24. № 2. P. 379.
6. Jean Y.C. Microchem. J. 1990. V. 42. № 3. P. 727.
7. Киселев М.Р., Бардышев И.И. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1.
8. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
9. Костромина С.В., Зубов Ю.А., Ширина Н.Г., Томашпольский Ю.Я., Горбачева Л.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 149.
10. Костромина С.В., Зубов Ю.А., Ширина Н.Г., Томашпольский Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 445.
11. Brandt W. // J. Appl. Phys. 1974. V. 5. № 1. P. 1.
12. Бартнев Г.М., Кобляков А.И., Бардышев И.И., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 347.
13. Bell R.E., Graham R. // Phys. Rev. 1953. V. 90. № 2. P. 644.
14. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
15. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
16. Фторполимеры / Под ред. Л.А. Уолла. М.: Мир, 1975.
17. Ямпольский Ю.П., Дургарьян С.Г., Наметкин И.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
18. Araki Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 2. P. 421.
19. Abbe J.Ch., Duplatre G., Serna J. // Positron Annihilation / Ed. by L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers. Singapore: World Scientific, 1989. P. 796.
20. Gregg S.J., Langford J.F. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. № 557. Pt 5. P. 1394.
21. Гальперин Е.Л., Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2691.
22. Сергеев И.К. Фильтрующие материалы. М.: Недра, 1978.

УДК 541(49+64)

## НОВЫЙ КЛАСС ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ И ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2009 г. М. М. Фельдштейн\*, П. Е. Киреева\*, Т. И. Киселева\*, Б. Е. Гдалин\*,  
М. Б. Новиков\*, Ю. В. Аносова\*, Г. А. Шандрюк\*, Р. Singh\*\*, G. W. Cleary\*\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Corium International, Inc.  
235 Constitution Drive, Menlo Park, CA 94025, USA

Поступила в редакцию 03.10.2007 г.  
Принята в печать 21.01.2009 г.

*Статья посвящается памяти  
академика Николая Альфредовича Платэ, инициатора, организатора  
и неизменного участника проведенных исследований*

На основе ранее достигнутых представлений о молекулярной природе чувствительной к давлению адгезии в данной работе предложен простой метод получения новых адгезивов с заданными механическими, адгезионными свойствами и влагопоглощающей способностью посредством смешения неадгезионных полимеров. Показано, что чувствительная к давлению адгезия является результатом сочетания высокой энергии когезии с большим свободным объемом, определяющим высокую молекулярную подвижность. Предложенный метод основан на образовании интерполимерных или полимер-олигомерных комплексов при смешении макромолекул, способных к водородному, электростатическому или ионному связыванию. В интерполимерных комплексах высокая когезия является результатом образования связей между макромолекулами, несущими комплементарные группы в составе звеньев основной цепи, тогда как свободный объем обусловлен дефектностью образующейся сетчатой структуры и формированием петель. В комплексах высокомолекулярного полимера с олигомером, несущим комплементарные реакционноспособные группы на концах коротких цепей, высокая энергия когезии возникает вследствие их взаимодействия с функциональными группами в основной цепи полимера, в то время как относительно большой свободный объем связан с длиной и гибкостью межмакромолекулярных швов через цепочку олигомера. Адгезионные и вязкоупругие свойства адгезивов, а также их влагоабсорбирующую способность регулировали, изменяя состав смесей пленкообразующего полимера с полимерным или олигомерным сшивающим агентом и пластификатором. Повышение когезионной прочности достигали увеличением концентрации сшивателя, а рост свободного объема обеспечивали повышением содержания пластификатора в смеси. Впервые получены адгезионные материалы, способные прилипать к влажным субстратам, а также гидроактивируемые адгезивы и адгезионные сорбенты влаги.

### ВВЕДЕНИЕ

Адгезивы, чувствительные к давлению (АЧД), представляют собой липкие полимерные материалы, образующие прочные адгезионные соединения с субстратами различной химической природы при приложении к пленке адгезива небольшого внешнего давления (~1–10 Па) в течение непродолжительного времени (нескольких секунд) [1, 2]. Для возникновения адгезии, чувствительной к давлению, полимер должен сочетать высокую текучесть под давлением на стадии формирования адгезионного соединения с большой

когезионной прочностью и эластичностью на стадии разрушения адгезионной связи. Этому требованию удовлетворяют полимеры, которые находятся в вязкотекучем состоянии при образовании адгезионного соединения и в высокоэластическом состоянии в процессе его службы и разрушения адгезионной связи с субстратом.

Большинство существующих АЧД основаны на использовании гидрофобных эластомеров: природном и синтетическом каучуках, ПИБ, стиролизопренстирольном триблок-сополимере, ПДМС и полиалкилакрилатах [1–3]. Общий недостаток гидрофобных АЧД – отсутствие адгезии к влажным субстратам [4]. Действительно, если

E-mail: mfeld@ips.ac.ru (Фельдштейн Михаил Майорович).

Таблица 1. Характеристика исходных материалов

Компонент	ММ	$T_g/T_m, ^\circ\text{C}$	Производитель	Торговое название
Поливинилпирролидон	$1 \times 10^6$	178/–	BASF Corporation, Германия	Kollidon K-90
ПЭГ	400	–67/6	BASF Corporation, Германия	Lutrol E-400
C1	$2.5 \times 10^5$	132/–	Röhm GmbH, Германия	Eudragit L-100-55
C2	$1.5 \times 10^5$	58/–	Röhm GmbH, Германия	Eudragit E-100
C3	$(8-13) \times 10^4$	133/150	Shasun Chemical and Drugs, Ltd., Япония	HPMCP-55S
Триэтилцитрат	276.3	–68/–46	Morflex, Inc., США	TEC
Трибутилцитрат	360.4	–83/–62	Morflex, Inc., США	TBC
Ацетилтриэтилцитрат	318.3	–64/–42	Morflex, Inc., США	ATEC
Ацетилтрибутилцитрат	402.5	–79/–59	Morflex, Inc., США	ATBC

адгезионный материал не способен абсорбировать влагу, она скапливается на поверхности субстрата, вызывая уменьшение прочности адгезионного соединения [5].

В последние годы АЧД все больше применяют в фармации в качестве адгезионных матриц трансдермальных [6, 7] и трансмукозальных терапевтических систем [8, 9] для контролируемого введения лекарственных веществ в системное кровообращение через эпидермис кожи или слизистые оболочки полости рта, в покрытиях на раны и ожоги [10–12], лекарственных пластырях [13], пленках для отбеливания зубной эмали [14], а также в качестве адгезивов для крепления диагностических электродов на поверхности кожи [6]. Однако использование гидрофобных АЧД для этих целей ограничено такими их недостатками, как потеря липкости к биологическим тканям, генерирующим влагу, закупоривающее действие вследствие ограниченной влагонепроницаемости, которое ведет к мацерации и раздражению кожи, а также недостаточная растворимость многих лекарственных веществ в гидрофобных средах. Все перечисленные факторы обуславливают актуальность создания гидрофильных АЧД.

До недавнего времени разработка гидрофильных АЧД велась посредством смешения гидрофобных адгезивов с гидрофильными сорбентами влаги и с помощью химической модификации (сополимеризации) мономерных звеньев гидрофобных АЧД с гидрофильными мономерами [15]. Отметим, что во всех случаях исходным материалом для создания гидрофильного АЧД служил гидрофобный адгезив. Однако в настоящее время успехи в области понимания молекулярной природы явления чувствительной к давлению адгезии [16–18] привели к созданию целого ряда гидрофильных АЧД с контролируемой водопоглощающей способностью посредством простого смешения различных неадгезионных гидрофильных полимеров [15, 19–21]. Обычно полимерные

смеси обладают свойствами, промежуточными между свойствами исходных компонентов [22]. Новые свойства возникают относительно редко и лишь в том случае, когда компоненты смесей способны к сильному специфическому взаимодействию, приводя к образованию новых химических соединений или стабильных комплексов определенного стехиометрического состава [23]. Технология получения новых адгезивов посредством смешения неадгезионных полимеров получила название Coprplex™ технологии [21]. В настоящей статье рассмотрены научные принципы этой технологии и основные способы управления адгезионными и вязкоупругими свойствами Coprplex™ адгезивов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика использованных в работе объектов исследования представлена в табл. 1. Высокомолекулярный поливинилпирролидон (ПВП) с  $M_n = 3.6 \times 10^5$  характеризуется широким ММР ( $M_w/M_n \approx 3$ ), тогда как у олигомерного ПЭГ  $M_w = 400$  и узкое ММР ( $M_w/M_n \approx 1.01$ ). Оба этих полимера не имеют в составе мономерных звеньев ионогенных функциональных групп и способны только к образованию водородных связей. Карбонильные группы ПВП – донор электронов, так же как и атомы кислорода оксиэтиленовых мономерных звеньев ПЭГ. Однако концевые гидроксильные группы ПЭГ обладают протонодонорными свойствами. Остальные полимеры, использованные в данной работе, несут в составе мономерных звеньев ионогенные функциональные группы и относятся к классу полиэлектролитов. В качестве поликислоты использован сополимер метакриловой кислоты с этилакрилатом с мольным соотношением мономерных звеньев 1 : 1 (С1). В качестве полиоснования использовали сополимер N,N-диметиламиноэтилметакрилата с метилметакрилатом и бутилметакрилатом,

характеризующийся мольным соотношением звеньев 2 : 1 : 1 (С2). Оба полимера аморфны. В качестве поликислоты в работе также использован другой карбоксилсодержащий полимер – фталат гидроксипропилметилцеллюлозы (С3).

В качестве пластификаторов в работе использовали триэтилцитрат, трибутилцитрат, ацетилтриэтилцитрат и ацетилтрибутилцитрат.

Пленки полимеров разного состава готовили методом полива–сушки из общего растворителя (этилового спирта) с помощью лабораторного миксера “Cole-Parmer” (США). Концентрация поливочных растворов составляла 20 мас. % для ПВП–ПЭГ–С1(С3) и 40 мас. % для С2.

Микрокалориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” марки TA-4000 с нагревательной ячейкой DSC-30 при скорости изменения температуры 20 град/мин в атмосфере аргона. Данные ДСК позволяют определить массовую долю кристаллического ПЭГ  $w_{кр\text{ПЭГ}}$  в смеси с аморфными полимерами. При расчетах учитывали массовую долю абсорбированной воды  $w_{H_2O}$ :

$$w_{кр\text{ПЭГ}} = \frac{\Delta H_{m(смеси)}}{\Delta H_{m\text{ПЭГ}}(1 - w_{H_2O})}, \quad (1)$$

где  $\Delta H_m$  – энтальпия плавления ПЭГ в смеси. Количество абсорбированной воды в смесях определяли гравиметрическим методом: пленки сушили при 105°C до прекращения потери массы.

Механические свойства полимерных пленок исследовали в режиме одноосного растяжения на разрывной машине “Instron 1222” и на анализаторе “Texture Analyzer TA XT2” компании “Stable Micro Systems, Ltd” (Великобритания). Деформирование полимерных пленок проводили при скорости деформации 10–100 мм/мин, растягивая материал до момента когезионного разрушения адгезива.

Для исследования адгезионных свойств материалов использовали метод зондирования липкости (Probe Tack), определяя силу отрыва стального штока определенного диаметра от поверхности адгезива под углом 90°. Процесс измерения липкости схематически изображен на рис. 1. Зондирование липкости складывается из трех последовательных этапов. Вначале металлический цилиндрический шток диаметром 4 мм с постоянной скоростью ( $v_{app} = 20$  мкм/с) приближается к поверхности пленки адгезива. Как только давление штока на адгезив становится равным 0.8 МПа, движение штока прекращают. Длительность контакта штока с поверхностью адгезива при постоянном давлении составляла 1 с. Затем шток приводили в движение в обратном направ-

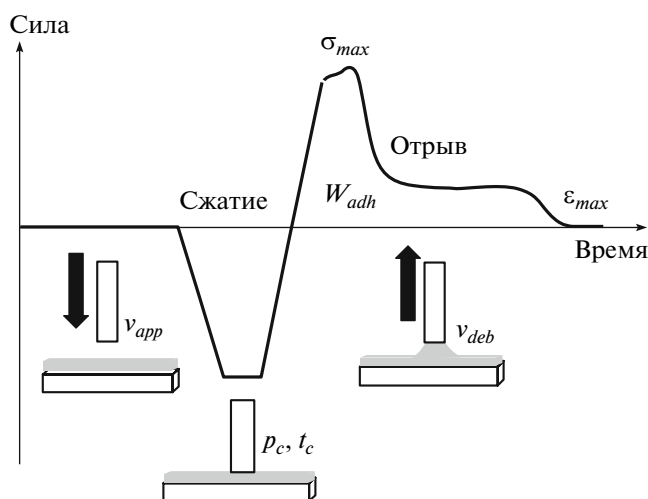


Рис. 1. Схема эксперимента по зондированию липкости адгезионной пленки.  $p_c$  и  $t_c$  – давление и время контакта,  $\sigma$  – напряжение отрыва штока от поверхности адгезионной пленки,  $\epsilon$  – относительная деформация при отрыве,  $W_{adh}$  – работа разрушения адгезионной связи (площадь под кривой напряжение–деформация).

лении с постоянной скоростью  $v_{deb}$ , которую варьировали в диапазоне 1–80 мкм/с.

Влияние pH раствора на растворимость полимерных смесей, а также определение доли растворимой золь-фракции и предела набухания образцов исследовали методом золь-гель-анализа, который проводили гравиметрическим способом. Предел набухания  $\alpha$  рассчитывали по формуле

$$\alpha = m_{sw}/m_d, \quad (2)$$

где  $m_{sw}$  – масса набухшего образца,  $m_d$  – масса высушенного после набухания образца. Содержание золь-фракции  $S$  (%) вычисляли по выражению

$$S = \frac{(m_0 - m_d)}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

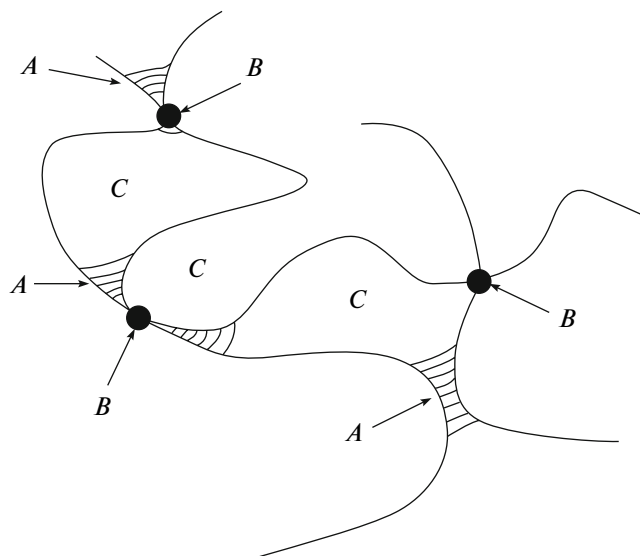
( $m_0$  – масса исходного образца,  $m_d$  – масса образца, высушенного после набухания).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Молекулярное конструирование чувствительных к давлению адгезивов

**Молекулярные структуры, обеспечивающие адгезию под прижимающим усилием.** Адгезия, чувствительная к давлению, обусловлена сочетанием высокой энергии когезии макромолекул в смеси с большим свободным объемом [16–18, 23]. В свою очередь высокая когезия обеспечивается сильным межмолекулярным связыванием или химической сшивкой макромолекул. Под свободным объемом в данной работе понимается наноскопи-

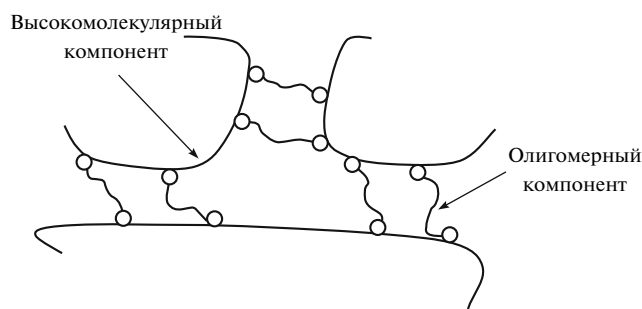




**Рис. 2.** Схема сетчатой структуры интерполимерных комплексов в твердой фазе: *A* — нековалентные шивки, представляющие собой последовательности водородных, электростатических или ионных связей, образованных между функциональными группами в мономерных звеньях комплементарных макромолекул; *B* — узлы зацеплений длинных полимерных цепей; *C* — петли, состоящие из сегментов непрореагировавших макромолекул.

ческий термофлуктуационный незанятый объем, который возникает вследствие теплового движения атомов, но не объем крупных дефектов и пор. Понятно, что высокая когезия и свободный объем обычно взаимно исключают друг друга: сильное межмолекулярное связывание уменьшает свободный объем. Именно по этой причине так узок круг существующих АЧД. Следовательно, правомерен вопрос: какие молекулярные структуры в смесях полимеров способны обеспечить сочетание сильной когезии со значительным свободным объемом?

Как схематически показано на рис. 2, в смесях комплементарных полимеров, включающих образование интерполимерных комплексов, высокая энергия когезии является следствием межмолекулярных водородных, электростатических или ионных связей, сшивающих полимерные цепи в сетчатую структуру. Когезионная прочность сетки определяется количеством и прочностью ее узлов. Можно различить два типа таких узлов. Узлы *A* представляют собой последовательности межцепных связей, и их прочность зависит от энергии и количества таких связей. Узлы *B* могут возникать вследствие зацеплений длинных макромолекул в смеси. Свободный объем в интерполимерных комплексах, помимо прочих дефектов надмолекулярной сетчатой структуры, обеспечивается петлями (*C*) несвязанных макромолекулярных цепей (рис. 2). Логично также предпо-



**Рис. 3.** Схематическое изображение сетчатой структуры полимер-олигомерных комплексов.

ложить, что размер и количество петель, или степень превращения в реакции образования интерполимерных комплексов в твердой фазе, определяются количеством и прочностью зацеплений *B*.

В данной работе рассмотрены комплексы двух различных типов: интерполимерные так называемого лестничного типа [24–26], образованные двумя или более высокомолекулярными компонентами, несущими реакционноспособные функциональные группы в составе мономерных звеньев цепи (рис. 2), и полимер-олигомерные комплексы (рис. 3). В полимер-олигомерных комплексах длинные макромолекулы высокомолекулярного компонента оказываются нековалентно сшитыми короткоцепным олигомерным компонентом посредством образования водородных, электростатических или ионных связей с комплементарными группами, расположенными на концах олигомерных цепей (рис. 3). Типичным примером полимер-олигомерного комплекса, обладающего свойствами АЧД, является хорошо изученный и подробно описанный стехиометрический комплекс высокомолекулярного ПВП с ПЭГ молекулярной массы 200–600 [23, 27–41]. Образование водородных связей между концевыми гидроксильными группами ПЭГ и карбонильными группами звеньев ПВП [23, 27, 28] определяет высокую когезионную прочность смесей, оцененную в терминах модуля упругости и предела прочности [23, 37, 39, 41], тогда как большой свободный объем обусловлен существенной длиной и гибкостью цепей ПЭГ [23, 29, 35].

Механизм образования интерполимерных и полимер-олигомерных комплексов, схематически изображенных на рис. 2 и 3, в корне различен. Как показано в работах В.А. Кабанова, А.Б. Зезина с сотрудниками, образование интерполимерных комплексов протекает по кооперативному механизму и ведет к формированию длинных последовательностей межцепных связей [24–26], которые в схематическом изображении напоминают лестницу. Именно поэтому такой тип

комплексов часто называют поликомплексами лестничного типа. Наоборот, вследствие энтропийного вклада в свободную энергию комплексообразования, образование комплексов высокомолекулярного полимера с олигомером, несущим реакционноспособные группы на концах относительно коротких цепей, протекает по некооперативному механизму [15, 20]. Иными словами, цепочки олигомера связываются с макромолекулами второго компонента на некотором расстоянии друг от друга, причем расстояние между соседними интерполимерными сшивками тем больше, чем длиннее цепочка олигомера [28, 34, 36]. Чтобы подчеркнуть эти принципиальные особенности строения полимер-олигомерных комплексов, заключающиеся в существенной длине и относительно невысокой плотности олигомерных межцепных сшивок, их предложено называть поликомплексами “каркасного” типа [15, 19, 20].

Таким образом, на основании указанного выше можно сформулировать основные принципы молекулярного конструирования новых АЧД посредством смешения неадгезионных полимеров.

Необходимый для проявления чувствительной к давлению адгезии баланс между высокой энергией когезии и обширным свободным объемом можно реализовать с помощью образования интерполимерных и полимер-олигомерных комплексов.

В рамках данного подхода высокая энергия когезии достигается ковалентной или нековалентной сшивкой полимерных цепей в трехмерную сетчатую надмолекулярную структуру.

Другими факторами, обеспечивающими высокую когезионную прочность композиционного материала, являются высокая энергия межцепных связей и плотность сетки.

Основные факторы, способствующие формированию значительного свободного объема в процессе комплексообразования между компонентами полимерной смеси, включают существенную длину и гибкость межцепных сшивок, что достигается сшивкой макромолекул через молекулы олигомера — телехелика; жесткость цепей высокомолекулярного компонента; использование пластификаторов и клеящих агентов, молекулы которых создают свободное пространство в массе полимера.

В настоящей работе принята следующая терминология. Высокомолекулярный компонент полимерной смеси, присутствующий в композиции в большей концентрации, будем называть пленкообразующим полимером. Соответственно другой высокомолекулярный компонент интерполимерного комплекса называется полимерным сшивателем. Олигомерный компонент полимер-олигомерного комплекса, сшивающий макромо-

лекулы пленкообразующего полимера в трехмерную сетчатую структуру посредством образования водородных, электростатических или ионных связей, будем называть олигомерным сшивателем. Кроме того, в состав композиционных адгезивов входят такие низкомолекулярные компоненты, как пластификаторы и усилители адгезии.

**Особенности получения адгезивов на основе интерполимерных комплексов.** В адгезивах на основе полимер-олигомерных комплексов, таких как смеси ПВП с ПЭГ, олигомерный компонент может одновременно выполнять функции олигомерного сшивателя и пластификатора. Такие адгезивы могут быть легко получены как методом полива—сушки из раствора обоих компонентов в общем растворителе, так и прямым смешением ПВП с ПЭГ при повышенной температуре в отсутствие растворителя. Однако получение адгезивов на основе интерполимерных комплексов вследствие кооперативности реакции комплексообразования представляет определенные трудности. Кооперативность этого процесса ведет в принципе к образованию когезионно-прочных смесей, характеризующихся недостатком свободного объема. Следовательно для получения адгезионных смесей пленкообразующего полимера с полимерным сшивателем необходимо обеспечить дефектность (наличие определенного содержания петель *C* в поликомплексе, изображенном на рис. 2). Другими словами, для обеспечения адгезии интерполимерных комплексов необходимо ограничить длину и плотность межполимерных сшивок лестничного типа. Этому способствуют следующие основные факторы.

1. Стерическое несоответствие расположения взаимодействующих функциональных групп вдоль цепей пленкообразующего полимера и сшивателя. Это достижимо, когда комплементарные звенья цепи одного или обоих полимеров смешаны со звеньями, содержащими в своем составе инертные функциональные группы, т.е. когда один или оба полимерных компонента смеси представляют собой сополимеры. В данной работе в качестве пленкообразующего полимера было выбрано полиоснование — сополимер С2, а полимерного сшивателя — поликислота С1.

2. Относительно невысокое содержание сшивателя в смеси с пленкообразующим полимером.

3. Медленное добавление разбавленного раствора полимерного сшивателя к раствору пленкообразующего полимера при повышенной температуре и энергичном перемешивании с целью избежания локальных пересыщений.

4. Прямое смешение исходных компонентов в расплаве в отсутствие общего растворителя.

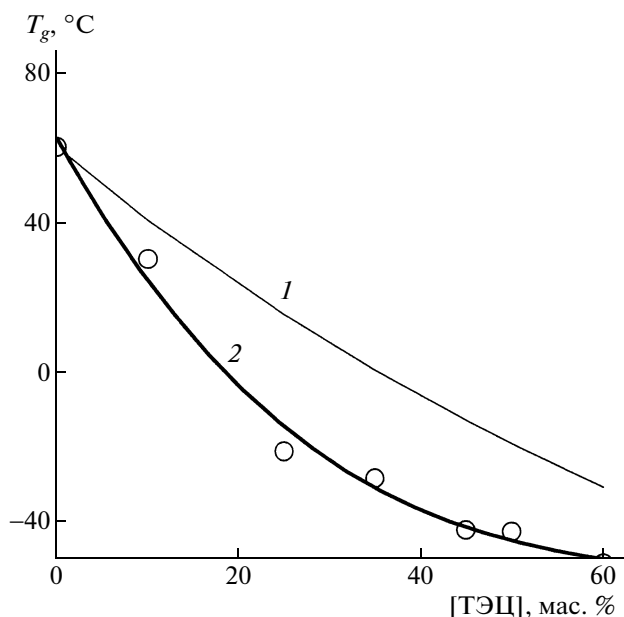


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования смеси С2 с С1 (10 : 1) от содержания триэтилцитрата: 1 – расчетные значения, определенные по уравнению Фокса, 2 – экспериментально измеренные значения температуры стеклования.

5. Пластификация интерполимерного комплекса низкомолекулярным пластификатором. В данной работе в качестве пластификаторов смесей С1 и С2 были использованы эфиры лимонной кислоты.

*Свойства чувствительных к давлению адгезивов на основе интерполимерных комплексов*

**Фазовое поведение тройных смесей полиоснование–поликислота–пластификатор.** Образование интерполимерного комплекса между комплементарными аминогруппами полиоснования С2 и карбоксильными группами поликислоты С1 доказано данными ИК-Фурье спектроскопии, которые являются предметом отдельного сообщения [42]. Зависимость температуры стеклования смеси С2 с С1 (10 : 1) от содержания пластификатора (триэтилцитрата) приведена на рис. 4. Кривая 1 представляет собой результаты расчета температуры стеклования смеси по уравнению Фокса [43], выражающему простое правило смешения полимеров:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}} + \dots, \quad (4)$$

где  $w_i$  и  $T_{gi}$  – массовая доля и температура стеклования полимерных и низкомолекулярных компонентов смеси.

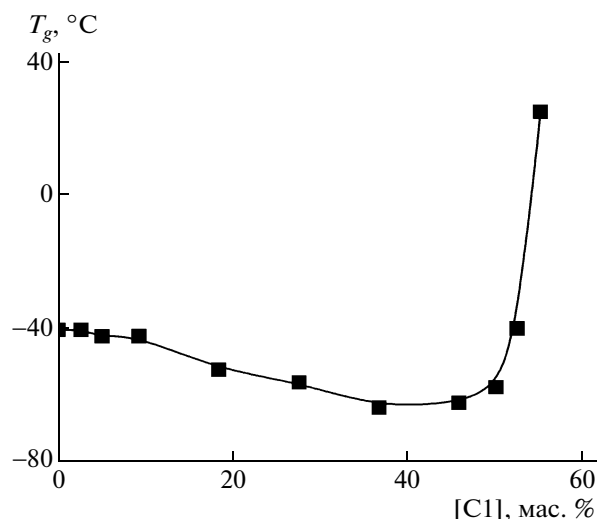
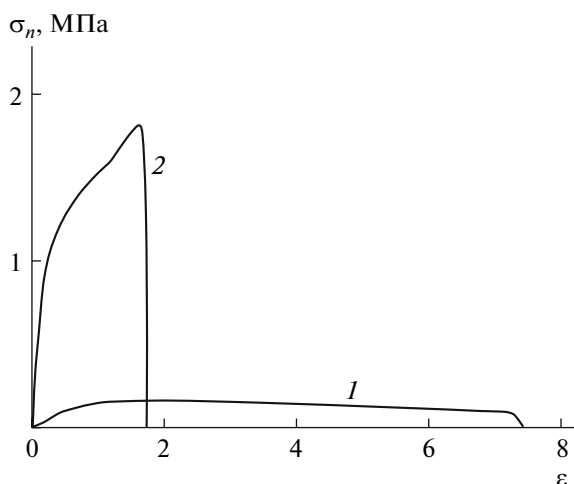


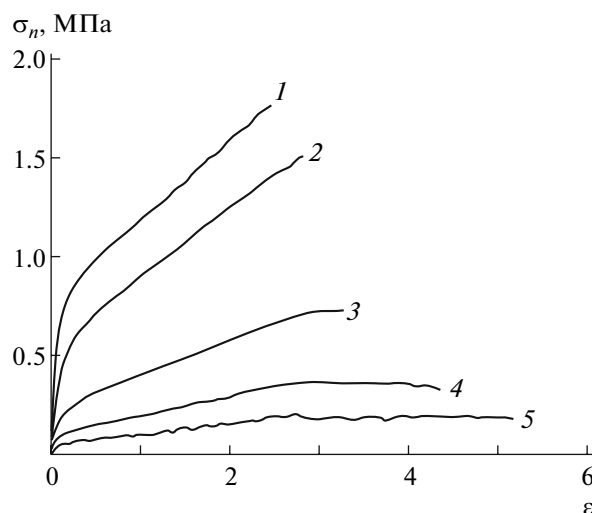
Рис. 5. Зависимость  $T_g$  смесей С2 с С1, содержащих 45 мас. % триэтилцитрата от концентрации полимерного сшивателя С1.

Как видно из рис. 4, температура стеклования смеси уменьшается с увеличением концентрации пластификатора, причем наблюдаются значительные отрицательные отклонения от величины  $T_g$ , рассчитываемой по уравнению (4). Существование таких отклонений отражает сильное специфическое взаимодействие между комплексом полиоснование–поликислота и пластификатором [35]. Принимая во внимание, что  $T_g$  большинства АЧД лежат обычно между  $-40$  и  $-60^\circ\text{C}$  [16], основываясь на рис. 4, можно ожидать, что наилучшими адгезионными свойствами должны обладать смеси, содержащие более 40 мас. % пластификатора.

На рис. 5 показано влияние содержания полимерного сшивателя С1 на фазовое поведение смесей полиоснование–поликислота при фиксированной концентрации пластификатора в смеси (45 мас. %). Введение 9 мас. % сшивателя в смесь С1 с триэтилцитратом вызывает лишь незначительное понижение температуры стеклования композиции от  $-41$  до  $-43^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение концентрации С1 до 37 мас. % приводит к значительному снижению  $T_g$  до  $-64^\circ\text{C}$ . Чтобы понять физический смысл наблюдаемого понижения температуры стеклования необходимо вспомнить, что величина  $T_g$  прямо пропорциональна энергии когезии и обратно пропорциональна свободному объему полимерного материала [16, 44]. С ростом концентрации поликислоты в смесях с полиоснованием энергия когезии должна увеличиваться, приводя к повышению, но не к понижению  $T_g$ . Следовательно, полученные данные свидетельствуют о преобладающем вкладе увеличения свободного объема



**Рис. 6.** Влияние содержания поликислоты С1 на кривые номинального напряжения  $\sigma_n$ —относительная деформация  $\epsilon$  при растяжении до разрыва ее смесей с полиоснованием С2 и пластификатором триэтилцитратом. 1 — бинарная смесь С2 с 25 мас. % триэтилцитрата; 2 — тройная смесь полиоснование С2—поликислота С1 (10 : 1)—пластификатор триэтилцитрат. Скорость растяжения 20 мм/мин.



**Рис. 7.** Влияние концентрации пластификатора триэтилцитрата на зависимости  $\sigma_n(\epsilon)$  для пленок интерполимерного комплекса полиоснование С2—поликислота С1 (10:1). Скорость растяжения 20 мм/мин. [Триэтилцитрат] = 25 (1), 30 (2), 35 (3), 40 (4) и 45% (5).

из-за образования дефектов структуры (петли С на рис. 2).

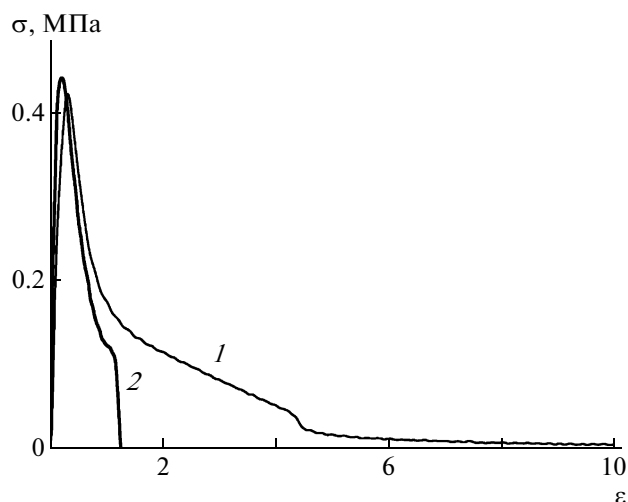
**Механические свойства смесей полиоснование—поликислота—пластификатор.** Теперь рассмотрим, как фазовое состояние смесей С1 с С2 и триэтилцитрата определяет их вязкоупругие свойства. Поскольку основным типом деформации АЧД при разрушении адгезионного соединения является растяжение [16–18, 23, 38], наибольшую ценность представляет изучение механических свойств полимерного материала в режиме одноосного растяжения до разрыва.

Как видно из данных, показанных на рис. 6, кривая растяжения двойной смеси пленкообразующего полимера (полиоснования — С2) с 25 мас. % пластификатора типична для деформации вязкоупругих жидкостей, таких как зацепленные линейные макромолекулы и несшитые каучуки. Введение в смесь даже небольшого количества полимерного сшивателя (поликислоты — С1, полиоснование : поликислота = 10 : 1) вызывает изменение типа деформации и формы кривой. Такой тип растяжения характерен для плотно сшитых каучуков. Прочность пленок при этом возрастает в 6.6 раз, а максимальное удлинение уменьшается в 4.3 раза. Величина предела прочности соответствует когезионной прочности деформированного материала, тогда как значение относительного удлинения при разрыве пропорционально содержанию свободного объема, измеренного методом аннигиляции позитронов [16–18, 23, 29]. Полученные данные свидетельствуют о том, что поликислота в смеси с полиос-

нованием исполняет роль полимерного сшивателя, повышая когезионную прочность материала и уменьшая свободный объем.

Рисунок 7 иллюстрирует влияние содержания пластификатора на механические свойства смеси С2 с С1. Кривые растяжения исследуемой смеси и слабо сшитых эластомеров, к которым относятся все АЧД, аналогичны по форме. С повышением концентрации триэтилцитрата значения предела прочности и работы деформации до разрыва материала (площадь под кривой напряжение—деформация) уменьшаются, в то время как удлинение при разрыве увеличивается.

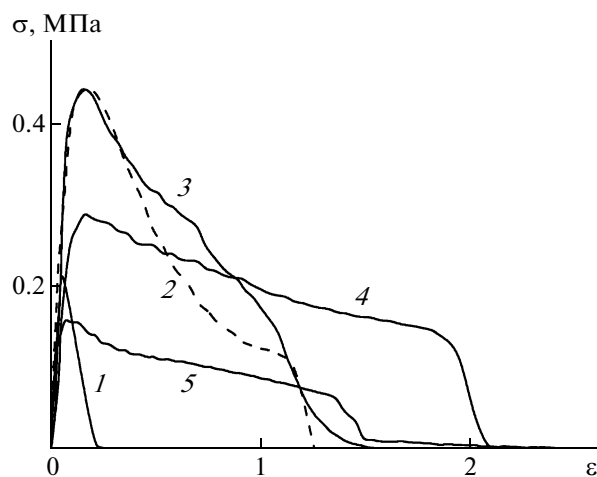
**Действие полимерного сшивателя на адгезионные свойства смесей полиоснование—поликислота—пластификатор.** Кривые номинальное напряжение—относительная деформация в процессе зондирования липкости (рис. 8) несут важную информацию о механизме деформационного поведения пленки адгезива в процессе разрушения адгезионной связи с поверхностью штока тестера (рис. 1). Хорошо известно, что все АЧД проявляют свойства как вязких, так и твердых упругих материалов [1–3, 16–18, 23], и кривые на рис. 8 отражают этот дуализм. Для липких жидкостей характерны чрезвычайно большие значения степени растяжения адгезионного слоя в момент разрыва адгезионной связи ( $\epsilon \approx 10\text{--}40$ ) при сравнительно небольшом приложенном напряжении отрыва штока (менее 0.1 МПа). Наоборот, для твердых адгезивов характерны небольшие значения максимального растяжения ( $\epsilon < 1$ ) при высоком напряжении отрыва штока. На кривых зон-



**Рис. 8.** Зависимости напряжения  $\sigma_n$  от деформации  $\varepsilon$  в процессе зондирования липкости бинарной смеси С2 с 35 мас. % триэтилцитрата (1) и тройной смеси полиоснование С2–поликислота С1 (10 : 1)–пластификатор триэтилцитрат (35 мас. %) (2). Скорость отрыва штока 0.1 мм/с.  $W = 126$  (1) и 31 Дж/м<sup>2</sup> (2).

дирования липкости пик напряжения в момент отрыва соответствует процессам кавитации и распада адгезионной пленки на отдельные фибриллы, а наличие плато и соответствующее ему значение напряжения отрыва штока характеризуют деформационную прочность образовавшихся фибрилл. Затрата механической энергии на фибрилляцию адгезива является основным фактором, определяющим работу разрушения адгезионной связи [45]. Адгезионные соединения твердых адгезивов разрушаются посредством кавитации в адгезионном слое, за которой не следует фибрилляция. В результате этого кривые зондирования липкости приобретают форму более или менее симметричного пика в отсутствие выраженного плато.

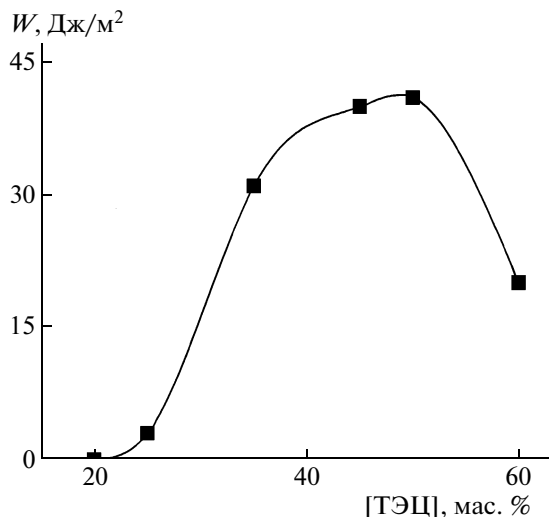
Как видно из данных рис. 8, введение полимерного шивателя С1 в смесь пленкообразующего полимера С2 с триэтилцитратом вызывает разительное изменение механизма деформации материала от типичного для жидких адгезивов (кривая 1) к типу деформации, характерного для твердых адгезивов (кривая 2). Максимальное напряжение отрыва штока, соответствующее моменту кавитации, при этом не меняется, в то время как работа отрыва штока (площадь под кривыми на рис. 8) уменьшается в 4 раза — с 126 до 31 Дж/м<sup>2</sup>. Эти величины характеризуют общее количество энергии, затраченной на разрушение адгезионного соединения, и определяют прочность адгезионной связи. Кривая 1 на рис. 8 соответствует когезионному типу разрыва адгезионной связи, в то время как кривая 2 типична для адгезионного разрушения.



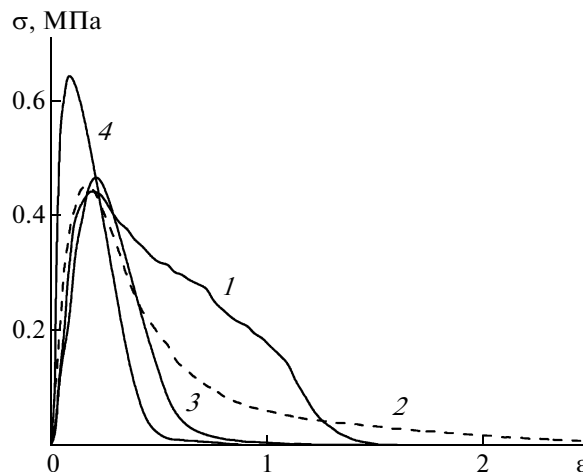
**Рис. 9.** Влияние концентрации триэтилцитрата на механизм деформации адгезионного слоя интерполимерного комплекса С2 с С1 (10 : 1). Скорость отрыва штока 0.1 мм/с. [Триэтилцитрат] = 25 (1), 35 (2), 45 (3), 50 (4) и 60% (5).

#### Влияние пластификатора на адгезионные свойства комплекса полиоснование–поликислота.

Как показывают данные, приведенные на рис. 9, введение пластификатора в поликомплекс С2 с С1 вызывает изменение механизма деформации от типа, характерного для твердых адгезивов (25 мас. % триэтилцитрата), на деформацию, присущую вязкоупругим адгезивам. С увеличением концентрации пластификатора величина максимального напряжения отрыва увеличивается, проходя через максимум при содержании пластификатора 35–45 мас. %, и затем понижается. Появление плато на кривых зондирования липкости указывает на вклад процесса фибрилляции адгезионного слоя. Величина максимального удлинения фибрилл возрастает с повышением содержания пластификатора. В результате величина работы разрушения адгезионного соединения проходит через максимум при содержании пластификатора 50–55 мас. % (рис. 10). В то же время форма кривой зондирования липкости для смеси с 50 мас. % триэтилцитрата свидетельствует об адгезионном типе разрушения адгезионного соединения, разрыв адгезионного слоя с поверхностью стального штока для смеси, содержащей 60 мас. % пластификатора, протекает по когезионному механизму. Адгезионный тип разрыва связи на кривых зондирования липкости проявляется в резком падении напряжения отрыва штока в момент разрушения, тогда как для когезионного механизма характерно плавное снижение напряжения отрыва штока на заключительном участке кривой (рис. 9).



**Рис. 10.** Работа разрушения адгезионного соединения интерполимерного комплекса С2 с С1 (10 : 1) со стальным субстратом как функция концентрации триэтилцитрата в смеси.



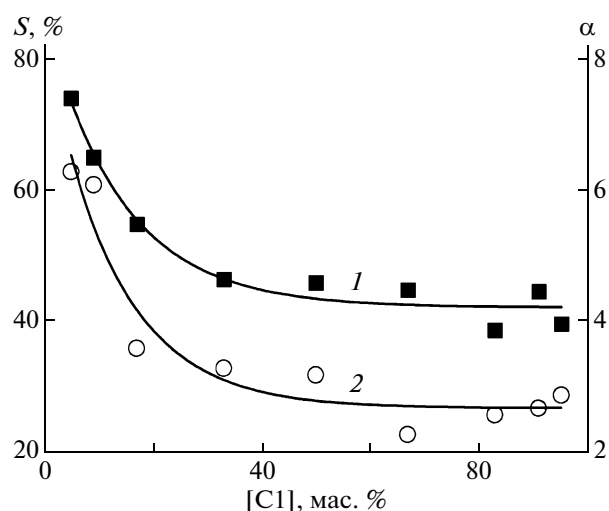
**Рис. 11.** Влияние гидрофильности пластификаторов триэтилцитрата (1), ацетилтриэтилцитрата (2), трибутилцитрата (3) и ацетилтрибутилцитрата (4) на адгезионное поведение интерполимерного комплекса С2 с С1 (10 : 1). Концентрация пластификатора 45 мас. %.  $W = 40$  (1, 2), 22 (3) и 24 Дж/м<sup>2</sup> (4). Скорость отрыва штока 0.1 мм/с.

Как следует из данных, представленных на рис. 11, гидрофильность пластификатора оказывает существенное воздействие на механизм разрушения адгезионных соединений интерполимерного комплекса С2 с С1. Величина работы отрыва штока от поверхности пленки адгезива увеличивается с ростом гидрофильности пластификатора в ряду ацетилтрибутилцитрат < трибутилцитрат ≪ ацетилтриэтилцитрат ≈ триэтилцитрат. Смеси с гидрофобными пластификаторами (ацетилтрибутилцитрат и трибутилцитрат) ведут себя как твердые адгезивы, разрушающиеся без фибриляции адгезионного слоя. Для смесей интерполимерного комплекса с гидрофильными пластификаторами (ацетилтриэтилцитрат и триэтилцитрат) характерен процесс фибриляции, который особенно выражен для наиболее гидрофильного пластификатора триэтилцитрата.

**Влагопоглощение и растворимость в воде адгезивов на основе комплекса полиоснование–поликислота.** Как видно из данных, представленных на рис. 12, образование комплекса между полиоснованием С2 и поликислотой С1 ведет к частичной потере растворимости полимерной смеси (выраженной в терминах величины золь-фракции  $S$ ), и уменьшению предела набухания сетки интерполимерного комплекса  $\alpha$ .

Предел набухания – фундаментальная характеристика полимерных гелей, которая связана с плотностью полимерной сетки. Чем выше величина  $\alpha$ , тем плотнее сетка [46]. Данные золь-гель-анализа, приведенные на рис. 13, показывают, что плотность сетки интерполимерного комплекса

контролирует растворимость геля в воде. С увеличением концентрации в смеси полимерного сшивателя С1 сетка нековалентных связей между полиоснованием и поликислотой становится гуще, в результате чего содержание растворимой фракции и степень набухания геля уменьшаются, достигая предела при концентрации поликислоты выше 40 мас. % (рис. 12). Набухание полимерной сетки в триэтилцитрате вызывает некоторое уменьшение плотности сшивков и повышение



**Рис. 12.** Влияние концентрации полимерного сшивателя С1 на растворимость  $S$  (1) и предел набухания  $\alpha$  (2) смеси С2 с С1 (20 : 1) и 45 мас. % триэтилцитрата в воде при pH 5.6.

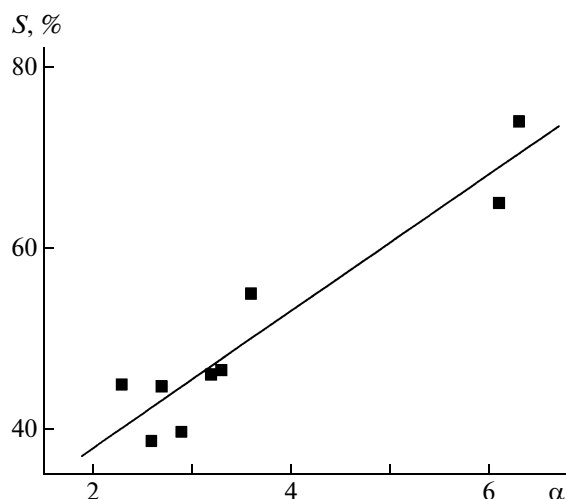


Рис. 13. Взаимосвязь между растворимостью  $S$  и пределом набухания  $\alpha$  в воде смеси C2 с C1 (20 : 1) и 45 мас. % триэтилцитрата при pH 5.6.

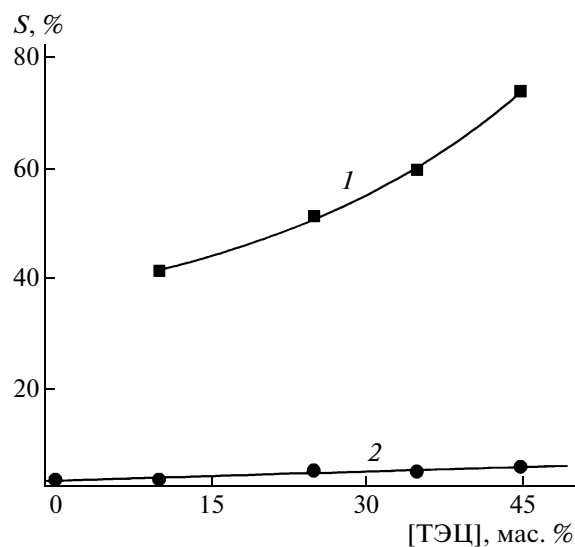


Рис. 14. Влияние концентрации триэтилцитрата на растворимость  $S$  (1) и величину предела набухания  $\alpha$  (2) комплекса C2 с C1 (20 : 1) при pH 5.6.

растворимости и предела набухания интерполимерного комплекса в воде (рис. 14).

Таким образом, данные, представленные в этом разделе, свидетельствуют о том, что основные функциональные свойства АЧД на основе пластифицированных интерполимерных комплексов, такие как адгезия, механические свойства и водоабсорбирующая способность, можно направленно регулировать изменением состава смеси полиоснование—поликислота—пластификатор.

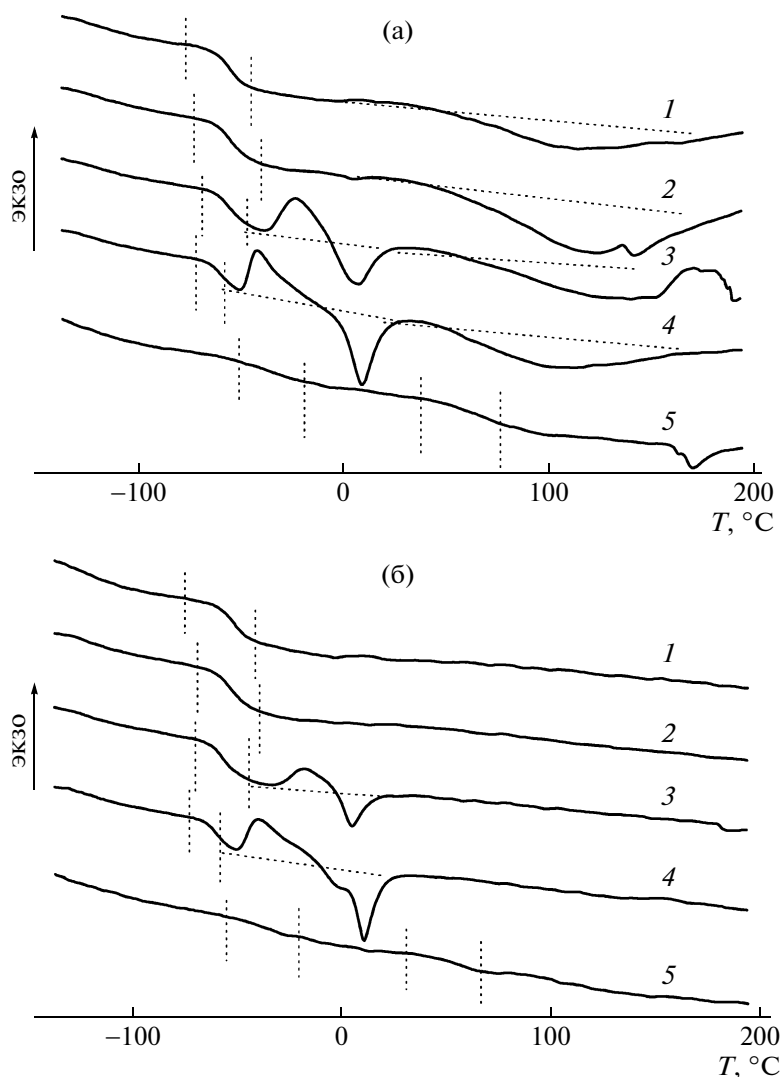
*Свойства чувствительных к давлению адгезивов на основе комбинации интерполимерного и полимер-олигомерного типов связывания*

**Основные различия в свойствах и растворимости адгезивов на основе интерполимерных и полимер-олигомерных комплексов.** Механизм межмолекулярного связывания, фазовое поведение, вязкоупругие и адгезионные свойства полимер-олигомерных комплексов высокомолекулярного ПВП с олигомерными фракциями ПЭГ подробно описаны в наших ранних публикациях [27–41] и в обзоре [23]. Поэтому ниже мы остановимся только на некоторых отличиях, которые дает использование смесей полимер—олигомер по сравнению со смесями полимеров, несущих комплементарные реакционноспособные группы в мономерных звеньях основных цепей.

Некооперативный характер связывания ПЭГ с ПВП позволяет получать адгезивы, свойства которых не в столь сильной степени зависят от процедуры смешения, чем свойства интерполимерных комплексов. Адгезивы ПВП—ПЭГ могут быть получены как методом полива—сушки из

водных или спиртовых растворов, так и с помощью прямого смешения компонентов в отсутствие растворителя. В смесях ПВП—ПЭГ последний выполняет функцию как нековалентного сшивателя пленкообразующего полимера (ПВП), так и пластификатора, поэтому введения третьего компонента для получения адгезива, как правило, не требуется. Наилучшей адгезией обладают смеси ПВП с 36 мас. % ПЭГ 400, в которых состав стехиометрического комплекса ПВП—ПЭГ практически совпадает с составом смеси. Смеси, содержащие менее 36 мас. % ПЭГ 400 деформируются как достаточно плотно сшитые каучуки, и для них характерен адгезионный тип разрушения адгезионной связи. Смеси, содержащие более 36 мас. % ПЭГ, ведут себя как вязкопластичные материалы с пределом текучести, который уменьшается с повышением концентрации ПЭГ в смеси. При этом разрушение их адгезионных соединений с различными субстратами протекает по когезионному механизму.

В отличие от интерполимерных комплексов полимер-олигомерные комплексы, сформированные из водорастворимых компонентов, полностью растворимы в воде, хотя, судя по их набуханию, в комплексах существует полимерная сетка и гель-фракция [47, 48]. Сорбция воды вплоть до ее содержания 10–12 мас. % в полимерной смеси ПВП—ПЭГ способствует увеличению прочности адгезионных соединений. Это дало основание предположить, что посредством комбинации полимер-олигомерного и полимер-полимерного типов комплексообразования в смесях ПВП—ПЭГ возможно получение водонабухающих, но не растворимых в воде гидроакти-



**Рис. 15.** Термограммы нагревания тройных смесей ПВП–ПЭГ 400–С1, содержащих 5 мас. % ПЭГ и 4.0 (1), 8.3 (2), 11.5 (3), 14.3 (4) и 35.7 мас. % С1 (5). а – влажные смеси, содержащие 3 мас. % абсорбированной воды; б – сухие смеси. Скорость нагревания 20 град/мин. Пояснения в тексте.

вируемых АЧД. Поливинилпирролидон принадлежит к классу полиоснований и в этом смысле он способен заменить С2 в интерполимерном комплексе с поликислотами, такими как С1. Приведенные ниже данные посвящены описанию свойств адгезионных тройных смесей ПВП–ПЭГ 400–С1.

**Фазовое поведение тройных смесей пленкообразующего полимера с полимерным и олигомерным сшивателями.** В отличие от интерполимерных комплексов полиэлектролитов, комплексы ПВП–ПЭГ–С1 основаны только на водородном связывании между компонентами смеси. Карбоксильные группы в мономерных звеньях ПВП образуют Н-связи с протонодонорными гидроксильными концевыми группами ПЭГ и с карбоксильными группами макромолекулы С1. В свою

очередь карбоксильные группы поликислоты С1 способны также давать водородные связи с концевыми гидроксильными группами ПЭГ и с атомами кислорода в оксиэтиленовых звеньях цепи ПЭГ. К тому же молекулы абсорбированной воды также могут образовывать водородные связи со всеми перечисленными выше функциональными группами полимеров. Конкурентное водородное связывание в смесях ПВП–ПЭГ 400–С1–вода было изучено методами ИК-Фурье спектроскопии и квантово-химического моделирования [49]. Показано, что энергия образования водородных связей убывает в ряду ПВП–С1–ПЭГ(ОН) > ПВП–(НО)ПЭГ(ОН)–ПВП > ПВП–Н<sub>2</sub>O > ПВП–ПЭГ(ОН) > С1–О–ПЭГ(–О–) > > ПВП–С1 > С1–О–ПЭГ(ОН). Таким образом, наиболее энергетически выгодны тройной ком-

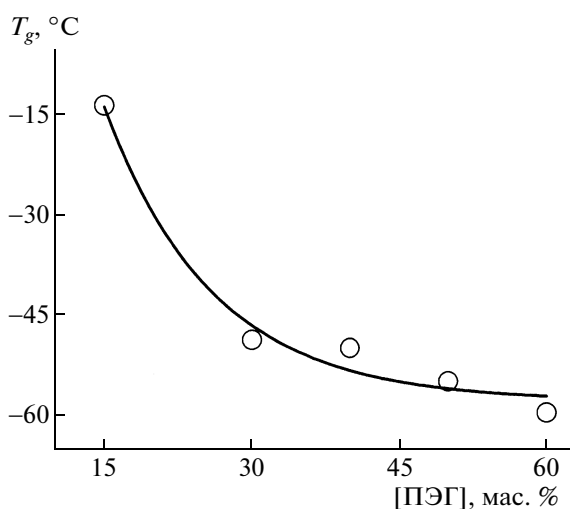


**Таблица 2.** Количество связанного (некристаллизующегося) ПЭГ и абсорбированной воды в смесях с разной концентрацией С1 и фиксированным содержанием ПЭГ (50%)

Содержание С1, %	Количество абсорбированной воды, %	Количество связанного ПЭГ, %	Количество связанного ПЭГ, % (сухая смесь)
	влажная смесь		
8.3	3.5	50.0	50.0
11.54	2.0	40.1	45.2
14.3	1.9	34.9	36.9
28.0	2.1	30.4	—
35.7	0.5	50.0	50.0

плекс ПВП–С1–ПЭГ(ОН), а также комплекс, в котором две макромолекулы ПВП оказываются сшитыми водородными связями по концевым группам ПЭГ. Включение молекул воды в водородное связывание комплементарных групп полимеров приводит к увеличению выигрыша энергии при образовании связей. Этилакрилатные звенья С1 образуют только очень слабые водородные связи.

Молекулярное взаимодействие определяет фазовое поведение полимерной смеси, которое в свою очередь задает макроскопические свойства композиционного материала, такие как вязкоупругость, адгезия и набухание в воде. Термограммы ДСК сухих и равновесно влажных смесей, содержащих разное количество полимерного сшивателя С1, представлены на рис. 15. В смесях, содержащих менее 30 мас. % С1, наблюдается



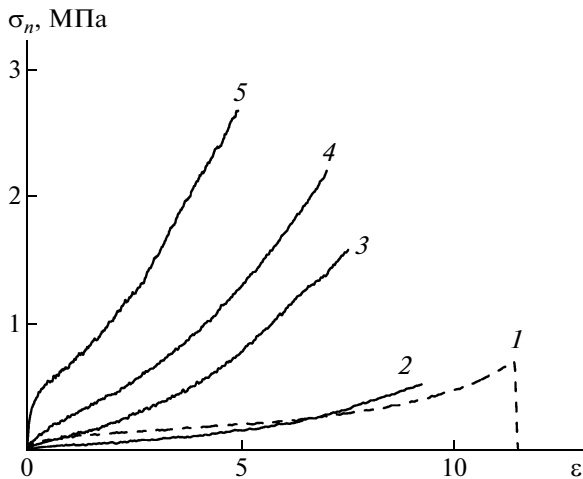
**Рис. 16.** Зависимость  $T_g$  тройных смесей ПВП–ПЭГ–С1 от содержания ПЭГ. [ПВП] : [С1] = 5 : 1.

только один переход стеклования, и потому они являются однофазными. Следует отметить еще раз, что бинарная смесь ПВП–ПЭГ 400 также однофазна во всем диапазоне составов. Однако для тройной смеси комплекса ПВП–ПЭГ с 36.7 мас. % С1 обнаруживаются два значения  $T_g$  при  $-38$  и  $+55^\circ\text{C}$ . Оба значения  $T_g$  не характерны для исходных компонентов и зависят от состава смеси. Это указывает на то, что наблюдаемые переходы относятся к смешанным фазам и, следовательно, вся система частично совместима. Основываясь на результатах исследования фазового состояния бинарных смесей ПВП–ПЭГ, логично предположить, что нижняя  $T_g$  относится к комплексу ПВП–ПЭГ–С1, тогда как верхняя  $T_g$  соответствует фазе, обогащенной поликислотой. Дальнейшее повышение концентрации С1 в смеси приводит к быстрому росту  $T_g$ , т.е. к накоплению несвязанного С1.

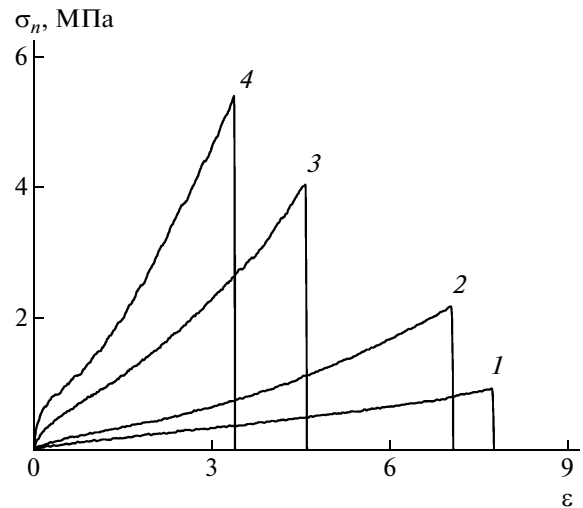
Наиболее интересной чертой термограмм ДСК, представленных на рис. 15, является тот факт, что эндотермический пик плавления ПЭГ 400 в смеси при  $6-7^\circ\text{C}$  и симметричный ему экзотермический пик холодной кристаллизации ПЭГ в диапазоне  $-42...-22^\circ\text{C}$  появляются в области концентрации С1 10–30 мас. % и снова исчезают при его содержании 36 мас. % и выше. В смесях, где отсутствует пик холодной кристаллизации, ПЭГ полностью ассоциирован с ПВП и С1 в аморфной фазе. Расчет содержания несвязанного (кристаллического) ПЭГ 400 в тройных смесях, выполненный по формуле (1), позволяет определить долю связанного ПЭГ в аморфной фазе (табл. 2). В бинарных смесях с ПВП несвязанный ПЭГ появляется лишь при его содержании 50 мас. % и более [31].

Таким образом, данные ДСК, представленные на рис. 15 и в табл. 2, свидетельствуют о том, что введение С1 в смесь ПВП с ПЭГ вызывает сначала увеличение степени связывания ПЭГ. При дальнейшем возрастании концентрации поликислоты происходит частичное вытеснение ПЭГ из его комплекса с ПВП вследствие конкурентного связывания карбонильных групп ПВП с карбоксильными группами С1. Наконец, при содержании С1 более 36 мас. % свободный ПЭГ начинает связываться с карбоксилами поликислоты и снова переходит в аморфное состояние. Фазовое поведение тройных смесей ПВП–ПЭГ–С1 хорошо объясняется приведенными выше результатами оценки конкурентного взаимодействия компонентов в системе и связывания ПЭГ с ПВП и поликислотой.

С увеличением концентрации ПЭГ 400  $T_g$  смеси плавно понижается (рис. 16). ПЭГ является хорошим пластификатором для интерполимерного комплекса ПВП с С1.



**Рис. 17.** Влияние содержания С1 на механическое поведение пленок ПВП–ПЭГ (50 мас. %)–С1 при растяжении. Содержание воды в пленках 7 мас. %. 1 – бинарная смесь ПВП с 36 мас. % ПЭГ, 2–5 – содержание С1 4 (2), 6 (3), 8,33 (4) и 12,54 мас. % (5). Скорость растяжения 1 мм/с.

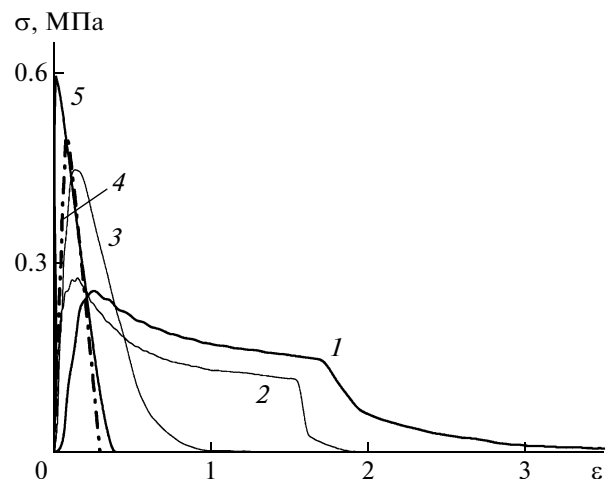


**Рис. 18.** Влияние концентрации ПЭГ 400 на механические свойства пленок ПВП–ПЭГ–С1. Содержание воды в материале 7 мас. %. Отношение концентраций ПВП и С1 составляет 5 : 1. Скорость растяжения 1 мм/с. [ПЭГ] = 60 (1), 50 (2), 40 (3) и 30 мас. % (4).

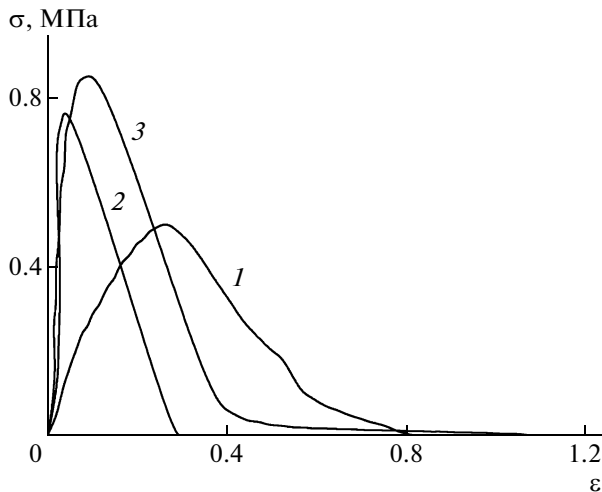
**Механические свойства тройных смесей ПВП–ПЭГ–С1.** Влияние концентрации полимерного сшивателя С1 на кривые одноосного растяжения смесей ПВП–ПЭГ–С1 показано на рис. 17. Увеличение содержания поликислоты в тройных смесях ведет к значительному повышению разрывной прочности материала, уменьшению величины относительного удлинения пленок при разрыве и изменению формы деформационных кривых от типа, характерного для упругих жидкостей (содержание С1 до 4 мас. %), к кривым, типичным для деформации сшитых эластомеров. Наклон начального участка кривых напряжение–деформация определяет модуль упругости материала. С повышением концентрации полимерного сшивателя он плавно возрастает от 0,2 до 4,7 МПа, что указывает на увеличение плотности сшивки макромолекул пленкообразующего полимера (ПВП). Повышение концентрации ПЭГ в смеси вызывает обратный эффект (рис. 18). ПЭГ оказывает явно выраженное пластифицирующее действие на комплекс ПВП–С1.

Уместно напомнить, что величина напряжения при разрыве характеризует когезионную прочность деформированного материала, а величина максимального относительного удлинения прямо пропорциональна свободному объему. Таким образом, введение полимерного сшивателя повышает когезионную прочность и уменьшает свободный объем. Поскольку эти два фактора определяют адгезионную способность материала, логично предположить, что увеличение концентрации поликислоты в смесях ПВП–ПЭГ приведет к значительному изменению адгезии.

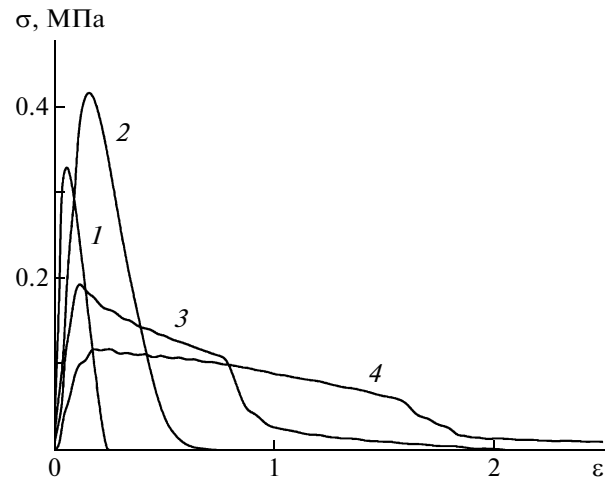
**Влияние содержания полимерного сшивателя на адгезионные свойства смесей ПВП–ПЭГ.** Как следует из кривых зондирования липкости, приведенных на рис. 19, смесь, содержащая 2 мас. % С1, при разрыве адгезионного соединения деформируется как типичный АЧД с фибрилляцией адгезионного слоя, о чем свидетельствует плато на кривой напряжение отрыва–деформация. Двукратное увеличение концентрации полимерного сшивателя повышает когезионную прочность, и фибрилляция адгезива менее выражена. Площадь



**Рис. 19.** Влияние концентрации поликислоты на адгезионное поведение тройных смесей ПВП–ПЭГ (50 мас. %)–С1. Содержание воды в смесях 7 мас. %. Скорость отрыва штока от поверхности пленки адгезива 0,1 мм/с. [С1] = 2 (1), 4 (2), 6 (3), 11,54 (4) и 8,33 мас. % (5).



**Рис. 20.** Влияние концентрации поликислоты (С3) на адгезионные свойства тройных смесей ПВП–ПЭГ (40 мас. %)–С3. Скорость отрыва штока от поверхности пленки адгезива 0.1 мм/с. [С3] = 10 (1), 20 (2) и 15 мас. % (3).  $W = 43$  (1), 22 (2) и 48 Дж/м<sup>2</sup> (3).



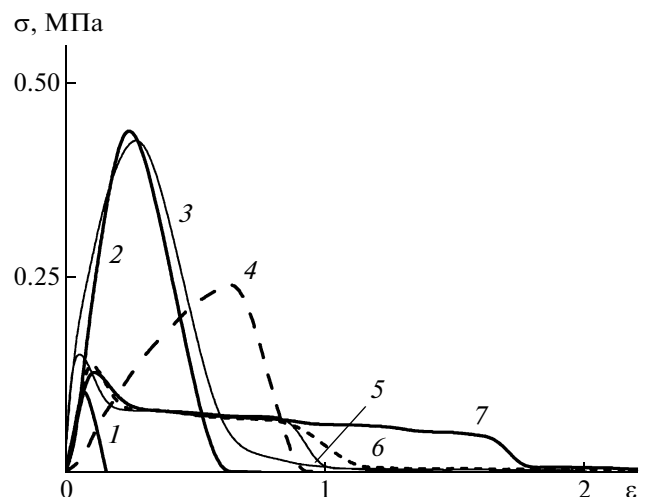
**Рис. 21.** Влияние концентрации ПЭГ 400 на адгезионное поведение смесей ПВП с ПЭГ и С1. Содержание С1 и воды в смесях 8.33 и 12 мас. % соответственно. Скорость отрыва штока 0.1 мм/с. [ПЭГ 400] = 30 (1), 40 (2), 50 (3) и 60 мас. % (4);  $W = 6$  (1), 12 (2), 18 (3) и 21 Дж/м<sup>2</sup> (4).

под кривой, определяющая величину работы отрыва штока от поверхности адгезива, уменьшается. Дальнейшее повышение содержания полимерного сшивателя кардинально меняет форму кривой и механизм деформации, который становится типичным для разрушения адгезионных соединений твердых адгезивов. Величина работы разрыва адгезионной связи максимальна для смеси, содержащей минимальное количество полимерного сшивателя ( $W = 37$  Дж/м<sup>2</sup> при 2 мас. % С1), и плавно уменьшается с возрастанием концентрации сшивателя.

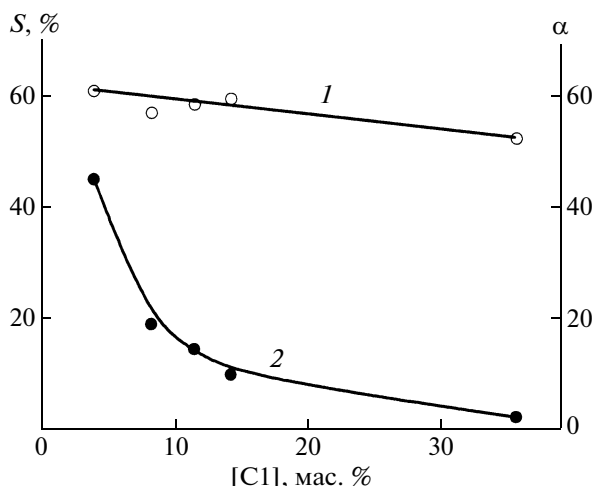
Наблюдаемые явления имеют общий характер и могут быть также реализованы для других пленкообразующих полимеров и полимерных сшивателей. На рис. 20 показано влияние другого карбоксилсодержащего полимера – С3 на адгезионное поведение смесей ПВП с ПЭГ. Как и С1, увеличение концентрации С3 в смеси с ПВП и ПЭГ 400 приводит к повышению жесткости адгезива. В этом случае величина работы разрушения адгезионного соединения с увеличением содержания полимерного сшивателя проходит через максимум при 15%-ной концентрации С3 ( $W = 48$  Дж/м<sup>2</sup>).

**Влияние концентрации ПЭГ и абсорбированной воды на адгезионные свойства смесей ПВП–ПЭГ–С1.** Кривые зондирования липкости смесей ПВП–ПЭГ–С1, содержащих различное количество ПЭГ 400, приведены на рис. 21. ПЭГ действует как типичный пластификатор интерполимерного комплекса ПВП–С1, способствуя повышению липкости смесей вследствие усиления

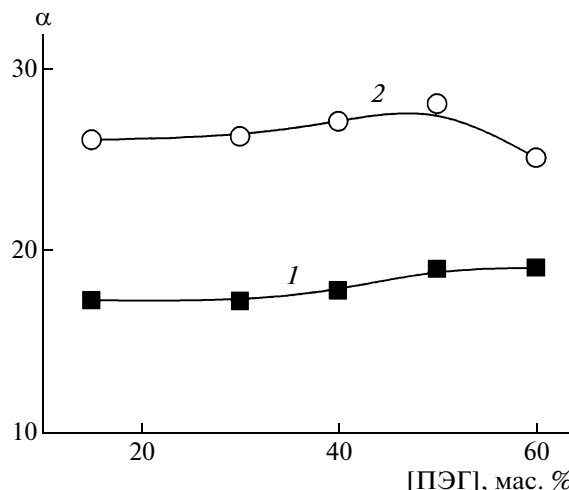
фибрилляции адгезионного слоя при отрыве штока от его поверхности. В этом смысле действие ПЭГ противоположно действию полимерного сшивателя. С ростом содержания ПЭГ в смеси от 30 до 60 мас. % величина работы разрушения адгезионного соединения монотонно увеличивается, тогда как максимальное напряжение отрыва проходит через максимум при содержании ПЭГ в смеси 40 мас. %.



**Рис. 22.** Влияние содержания абсорбированной воды на адгезионные свойства смеси ПВП с 29 мас. % ПЭГ 400 и 12 мас. % С1. Скорость отрыва штока 0.1 мм/с. Количество абсорбированной воды 11 (1), 15 (2), 17 (3), 20 (4), 30 (5), 36 (6) и 40 мас. % (7).



**Рис. 23.** Зависимость содержания золь-фракции  $S$  (1) и величины предела набухания  $\alpha$  (2) гидрогеля на основе тройной смеси ПВП–ПЭГ–С1 от содержания полимерного сшивателя С1 в смеси при рН 4.6. Содержание ПЭГ в смеси 50 мас. %.



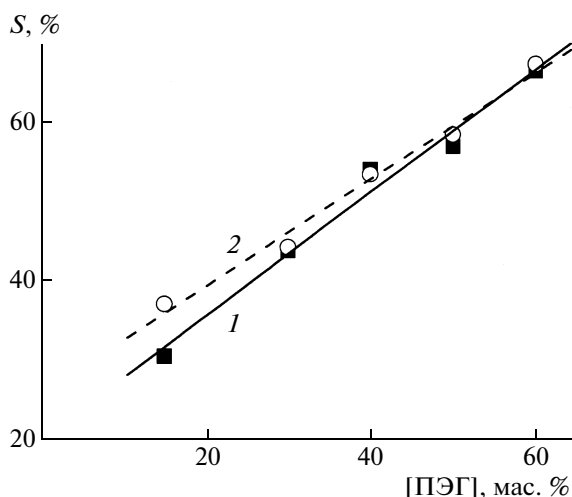
**Рис. 24.** Зависимость величины предела набухания адгезионного гидрогеля ПВП–ПЭГ–С1 от содержания ПЭГ в смеси при рН 4.6 (1) и 5.6 (2). Соотношение концентраций ПВП и С1 в смеси 5 : 1.

Другим пластификатором системы ПВП–ПЭГ–С1 является вода. Как следует из рис. 22, увеличение содержания влаги в смеси выше 17–20 мас. % инициирует процесс фибриллизации адгезива, о наличии которого свидетельствует появление плато на кривых зондирования липкости. Фибриллизация адгезива возникает вследствие уменьшения его когезионной прочности, на что указывает уменьшение величины максимального напряжения отрыва штока, при котором происходит кавитация пленки адгезива и зарождение фибрилл. Величина работы разрушения адгезионного соединения возрастает с повышением содержания влаги, проходя через максимум 16 Дж/м<sup>2</sup> при содержании воды 17 мас. % и достигая постоянного значения 10–12 Дж/м<sup>2</sup> в смесях с более высокой влажностью (20–40 мас. %).

Такое изменение адгезионного поведения в зависимости от содержания влаги в смеси характерно для биоадгезивов, которые не проявляют липкости в сухом состоянии, но прилипают к влажным субстратам и обладают адгезионной способностью в увлажненном состоянии [49]. Однако прочность адгезионных соединений типичных биоадгезивов чрезвычайно низка [15] по сравнению с АЧД и адгезивами ПВП–ПЭГ–С1. В этом смысле последние удачно сочетают способность прилипать к влажным субстратам с высокой адгезионной прочностью. Чувствительные к давлению биоадгезивы на основе смесей ПВП с ПЭГ и С1 уже нашли широкое применение в фармации в качестве пленок для отбеливания эмали зубов [51].

**Абсорбция влаги гидрогелевыми адгезивами на основе смесей, сочетающих интерполимерный и полимер-олигомерный механизмы комплексообразования.** В то время как полимер-олигомерный комплекс ПВП–ПЭГ легко растворим в воде, смеси ПВП–ПЭГ, содержащие С1, растворимы лишь ограниченно (рис. 23). С увеличением концентрации С1 в смесях содержание растворимой фракции постепенно уменьшается. Это означает, что узлы сетки интерполимерного комплекса, состоящие из последовательности многих водородных связей (рис. 2), значительно более стабильны в воде, чем узлы сетки полимер-олигомерного комплекса, состоящие из единичных Н-связей (рис. 3).

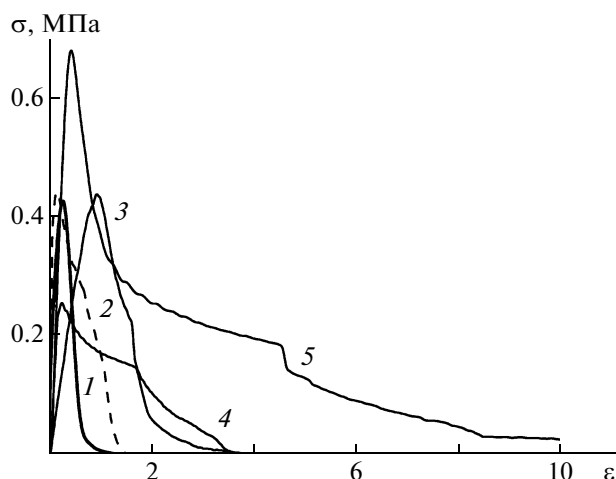
Предел набухания определяется плотностью сетки водородных связей между комплементарными группами в макромолекулах обоих полимеров и олигомера. С увеличением концентрации полимерного сшивателя и при фиксированном содержании олигомера (рис. 23) предел набухания уменьшается, указывая тем самым на возрастание плотности сетки. Однако он фактически не зависит от содержания ПЭГ в смеси (рис. 24), так что набухание и растворимость гидрогелей практически целиком определяются плотностью значительно более конкурентноспособной сетки интерполимерных сшивков. С ростом концентрации ПЭГ в смеси содержание растворимой фракции увеличивается (рис. 25), указывая на то, что ПЭГ – самый растворимый компонент гидрогеля, и, кроме того, он относительно слабо связан с сеткой интерполимерного комплекса.



**Рис. 25.** Зависимость содержания растворимой фракции в гидрогеле ПВП–ПЭГ–С1 от содержания ПЭГ в смеси при pH 4.6 (1) и 5.6 (2). Соотношение концентраций ПВП и С1 в смеси 5 : 1.

Набухание и растворимость гидрогелей ПВП–ПЭГ–С1 существенно зависят от pH среды (рис. 24 и 25). Чем выше pH, тем сильнее набухает гидрогель и тем легче он растворяется. Гидрогель набухает в 15–30 раз. Увеличение набухания и растворимости с ростом pH среды объясняется частичной ионизацией карбоксильных групп С1, в результате чего цепи поликислоты приобретают отрицательный заряд и электростатически расталкиваются, а также уменьшается количество протонированных карбоксильных групп, участвующих в образовании Н-связанных межцепных сшивков с макромолекулами ПВП.

**Адгезионные свойства Corplex™ адгезивов на основе интерполимерных и полимер-олигомерных комплексов в сравнении со свойствами типичных гидрофобных адгезивов.** Сила отслаивания адгезивов Corplex™ от стандартного субстрата соизмерима с величинами, характерными для различных гидрофобных АЧД [15, 19]. Более детальную информацию об адгезионных свойствах дает метод зондирования липкости. Как видно из данных, показанных на рис. 26, адгезивы на основе интерполимерных и полимер-олигомерных комплексов менее склонны к течению, чем типичные гидрофобные АЧД, представленные на рисунке акриловым адгезивом Duto-Tak 87-900А. Их фибриляция выражена слабее по сравнению с акриловыми АЧД, что вполне понятно в свете их сетчатой структуры. Для нековалентно сшитых адгезивов Corplex™ характерен адгезионный тип отрыва штока от поверхности адгезионной пленки. Максимальное напряжение отрыва в целом несколько ниже, чем для акриловых АЧД. Скорее



**Рис. 26.** Сравнение адгезионных свойств адгезивов Corplex™ и типичных гидрофобных АЧД: 1 – ПВП–ПЭГ (29 мас. %)—С1 (12 мас. %) + 17 мас. %  $H_2O$ ; 2 – С2–С1 (10 : 1)—ТЭЦ (45 мас. %); 3 – ПВП–ПЭГ (50 мас. %)—С1 (2 мас. %); 4 – ПВП–ПЭГ (36 мас. %); 5 – акриловый адгезив Duto-Tak 87-900А.

всего, это связано не с тем, что кавитация в таких адгезивах наблюдается при меньшем напряжении, поскольку известно, что напряжение, при котором возникает кавитация, тем выше, чем больше модуль упругости материала [18, 52]. Для адгезивов на основе интерполимерных комплексов модуль упругости выше, чем у несшитых и слабо сшитых АЧД. Данный факт можно объяснить тем, что, будучи более жесткими, адгезивы Corplex™ при эквивалентной силе прижатия к субстрату обеспечивают меньшую площадь контакта, чем более мягкие гидрофобные акриловые АЧД.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Corplex™-технология создания новых полимерных смесевых адгезивов и биоадгезивов посредством смешения неадгезионных полимеров и олигомеров, способных образовывать друг с другом комплексы путем водородного, электростатического или ионного связывания, привела к появлению нового класса АЧД с принципиально новыми свойствами: возможностью регулирования адгезионных, механических свойств и влагоабсорбирующей способности материалов с помощью изменения состава композиции; увеличением прочности адгезионной связи путем увлажнения субстрата; способностью поглощать большое количество влаги с сохранением высокого уровня адгезии материала.

Такие адгезионные материалы нашли применение в фармации как адгезивы, контактирую-

шие с кожей, мукозальными мембранами полости рта и зубной тканью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда гражданских исследований и разработок CRDF, США (грант RUC 1-1658-МО-06).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology / Ed. by D. Satas. Rhode Island: Satas and Associates, 1999.
2. *Benedek I.* Pressure Sensitive Adhesives and Applications. New York: Marcel Dekker, 1997.
3. Developments in Pressure-Sensitive Products / Ed. by I. Benedek. Boca Raton; London; New York: CRC Taylor and Francis, 2006.
4. *Kinloch A.J.* // Adhesion Science and Engineering / Ed. by D.A. Dillard, A.V. Pocius. Amsterdam; Boston; London: Elsevier. 2002. V. I. Ch. 17.
5. *Moon S., Foster M.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 8108.
6. *Ghosh T.K., Pfister W.R., Yum S.I.* Transdermal and Topical Drug Delivery Systems. Buffalo Grove, Illinois, USA: Interpharm Press Inc., 1997.
7. *Venkatraman S., Gale R.* // Biomaterials. 1998. № 19. P. 1119.
8. *Peppas N., Sahlin J.J.* // Biomaterials. 1996. № 17. P. 1553.
9. *Woodley J.* // Clin. Pharmacokinet. 2001. V. 40. № 2. P. 77.
10. *Ovington L.* Wound Care Products, Advances in Skin and Wound Care. 2001. V. 14. № 5. P. 259.
11. *Knight J.* // J. Am. Acad. Nurse Pract. 2001. V. 13. № 1. P. 13.
12. *Khan T.A., Peh K.K., Ch'ng H.S.* // J. Pharm. Pharmaceut. Sci. 2000. V. 3. № 3. P. 303.
13. *Tokumura F., Umekage K., Sado M., Otsuka S., Suda S., Taniguchi M., Yamori A., Nakamura A., Kawai J., Oka K.* // Skin Res. Technol. 2005. V. 11. P. 102.
14. *Eliades T., Katsavrias E., Eliades G.* // Eur. J. Orthod. 2002. V. 24. № 1. P. 35.
15. *Feldstein M.M., Singh P., Cleary G.W.* // Handbook of Pressure Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein, Boca Raton; London; New York: CRC Taylor and Francis, 2008. V. 2. Ch. 8.
16. *Feldstein M.M.* // Handbook of Pressure Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York: CRC Taylor and Francis, 2008. V. 1. Ch. 12.
17. *Feldstein M.M.* // Developments in Pressure-Sensitive Products / Ed. by I. Benedek. Boca Raton; New York; London: CRC Taylor and Francis, 2006. Ch. 4.
18. *Feldstein M.M., Creton C.* // Pressure-Sensitive Design, Theoretical Aspects / Ed. by I. Benedek. Leiden; Boston: VSP Brill, 2006. V. 1. Ch. 2.
19. *Feldstein M.M., Cleary G.W., Platé N.A.* // Developments in Pressure-Sensitive Products / Ed. by I. Benedek. Boca Raton; London; New York: CRC Taylor and Francis, 2005. Ch. 9.
20. *Feldstein M.M., Cleary G.W., Singh P.* // Pressure-Sensitive Design and Formulation, Application / Ed. by I. Benedek. Leiden; Boston: VSP Brill, 2006. V. 2. Ch. 3.
21. *Cleary G.W., Feldstein M.M., Beskar E.* // Pharma Tech., Sec. Technol. Services. England: Touch Briefings, 2003.
22. Polymer Blends / Ed. by D.R. Paul, C.V. Bucknall. New York: Wiley, 2000.
23. *Фельдштейн М.М.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1905.
24. *Зезин А.Б., Рогачева В.Б.* // Успехи химии и физики полимеров / Под ред. А.А. Берлина, В.А. Кабанова, З.А. Роговина, Г.Л. Слонимского. М.: Химия, 1973. С. 3.
25. *Kabanov V.A., Zezin A.B.* // Soviet Sci. Rev. B. Chem. Rev. 1982. V. 4. P. 207.
26. *Kabanov V.A., Zezin A.B.* // Makromol. Chem., Suppl. 1984. V. 6. P. 259.
27. *Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А., Котомин С.В., Купцов С.А., Игонин В.Е., Гроховская Т.Е., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1316.
28. *Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А., Игонин В.Е., Авдеев Н.Н., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1331.
29. *Li Y., Zhang R., Chen H., Zhang J., Suzuki R., Ohdaira T., Feldstein M.M., Jean Y.C.* // Biomacromolecules. 2003. V. 4. P. 1856.
30. *Feldstein M.M., Shandryuk G.A., Kuptsov S.A., Platé N.A.* // Polymer. 2000. V. 41. № 14. P. 5327.
31. *Feldstein M.M., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A.* // Polymer. 2000. V. 41. № 14. P. 5339.
32. *Feldstein M.M., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A., Platé N.A., Chalykh A.E.* // Polymer. 2000. V. 41. № 14. P. 5349.
33. *Feldstein M.M., Shandryuk G.A., Platé N.A.* // Polymer. 2001. V. 42 № 3. P. 971.
34. *Feldstein M.M., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A., Platé N.A.* // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 981.
35. *Feldstein M.M.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7719.
36. *Feldstein M.M., Roos A., Chevallier C., Creton C., Dormidontova E.D.* // Polymer. 2003. V. 44. № 6. P. 1819.
37. *Roos A., Creton C., Novikov M.B., Feldstein M.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 2395.
38. *Chalykh A.A., Chalykh A.E., Novikov M.B., Feldstein M.M.* // J. Adhesion. 2002. V. 78. № 8. P. 667.
39. *Novikov M.B., Roos A., Creton C., Feldstein M.M.* // Polymer. 2003. V. 44. № 12. P. 3559.
40. *Novikov M.B., Borodulina T.A., Kotomin S.V., Kulichikhin V.G., Feldstein M.M.* // J. Adhesion. 2005. V. 81. № 1. P. 77.
41. *Feldstein M.M., Kulichikhin V.G., Kotomin S.V., Borodulina T.A., Novikov M.B., Roos A., Creton C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. P. 522.
42. *Feldstein M.M., Kiseleva T.I., Bondarenko G.N., Kostina J.V., Singh P., Cleary G.W.* // J. Appl. Polym. Sci. 2009 (в печати).

43. *Fox T.J.* // Bull. Am. Phys. Soc. 1956. V. 1. P. 123.
44. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 24.
45. *Creton C., Fabre P.* // Adhesion Science and Engineering / Ed. by D.A. Dillard, A.V. Pocius. Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2002. V. 1. Ch. 14.
46. *Cutié S.C., Smith P.B., Reim R.E., Graham A.T.* // Modern Superabsorbent Polymer Technology / Ed. by F.L. Buchholz, A.T. Garaham, New York: Wiley-VCH, 1998. Ch. 4.
47. *Bairamov D.F., Chalykh A.E., Feldstein M.M., Siegel R.A., Platé N.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. P. 1128.
48. *Bairamov D.F., Chalykh A.E., Feldstein M.M., Siegel R.A.* // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 18. P. 2674.
49. *Kireeva P.E., Shandryuk G.A., Kostina J.V., Bondarenko G.N., Singh P., Cleary G.W., Feldstein M.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. № 5. P. 3017.
50. *Peppas N., Sahlin J.J.* // Biomaterials. 1996. V. 17. P. 1553.
51. *Singh P., Cleary G.W., Mudumba S., Feldstein M.M., Bairamov D.F.* USA Pat Appl. US 2003/0152528 A1. 2003; PCT Application WO 2004/071323 A2 (26.08.2004).
52. *Chiche A., Dollhofer J., Creton C.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. P. 389.

УДК 541(64+183):532.77

## ВЛИЯНИЕ ГИБКОСТИ И ПОЛЯРНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ НА КИНЕТИКУ ИХ АДсорбЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАЗНОМ СООТНОШЕНИИ АДсорБЕНТ : РАСТВОР

© 2009 г. В. Н. Чорная, Т. Т. Тодосийчук, Г. Я. Менжерес, В. Д. Коновалюк

*Институт химии высокомолекулярных соединений  
Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 12.02.2008 г.

Принята в печать 28.01.2009 г.

С использованием метода ИК-спектроскопии изучена кинетика адсорбции триацетата целлюлозы и полибутилметакрилата, различающихся параметрами термодинамической гибкости, при разном количестве адсорбента в бинарных растворах полимеров и их смесях. Для разных этапов адсорбции в зависимости от концентрации растворов и соотношения адсорбент : раствор определены величина адсорбции, доля связанных сегментов, энергия адсорбционного взаимодействия и коэффициенты диффузии макромолекул, характеризующие скорость адсорбции. Показано, что скорость установления адсорбционного равновесия зависит от полярности и гибкости макромолекулярных цепей. При повышении количества адсорбента макромолекулы гибкоцепного полимера (полибутилметакрилата) в процессе формирования равновесных конформаций претерпевают большие конформационные превращения, чем макромолекулы жесткоцепного полимера (триацетата целлюлозы).

### ВВЕДЕНИЕ

При получении композиционных материалов на основе смесей полимеров важное значение имеет формирование поверхностных слоев на границе раздела связующее–наполнитель в результате адсорбции компонентов связующего на твердой поверхности. В случае многокомпонентных связующих чаще всего наблюдается селективная адсорбция одного из компонентов, имеющего наибольшее сродство к поверхности адсорбента и определяющего межфазное взаимодействие в системе. Большое значение имеет кинетика адсорбции, определяющая состав и структуру адсорбционного слоя и их изменение при достижении системой адсорбционного равновесия.

Вместе с тем в литературе практически нет публикаций по исследованию кинетики адсорбции и структуры адсорбционного слоя, формирующегося из растворов смесей полимеров [1]. В то же время такие исследования особенно важны для смесей полимеров, когда между полимерами различной химической природы существует конкуренция за активные центры адсорбента. Практически не изучена кинетика адсорбции из растворов смесей полимеров при разном количестве твердой фазы в системе, в то время как количество адсорбента является одним из важных фак-

торов, регулирующих состав и структуру адсорбционного слоя.

В настоящей работе изучена кинетика адсорбции из растворов смесей полимеров одной полярности (функциональности), но различной термодинамической гибкости при разном количестве адсорбента в системе. В ней также определена доля связанных сегментов в процессе установления адсорбционного равновесия в зависимости от соотношения количества адсорбента и раствора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были бинарные растворы гибкоцепного ПБМА с  $M_w = 2.7 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 3.28$ , параметром термодинамической гибкости  $\sigma = 2.1$  и жесткоцепного триацетата целлюлозы (ТАЦ) с  $M_w = 1.3 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.15$ ,  $\sigma = 6.0$ , а также растворы их смесей. Кинетику адсорбции полимеров из этих растворов изучали при соотношении адсорбент : раствор = 20 и 40 кг/м<sup>3</sup>. Ранее нами такие исследования были выполнены при соотношении адсорбент : раствор = 10 кг/м<sup>3</sup> [2].

Исследования проводили для разбавленных ( $c < c^*$ ) и полуразбавленных ( $c \geq c^*$ ) растворов: в бинарных растворах концентрация полимера составляла 0.75; 3.0 и 6.0 кг/м<sup>3</sup>, в растворах смесей полимеров концентрация каждого полимера была такая же, а соотношение ТАЦ : ПБМА равно 1 : 1.

E-mail: todos@ukpack.net (Тодосийчук Тамара Тимофеевна).



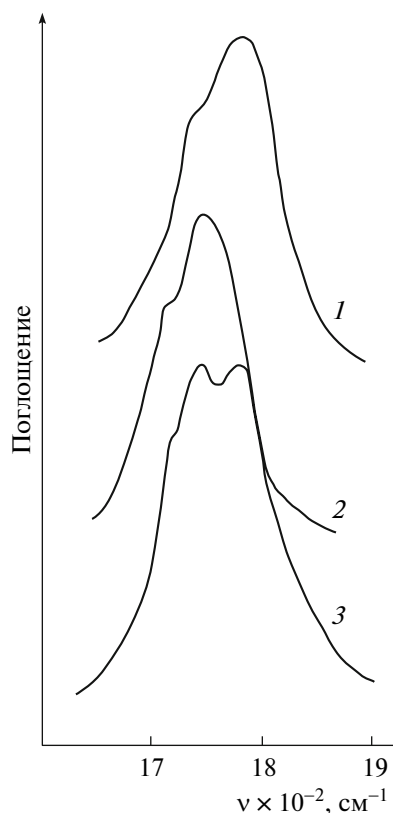


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции ТАЦ (1), ПБМА (2) из бинарных растворов и из растворов их смесей (3) в интервале валентного поглощения групп С=О.

Методика определения концентрации перекрывания макромолекулярных клубков  $c^*$  в бинарных растворах для жесткоцепных и гибкоцепных полимеров приведена в нашей работе [3]. Критическую концентрацию в растворах смесей полимеров  $c_{см}^*$  находили из “усредненной” характеристической вязкости [4], которую определяли с помощью вискозиметра Уббеллоде. Получены следующие значения критических концентраций:

$$c_{ТАЦ}^* = 2.0 \text{ кг/м}^3,$$

$$c_{ПБМА}^* = 15.0 \text{ кг/м}^3, \quad c_{см}^* = 8.7 \text{ кг/м}^3.$$

В качестве растворителя использовали полярный растворитель — хлористый метилен (акцепторное число 16.2 кДж/моль, донорное число 0 [5]).

Адсорбцию изучали на адсорбенте с хорошо развитой высокоэнергетической поверхностью — аэросиле. Перед проведением исследований аэросил прокаливали при 600°C в муфельной печи в течение 5 ч для удаления физически связанной воды [6]. Удельная поверхность адсорбента с учетом его агрегации в данных полимерных рас-

творах составляла 0.03 м<sup>2</sup>/мг. Она была рассчитана, исходя из размера частиц аэросила в растворе полимера, определенных оптическим методом на микроскопе МБИ-6 [7].

Кинетику адсорбции изучали при 25°C в запаянных стеклянных ампулах. Ампулы помещали в шейкер с водяной баней (Water bath shaker type 357). Через определенное время ампулы вскрывали и раствор (вместе с адсорбентом) центрифугировали в ампулах с плотно закрывающимися крышками на лабораторной центрифуге настольного типа (Laboratory centrifuge type Т 24) со скоростью вращения ротора  $n_{max} = 16000$  об/мин и полем центробежных сил  $B_{max} = 23500$  g).

Величину адсорбции для каждого из полимеров в бинарных и тройных растворах рассчитывали по изменению концентрации до и после адсорбции, найденной с помощью ИК-спектроскопии [2]. Использование метода ИК-спектроскопии позволяет определить энергию  $Q$  (кДж/моль) взаимодействия адсорбированных макромолекул с функциональными группами аэросила [2, 3, 8].

В случае бинарных растворов энергию адсорбционного взаимодействия рассчитывали для каждого полимера, для тройных систем определяли значения суммарной энергии  $Q$  с учетом вклада каждого полимера [2, 9].

Коэффициенты диффузии макромолекул к твердой поверхности определяли с помощью уравнения Фика, которое устанавливает связь между величиной адсорбции  $\Gamma_i$  (мг/м<sup>2</sup>) и скоростью диффузии макромолекул в растворе [10, 11]:

$$\Gamma_i = 2c\sqrt{Dt/\pi} \quad (1)$$

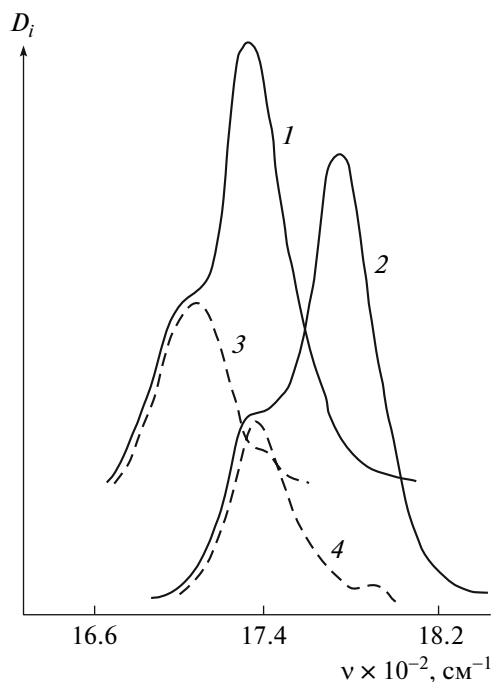
где  $c$  — концентрация раствора (10 кг/м<sup>3</sup>),  $D$  — коэффициент диффузии (м<sup>2</sup>/с),  $t$  — время (с).

Изменение структуры адсорбционного слоя в процессе адсорбции оценивали по доле связанных сегментов  $p$ , которую определяли по методике, описанной в работах R.J. Fontana и J.R. Tomas [12, 13]. Для этого использовали гель аэросила с адсорбированными на нем полимерами (после центрифугирования).

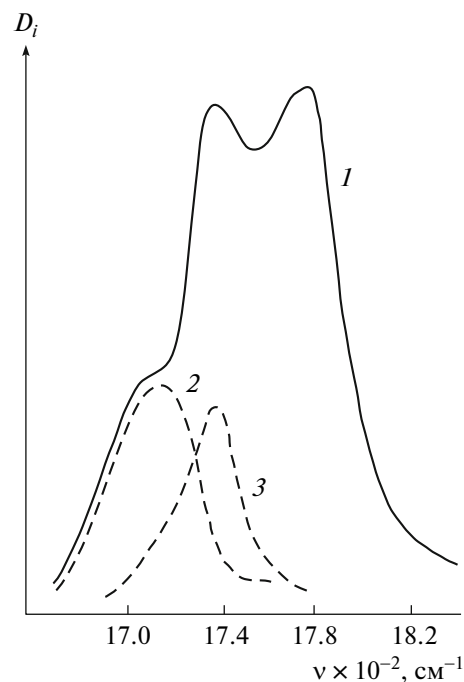
На рис. 1 приведены фрагменты ИК-спектров в интервале валентных колебаний групп С=О для геля аэросила после адсорбции ТАЦ, ПБМА и их смесей.

В ИК-спектре ТАЦ видны интенсивная полоса поглощения свободных карбонильных групп при 1780 см<sup>-1</sup> и полоса связанных групп С=О, проявляющаяся в виде плеча при 1735 см<sup>-1</sup>. Наличие последней свидетельствует об образовании связи между карбонильными группами полимера и активными центрами адсорбента.

В ИК-спектре ПБМА, адсорбированного на аэросиле, полоса поглощения для свободных групп С=О наблюдается при 1738 см<sup>-1</sup>, а для связанных — при 1715 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 2.** Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила с адсорбированными из бинарных растворов ПБМА (1, 3), ТАЦ (2, 4) в области валентных колебаний групп С=О: 1, 2 – экспериментальные кривые, 3, 4 – кривые после компенсации.



**Рис. 3.** Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила с адсорбированными из растворов смесей ПБМА + ТАЦ в области валентных колебаний групп С=О: 1 – экспериментальная кривая, 2, 3 – кривые после компенсации и графического разделения ПБМА (2), ТАЦ (3).

В ИК-спектре смеси максимумы полосы свободных карбонильных групп проявляются для ПБМА при  $1738\text{ см}^{-1}$ , для ТАЦ при  $1780\text{ см}^{-1}$ . Низкочастотное плечо при  $1715\text{ см}^{-1}$  относится к связанным С=О-группам ПБМА в смеси. Полоса, характеризующая связанные С=О-группы ТАЦ, в ИК-спектре смеси не проявляется.

На рис. 2 представлены фрагменты ИК-спектров в интервале валентных колебаний карбонильных групп для гелей аэросила с адсорбированными из бинарных растворов ПБМА (кривые 1, 3) и ТАЦ (кривые 2, 4). Спектры приведены в шкале оптических плотностей. Аналогичные фрагменты спектров для гелей аэросила с ПБМА и ТАЦ, адсорбированными из растворов смеси этих полимеров, показаны на рис. 3.

Полосы связанных карбонильных групп для ПБМА и ТАЦ при адсорбции из бинарных растворов и ПБМА при адсорбции из смеси определяли путем исключения (компенсации) поглощения свободных групп С=О с помощью кюветы переменной толщины (рис. 2 и 3). Положение пика связанных карбонильных групп ТАЦ при адсорбции из смеси определяли из ИК-спектров гелей после адсорбции из бинарного раствора ТАЦ (рис. 1, спектр 1). Для нахождения оптической плотности полосы связанных С=О-групп ТАЦ в спектрах гелей аэросила после адсорбции из смеси кроме метода компенсации поглощения сво-

бодных карбонильных групп использовали и метод графического разделения полос [14, 15] (рис. 3).

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометрах “Necsus-477” с Фурье преобразованием фирмы “Niconet” (США) и “Specord IR-75” фирмы “Carl-Zeiss” (Германия). Для подтверждения воспроизводимости результатов для каждой концентрации проводили по три измерения. Погрешность измерения концентрации, величин  $Q$  и  $p$  составляла не более  $\pm 5\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Кинетика адсорбции

Скорость установления равновесия при адсорбции зависит от многих факторов: химической природы полимера, термодинамического качества растворителя, концентрации раствора и типа адсорбента. В работах [10, 16, 17] отмечается, что одним из факторов, определяющих скорость адсорбции, является скорость диффузии полимеров к поверхности адсорбента. Вместе с тем в значительной степени кинетика адсорбции зависит от происходящих в адсорбционном слое во времени конформационных превращений макромолекул, отдельных полимерных сегментов, макромолекулярных кластеров. Адсорбционный процесс значительно усложняется при адсорбции из

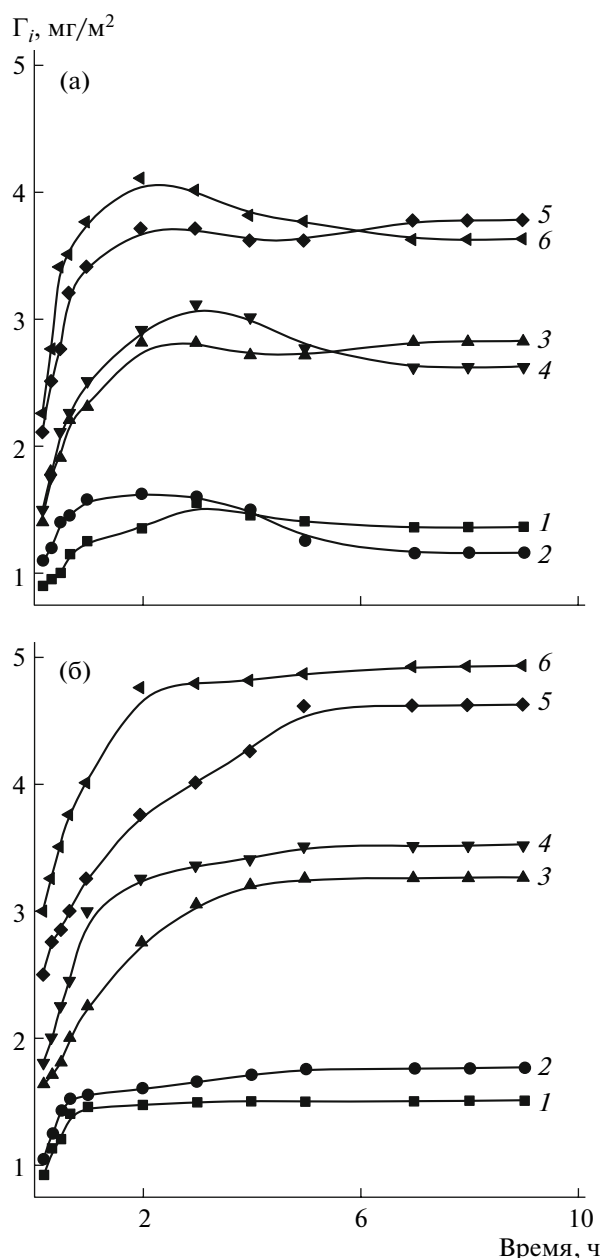


Рис. 4. Кинетические зависимости адсорбции ПБМА (а) и ТАЦ (б) из бинарных растворов при соотношении адсорбент : раствор = 20 (1, 3, 5), 40  $\text{кг/м}^3$  (2, 4, 6) и концентрации полимера 0.75 (1, 2), 3.0 (3, 4) и 6.0  $\text{кг/м}^3$  (5, 6).

смеси, когда в адсорбционном слое находятся макромолекулы различной химической природы, отличающиеся гибкостью и полярностью полимерных цепей [2, 18].

**Бинарные растворы.** На рис. 4 приведены кинетические кривые адсорбции из бинарных растворов ПБМА и ТАЦ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при соотношении адсорбент : раствор = 20 и 40  $\text{кг/м}^3$  и концентрации полимера 0.75, 3.0 и 6.0  $\text{кг/м}^3$ . Для жесткоцепного

ТАЦ данные концентрации представляют область разбавленных ( $c < c^*$ ) и полуразбавленных ( $c \geq c^*$ ) растворов, а для гибкоцепного ПБМА — это область разбавленных растворов ( $c < c^*$ ). На рисунке видно, что для всех концентраций (полимера) и соотношений (адсорбент : раствор) количество адсорбированного ПБМА и ТАЦ увеличивается во времени и асимптотически приближается к равновесной величине.

Аналогично [19, 20] полученные кинетические зависимости были перестроены нами в координатах уравнения Фика ( $\Gamma_i - \sqrt{t}$ ). Представленные таким образом кривые имеют два линейных участка, из которых по уравнению (1) были рассчитаны коэффициенты диффузии  $D$  (табл. 1).

Как видно из данных табл. 1 и рис. 4, коэффициенты диффузии ПБМА и ТАЦ для разных участков кинетической кривой адсорбции существенно отличаются. На начальной стадии адсорбции (первый этап) коэффициенты диффузии и скорость адсорбции весьма велики для обоих полимеров при всех концентрациях и соотношениях (адсорбент : раствор); несколько большие значения они имеют для гибкоцепного ПБМА. Данный факт можно объяснить диффузией отдельных макромолекул к поверхности адсорбента: более подвижные макромолекулы ПБМА характеризуются большими значениями  $D$ , что и определяет их большую скорость адсорбции.

С повышением количества адсорбента и концентрации полимера в растворе коэффициенты диффузии и скорость адсорбции как для ПБМА, так и для ТАЦ растут. Это связано, с одной стороны, с увеличением количества активных центров, способных связывать адсорбированные макромолекулы в любых конформациях [21] и удерживать их на поверхности благодаря большим значениям потенциального барьера [22], и, с другой стороны, с адсорбцией не только отдельных макромолекул, но и молекулярных кластеров (для ТАЦ), а в случае ПБМА — с адсорбцией не только низкомолекулярных фракций, но и фракций средних ММ и высокомолекулярных фракций.

В литературе [23, 24] влияние соотношения адсорбент : раствор на адсорбцию рассматривается с позиций различной адсорбируемости высоко- и низкомолекулярных фракций полимеров. Ранее [25, 26] нами было показано, что при малом содержании адсорбента для полярных полимеров (ПБМА и ТАЦ) предпочтительно и необратимо адсорбируются низкомолекулярные фракции. С ростом содержания адсорбента адсорбируются и фракции с большей ММ.

Второй адсорбционный этап для обоих полимеров характеризуется более медленными адсорбционными процессами (рис. 4 и табл. 1), связанными с процессами перестройки уже сформированного адсорбционного слоя при адсорбции

**Таблица 1.** Коэффициенты диффузии ТАЦ, ПБМА в бинарных и тройных растворах полимеров в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Количество адсорбента, $\text{кг}/\text{м}^3$	$c$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	Значения $D \times 10^{17}$ , $\text{м}^2/\text{с}$					
		бинарные растворы				тройные растворы	
		ТАЦ		ПБМА		ТАЦ	ПБМА
		I этап	II этап	I этап	II этап		
20	0.75	44.0	3.0	80.0	8.2	30.0	33.0
	3.0	5.5	9.5	7.0	0.4	0.4	4.6
	6.0	9.0	5.0	6.0	0.2	0.23	0.3
40	0.75	49.0	3.5	95.0	8.7	35.0	40.0
	3.0	8.5	11.0	8.0	0.53	0.43	5.0
	6.0	9.4	7.0	7.5	0.23	0.3	0.33

Примечание. В тройных растворах  $c$  – концентрация каждого полимера.

**Таблица 2.** Изменение во времени энергии адсорбционного взаимодействия  $Q$  для системы полимер–растворитель–адсорбент

Время, мин	Значения $Q$ , кДж/моль					
	ТАЦ			ПБМА		
	$c = c_1$	$c = c_2$	$c = c_3$	$c = c_1$	$c = c_2$	$c = c_3$
Соотношение адсорбент : раствор 20 $\text{кг}/\text{м}^3$						
10	25.7	25.0	24.6	25.0	24.3	24.0
540	25.2	24.7	24.3	25.0	24.3	24.0
Соотношение адсорбент : раствор 40 $\text{кг}/\text{м}^3$						
10	26.0	25.5	24.8	26.0	24.8	24.2
540	25.6	25.0	24.5	26.0	24.8	24.2

Примечание.  $c_1 = 0.75 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $c_2 = 3.0 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $c_3 = 6.0 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

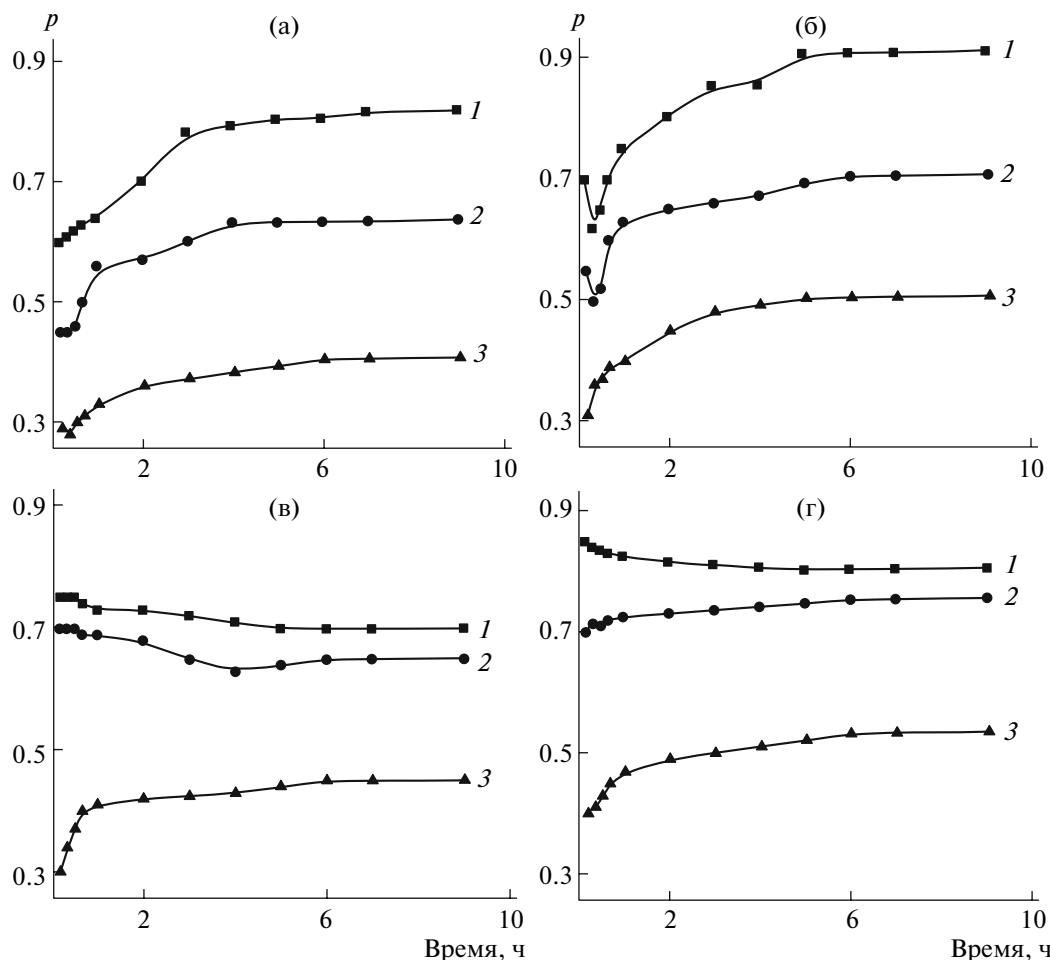
новых макромолекул [10, 17]. Встраивание новых макромолекул в структуру уже существующего адсорбционного слоя с целью достижения равновесной конформации требует дополнительных энергетических затрат системы и поэтому растягивается во времени [10].

Увеличение числа активных центров адсорбента с ростом соотношения адсорбент : раствор приводит на втором этапе к повышению скорости адсорбции для всех концентраций (табл. 1) обоих полимеров. Если на первом этапе скорость адсорбции несколько больше для гибкоцепного ПБМА, то на втором этапе она больше для жесткоцепного ТАЦ. Вероятно, на втором этапе происходит диффузия к поверхности адсорбента и адсорбция существующих в растворах ТАЦ макромолекулярных кластеров и высокомолекулярных фракций наряду с адсорбцией отдельных макромолекул и низкомолекулярных фракций, что наблюдалось нами ранее для этих полимеров [25, 26]. Адсорбция фракций с большей молеку-

лярной массой повышается с ростом соотношения адсорбент : раствор.

Исследуемые нами полимеры ПБМА и ТАЦ имеют сильное сродство к поверхности адсорбента и характеризуются значительной энергией адсорбционного взаимодействия, что обусловлено образованием прочных водородных связей между кислородом эфирных групп и свободными гидроксильными группами на поверхности аэросила. Энергия адсорбционного взаимодействия (табл. 2) была рассчитана нами из полученных ИК-спектров в области  $2880\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  для концентраций 0.75, 3.0 и 6.0  $\text{кг}/\text{м}^3$  ПБМА и ТАЦ и соотношений адсорбент : раствор = 20 и 40  $\text{кг}/\text{м}^3$  в зависимости от времени проведения адсорбционного эксперимента.

Как видно из табл. 2, с увеличением концентрации раствора энергия адсорбционного взаимодействия уменьшается как для ТАЦ, так и для ПБМА, что было отмечено нами ранее [3, 8]. Данный эффект, по нашему мнению, можно объяснить изменением механизма адсорбции при пере-



**Рис. 5.** Зависимость доли связанных сегментов ПБМА (а, б) и ТАЦ (в, г) от времени при адсорбции из бинарных растворов при соотношении адсорбент : раствор = 20 (а, в), 40 кг/м<sup>3</sup> (б, г) и концентрации полимера 0.75 (1), 3.0 (2) и 6.0 кг/м<sup>3</sup> (3).

ходе от разбавленных растворов к полуразбавленным (переход от адсорбции изолированных макромолекул к адсорбции молекулярных кластеров) и соответственно изменением конформации адсорбированных макромолекул.

Количество адсорбента, как видно из табл. 2, также существенно влияет на энергию адсорбционного взаимодействия и ее изменение во времени. Независимо от гибкости полимерной цепи с увеличением соотношения адсорбент : раствор энергия адсорбционного взаимодействия увеличивается в процессе установления адсорбционного равновесия для всех значений концентраций. Это свидетельствует о том, что повышение количества адсорбента и соответственно числа активных центров обеспечивает большее число контактов сегмент–поверхность как для ПБМА, так и для ТАЦ (рис. 5).

Однако изменение количества адсорбента в системе для гибкоцепного ПБМА и жесткоцепного ТАЦ по-разному влияет на энергию адсорб-

ционного взаимодействия в начале и в конце адсорбционного процесса при  $c = \text{const}$ . Так, для ПБМА энергия адсорбционного взаимодействия в начале эксперимента (5 мин) и в конце (9 ч) имеет одно и то же значение (табл. 2). При этом при длительности эксперимента 60 мин значение  $Q$  проходит через небольшой максимум с наибольшим значением  $Q = 25.5$  кДж/моль. Из ИК-спектров видно, что максимум полосы валентных колебаний групп SiOH при этом времени смещается в низкочастотную область (рис. 6, кривая 2), тогда как при длительности эксперимента 10 и 600 мин положение полос совпадает (рис. 6, кривые 1, 3). Следует подчеркнуть, что максимум энергии адсорбционного взаимодействия ПБМА наблюдается только при большом содержании адсорбента (20 и 40 кг/м<sup>3</sup>), при меньшем соотношении адсорбент : раствор (10 кг/м<sup>3</sup>) этого не наблюдалось [2]. Можно предположить, что повышение количества адсорбента способствует большим конформационным превращениям гиб-

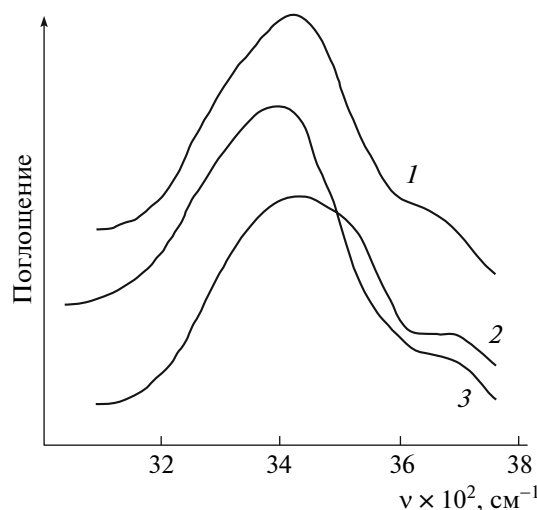


Рис. 6. Смещение полосы валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектре аэросила после адсорбции ПБМА из бинарных растворов при длительности адсорбционного эксперимента 10 (1), 60 (2) и 600 мин (3).

кого и более подвижного ПБМА при формировании равновесной конформации.

Установленный для ПБМА максимум энергии адсорбционного взаимодействия при длительности эксперимента 60 мин хорошо коррелирует с кинетическими зависимостями адсорбции (рис. 4а, кривые 4 и 6), на которых также наблюдается небольшой максимум.

Для ТАЦ возможность конформационных превращений адсорбированных макромолекул в адсорбционном слое ограничена их жесткостью, поэтому доля связанных сегментов изменяется только в первые минуты контакта адсорбент–раствор, и не столь существенно, как для ПБМА (рис. 5в, 5г). С повышением количества адсорбента доля связанных сегментов и энергия адсорбционного взаимодействия ТАЦ увеличиваются для всех значений концентраций. При кинетическом исследовании адсорбции в системе ТАЦ–растворитель–адсорбент энергия адсорбционного взаимодействия уменьшается, что можно объяснить конформационной перестройкой в адсорбционном слое.

**Тройные системы.** Анализируя литературные данные по кинетике адсорбции смесей полимеров, включая и адсорбцию блок-сополимеров [27, 28], можно отметить, что начальная стадия адсорбции из смесей также контролируется диффузией макромолекул и макромолекулярных кластеров к твердой поверхности. Следующий этап – формирование равновесного адсорбционного слоя определяется скоростью проникновения и конформационных превращений (перегруппировок) адсорбированных макромолекул различной химической природы на поверхности адсорбента.

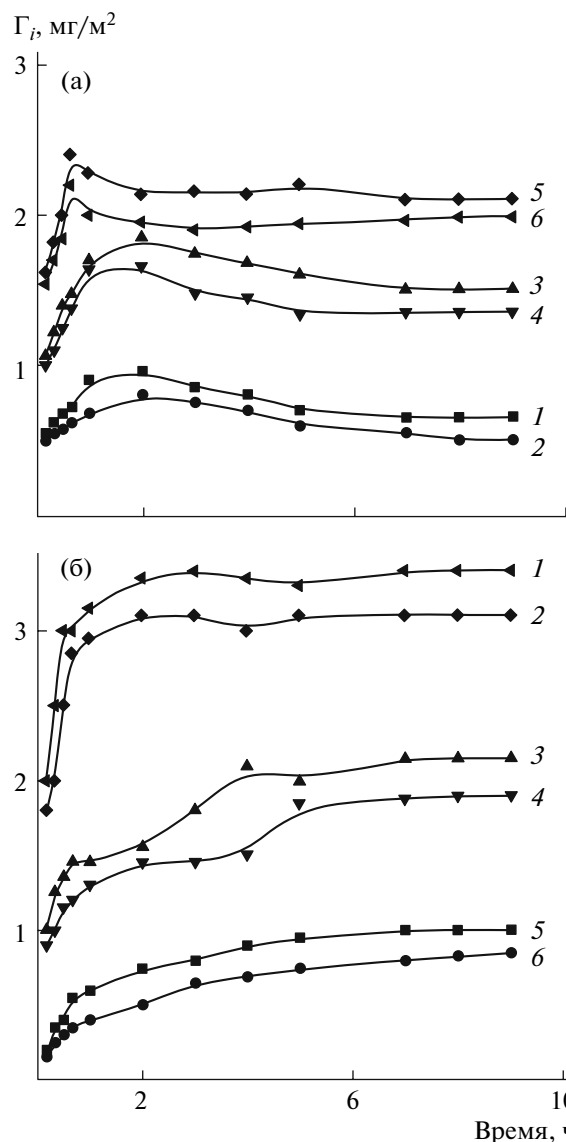


Рис. 7. Кинетические зависимости адсорбции ПБМА (а) и ТАЦ (б) из растворов их смесей при соотношении адсорбент : раствор = 20 (1, 3, 5), 40 кг/м<sup>3</sup> (2, 4, 6) и концентрации полимера 0.75 (1, 2), 3.0 (3, 4) и 6.0 кг/м<sup>3</sup> (5, 6).

Такие перегруппировки включают адсорбцию, десорбцию, обмен полимерных цепей компонентов смеси и требуют дополнительного времени для установления адсорбционного равновесия. Как и в случае адсорбции из бинарных растворов, лимитирующей стадией процесса является диффузия через плотный монослой адсорбированных молекул [10, 17, 29].

На рис. 7 представлены кинетические зависимости адсорбции ПБМА и ТАЦ из растворов их смесей. Видно, что скорость адсорбции гибкоцепного ПБМА во всех случаях несколько превышает таковую для жесткоцепного ТАЦ (табл. 1). На кинетических кривых для ПБМА наблюдаются

**Таблица 3.** Изменение во времени общей энергии адсорбционного взаимодействия  $Q_{см}$  для системы ТАЦ–ПБМА–растворитель–адсорбент

Время, мин	Значения $Q_{см}$ , кДж/моль		
	$c = 0.75$ кг/м <sup>3</sup>	$c = 3.0$ кг/м <sup>3</sup>	$c = 6.0$ кг/м <sup>3</sup>
Соотношение адсорбент : раствор 20 кг/м <sup>3</sup>			
10	24.7	23.7	24.0
540	24.5	23.0	23.0
Соотношение адсорбент : раствор 40 кг/м <sup>3</sup>			
10	25.8	24.9	23.7
540	25.4	24.5	23.4

ся незначительные максимумы на начальной стадии адсорбции. Наличие этих максимумов и дальнейшее их исчезновение свидетельствует о том, что в процессе установления адсорбционного равновесия первоначально адсорбированные гибкие цепи ПБМА замещаются макромолекулами жесткоцепного ТАЦ. Следует отметить, что максимумы на кинетических кривых для ПБМА при соотношении адсорбент : раствор 20 и 40 кг/м<sup>3</sup> (рис. 7а) менее ярко выражены, чем при 10 кг/м<sup>3</sup> [2]. Увеличение количества адсорбента в системе способствует более равномерной адсорбции обоих компонентов смеси, что приводит к повышению общей энергии адсорбционного взаимодействия в системе и объясняется увеличением числа адсорбционно-активных центров. Конкуренция за активные центры адсорбента при адсорбции из смеси с ростом количества адсорбента проявляется в меньшей степени.

В системе ПБМА–ТАЦ–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>–аэросил жесткоцепной полимер ТАЦ является преимущественно адсорбирующимся компонентом [2], что в термодинамическом отношении более выгодно [30]. Как преимущественно адсорбирующийся компонент смеси ТАЦ вносит основной вклад в суммарное адсорбционное взаимодействие в системе, что мы наблюдали и ранее [2]. Это следует из анализа контура полосы валентных колебаний групп SiOH аэросила с адсорбированными полимерами. Форма контура указанной полосы, характеризующей суммарное адсорбционное взаимодействие обоих полимеров с функциональными группами адсорбента, сопоставима с формой полосы связанных групп SiOH при адсорбции ТАЦ из бинарного раствора. Стабильное во времени положение максимума данной полосы свидетельствует о том, что в смеси конформация адсорбированных макромолекул ТАЦ существенно не изменяется. Гибкоцепной ПБМА, адсорбируясь в меньшей степени, оказывает сильное влияние на адсорбцию ТАЦ, ограничивая набор его конформаций и как бы удерживая его на поверхности (“припиливая” к поверхности) [31].

Характерной особенностью адсорбции из растворов смесей полимеров является то, что положение максимума суммарной полосы валентных колебаний связанных групп SiOH во времени меняется в меньшей степени, чем при адсорбции из бинарных растворов. При этом величина суммарной энергии адсорбционного взаимодействия значительно меньше, чем в случае бинарных растворов (табл. 2, 3).

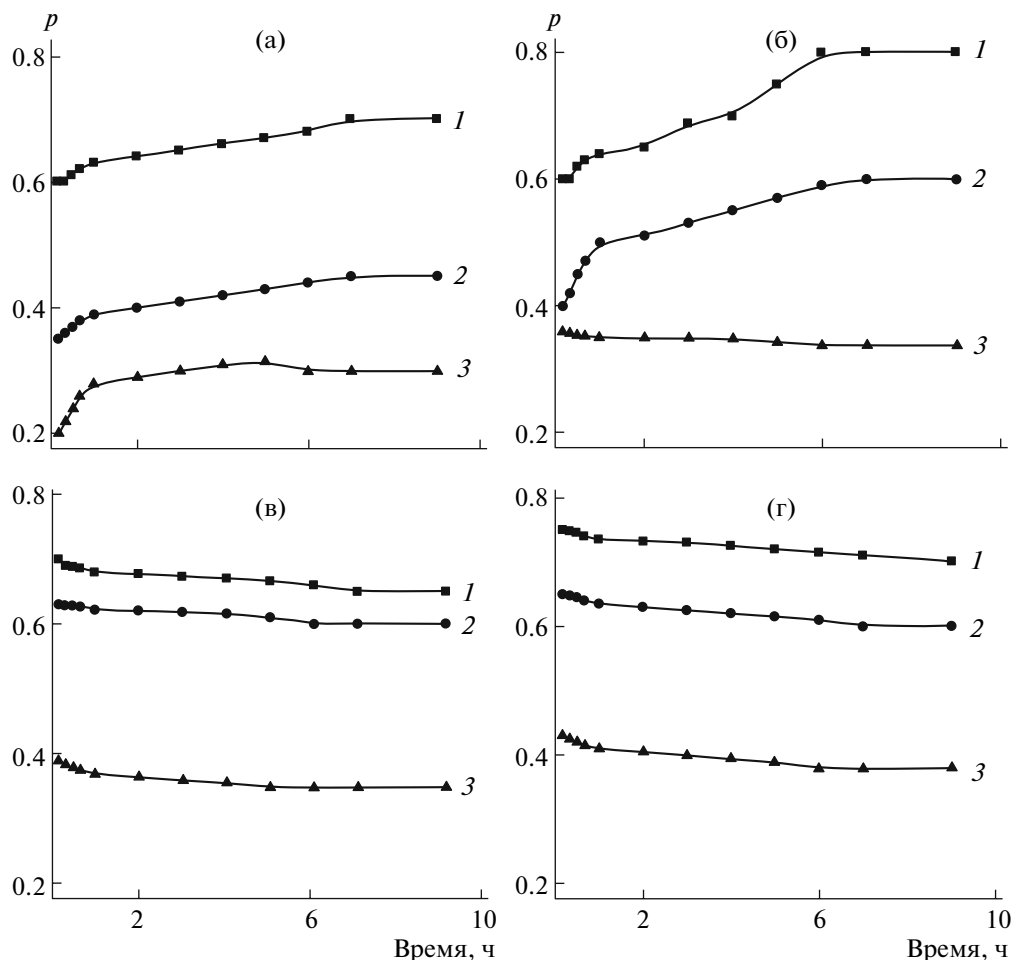
#### Доля связанных сегментов

Хорошо известно [23, 24], что при адсорбции из разбавленных растворов адсорбционный слой формируется из макромолекул, имеющих плоские развернутые конформации с большим количеством контактов сегмент–поверхность, и характеризуется максимальными значениями доли связанных сегментов  $p$ . В нашем конкретном случае для обоих полимеров при  $c \ll c^*$  (0.75 кг/м<sup>3</sup>) в условиях адсорбционного равновесия  $p = 0.7–0.9$ . В процессе установления равновесия на изменение конформаций существенно влияет гибкость полимерной цепи. Так, для более гибких и подвижных цепей ПБМА изменение конформации адсорбированных макромолекул ( $p = 0.6–0.8$ ) более значительное, чем для жесткоцепного ТАЦ в тех же условиях ( $p = 0.7–0.75$ ).

Повышение концентрации раствора до  $c \geq c^*$  приводит к формированию адсорбционного слоя из петель, хвостов связанных сегментов, макромолекулярных кластеров, которые образуют вытянутые в объем конформации [23, 24] и характеризуются меньшим числом контактов сегмент–поверхность. Представленные на рис. 5 (кривые 2, 3) зависимости доли связанных сегментов от времени для ПБМА и ТАЦ при  $c \geq c^*$  (3.0 и 6.0 кг/м<sup>3</sup>) подтверждают это положение.

При повышении количества адсорбента и соответственно числа адсорбционно-активных центров доля связанных сегментов немного увеличивается как для жесткоцепного, так и для гибкоцепного полимера при всех исследованных концентрациях (рис. 5).

При адсорбции из разбавленных растворов смеси полимеров (рис. 8, кривая 1) ( $c = 0.75$  кг/м<sup>3</sup>) доля связанных сегментов  $p$  как для жесткоцепного, так и для гибкоцепного полимера находится в пределах 0.7–0.8, что характерно для плоских конформаций. Иная ситуация имеет место при  $c \geq c^*$ . Для таких концентраций доля связанных сегментов для жесткоцепного преимущественно адсорбирующегося ТАЦ [2, 8, 9, 30] значительно больше ( $p = 0.6–0.8$ ), чем для гибкоцепного ПБМА ( $p = 0.3–0.45$ ) (рис. 8, кривые 2, 3). Это свидетельствует о том, что ПБМА при адсорбции из смеси с ростом концентрации и содержания адсорбента адсорбируется в более свернутых кон-



**Рис. 8.** Зависимость доли связанных сегментов ПБМА (а, б) и ТАЦ (в, г) от времени при адсорбции из растворов смесей при соотношении адсорбент : раствор = 20 (а, в), 40 кг/м<sup>3</sup> (б, г) и концентрации полимера 0.75 (1), 3.0 (2) и 6.0 кг/м<sup>3</sup> (3).

формациях (клубках) с меньшим числом контактов сегмент—поверхность. В процессе установления адсорбционного равновесия в смеси возможность конформационных превращений адсорбированных макромолекул для гибкоцепного полимера значительно больше, чем для жесткоцепного. С ростом количества адсорбента в системе тенденция к конформационным перестройкам для гибкого и более подвижного компонента усиливается, особенно в первые минуты контакта с твердой поверхностью.

Следовательно, при адсорбции из смесей введение второго полимера, конкурирующего за активные центры адсорбента, позволяет регулировать долю связанных сегментов и соответственно структуру адсорбционного слоя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучение кинетики адсорбции гибкоцепного ПБМА и жесткоцепного ТАЦ поз-

волило проследить за процессом формирования адсорбционного слоя во времени для разных концентраций этих полимеров и их смесей при различном содержании адсорбента в системе. Было показано, что скорость адсорбции зависит от гибкости и полярности макромолекулярных цепей, которые определяют химической природой. Для гибкого и более подвижного ПБМА наблюдается большая скорость адсорбции, что следует из значений коэффициентов диффузии (табл. 1). Значительная жесткость полимерной цепи производных целлюлозы обеспечивает интенсивное кластерообразование [32, 33] при переходе от разбавленных к полуразбавленным растворам, что приводит к изменению механизма адсорбции. Это в свою очередь влияет на коэффициенты диффузии, скорость адсорбции и конформации адсорбированных макромолекул на разных этапах адсорбции. Из представленных кинетических зависимостей адсорбции следует, что в процессе установления адсорбционного равновесия про-



исходит самоорганизация полимерных цепей в адсорбционном слое. Данные по доле связанных сегментов дают представление о кинетике формирования адсорбционного слоя при разном соотношении адсорбент : раствор, что очень важно для создания поверхностных слоев необходимой структуры и состава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Radeva Tsetska* // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. New York: Marsel Dekker, 2002. P. 547.
2. *Chornaya V.N., Todosiichuk T.T., Menzheres G. Ya., Lipatov Yu.S., Maslak Yu.S.* // Colloids Surf. A. 2008. V. 318. № 1–3. P. 53.
3. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosiichuk T., Menzheres G. Ya.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 294. № 2. P. 273.
4. *Lipatov Yu., Todosiichuk T., Chornaya V.* Polymer Interfaces and Emulsions. Adsorption from Polymer Mixtures at the Interface with Solids. New York: Marcel Dekker, 1999. P. 429.
5. *Panzer U., Schreiber H.P.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 14. P. 3633.
6. *Kiselev A.V., Lygin V.I.* Infrared Spectra of Surface Compounds. Halsted Press Wiley, New York: 1975.
7. *Lipatov Yu. S., Todosiichuk T.T., Chornaya V.N.* // Composite Interfaces. 1994. V. 2. № 1. P. 53.
8. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosiichuk T., Menzheres G. Ya.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 272. № 2. P. 281.
9. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosiichuk T., Menzheres G. Ya., Maslak Yu.V.* // Colloids Surf. A. 2007. V. 299. № 1–3. P. 239.
10. *Couzis A., Gulari E.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 13. P. 3580.
11. *Toomey R., Mays J., Tirrell M.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 3. P. 905.
12. *Fontana B.J., Thomas J.R.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 3. P. 480.
13. *Дехант И., Данц Р. Киммер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
14. *Давыдов В.Я., Киселев А.В., Лыгин В.И.* // Коллоид. журн. 1963. Т. 25. № 2. С. 152.
15. *Фельдштейн М.М., Лебедева Т.Л., Шандрюк Г.А. Катомин С.В., Куцов С.А., Игонин В.Е., Гроховская Т.Е., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т.41. № 8. С. 1316.
16. *Kozlov M., Quarmyne, Chen W., Mc Carthy T.J.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 16. P. 6054.
17. *Babak V.G., Boury F.* // Colloids Surf. A. 2004. V. 243. № 1–3. P. 33.
18. *Babak V.G., Baros F., Boulanouar O., Boury F., Fromm M.R., Kildeeva N., Ubrich N., Maincent P.* // Colloids Surf. B. 2007. V. 59. № 2. P. 194.
19. *Semenovich G., Lipatov Yu., Todosiichuk T., Chornaya V.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 184. № 1. P. 131.
20. *Hamley J.W., Connell S.D., Colline S.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5337.
21. *Douglas P.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 11. P. 3361.
22. *Kuratov V.V., Kats B.M., Savina K.A.* // Proc. X Ukrainian-Polish Symp. "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications". Lviv, 2006. Pt 1. P. 195.
23. *Cohen Stuart M.A., Cosgrove T., Vincent B.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1986. V. 24. P. 143.
24. *Fleer G.J., Scheutjens J.M.H.M., Cohen Stuart M. A.* Polymers at Interfaces. London: Chapman and Hall, 1993.
25. *Lipatov Yu., Chornaya V., Todosiichuk T., Dudarenko G.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. № 2. P. 525.
26. *Липатов Ю.С., Дударенко Г.В., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н.* // Укр. хим. журн. 2007. Т. 73. № 7. С. 43.
27. *Schneider H.M., Granick S., Smith S.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. P. 4714.
28. *Sanyal A., Norsten T.B., Uzun O.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 14. P. 5958.
29. *Sidorenko A., Zhai W., Peleshanko S., Greco A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 19. P. 5924.
30. *Sintes T., Sumithra K., Straude E.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 5. P. 1352.
31. *Mubarekyan E., Santore M.M.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 21. P. 7504.
32. *Krasovsky A.N., Novikov D.V., Bendrichev A.V.* // Book of Abstrs. "4 International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Peterburg, 2002. P. 258.
33. *Isseki Yu., Kazuyuki I., Kazuyoshi I., Haruo N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. V. 76. № 12. P. 2285.

УДК 541.64:539.2

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ IN SITU СМЕСИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИСТИРОЛА

© 2009 г. Л. Ф. Косянчук, Т. Д. Игнатова, Ю. С. Липатов,  
О. И. Антоненко, Ю. И. Дзумедзей

*Институт химии высокомолекулярных соединений  
Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Принята в печать 24.12.2008 г.

Методами ДСК и светорассеяния изучены смеси линейных ПУ и ПС, формирующихся одновременно *in situ* по различным механизмам (радикальная полимеризация и полиприсоединение) при варьировании исходного состава смеси, концентрации инициатора и катализатора. Показано, что кинетические и термодинамические закономерности образования системы ПУ–ПС такие же, как и для изученной ранее системы ПУ–ПММА. Однако смесь ПУ–ПС формируется намного медленнее, чем смесь ПУ–ПММА, что обусловлено различной реакционной способностью исходных компонентов, определяемой их химической природой. При этом фазовое разделение в системе ПУ–ПС, которое на начальных стадиях происходит по спиновальному механизму, наступает значительно быстрее, чем в системе ПУ–ПММА из-за малой взаимной растворимости образующихся ПУ и ПС и, вероятно, большей подвижности их макромолекул в начальный момент фазового разделения.

Реакционное смешение полимеров – один из способов получения композиционных материалов, позволяющий сочетать полезные свойства каждого из компонентов смеси. Многие аспекты такого смешения, в том числе и технологические, проанализированы в обзорах [1, 2]. Отличительной особенностью реакционного смешения является то, что для многих систем наряду с химическими реакциями образования компонентов смеси на определенной стадии происходит фазовое разделение, и дальнейшее формирование смеси осуществляется в гетерогенных условиях. Одновременное прохождение двух процессов (химической реакции и фазового разделения) в конечном итоге определяет свойства системы: ее морфологию, состав и соотношение фаз, наличие межфазной области, физико-химические и физико-механические свойства. Для полу- и полных взаимопроницающих полимерных сеток (ВПС) взаимосвязь химической кинетики образования составляющих компонентов и процессов фазового разделения изучена достаточно полно [3–6]. Имеется ряд работ, посвященных исследованию кинетики формирования смесей линейных полимеров и проходящих в них процессов фазового разделения, когда один из полимеров образуется в присутствии готового другого полимера [7–9]. Мало изученными системами являются смеси линейных полимеров, формирующиеся однове-

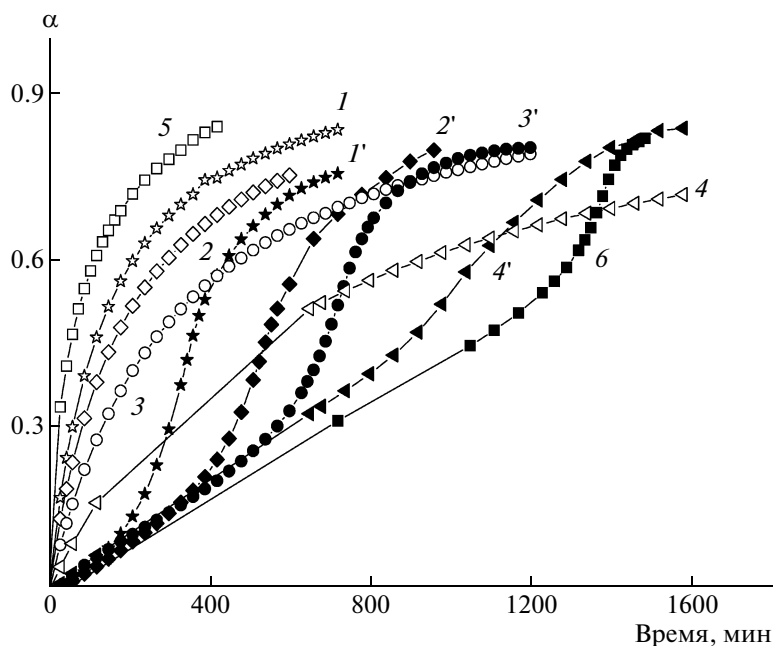
менно *in situ*. Их свойства будут определяться термодинамической совместимостью компонентов и кинетикой их образования. В ряде наших работ [10–12] отмечено, что фазовое разделение, которое индуцируется химическими реакциями образования компонентов таких смесей, зависит от скорости соответствующих реакций. Кинетика образования обоих полимеров и кинетика фазового разделения (время его начала и скорость) определяют теплофизические и вязкоупругие свойства таких систем. Кроме того, было показано [13], что в смесях, состоящих из ПУ и ПММА, изменение природы ПУ-составляющей влияет на скорость реакций образования обоих полимеров и микрофазовое разделение, проходящее в ходе реакции, что отражается и на свойствах конечных систем. В связи с этим представляется целесообразным изучить формирование смесей подобного типа при изменении природы их второго компонента, например, замене ПММА на ПС при неизменном ПУ-компоненте.

Цель настоящей работы – изучение кинетики реакций одновременного образования линейных ПУ и ПС при разных кинетических условиях и ее влияния на фазовое разделение, проходящее в ходе формирования системы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили смеси линейных ПУ и ПС. Полиуретан синтезировали из макродиизоцианата на основе олигооксипропи-

E-mail: todos@ukrpack.net (Тодосийчук Тамара Тимофеевна).



**Рис. 1.** Кинетические кривые образования ПУ (1–4) и ПС (1'–4') в смесях ПУ : ПС состава 70 : 30 (1, 1'), 60 : 40 (2, 2'), 50 : 50 (3, 3'), 30 : 70 мас. % (4, 4'), а также чистых ПУ (5) и ПС (6). Концентрация катализатора 0, инициатора 0.02 моль/л.

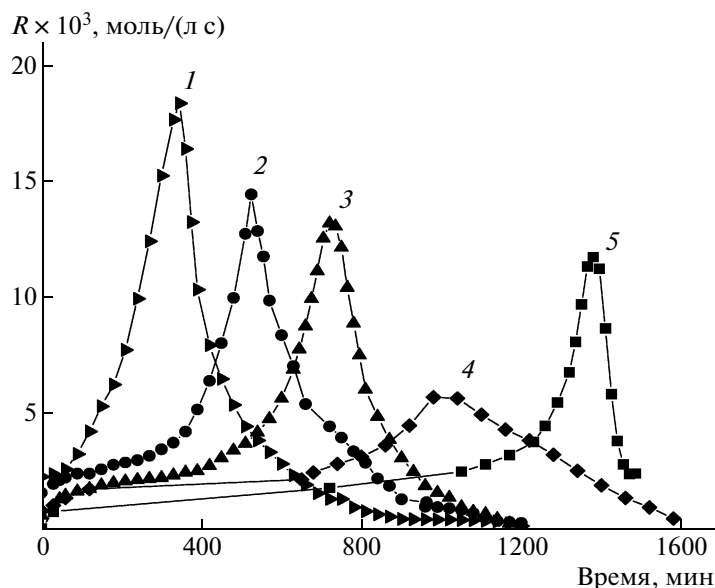
ленгликоля с  $M = 1000$ , смеси 2,4- и 2,6-толуиленидиизоцианата (65 : 35) (ТДИ) в соотношении 1 : 2 и бутандиола-1,4 (БД) как удлинителя цепи, взятого в эквимольном соотношении к макродиизоцианату. Концентрацию катализатора (дибутилово дилаурината) изменяли от 0 до  $1 \times 10^{-5}$  моль/л. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество стирола с растворенным в нем инициатором (ДАК), концентрацию которого варьировали от 0.01 до 0.06 моль/л. Совместные реакции полиприсоединения (образование ПУ) и свободнорадикальной полимеризации (образование ПС) проводили при  $60^\circ\text{C}$ . Кинетику одновременного образования ПУ и ПС изучали калориметрически на приборе ДАК-1-1А. Разделение кинетических процессов образования ПУ и ПС из экспериментальных кривых тепловыделения при одновременном протекании реакций в смеси определяли согласно работе [14], исходя из предположения об аддитивном вкладе теплоты образования каждого компонента смеси в суммарное тепловыделение при ее формировании. Площадь под кривой тепловыделения, соответствующую полимеризации стирола, рассчитывали вычитанием площади, относящейся к тепловыделению при образовании ПУ, из общей площади тепловыделения. Зная теплоту полимеризации стирола [15], рассчитывали его конверсию. Площадь под кривой тепловыделения, которая соответствует уретанообразованию, находили, используя данные по степени завершенности этой реакции, полученной независимым методом (титрование групп NCO по ме-

тоду Стагга [16]). Относительная ошибка определения кинетических параметров составляла 10%.

Фазовое разделение в полимеризующихся системах изучали методом светорассеяния [17, 18]. Для этого реакционные смеси помещали между двумя пластинками в виде сэндвича с прокладками на периферии с тем, чтобы устранить контакт с воздухом, испарение компонентов в процессе реакции и обеспечить постоянную толщину образца. Время начала фазового разделения находили по изломам на графиках зависимостей интенсивности светорассеяния от времени реакции. Временные зависимости логарифмов интенсивности светорассеяния на начальных стадиях фазового разделения во всех случаях были линейны, что, согласно работам [19, 20], является одним из критериев спиновального механизма фазового распада. Поэтому данные светорассеяния обрабатывали и интерпретировали в рамках теории Кана–Хилларда для расчета так называемого фактора усиления  $2R(q)$  ( $q$  – волновое число), который характеризует скорость нарастания флуктуаций концентрации при изотермическом фазовом разделении, согласно уравнению  $\ln(I/I_0) = 2R(q)t$ , где  $I$  – интенсивность светорассеяния,  $t$  – время.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кинетические кривые образования ПУ и ПС, сформированных одновременно *in situ*, а на рис. 2 – временные зависимости скоростей реакции полимеризации стирола в



**Рис. 2.** Временная зависимость скорости полимеризации стирола  $R$  в смесях ПУ : ПС состава 70 : 30 (1), 60 : 40 (2), 50 : 50 (3), 30 : 70 мас. % (4) и чистого стирола (5). Концентрация катализатора 0, инициатора 0.02 моль/л.

смесях при разном соотношении исходных компонентов. Реакцию образования ПУ проводили без катализатора, а концентрация инициатора составляла 0.02 моль/л. Область таких концентраций была продиктована следующими обстоятельствами: во-первых, давала возможность более точно охарактеризовать начальные стадии реакции, и, во-вторых, провести эксперимент в разумных временных пределах (6–30 ч). Кинетические параметры одновременно протекающих реакций уретанообразования и полимеризации стирола сведены в табл. 1.

Из рис. 1 и табл. 1 следует, что скорость образования исходного ПУ выше скорости уретанообразования в смесях при всех соотношениях компонентов, которая изменяется в ряду составов ПУ : ПС

$$70 : 30 > 60 : 40 > 50 : 50 > 30 : 70$$

Полученные результаты очевидны и связаны с разбавлением уретановых компонентов стиролом. Чем больше его в смеси, тем более разбавленной будет система, что приводит к уменьшению доли компонентов уретанообразования в единице объема и закономерному понижению скорости этой реакции.

**Таблица 1.** Кинетические параметры образования in situ линейных ПУ и ПС

Смеси ПУ : ПС, мас. %	Концентрация катализатора [кат] $\times 10^5$ , моль/л	Концентрация инициатора [И] $\times 10^2$ , моль/л	$k_{\text{ПУ}} \times 10^3$ , кг/моль мин	Времядостижения максимальной скорости полимеризации, мин	Время до начала автоускорения, мин	Степень превращения стирола в момент автоускорения
100 : 0	0	—	19.3	—	—	—
70 : 30	0	2	14.6	345	182	0.10
	0.3	2	19.5	285	159	0.13
	1.0	2	55.0	210	90	0.17
	0	1	18.2	375	205	0.07
	0	4	14.0	300	154	0.13
	0	6	13.5	240	125	0.16
	60 : 40	0	2	12.4	525	400
50 : 50	0	2	10.6	720	617	0.35
30 : 70	0	2	7.3	980	860	0.43
0 : 100	—	2	—	1380	1300	0.60

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакций образования компонентов сформированной *in situ* смеси линейных полимеров

Система	Состав смеси, мас. %	$k_{\text{ПУ}} \times 10^3$ , кг/моль мин	Время достижения максимальной скорости полимеризации, мин
ПУ : ПММА	70 : 30	11.6	150
ПУ : ПС	70 : 30	14.6	345
ПУ : ПММА	60 : 40	10.9	165
ПУ : ПС	60 : 40	12.4	525
ПУ : ПММА	50 : 50	9.1	181
ПУ : ПС	50 : 50	10.6	720

Скорость полимеризации исходного стирола ниже, чем скорость его полимеризации в смесях, которая падает в приведенном выше ряду составов ПУ : ПС (рис. 1, 2; табл. 1). Время до начала автоускорения и степень превращения в момент автоускорения возрастают (табл. 1). Причиной этого является увеличение вязкости системы с уменьшением содержания винилового мономера в смеси, вследствие чего происходит понижение подвижности макрорадикалов стирола, приводящее к падению скорости обрыва цепи и росту скорости полимеризации [21].

Наблюдаемые изменения кинетических параметров обеих химических реакций при изменении соотношения исходных компонентов смеси подчиняются ранее установленным закономерностям при формировании как смесей линейных полимеров [10, 11], так и ВПС [22, 23].

Для установления влияния химической природы компонента, который образуется методом свободнорадикальной полимеризации, на процесс формирования смеси было проведено сопоставление кинетических параметров реакций образования обоих компонентов в изучаемых смесях ПУ–ПС с исследованными ранее ПУ–ПММА [11] (ПУ–составляющая в смесях одна и та же). Приведенные в табл. 2 кинетические данные свидетельствуют о том, что скорость полимеризации стирола в смесях всех составов ниже скорости полимеризации ММА для одних и тех же соотношений исходных компонентов (значения времени достижения максимальной скорости при полимеризации стирола значительно выше). Это может быть обусловлено меньшей реакционной способностью стирола и большей стабильностью его радикалов по сравнению с ММА [24].

Из анализа данных табл. 2 следует, что константа скорости уретанообразования  $k_{\text{ПУ}}$ , напротив, несколько выше для смесей ПУ–ПС по сравнению со смесями ПУ–ПММА при одних и тех же соотношениях компонентов. Более высокие

величины  $k_{\text{ПУ}}$  при формировании системы ПУ–ПС, видимо, связаны с меньшей скоростью нарастания вязкости в такой системе, обусловленной более медленной реакцией полимеризации стирола по сравнению с ММА. Результатом этого является большая подвижность молекул уретановых компонентов и диффузия реакционных концов друг к другу, и как результат – большая скорость уретанообразования.

На рис. 3 показаны кинетические кривые образования ПУ и ПС, а на рис. 4 – временные зависимости скорости полимеризации стирола в смеси ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % при варьировании концентрации катализатора и постоянной концентрации инициатора полимеризации, равной 0.02 моль/л. Кинетические параметры этих реакций представлены в табл. 1. Как видно, увеличение концентрации катализатора способствует ускорению обеих реакций. Полученная закономерность в изменении кинетики образования ПУ и ПС также является общей как при формировании всех изученных нами смесей линейных полимеров [25], так и ВПС [22, 23].

Таким образом, результаты настоящих и проведенных ранее исследований показали, что изменение химической природы обоих компонентов смеси не изменяет характер зависимости скоростей обеих реакций от концентрации катализатора. Наблюдаемый рост константы образования ПУ закономерен и связан с ускорением реакции вследствие введения и повышения концентрации катализатора. Увеличение скорости полимеризации обусловлено ускорением первой реакции и может быть объяснено возрастанием вязкости системы, приводящим к понижению подвижности макрорадикалов ПС и, следовательно, к падению скорости обрыва цепи и общему росту скорости полимеризации.

Изменение кинетики образования ПУ и ПС в смеси в зависимости от концентрации инициатора продемонстрировано на рис. 5 и 6. На рис. 5 приведены кинетические кривые реакций образования ПУ и ПС, проведенных одновременно *in situ*, а на рис. 6 – временная зависимость скорости полимеризации стирола в смеси ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % в отсутствие катализатора и при варьировании концентрации инициатора радикальной полимеризации от 0.01 до 0.06 моль/л. Кинетические параметры обеих реакций приведены в табл. 1. Видно, что изменение концентрации инициатора в большей степени отражается на кинетике полимеризации стирола (рис. 5, кривые 1–4'), при этом скорость образования ПУ меняется незначительно (рис. 5, кривые 1–4). Увеличение концентрации инициатора закономерно приводит к повышению скорости полимеризации (уменьшается время до начала автоускорения, время достижения максимальной скорости полимеризации и возрастает степень

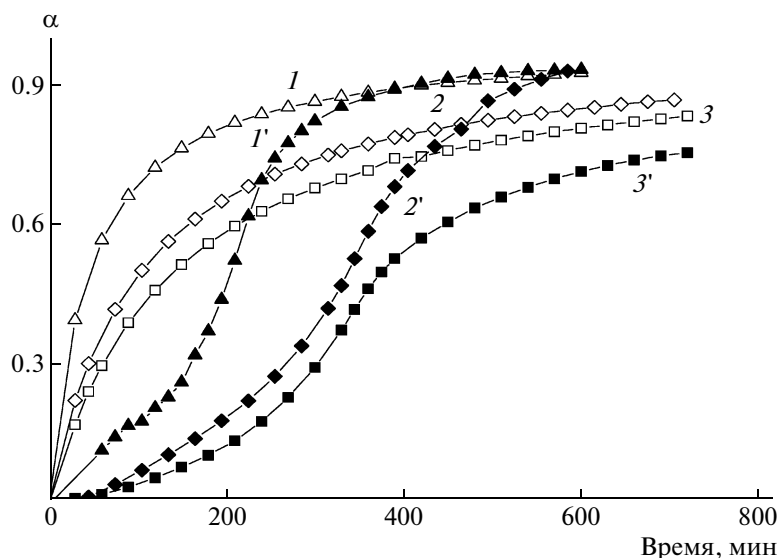


Рис. 3. Кинетические кривые образования ПУ (1–3) и ПС (1'–3') в смесях ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % при концентрации катализатора  $1 \times 10^{-5}$  (1, 1'),  $0,3 \times 10^{-5}$  (2, 2'), 0 моль/л (3, 3'). Концентрация инициатора 0.02 моль/л.

превращения стирола в момент автоускорения), а скорость уретанообразования ( $k_{\text{ПУ}}$ ) падает. Подобные зависимости характерны для смесей как линейных полимеров [25], так и ВПС [22, 23].

Наблюдаемое понижение скорости уретанообразования при увеличении концентрации инициатора связано с большей скоростью нарастания вязкости в системе при повышении концентрации инициатора вследствие большей конверсии стирола. Это приводит к уменьшению скорости диффузии реакционных концов растущих ПУ-цепей и понижению скорости образования ПУ.

Таким образом, проведенные исследования показали взаимосвязанность кинетики обеих реакций. Изменение кинетических условий проведения одной приводит к изменению скорости другой. Также показано, что изменение химической природы второго (винилового) компонента смеси не меняет характер зависимостей кинетики образования обоих полимеров от условий их проведения (варьирование концентраций катализатора, инициатора, соотношения исходных компонентов). Наблюдаемые изменения в скоростях образования обоих компонентов смеси связаны лишь с разной реакционной способностью использованных виниловых мономеров (метилметакрилата и стирола).

Формирование смеси линейных полимеров *in situ* сопровождается двумя процессами: химическими реакциями их образования и фазовым разделением системы [10].

Параметры фазового разделения для изученной системы ПУ–ПС в зависимости от состава исходной смеси, концентрации инициатора полимеризации и катализатора уретанообразования

приведены в табл. 3. Так, повышение концентрации катализатора в реакционной смеси ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % при неизменной концентрации инициатора 0.02 моль/л приводит к ускорению фазового разделения (время его начала уменьшается, а скорость увеличивается). Степень превращения ПУ и ПС в момент начала фазового разделения также растет, что, очевидно, связано с ускорением обеих реакций при увеличении концентрации катализатора (рис. 3, 4). Однако

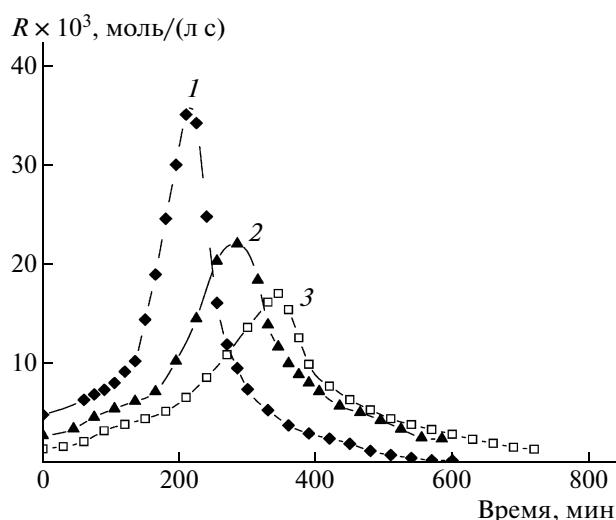


Рис. 4. Временная зависимость скорости полимеризации стирола в смесях ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % при концентрации катализатора  $1 \times 10^{-5}$  (1),  $0,3 \times 10^{-5}$  (2) и 0 моль/л (3). Концентрация инициатора 0.02 моль/л.

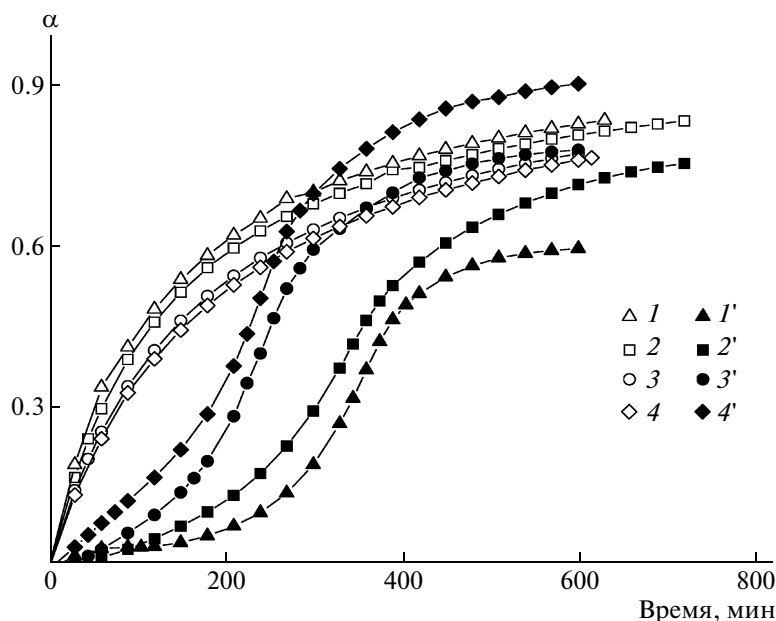


Рис. 5. Кинетические кривые образования ПУ (1–4) и ПС (1'–4') в смесях ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % при концентрации инициатора 0.01 (1, 1'), 0.02 (2, 2'), 0.04 (3, 3') и 0.06 моль/л (4, 4'). Концентрация катализатора 0 моль/л.

степень превращения ПС в этот момент значительно ниже степени превращения ПУ.

При повышении концентрации инициатора в реакционной смеси ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % без катализатора также происходит ускорение фазового разделения. Степень превращения ПУ в момент фазового разделения при этом закономерно уменьшается, так как с увеличением concentra-

ции инициатора реакция уретанообразования замедляется (рис. 5) и коррелирует с уменьшением времени начала фазового разделения (табл. 3). Степень превращения ПС в момент начала фазового разделения изменяется мало, хотя скорость полимеризации стирола и растет при повышении концентрации инициатора (рис. 5, 6). Подобные зависимости параметров фазового разделения от концентрации инициатора мы наблюдали ранее для смеси линейных ПУ и ПММА, формирующихся *in situ* [10].

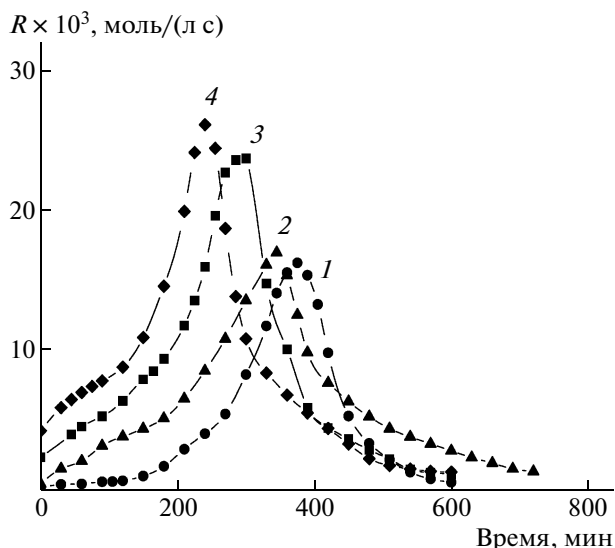


Рис. 6. Временная зависимость скорости полимеризации стирола в смесях ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % при концентрации инициатора 0.01 (1), 0.02 (2), 0.04 (3) и 0.06 моль/л (4). Концентрация катализатора 0 моль/л.

Анализ зависимости процесса фазового разделения от состава исходной смеси без катализатора при постоянной концентрации инициатора 0.02 моль/л показывает, что с увеличением содержания стирольного компонента время начала фазового разделения уменьшается, а его скорость растет (табл. 3). При этом степень превращения ПУ и ПС в момент начала фазового разделения понижается, что, по-видимому, обусловлено падением скорости и реакции уретанообразования, и полимеризации стирола (рис. 1, 2). Такое поведение системы ПУ–ПС отличается от поведения изученной ранее смеси ПУ–ПММА [10, 12], для которой время начала фазового разделения в зависимости от состава исходной смеси проходит через минимум, а скорость фазового разделения соответственно через максимум.

Пользуясь значениями степеней конверсии каждого полимера в момент начала фазового разделения  $\alpha$  и составом исходной смеси, мы определили долю ПУ и ПС  $w$  в полимерной сме-

**Таблица 3.** Параметры фазового разделения, индуцированного химическими реакциями образования in situ линейных ПУ и ПС

Смеси ПУ : ПС, мас. %	[кат] × 10 <sup>5</sup> , моль/л	[I] × 10 <sup>2</sup> , моль/л	Время начала фазового разделения, мин	2R(q) × 10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup>	Степень превращения в момент начала фазового разделения, %		ПУ : ПС в момент начала фазового разде- ления, мас. %
					ПУ	ПС	
70 : 30	0	2.0	22.5	0.98	13.0	1.0	97 : 3
	0.3	2.0	20.0	1.17	15.0	1.0	97 : 3
	1.0	2.0	17.5	1.50	22.8	3.0	95 : 5
70 : 30	0	1.0	35.0	0.08	22.0	2.0	96 : 4
	0	2.0	22.5	0.98	13.0	1.0	97 : 3
	0	4.0	15.0	1.46	7.0	0.8	95 : 5
	0	6.0	10.0	1.61	4.8	0.8	93 : 7
70 : 30	0	2.0	22.5	0.98	13.0	1.0	93 : 7
60 : 40	0	2.0	22.0	1.20	11.0	0.7	96 : 4
50 : 50	0	2.0	15.0	1.42	4.1	0.4	91 : 9
30 : 70	0	2.0	12.5	1.67	2.5	0.1	92 : 8

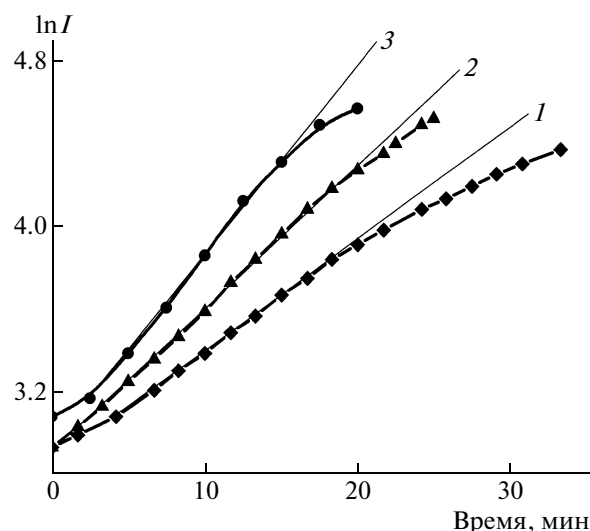
си в момент начала фазового разделения по формуле

$$w_{\text{ПУ}} = \frac{\alpha_{\text{ПУ}} P_{\text{ПУ}}}{\alpha_{\text{ПУ}} P_{\text{ПУ}} + \alpha_{\text{ПС}} P_{\text{ПС}}},$$

где  $P_{\text{ПУ}}$  и  $P_{\text{ПС}}$  – исходная массовая доля мономерных компонентов в реакционной смеси;  $w_{\text{ПС}} = 1 - w_{\text{ПУ}}$ .

Эти данные также приведены в табл. 3. Следует отметить, что при образовании смеси двух линейных полимеров in situ в реакционной системе присутствуют одновременно мономерные компоненты и образующиеся из них полимеры, т.е. система достаточно сложная, и состав ее постоянно меняется. Однако обращает на себя внимание тот факт, что в момент начала фазового разделения соотношение образующихся ПУ и ПС независимо от состава исходной смеси, концентрации катализатора и инициатора остается почти неизменным. Время начала фазового разделения для всех смесей разное, так же, как различны и степени превращения компонентов в момент начала фазового разделения, но соотношение ПУ : ПС в данный момент меняется мало (от 97 : 3 до 91 : 9 мас. %). По-видимому, это свидетельствует о малой растворимости ПС в ПУ и о существовании некоего предела растворимости. Поскольку фазовое разделение в системе ПУ–ПС происходит достаточно быстро после начала реакций полимеризации и полиприсоединения, можно, очевидно, считать, что одной из его причин является термодинамическая несовместимость образующихся компонентов, причем она наступает при невысоких значениях молекулярных масс ПС и ПУ, которые достигаются на начальных стадиях реакций.

На рис. 7 для исследуемой системы ПУ : ПС = 70 : 30 мас. % показаны зависимости логарифма интенсивности рассеянного света от времени после начала фазового разделения при разной концентрации катализатора. Видно, что эти зависимости на начальных стадиях имеют прямолинейные участки, что служит одним из критериев спинодального механизма фазового разделения, при котором образующиеся фазы представляют собой взаимосвязанные структуры [26]. Как от-



**Рис. 7.** Зависимость  $\ln I$  от времени после начала фазового разделения для смеси ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % при концентрации катализатора 0 (1),  $0.3 \times 10^{-5}$  (2) и  $1 \times 10^{-5}$  моль/л (3). Концентрация инициатора 0.02 моль/л.



мечено выше, прямолинейные участки на зависимости  $\ln I = f(t)$  на начальных стадиях фазового разделения наблюдались также при изменении других кинетических условий (концентрации инициатора, состава смеси). Зависимости  $\ln I = f(t)$  прямолинейны в довольно малом временном интервале (15–20 мин от начала фазового разделения), поэтому можно предположить, что начальная стадия спиноподобного разложения в системе ПУ–ПС проходит достаточно быстро. В дальнейшем имеют место отклонения от линейности на графиках зависимости  $\ln I = f(t)$ , которые начинаются задолго до достижения автоускорения и максимальной скорости полимеризации стирола (табл. 1). Это означает, что включается вторая стадия спиноподобного разложения, которая описывается более сложными скейлинговыми функциями [27].

Химические реакции одновременного образования ПУ и ПС, начавшиеся в гомогенной системе, после начала фазового разделения протекают в гетерогенной двухфазной системе, однако кинетические закономерности реакций при этом не изменяются (рис. 1–6), т.е. условия реакций в выделенных фазах достаточно близки. Аналогичное поведение характерно и для ранее изученной нами системы ПУ–ПММА [10, 12]. Таким образом, можно полагать, что замена природы винилового мономера в смеси двух линейных полимеров, формирующихся *in situ*, не влияет на общий характер протекания химических реакций и вызванного ими фазового разделения.

Отличием системы ПУ–ПС от системы ПУ–ПММА является то, что в первой фазовое разделение начинается гораздо раньше, чем во второй, и на начальных стадиях происходит с большей скоростью. Это, по-видимому, свидетельствует о меньшей термодинамической совместимости ПУ с ПС, чем с ПММА, не исключая также возможного увеличения коэффициента поступательной диффузии, который определяется скоростью нарастания ММ и зависит от кинетики проходящих в системе химических реакций. Согласно теории среднего поля [28], величина  $2R(q)$ , характеризующая скорость фазового разделения, пропорциональна кажущемуся коэффициенту диффузии  $D_{app}$ , который определяется как

$$D_{app} = D_c(T)(\chi - \chi_s)/\chi_s,$$

где  $D_c(T)$  – коэффициент поступательной диффузии,  $\chi$  – параметр термодинамического взаимодействия между компонентами при температуре  $T$ ,  $\chi_s$  – то же при температуре спинодали. Значит, скорость фазового разделения определяется двумя факторами: кинетическим (коэффициентом поступательной диффузии  $D_c(T)$ ) и термодинамическим (термодинамической движущей силой  $(\chi - \chi_s)/\chi_s$ ). Следовательно, возможными причинами большей скорости фазового разделения в

системе ПУ–ПС по сравнению с системой ПУ–ПММА могут быть как меньшие ММ формирующихся ПУ и ПС на начальных стадиях фазового разделения, что обуславливает большую подвижность их макромолекул и соответственно больший коэффициент поступательной диффузии, так и большая разница в параметрах термодинамического взаимодействия  $(\chi - \chi_s)$  для системы ПУ–ПС по сравнению с системой ПУ–ПММА, т.е. большая термодинамическая движущая сила  $(\chi - \chi_s)/\chi_s$ .

Сравнение смеси линейных ПУ и ПС, формирующихся *in situ*, с полу-ВПС, образованной сетчатым ПУ аналогичной природы и линейным ПС [23], показывает, что при одинаковых кинетических условиях проведения реакций фазовое разделение в них начинается примерно через одно и то же время после начала реакции. Величины степени превращения ПУ и ПС, достигнутые к этому моменту в полу-ВПС и в смеси линейных полимеров, близки, как близки и соотношения ПУ : ПС, которые составляют ~96 : 4 мас. %. Однако скорость фазового разделения, определяемая величиной  $2R(q)$ , в полу-ВПС значительно ниже. По-видимому, это связано с образованием сетчатой структуры ПУ, которая уже на начальных стадиях замедляет фазовое разделение в полу-ВПС по сравнению со смесью линейных ПУ и ПС.

Таким образом, исследование процесса формирования *in situ* смеси линейных ПУ и ПС показало, что химические реакции образования ПС и ПУ и фазовое разделение, вызванное ими, подчиняются общим закономерностям, характерным для таких систем [10, 22]. Однако из-за высокой степени несовместимости ПУ с ПС и, вероятно, большей подвижности макромолекул в этой системе на начальных стадиях фазового разделения оно протекает значительно быстрее, чем в ранее изученной смеси ПУ–ПММА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 972.
2. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
3. Wang M., Yu Y., Wu X., Li S. // Polymer. 2004. V. 45. № 4. P. 1253.
4. Martinez I., Martin M.D., Eceiza A., Oyanguren P., Mondragon I. // Polymer. 2000. V. 41. № 3. P. 1027.
5. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. // Adv. Polym. Sci. 2007. V. 208. P. 1.
6. Bulliard X., Michaud V., Manson J.-A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. № 4. P. 3877.
7. Tanabe T., Furukawa H., Okada M. // Polymer. 2003. V. 44. № 17. P. 4765.
8. Chen W., Kobayashi S., Inoue T., Ohnaga T., Ougizawa T. // Polymer. 1994. V. 35. № 18. P. 4015.

9. *Jang L.W., Lee D.C.* // *Polymer*. 2000. V. 41. № 5. P. 1749.
10. *Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E.* // *Polym. Intern.* 2002. V. 51. № 9. P. 772.
11. *Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Яровая Н.В., Нестеров А.Е.* // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 3. С. 401.
12. *Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Нестеров А.Е., Антоненко О.И.* // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т. 46. № 9. С. 1549.
13. *Kosyanchuk L.F., Lipatov Yu.S., Babkina N.V., Yarovaia N.V., Antonenko O.I.* // *J. Polym. Mater.* 2005. V. 21. № 1. P. 105.
14. *Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф.* // *Докл. АН СССР*. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
15. *Энциклопедия полимеров*. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 553.
16. *Stagg H.E.* // *Analyst*. 1946. V. 71. № 849. P. 557.
17. *Reich S., Cohen Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1981. V. 19. № 8. P. 1255.
18. *Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V., Nesterov A.E., Muzhev V.V., Lebedev Y.V.* // *React. Funct. Polym.* 1997. V. 33. № 2–3. P. 351.
19. *Cahn J.W.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 1. P. 93.
20. *Van Aartsen J.J.* // *Eur. Polym. J.* 1970. V. 6. № 7. P. 919.
21. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения*. М.: Наука, 1974.
22. *Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т.* // *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 12. С. 2187.
23. *Гришук С.И., Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 4. С. 606.
24. *Багдасарьян Х.В.* *Теория радикальной полимеризации*. М.: Наука, 1966.
25. *Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И.* // *Укр. хим. журн.* 2007. Т. 73. № 5. С. 53.
26. *Розенберг Б. А.* // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. № 5–6. С. 23.
27. *Lipatov Yu.S., Nesterov A.E.* *Thermodynamics of Polymer Blends*. Lancaster-Basel: Technomic. Publ. Co, 1997.
28. *Hashimoto T., Kumaki J., Kawai H.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 4. P. 641.

УДК 541.64:547.963

## НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ДВОЙНОЙ СПИРАЛИ ДНК<sup>1</sup>

© 2009 г. Н. А. Ковалева, Л. И. Маневич, А. И. Мусиенко, А. В. Савин

Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 20.02.2008 г.

Принята в печать 29.09.2008 г.

Представлены результаты молекулярно-динамического исследования низкоэнергетических элементарных линейных и нелинейных возбуждений молекулы ДНК, полученные в рамках крупнозернистой модели двойной спирали. Показано, что характеристики основных состояний модели хорошо согласуются с экспериментально определенными параметрами *A*- и *B*-конформации двойной спирали ДНК. Найдено также соответствие между непосредственно рассчитанными дисперсионными кривыми и полученным в результате моделирования распределением плотности частотного спектра. Особое внимание уделено нелинейным локализованным возбуждениям солитонного типа (бризерам). Показано, что такие возбуждения существуют в целом ряде зон поглощения, в которых распространение гармонических линейных волн невозможно. Идентифицированы типы движения, соответствующие всем рассчитанным бризерам. Выявлена связь двух типов бризеров с их аналогами, изучавшимися на одномерных моделях и рассматривавшимися как элементарные возбуждения, ответственные за начальную стадию раскрытия двойной спирали ДНК.

### ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования динамики ДНК в основном относятся к высокочастотной области [1, 2]. Это связано, в частности, с техническими трудностями, возникающими при анализе низкоэнергетических колебаний, которые играют важную роль в биологической активности ДНК.

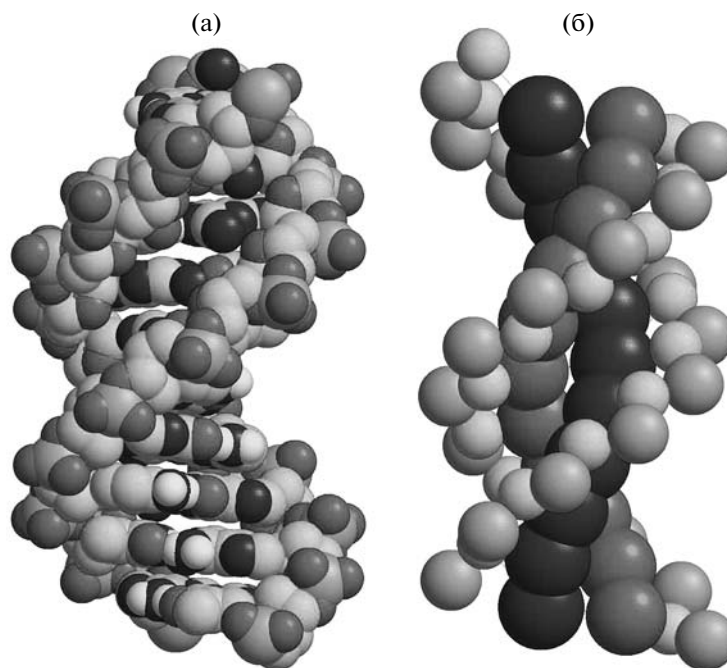
Однако в современных ДНК-технологиях именно низкочастотная область спектра особенно важна. Помимо обычных термодинамических причин, низкоэнергетические колебания могут быть вызваны взаимодействием с белками и с внешними электромагнитными полями. С ростом амплитуды эти колебания становятся нелинейными и локализуются, образуя бризеры. Ранее высказывалось предположение [3], что накопление таких нелинейных возбуждений является первой стадией предплавления макромолекулы ДНК, приводящей к локальным разделением двух нитей двойной спирали. Отметим, что такое локальное раскрытие двой-

ной спирали происходит также при транскрипции (считывании генетической информации) ДНК и при сильных механических нагрузках на макромолекулу. Поэтому одной из основных целей теоретических моделей динамики ДНК является выявление механизмов раскрытия двойной спирали.

В работах Л.И. Маневича и соавт. [3–5] исследованы механизмы предплавления, в которых основную роль играет крутильная деформация ДНК. В статьях [4, 5] описывалось раскрытие двойной спирали за счет подвижности топологических солитонов, а в [3] изучены локализованные малоамплитудные крутильные возбуждения, которые могут быть предшественниками раскрытия двойной спирали. Альтернативный механизм такого раскрытия, предполагающий определяющую роль радиальных смещений атомов макромолекулы ДНК, был предложен в работе [6]. Нелинейные локализованные возбуждения макромолекулы ДНК исследовались в работах [7–9]. Однако во всех этих статьях рассматривали простейшие одномерные одно- и двухкомпонентные модели, не учитывающие в полной мере сложную трехмерную структуру двойной спирали. Целью настоящей работы является изучение нелинейных локализованных возбуждений макромолекулы ДНК в рамках простейшей трехмерной модели, в которой группы атомов заменялись на точечные частицы – “объединенные атомы”.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект № 4), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-04-91118-АФГИР-а) и CRDF (код проекта RUB2-2920-MO-07).

E-mail: natkov@polymer.chph.ras.ru (Ковалева Наталья Алексеевна).



**Рис. 1.** Вид *B*-конформации двойной спирали ДНК (а) и ее представление в рамках модели объединенных атомов (б). Размер объединенных атомов дан пропорционально их массе.

### ПОСТРОЕНИЕ ПРОСТЕЙШЕЙ ТРЕХМЕРНОЙ МОДЕЛИ ДВОЙНОЙ СПИРАЛИ ДНК

Наиболее точно подвижность макромолекулы ДНК можно описать в рамках метода молекулярной динамики, когда каждый атом макромолекулы описывается как отдельная частица. В настоящее время этот подход является одним из наиболее мощных методов исследования динамики ДНК [10, 11]. Его можно использовать для изучения внутренних движений как малой, так и большой амплитуды. Существенный недостаток этого метода заключается в том, что он не позволяет исследовать длинные фрагменты ДНК и проводить моделирование на больших временных интервалах. Для преодоления этой трудности обычно используются крупнозернистые модели, когда определенные группы атомов макромолекулы заменяются на точечные частицы. Такой подход особенно оправдан при изучении низкочастотных колебаний, при которых валентные связи между атомами макромолекулы практически не деформируются.

Рассмотрим двойную спираль молекулы ДНК (рис. 1). Опишем динамику этой сложной трехмерной многоатомной структуры в рамках модели объединенных атомов, когда фосфорные группы, группы сахарных колец и основания А, Т, G, С рассматриваются как точечные частицы. Пример разбиения нуклеотида с основаниями А и Т изображен на рис. 2. Такой подход был использо-

ван ранее для описания динамики макромолекулы РНК [12, 13].

Конформация молекулы ДНК в значительной степени определяется составом раствора, в котором эта молекула находится. Чтобы максимально упростить нашу модель, мы не ввели в уравнения отдельные члены, описывающие взаимодействие двойной спирали ДНК с молекулами раствора. Вместо этого мы выбрали форму и параметры потенциалов взаимодействия объединенных атомов таким образом, чтобы учесть также взаимодействие этих объединенных атомов с раствором. Выбирая значения параметров потенциалов, соответствующие различным конформациям молекулы ДНК, мы фактически выбираем различные по составу растворы. Такой подход не обеспечивает устойчивость нескольких конформаций двойной спирали одновременно. Поэтому в рамках нашей модели нельзя наблюдать переход молекулы ДНК из одной конформации в другую. Раствор также влияет на термодинамические свойства двойной спирали ДНК, выполняя функцию термостата. Для описания взаимодействия молекулы ДНК с термостатом в уравнения движения объединенных атомов были добавлены дополнительные слагаемые (подробнее описаны ниже в разделе “Дисперсионные кривые малоамплитудных колебаний двойной спирали ДНК”).

Фосфорные группы рассматриваются как объединенные атомы массы  $m_1 = 95$  а. е. м. Группа сахарного кольца имеет массу  $m_2 = 83$  а. е. м.

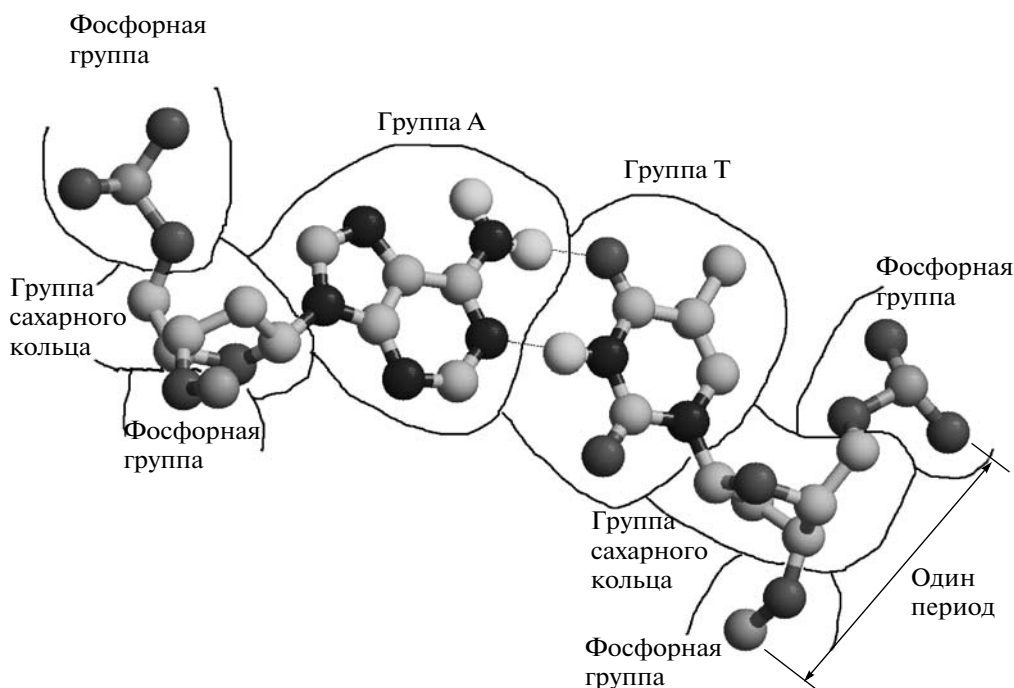


Рис. 2. Схема разбиения одного звена двойной спирали ДНК на шесть объединенных атомов.

Масса основания А (аденин)  $m_a = 134$  а. е. м., основания Т (тимин)  $m_t = 125$  а. е. м., основания Г (гуанин)  $m_g = 110$  а. е. м., а основания С (цитозин)  $m_c = 150$  а. е. м.

Рассмотрим для простоты двойную спираль ДНК с однородной последовательностью оснований ТТТТТТ... на одной нити и АААААА... на другой. В этом случае спираль состоит из четырех типов объединенных атомов массы  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_a$  и  $m_t$ . Тогда центр первого объединенного атома совпадает с центром соответствующего атома фосфора, центр второго — с центром тяжести соответствующей группы сахарного кольца, центр третьего — с центром тяжести основания А и центр четвертого — с центром тяжести основания Т.

Таким образом, двойная спираль ДНК из  $N$ -звеньев описывается как система из  $6N$ -объединенных атомов с координатами  $\{x_{n,i}\}_{n=1, i=1}^{N,6}$ . Здесь первый индекс  $n$  задает номер звена цепи, а второй индекс  $i$  — тип частицы:  $i = 1$  для фосфорной группы,  $i = 2$  для группы сахарного кольца,  $i = 3$  для основания  $n$ -го звена первой нити двойной спирали,  $i = 4, 5, 6$  — то же самое, но для другой нити двойной спирали. Объединенные атомы фосфорной группы  $i = 1, 4$  имеют координаты:

$$\begin{aligned} x_{n,i,1} &= r_p \cos(\varphi_i + \Delta\varphi(n-1)) \\ x_{n,i,2} &= r_p \sin(\varphi_i + \Delta\varphi(n-1)) \\ x_{n,i,3} &= z_i + \Delta z(n-1), \end{aligned} \quad (1)$$

объединенные атомы сахарной группы  $i = 2, 5$  имеют координаты:

$$\begin{aligned} x_{n,i,1} &= r_s \cos(\varphi_i + \Delta\varphi(n-1)) \\ x_{n,i,2} &= r_s \sin(\varphi_i + \Delta\varphi(n-1)) \\ x_{n,i,3} &= z_i + \Delta z(n-1), \end{aligned} \quad (2)$$

объединенные атомы оснований Т и А ( $i = 3, 6$ ) имеют координаты:

$$\begin{aligned} x_{n,i,1} &= r_i \cos(\varphi_i + \Delta\varphi(n-1)) \\ x_{n,i,2} &= r_i \sin(\varphi_i + \Delta\varphi(n-1)) \\ x_{n,i,3} &= z_i + \Delta z(n-1) \end{aligned} \quad (3)$$

Основное однородное состояние двойной спирали задается 18 параметрами: угловым шагом двойной спирали  $\Delta\varphi = 2\pi/N_T$  ( $N_T$  — число оснований на один период спирали); продольным шагом  $\Delta z$ ; радиусами спирали по фосфорным группам  $r_p$ , по группам сахарного кольца  $r_s$ , по основаниям Т первой цепи  $r_3 = r_t$ , по основаниям А второй цепи  $r_6 = r_a$  и фазовыми сдвигами  $\varphi_1, z_1, \varphi_4, z_4, \varphi_2, z_2, \varphi_5, z_5, \varphi_3, z_3, \varphi_6, z_6$ . Значения этих параметров для А- и В-конформаций спирали представлены в табл. 1.

Двойные спирали, состоящие из объединенных атомов, показаны на рис. 16 и 36. В данной работе рассматривается однородная последовательность нуклеотидных оснований, однако модель позволяет исследовать также и неоднородные последовательности.

Полная энергия двойной спирали состоит из семи частей

$$H = E_k + E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6, \quad (4)$$

где первое слагаемое описывает кинетическую энергию цепи

$$E_k = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^3 \frac{1}{2} m_i \dot{x}_{n,i,j}^2 \quad (5)$$

( $m_3 = m_t$  – масса основания Т, а  $m_6 = m_a$  – масса основания А).

Второй член в выражении для полной энергии (4) описывает энергию, связанную с изменением расстояния между объединенными атомами

$$E_1 = \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{k=1}^2 U_{P_{n,k}, S_{n,k}} + U_{S_{n,k}, B_{n,k}} + U_{S_{n,k}, P_{n+1,k}}, \quad (6)$$

где индекс  $k = 1, 2$  задает номер нити двойной спирали.

Потенциалы

$$U_{P_{n,1}, S_{n,1}} = \frac{1}{2} k_r (|x_{n,2} - x_{n,1}| - r_{PS_1})^2,$$

$$U_{P_{n,2}, S_{n,2}} = \frac{1}{2} k_r (|x_{n,5} - x_{n,4}| - r_{PS_2})^2,$$

$$U_{S_{n,1}, B_{n,1}} = \frac{1}{2} k_r (|x_{n,3} - x_{n,2}| - r_{ST})^2,$$

$$U_{S_{n,2}, B_{n,2}} = \frac{1}{2} k_r (|x_{n,6} - x_{n,5}| - r_{SA})^2,$$

$$U_{S_{n,1}, P_{n+1,1}} = \frac{1}{2} k_r (|x_{n+1,1} - x_{n,2}| - r_{SP_1})^2,$$

Таблица 1. Параметры модели для А- и В-конформаций

Параметр	А-конформация	В-конформация
$\Delta\phi$ , град	32.73	36.0
$\Delta z$ , Å	2.56	3.38
$r_P$ , Å	8.92	8.91
$r_S$ , Å	9.13	7.05
$r_3$ , Å	5.55	3.42
$r_6$ , Å	5.54	2.51
$\phi_1$ , град	0	0
$\phi_2$ , град	25.97	23.92
$\phi_3$ , град	33.48	1.62
$\phi_4$ , град	105.70	190.40
$\phi_5$ , град	112.56	202.48
$\phi_6$ , град	94.22	178.32
$z_1$ , Å	0	0
$z_2$ , Å	-1.11	0.81
$z_3$ , Å	-2.92	1.73
$z_4$ , Å	-10.68	4.16
$z_5$ , Å	-7.01	6.73
$z_6$ , Å	-4.94	2.32

$$U_{S_{n,2}, P_{n+1,2}} = \frac{1}{2} k_r (|x_{n+1,4} - x_{n,5}| - r_{SP_2})^2$$

Следуя работе [12], примем жесткость  $k_r = 84$  кДж/(моль Å<sup>2</sup>). Равновесные значения параметров  $r_{PS_1}, \dots, r_{SP_2}$  представлены в табл. 2.

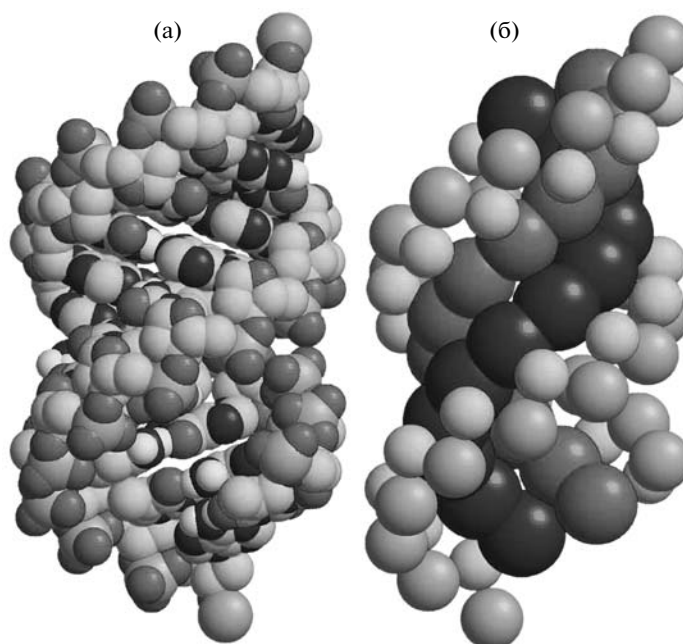


Рис. 3. Вид А-конформации двойной спирали ДНК (а) и ее представление в рамках модели объединенных атомов (б). Размер объединенных атомов дан пропорционально их массе.

**Таблица 2.** Равновесные расстояния между объединенными атомами (Å)

Конформация	$r_{PS_1}$	$r_{ST}$	$r_{SP_1}$	$r_{PS_2}$	$r_{SA}$	$r_{SP_2}$
<i>A</i>	4.1960	4.1262	3.8314	3.8314	4.7280	4.1960
<i>B</i>	3.8590	4.2009	3.5845	3.5845	6.5753	3.8590

**Таблица 3.** Равновесные значения плоских углов (град)

Конформация	$\theta_{PSB_1}$	$\theta_{PSP_1}$	$\theta_{BSP_1}$	$\theta_{SPS_1}$	$\theta_{PSB_2}$	$\theta_{PSP_2}$	$\theta_{BSP_2}$	$\theta_{SPS_2}$
<i>A</i>	92.81	89.16	107.93	91.34	104.98	89.16	103.98	91.34
<i>B</i>	91.04	120.41	115.60	95.57	76.86	120.41	119.43	95.57

Третий член в выражении для полной энергии (4) описывает энергию деформации “валентных” углов (точнее, углов между отрезками, соединяющими объединенные атомы)

$$E_2 = \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{k=1}^2 U_{P_{n,k}, S_{n,k}, B_{n,k}} + U_{B_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}} + U_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}} + U_{S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}}, \quad (7)$$

где потенциалы плоских углов

$$\begin{aligned} U_{P_{n,k}, S_{n,k}, B_{n,k}} &= \\ &= \frac{\kappa_\theta}{2} \sin^2 \theta_{PSB_k} [\cos(\theta_{P_{n,k}, S_{n,k}, B_{n,k}}) - \cos(\theta_{PSB_k})]^2 \\ U_{B_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}} &= \\ &= \frac{\kappa_\theta}{2} \sin^2 \theta_{BSP_k} [\cos(\theta_{B_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}}) - \cos(\theta_{BSP_k})]^2 \\ U_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}} &= \\ &= \frac{\kappa_\theta}{2} \sin^2 \theta_{PSP_k} [\cos(\theta_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}}) - \cos(\theta_{PSP_k})]^2 \\ U_{S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}} &= \\ &= \frac{\kappa_\theta}{2} \sin^2 \theta_{SPS_k} [\cos(\theta_{S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}}) - \cos(\theta_{SPS_k})]^2 \end{aligned}$$

( $k = 1, 2$ ;  $\theta_{P_{n,k}, S_{n,k}, B_{n,k}}$  – угол, образованный двумя смежными валентными связями  $P_{n,k}-S_{n,k}$  и  $S_{n,k}-B_{n,k}$   $k$ -й нити двойной спирали). Равновесные значения плоских углов  $\theta_{PSB_k}, \dots, \theta_{SPS_k}$  приведены в табл. 3. Следуя работе [12], примем жесткость валентного угла  $\kappa_\theta = 85$  кДж/моль.

**Таблица 4.** Равновесные значения двугранных углов (град)

Конформация	$\phi_{SPSP_1}$	$\phi_{PSPS_1}$	$\phi_{SPSP_2}$	$\phi_{PSPS_2}$
<i>A</i>	170.98	148.54	148.54	170.98
<i>B</i>	179.26	153.51	153.51	179.26

Четвертый член в выражении для полной энергии (4) соответствует энергии деформаций двугранных (торсионных) углов, которые описывают повороты вокруг валентных связей фосфор-сахарного скелета ДНК. Для  $k$ -й цепи ( $k = 1, 2$ ) на  $n$ -е звено приходится два двугранных угла  $\phi_{S_{n-1,k}, P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}}$  и  $\phi_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}}$ , образованных двумя парами плоскостей  $S_{n-1,k}, P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}$  и  $P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}$  соответственно. Двугранные углы определяются по формулам:

$$\begin{aligned} \cos(\phi_{S_{n-1,k}, P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}}) &= (\overline{S_{n-1,k} P_{n,k}} \times \overline{P_{n,k} S_{n,k}}) \times \\ &\times (\overline{P_{n,k} S_{n,k}} \times \overline{S_{n,k} P_{n+1,k}}) / |\overline{S_{n-1,k} P_{n,k}} \times \overline{P_{n,k} S_{n,k}}| \times \\ &\times |\overline{P_{n,k} S_{n,k}} \times \overline{S_{n,k} P_{n+1,k}}| \\ \cos(\phi_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}}) &= (\overline{P_{n,k} S_{n,k}} \times \overline{S_{n,k} P_{n+1,k}}) \times \\ &\times (\overline{S_{n,k} P_{n+1,k}} \times \overline{P_{n+1,k} S_{n+1,k}}) / |\overline{P_{n,k} S_{n,k}} \times \overline{S_{n,k} P_{n+1,k}}| \times \\ &\times |\overline{S_{n,k} P_{n+1,k}} \times \overline{P_{n+1,k} S_{n+1,k}}| \end{aligned}$$

Равновесные значения двугранных углов приведены в табл. 4. Энергия деформации двугранных углов

$$E_3 = \sum_{n=1}^{N-2} \sum_{k=1}^2 U_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}} + U_{S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}, P_{n+2,k}}, \quad (8)$$

где потенциалы

$$\begin{aligned} U_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}} &= \varepsilon_T (\cos \phi - \cos \phi_0)^2 \\ \phi &= \phi_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}}, \quad \phi_0 = \phi_{PSPS_k} \\ U_{S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}, P_{n+2,k}} &= \varepsilon_T (\cos \phi - \cos \phi_0)^2 \\ \phi &= \phi_{S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}, P_{n+2,k}}, \quad \phi_0 = \phi_{SPSP_k} \end{aligned}$$

параметр  $\varepsilon_T = 4.8$  кДж/моль.

**Таблица 5.** Равновесные значения длины и ориентационных углов водородной связи

Конформация	$r_{B_1B_2}, \text{Å}$	$\varphi_{SBS_1}$	$\varphi_{SBS_2}$
		град	
<i>A</i>	5.9569	37.69	17.00
<i>B</i>	5.9554	42.13	47.49

Пятый член в выражении для полной энергии (4)

$$E_4 = \sum_{n=1}^N U_{hb}(x_{n,2}, x_{n,3}, x_{n,5}, x_{n,6}) \quad (9)$$

задает энергию водородных связей между противоположными основаниями Т...А двойной спирали ДНК. Энергия взаимодействия *n*-й пары оснований зависит не только от расстояния между этими основаниями  $|x_{n,6} - x_{n,3}|$ , но и от взаимной ориентации векторов  $\overline{S_{n,1}B_{n,1}}$  и  $\overline{S_{n,2}B_{n,2}}$ :

$$U_{hb}(x_{n,2}, x_{n,3}, x_{n,5}, x_{n,6}) = \varepsilon_{hb} [1 - \exp\{-\alpha[\cos(\varphi_{S_{n,1}B_{n,1}B_{n,2}}) - \cos(\varphi_{S_{BB_1}})]^2 - \alpha[\cos(\varphi_{S_{n,2}B_{n,2}B_{n,1}}) - \cos(\varphi_{S_{BB_2}})]^2 - \beta(|x_{n,6} - x_{n,3}| - r_{B_1B_2})^2\}] \quad (10)$$

где  $r_{B_1B_2}$  – равновесная длина водородной связи, а  $\varphi_{S_{BB_1}}$  (угол между отрезками  $B_{n,1}S_{n,1}$  и  $B_{n,1}B_{n,2}$ ) и  $\varphi_{S_{BB_2}}$  (угол между отрезками  $B_{n,2}S_{n,2}$  и  $B_{n,2}B_{n,1}$ ) – ориентационные углы водородной связи в равновесном состоянии двойной спирали. Их значения приведены в табл. 5. Параметр  $\varepsilon_{hb}$  характеризует энергию водородной связи, а параметры  $\alpha$  и  $\beta$  – упругие характеристики этой связи. В равновесном состоянии макромолекулы ДНК потенциал водородной связи, описываемый выражением (10), принимает минимальное значение  $U_{hb} = 0$ . При удалении оснований друг от друга потенциал стремится к максимальному значению  $U_{hb} = \varepsilon_{hb}$ . Для пары АТ энергия водородной связи  $\varepsilon_{hb} = 38$  кДж/моль. Следуя работе [12], примем  $\alpha = 1, \beta = 0.3 \text{Å}^{-2}$ . Косинусы углов:

$$\cos(\varphi_{S_{n,1}B_{n,1}B_{n,2}}) = (x_{n,2} - x_{n,3})(x_{n,6} - x_{n,3}) / |x_{n,2} - x_{n,3}| |x_{n,6} - x_{n,3}|$$

**Таблица 6.** Равновесные значения межатомных расстояний (Å)

Конформация	$r_{1,1}$	$r_{2,1}$	$r_{3,1}$	$r_{4,1}$	$r_{1,2}$	$r_{2,2}$	$r_{3,2}$	$r_{4,2}$
<i>A</i>	4.0409	6.4465	6.1234	5.7477	4.0366	7.1232	6.1292	5.7477
<i>B</i>	3.9868	6.4924	5.7487	5.5161	3.7182	9.9576	4.7422	5.5161

$$\cos(\varphi_{S_{n,2}B_{n,2}B_{n,1}}) =$$

$$= (x_{n,5} - x_{n,6})(x_{n,3} - x_{n,6}) / |x_{n,5} - x_{n,6}| |x_{n,3} - x_{n,6}|$$

Шестое слагаемое в выражении для полной энергии (4)

$$E_5 = \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^2 U_{st,n,k} \quad (11)$$

описывает энергию стэкинг-взаимодействия соседних пар оснований ТТ и АА двойной спирали. Потенциал

$$U_{st,n,k} = \varepsilon_{st,k} [1 - \exp\{-\beta(|\overline{B_{n,k}B_{n+1,k}}| - r_{1,k})^2 - \beta(|\overline{B_{n,k}S_{n+1,k}}| - r_{2,k})^2 - \beta(|\overline{S_{n,k}B_{n+1,k}}| - r_{3,k})^2 - \beta(|\overline{S_{n,k}S_{n+1,k}}| - r_{4,k})^2\}] \quad (12)$$

где расстояния  $|\overline{B_{n,1}B_{n+1,1}}| = |x_{n+1,3} - x_{n,3}|$ ,  $|\overline{B_{n,1}S_{n+1,1}}| = |x_{n+1,2} - x_{n,3}|$ ,  $|\overline{S_{n,1}B_{n+1,1}}| = |x_{n+1,3} - x_{n,2}|$ ,  $|\overline{S_{n,1}S_{n+1,1}}| = |x_{n+1,2} - x_{n,2}|$ ,  $|\overline{B_{n,2}B_{n+1,2}}| = |x_{n+1,6} - x_{n,6}|$ ,  $|\overline{B_{n,2}S_{n+1,2}}| = |x_{n+1,5} - x_{n,6}|$ ,  $|\overline{S_{n,2}B_{n+1,2}}| = |x_{n+1,6} - x_{n,5}|$ ,  $|\overline{S_{n,2}S_{n+1,2}}| = |x_{n+1,5} - x_{n,5}|$ .

Равновесные значения этих расстояний  $r_{i,k}$ ,  $i = 1, \dots, 4, k = 1, 2$  приведены в табл. 6. Для пар оснований ТТ и АА энергия стэкинг-взаимодействия  $\varepsilon_{st,k} = 58$  кДж/моль,  $k = 1, 2$ . Следуя работе [12], примем  $\beta = 0.3 \text{Å}^{-2}$ .

Последнее слагаемое в выражении для полной энергии (4) описывает невалентное ван-дер-ваальсово взаимодействие объединенных атомов, принадлежащих к разным нитям двойной спирали,

$$E_6 = \sum_{n_1=1}^N \sum_{i_1=1}^3 \sum_{n_2=1}^N \sum_{i_2=1}^6 U_{LJ}(x_{n_1,i_1}, x_{n_2,i_2}) \quad (13)$$

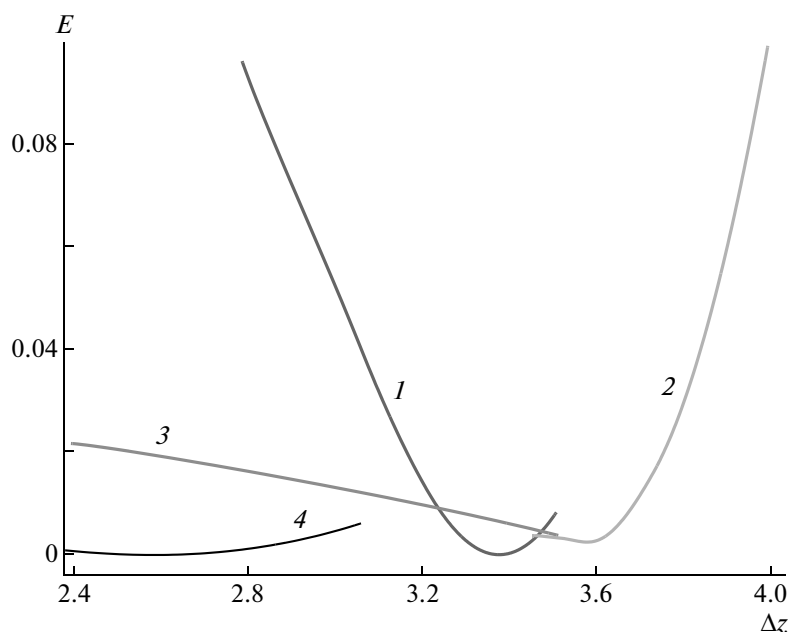
где энергия парного взаимодействия

$$U(x_1, x_2) = \varepsilon_{VW} [(r_0/r)^2 - 1]^6 \text{ при } r < r_0 \quad (14)$$

$$U(x_1, x_2) = 0 \text{ при } r \geq r_0$$

характеризует отталкивание объединенных атомов при сильном сближении. Здесь  $r = |x_2 - x_1|$  – расстояние между этими атомами,  $r_0 = r_1 + r_2$ , где  $r_1$  и  $r_2$  – эффективные радиусы объединенных атомов. Таким образом, отталкивание начинается при соприкосновении этих атомов. Примем ра-





**Рис. 4.** Зависимость энергии однородного состояния двойной спирали  $E$  от продольного шага  $\Delta z$  при использовании набора параметров, соответствующего  $B$ - (1–3) и  $A$ -конформации ДНК (4). Пояснения в тексте.

диус фосфорной группы  $r_p = 2 \text{ \AA}$ , радиус группы сахарного кольца  $r_s = 2 \text{ \AA}$ , радиусы оснований  $r_A = r_T = 2.6 \text{ \AA}$ . В равновесном состоянии двойной спирали расстояние между частицами разных нитей всегда больше суммы их радиусов, поэтому отталкивание (условия (14)) проявляется только при больших смещениях объединенных атомов. Подобная форма потенциала обеспечивает отсутствие разрыва производной в месте сшивки, что необходимо для численного моделирования. При моделировании линейных и нелинейных мод смещения атомов малы и ван-дер-ваальсово взаимодействие не учитывалось. При расчете же механических свойств данный потенциал становится необходим. Параметр  $\varepsilon_{vw}$  характеризует жесткость отталкивания. Примем, следуя работам [12, 13], энергию  $\varepsilon_{vw} = 7.7 \text{ кДж/моль}$ .

### ОСНОВНЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНОЙ СПИРАЛИ ДНК

Основное состояние двойной спирали ДНК может быть найдено как решение задачи на минимум потенциальной энергии одного звена макромолекулы

$$E \rightarrow \min_{\Delta z, \Delta \phi, r_p, r_s, \dots, z_6} H, \quad (15)$$

где функция Гамильтона  $H$  описывается формулой (4), кинетическая энергия равна нулю. Потенциалы межчастичного взаимодействия в функции Гамильтона (4) выбраны таким образом,

что минимальное значение энергии, равное нулю, достигается при приведенных в предыдущем разделе значениях параметров, соответствующих  $B$ - и  $A$ -конформациям двойной спирали. Рассмотрим напряженные основные состояния, когда значения периодов спирали  $\Delta z$  и  $\Delta \phi$  отличны от равновесных.

Для нахождения растянутого однородного состояния двойной спирали нужно решить задачу (15) на минимум при фиксированном значении продольного шага  $\Delta z$ . В результате получим зависимость энергии однородного состояния  $E$  от продольного шага  $\Delta z$  (рис. 4). Как видно на рисунке, основной минимум, равный нулю, достигается при значении  $\Delta z = \Delta z_0 = 3.38 \text{ \AA}$  (кривая 1), соответствующем  $B$ -конформации двойной спирали. Продольная жесткость спирали  $K_z = d^2 E / d\Delta z^2 |_{\Delta z_0} = 14.9 \text{ Н/м}$ . Задача (15) имеет несколько решений, которые можно найти, используя различные начальные значения при численной минимизации энергии. Выделяются три кривые, описывающие три различные конформации растянутой цепи. При шаге  $\Delta z = \Delta z_1 = 3.56 \text{ \AA}$  имеется второй минимум (кривая 2). Это означает, что при растяжении макромолекула ДНК переходит в метастабильное состояние с энергией звена  $E(\Delta z_1) = 0.236 \text{ кДж/моль}$ . Продольная жесткость спирали в этом состоянии  $K_z = d^2 E / d\Delta z^2 |_{\Delta z_1} = 10.8 \text{ Н/м}$ . Существование этого метастабильного состояния подтверждается экспериментами по растяжению макромолекулы

ДНК [14, 15]. Если приложить к концу двойной спирали возрастающую внешнюю силу, то макромолекула монотонно растягивается до значения шага  $\Delta z = 3.46 \text{ \AA}$ , после чего шаг скачком увеличивается до  $\Delta z = 3.62 \text{ \AA}$  (кривые 2 и 3). Именно такое поведение ДНК отмечалось в экспериментах по ее растяжению [14, 15].

При использовании значений параметров, соответствующих *A*-конформации, функция  $E(\Delta z)$  имеет только один минимум, соответствующий основному состоянию, при значении шага  $\Delta z_0 = 2.56 \text{ \AA}$  (рис. 4, кривая 4). Здесь продольная жесткость двойной спирали  $K_z = 0.60 \text{ Н/м}$ .

Если при решении задачи (15) на минимум зафиксировать значение углового шага  $\Delta\varphi$  и минимизировать энергию по всем остальным параметрам, то можно получить зависимость энергии  $E$  от угла  $\Delta\varphi$ . Отсюда легко найти крутильную жесткость двойной спирали  $K_\varphi = \Delta z d^2 E / d\Delta\varphi^2$ . Для основного состояния *B*-конформации  $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 = 36^\circ$ ,  $\Delta z = \Delta z_0$  крутильная жесткость  $K_\varphi = 5.62 \times 10^{-28} \text{ Дж м}$ , а для метастабильного состояния  $\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 = 38^\circ$ ,  $\Delta z = \Delta z_1$  крутильная жесткость  $K_\varphi = 3.26 \times 10^{-28} \text{ Дж м}$ . Отметим, что эксперименты по скручиванию макромолекулы ДНК, которая в растворе находится в *B*-конформации, дают значение  $K_\varphi = (4.1 \pm 0.3) \times 10^{-28} \text{ Дж м}$  [16].

### ДИСПЕРСИОННЫЕ КРИВЫЕ МАЛОАМПЛИТУДНЫХ КОЛЕБАНИЙ ДВОЙНОЙ СПИРАЛИ ДНК

Введем 18-мерный вектор  $u_n = \{u_{n,j}\}_{j=1}^{18}$ , где  $u_{n,3(i-1)+k} = x_{n,i,k}$ ,  $i = 1, 2, \dots, 6$ ,  $k = 1, 2, 3$ , задающий координаты всех шести объединенных атомов  $n$ -го звена двойной спирали. Тогда функция Гамильтона макромолекулы (выражение (4)) принимает вид

$$H = \sum_n \{ (M \dot{u}_n, \dot{u}_n) + P(u_{n-1}, u_n, u_{n+1}) \}, \quad (16)$$

где  $M$  – 18 × 18-мерная диагональная матрица масс (диагональные элементы  $M_{j,j} = m_i/2$ ,  $i = 1, 2, \dots, 6$ ,  $j = 3(i-1) + k$ ,  $k = 1, 2, 3$ ), а потенциальная энергия

$$P(u_{n-1}, u_n, u_{n+1}) = \sum_{k=1}^2 [ U_{P_{n,k}, S_{n,k}} + U_{S_{n,k}, B_{n,k}} + U_{S_{n,k}, P_{n+1,k}} + U_{P_{n,k}, S_{n,k}, B_{n,k}} + U_{B_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}} + U_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}} + U_{S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}} + U_{P_{n,k}, S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}} + U_{S_{n,k}, P_{n+1,k}, S_{n+1,k}, P_{n+2,k}} + U_{st, n, k} ] + U_{hb}(x_{n,2}, x_{n,3}, x_{n,5}, x_{n,6})$$

Для анализа малоамплитудных колебаний удобно перейти к локальным координатам  $v_{n,i,k}$ :

$$\begin{aligned} x_{n,i,1} &= (R_i + v_{n,i,1}) \cos \varphi_{n,i} - v_{n,i,2} \sin \varphi_{n,i} \\ x_{n,i,2} &= (R_i + v_{n,i,1}) \sin \varphi_{n,i} + v_{n,i,2} \cos \varphi_{n,i} \\ x_{n,i,3} &= z_{n,i} + v_{n,i,3} \end{aligned} \quad (17)$$

где  $\{R_i, \varphi_{n,i}, z_{n,i}\}_{i=1, n=-\infty}^{6, +\infty}$  – координаты равновесных положений объединенных атомов в цилиндрической системе координат. В декартовой системе координат эти положения описываются следующими формулами:

$$\begin{aligned} x_{n,i,1}^0 &= R_i \cos \varphi_{n,i} \\ x_{n,i,2}^0 &= R_i \sin \varphi_{n,i} \\ x_{n,i,3}^0 &= z_{n,i} \end{aligned} \quad (18)$$

Введем 18-мерный вектор локальных координат  $w_n = \{w_{n,j}\}_{j=1}^{18}$ , где  $w_{n,3(i-1)+k} = v_{n,i,k}$ ,  $i = 1, 2, \dots, 6$ ,  $k = 1, 2, 3$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Тогда функция Гамильтона двойной спирали (16) будет иметь вид

$$H = \sum_n \{ (M \dot{w}_n, \dot{w}_n) + Q(w_{n-1}, w_n, w_{n+1}) \} \quad (19)$$

Здесь потенциал  $Q(w_{n-1}, w_n, w_{n+1}) = P(u_{n-1}, u_n, u_{n+1})$ . В положении равновесия энергия взаимодействия  $Q(0, 0, 0) = 0$ .

Функции Гамильтона (19) соответствует система уравнений движения

$$-M \ddot{w}_n = Q_{w_1}(w_n, w_{n+1}, w_{n+2}) + Q_{w_2}(w_{n-1}, w_n, w_{n+1}) + Q_{w_3}(w_{n-2}, w_{n-1}, w_n), \quad (20)$$

где частные производные  $Q_{w_i}(w_1, w_2, w_3) = \partial Q(w_1, w_2, w_3) / \partial w_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . В линейном приближении данная система имеет вид

$$-M \ddot{w}_n = B_1 w_n + B_2 w_{n+1} + B_2^* w_{n-1} + B_3 w_{n+2} + B_3^* w_{n-2} \quad (21)$$

Здесь матричные коэффициенты

$$\begin{aligned} B_1 &= Q_{w_1, w_1} + Q_{w_2, w_2} + Q_{w_3, w_3} \\ B_2 &= Q_{w_1, w_2} + Q_{w_2, w_3} \\ B_3 &= Q_{w_1, w_3} \end{aligned}$$

а матрицы частных производных

$$Q_{w_i, w_j} = \frac{\partial^2 Q}{\partial w_i \partial w_j}(0, 0, 0),$$

где  $i, j = 1, 2, 3$ .

Рассмотрим гармоническую волну, распространяющуюся вдоль двойной спирали. Тогда решение системы (21) имеет вид

$$w_n = C e \exp[i(qn - \omega t)], \quad (22)$$

где  $C > 0$  – действительная амплитуда волны,  $e$  – 18-мерный единичный вектор (скалярное произведение  $(e, e) = 1$ ), задающий поляризацию коле-

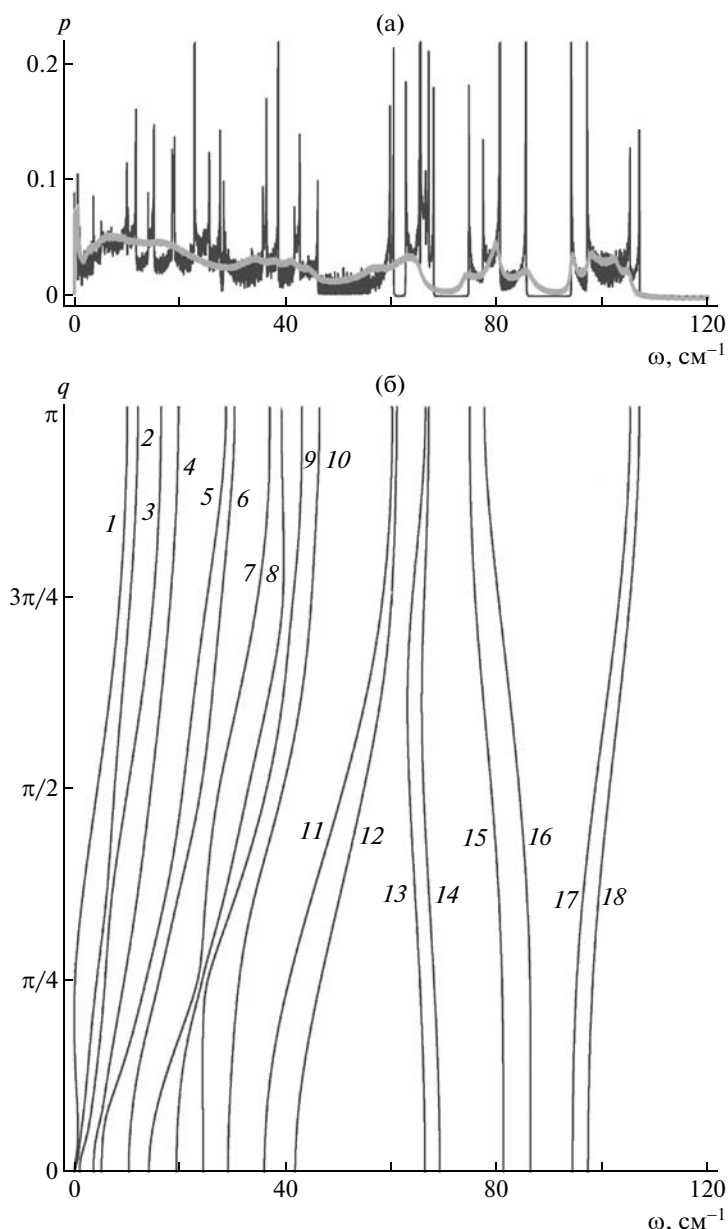


Рис. 5. Плотность спектра тепловых колебаний  $B$ -конформации двойной спирали ДНК при температуре  $T=1$  (тонкая линия) и 300 К (толстая серая линия) (а) и вид 18 ветвей дисперсионной кривой (б).

баний объединенных атомов, а  $q \in [0, \pi]$  — безразмерное волновое число. После подстановки выражения (22) в линейную систему (21) получаем задачу на собственные значения

$$\omega^2 M e = [B_1 + B_2 e^{iq} + B_2^* e^{-iq} + B_3 e^{2iq} + B_3^* e^{-2iq}] e$$

Таким образом, для нахождения дисперсионных кривых необходимо при каждом значении волнового числа  $0 \leq q \leq \pi$  найти собственные значения эрмитовой матрицы размером  $18 \times 18$ . Эта задача решалась численно.

Дисперсионная кривая состоит из 18 ветвей  $\omega_1(q) < \omega_2(q) < \dots < \omega_{18}(q)$  (рис. 5 и б). Только две из

них выходят из нуля. Эти акустические ветви описывают дисперсию крутильных и продольных волн двойной спирали. Мы можем определить две скорости звука — скорость крутильных длинноволновых фононов

$$v_t = \Delta z \lim_{q \rightarrow 0} \omega_1(q)/q$$

и скорость продольных длинноволновых фононов

$$v_l = \Delta z \lim_{q \rightarrow 0} \omega_2(q)/q$$

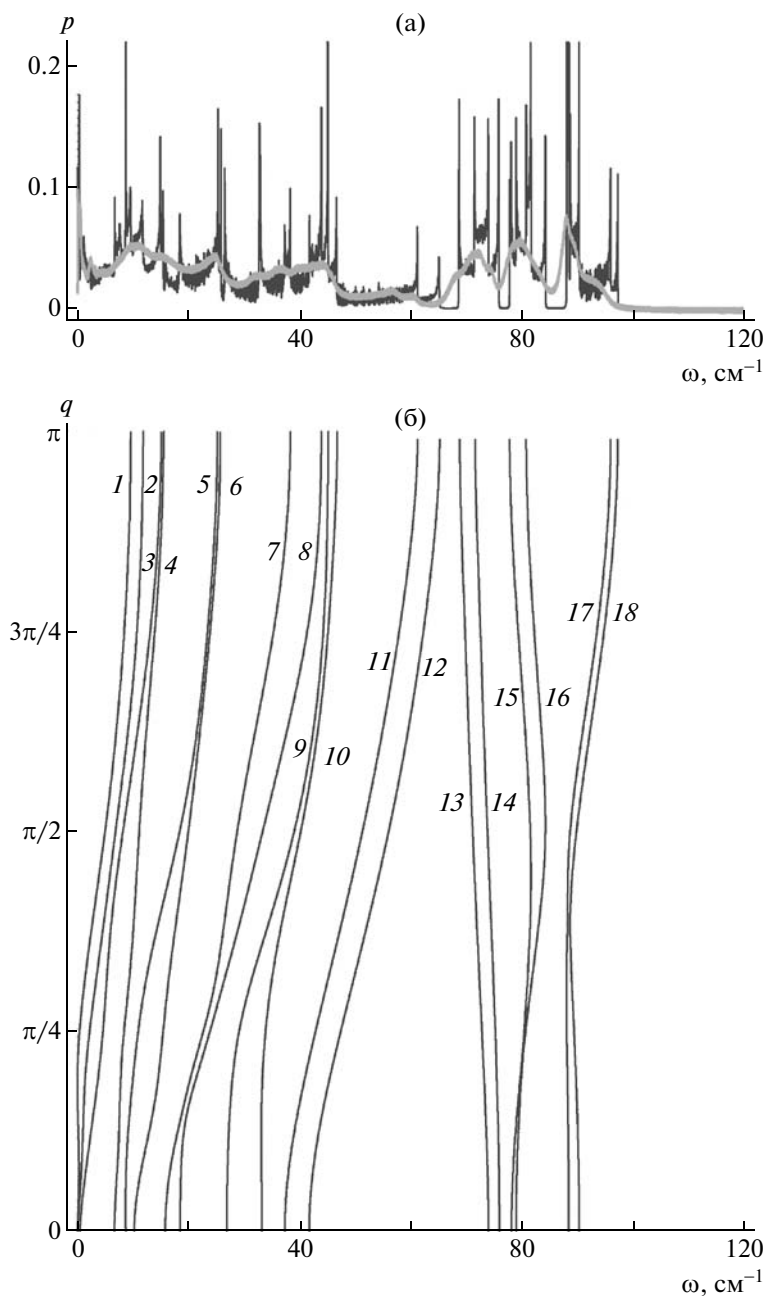


Рис. 6. Плотность спектра тепловых колебаний *A*-конформации двойной спирали ДНК при температуре  $T = 1$  (тонкая линия) и 300 К (толстая серая линия) (а) и вид 18 ветвей дисперсионной кривой спирали (б).

Для *B*-конформации скорости звука  $v_t = 453$  м/с,  $v_l = 989$  м/с, максимальная частота колебаний  $\omega_{18}(\pi) = 106.9$   $\text{cm}^{-1}$ . Для *A*-конформации двойной спирали скорости  $v_t = 139$  м/с,  $v_l = 223$  м/с, максимальная частота  $\omega_{18}(\pi) = 97.5$   $\text{cm}^{-1}$ .

Для вычисления плотности частотного спектра сначала термализуем двойную спираль из  $N = 400$  звеньев. Этот процесс описывается уравнением Ланжевена

$$-Mu_n = P_{u_1}(u_n, u_{n+1}, u_{n+2}) + P_{u_2}(u_{n-1}, u_n, u_{n+1}) + P_{u_3}(u_{n-2}, u_{n-1}, u_n) - \Gamma Mu_n + \Xi_n \quad (23)$$

где  $n = 1, 2, \dots, N$ , коэффициент трения  $\Gamma = 1/t_r$ ,  $t_r$  – время релаксации скорости частиц (будем использовать значение  $t_r = 1$  пс),  $\Xi_n = (\xi_{n,1}, \dots, \xi_{n,18})$  – 18-мерный вектор нормально распределенных случайных сил, описывающих взаимодействие частиц  $n$ -го звена двойной спирали с термостатом.

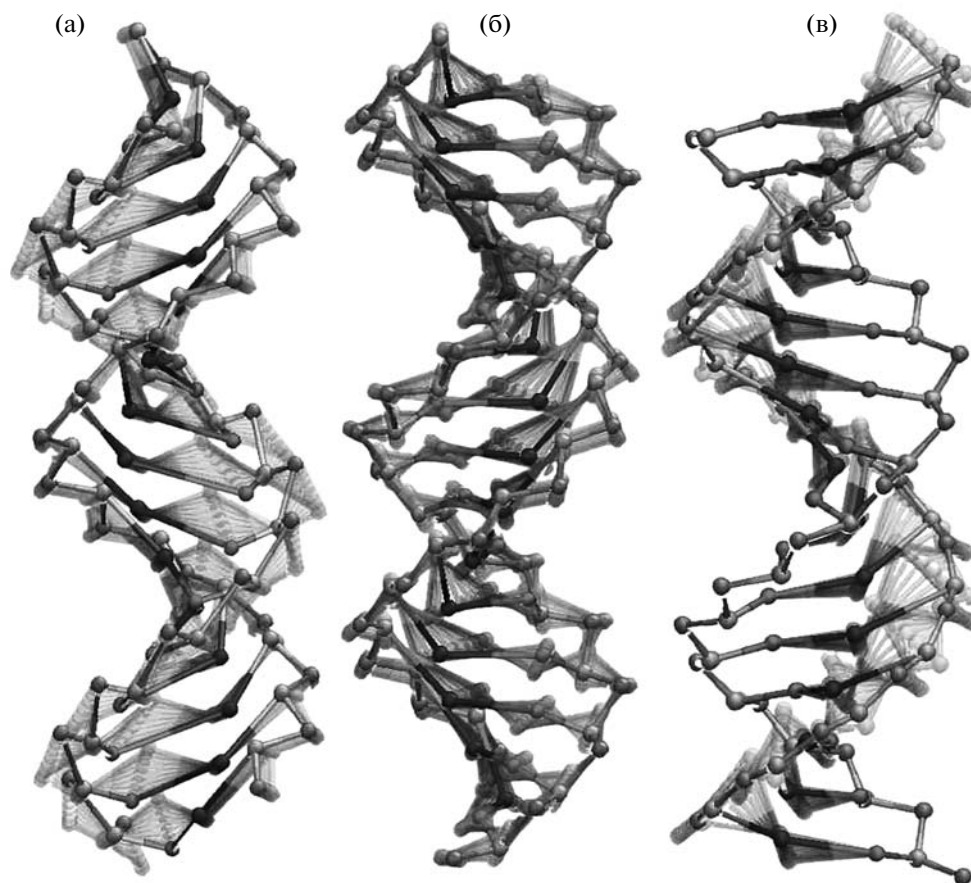


Рис. 7. Колебания молекулы ДНК в *B*-конформации, соответствующие шестой (а), одиннадцатой (б) и восемнадцатой (в) модам при  $q = 0$ .

Случайные силы имеют корреляционные функции

$$\langle \xi_{n,i}(t_1) \xi_{m,j}(t_2) \rangle = 2Mk_B T \delta_{nm} \delta_{ij} \delta(t_2 - t_1),$$

где масса  $M = M_k$ , если  $i = 3(k-1) + l$ ,  $k = 1, \dots, 6$ ,  $l = 1, 2, 3$ . Для термализации двойной спирали проинтегрируем систему уравнений (23) в течение времени  $t = 20 t_r$ . После этого рассмотрим динамику двойной спирали без учета взаимодействия с термостатом и найдем частотную плотность  $p(\omega)$  распределения кинетической энергии. Для увеличения точности плотность распределения находили с использованием 100 независимых реализаций термализации и усредняли по всем частицам двойной спирали.

Профили частотной плотности при  $T = 1$  и 300 К показаны на рис. 5а и 6а (плотность нормирована условием  $\int p(\omega) d\omega = 3$ ). Как видно, при  $T = 1$  К частотная плотность практически точно отвечает ходу ветвей дисперсионной кривой — сингулярности плотности соответствуют значениям частот, через которые проходит дисперсионная ветвь  $\omega_k(q)$  с производной  $d\omega_k(q)/dq = 0$ .

Это говорит о линейности колебаний двойной спирали ДНК при низкой температуре и подтверждает правильность расчета дисперсионной кривой. При  $T = 300$  К плотность спектра оказывается существенно уширенной вследствие нелинейности тепловых колебаний.

Рассчитанные 18 ветвей дисперсионной кривой ДНК позволяют судить о типах подвижности, соответствующих нормальным гармоническим модам (рис. 5 и 6). Остановимся вначале на их краткой характеристике для *B*-конформации (рис. 5). Прежде всего, выделяются акустические моды (кривые 1 и 2). Самая низкочастотная мода соответствует акустическим крутильным колебаниям цепи, а в пределе  $q \rightarrow 0$  — ее вращению как целого. Следующая ветвь (кривая 2) характеризуется продольно-поперечными движениями обеих цепей, которые в пределе  $k \rightarrow 0$  переходят в продольные, а при  $q \rightarrow 2\pi/10$  — в поперечные движения спирали как целого.

В третьей и четвертой нормальных модах (кривые 3 и 4) доминирует относительное движение цепей за счет высокой подвижности оснований при слабой деформации сахарофосфатных цепей.

Отличие между этими двумя модами состоит в том, что мода три характеризуется поворотными, а мода четыре — продольными движениями. В пятой и шестой модах (кривые 5 и 6) выделяются преимущественные вращения одной из цепей относительно ее оси при высокой вращательной подвижности связанных с ней оснований и относительно слабых деформациях цепи и водородных связей (рис. 7). Седьмая мода характеризуется преимущественно радиальными смещениями за счет подвижности водородных связей. Восьмую моду (рис. 5, кривая 8) можно описать как “дыхание” двойной спирали при значительных радиальных колебаниях обеих цепей. В девятой моде проявляется продольное движение обеих цепей, обусловленное их конформационной подвижностью. При колебаниях по десятой и одиннадцатой модам (рис. 7) наблюдается преимущественное “качание” оснований совместно с кручением цепей (в первом случае движение оснований синфазно, во втором — антифазно). В двенадцатой моде (рис. 5, кривая 12) отмечена поперечная подвижность одной из цепей, сопровождаемая заметным поворотом оснований. При колебаниях по тринадцатой и четырнадцатой модам (кривые 13 и 14) преимущественные конформационные колебания одной из цепей вызывают слабые растяжение и поворот водородных связей. Пятнадцатая и шестнадцатая моды характеризуются крутильными колебаниями одной из цепей при слабой подвижности оснований. Наконец, семнадцатая и восемнадцатая моды отвечают доминирующим радиальным колебаниям одной из цепей при антифазном движении цепи и соответствующих оснований (рис. 7).

Суммируя приведенные результаты, можно сделать вывод, что акустические ветви относятся к “стержневым” модам нормальных колебаний (продольным, изгибным и крутильным). Оптические же моды охватывают все возможные типы относительных движений цепей ДНК (продольные, радиальные и крутильные). При этом весьма близкие друг к другу ветви (3- и 4-я, 5- и 6-я, 10- и 11-я, 13- и 14-я, 15- и 16-я, 17- и 18-я) различаются внутри каждой пары за счет асимметрии цепей в двойной спирали.

Для *A*-конформации характерны те же типы нормальных мод, но с изменением порядка их расположения по частотам.

Что касается коротковолновых колебаний по нормальным модам, то они в точности соответствуют длинноволновым движениям по тем же модам с единственным отличием: соседние объединенные атомы колеблются не в фазе, а в противофазе.

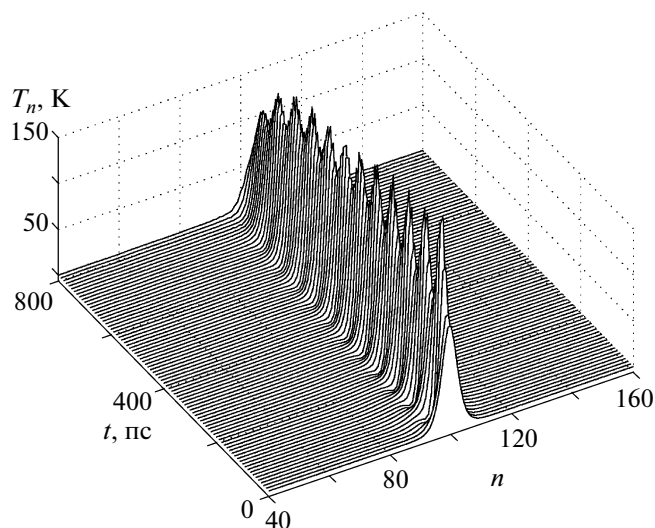


Рис. 8. Образование локализованного колебания из начального возбуждения (выражение (24)) *B*-конформации ДНК при  $q = 0$ ,  $\omega = \omega_{17}(0)$ ,  $C = 0.35 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.3$ .

### ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ДВОЙНОЙ СПИРАЛИ

Для нахождения локализованных нелинейных колебаний (бризеров) рассмотрим конечный фрагмент двойной спирали из  $N = 200$  звеньев со свободными концами. На концах спирали введем вязкое трение (сила трения пропорциональна скорости объединенных атомов), обеспечивающее затухание колебаний на концах цепи. Для поиска локализованного колебания проинтегрируем систему уравнений движения в локальных координатах (20) с начальными условиями, соответствующими локализованной волне (22):

$$\begin{aligned} w_n(0) &= C[e_r \cos(qn) - \\ &- e_i \sin(qn)] / \text{ch}[\mu(n - N/2 + 1/2)] \\ \frac{d}{dt} w_n(0) &= C\omega[e_r \sin(qn) + \\ &+ e_i \cos(qn)] / \text{ch}[\mu(n - N/2 + 1/2)], \end{aligned} \quad (24)$$

где  $1 \leq n \leq N$ , параметр  $\mu > 0$  характеризует обратную ширину начального возбуждения,  $C > 0$  — амплитуду возбуждения, а  $e = e_r + ie_i$  — комплекснозначный единичный 18-мерный собственный вектор, соответствующий частоте  $\omega(q)$ .

Частотный спектр бризера может только приходить к полосам пропускания колебательного спектра ДНК. Как видно на рис. 5 и 6, большая часть ветвей имеет максимальные и минимальные значения при  $q = 0$  и  $q = \pi$ , поэтому в выражении (24) использовались именно эти значения волнового числа. Только на двух ветвях 13 и 14 *B*-конформации минимальная частота достигает-

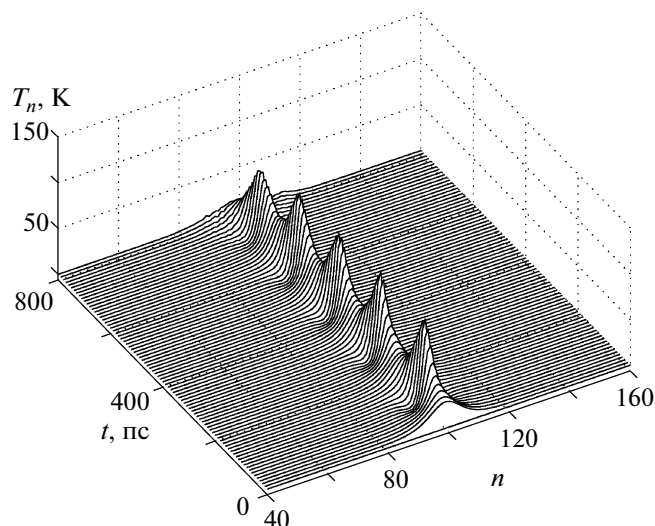


Рис. 9. Образование локализованного колебания из начального возбуждения (выражение (24)) *B*-конформации ДНК при  $q = \pi$ ,  $\omega = \omega_{16}(0)$ ,  $C = 0.2 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.07$ .

ся при  $q = 0.60955\pi$  и  $q = 0.61205\pi$ . В *A*-конформации на двух ветвях 14 и 15 максимальная частота достигается при  $q = 0.443\pi$  и  $q = 0.508\pi$ . Эти значения волнового числа и соответствующие частоты тоже использовались в начальном анзаце (24).

Меняя значения амплитуды  $C$  и обратной ширины  $\mu$  и анализируя динамику системы (20) при начальных условиях (24), можно определить, существуют ли бризеры вблизи границы данной полосы пропускания. Если бризер существует, то при определенных значениях  $C$  и  $\mu$  начальное возбуждение не будет расплываться (рис. 8), а при его отсутствии для любых значений  $C$  и  $\mu$  начальное возбуждение будет быстро расплываться. Формирование локализованного колебания в *B*-конформации ДНК при  $q = \pi$ ,  $\omega = \omega_{16}$  приведено на рис. 9.

Проведенный численный анализ показал, что в *A*-конформации возможности для существования бризеров намного выше, чем в *B*-конформации. Однако при  $q = \pi$  было обнаружено значительно меньше бризеров, чем при  $q = 0$  (табл. 7). Оказалось, что даже для одной и той же моды бризеры в *A*- и *B*-конформациях могут иметь различные значения амплитуды и обратной ширины (рис. 8, 10).

Было также найдено, что в одной частотной щели возможно образование бризеров при модуляции как верхней, так и нижней мод, образующих границы данной щели. Таковы щели между модами одиннадцатой и двенадцатой, второй и третьей в *B*-конформации, семнадцатой и восем-

Таблица 7. Наличие бризеров в двойной спирали для *A*- и *B*-конформации

Интервал между ветвями	<i>B</i> -DNA	<i>A</i> -DNA	<i>B</i> -DNA	<i>A</i> -DNA
	$q = 0$	$q = 0$	$q = \pi$	$q = \pi$
Выше 18	—	—	—	—
17–18	+(18)	+(18 <i>n</i> ), (17)	—	—
16–17	+(17)	+(13 <i>cn</i> )	+(16)	—
15–16	—	+(16 <i>n</i> )	—	+(16), (1 <i>cn</i> )
14–15	+(15) <i>κ</i>	+(15)	+(15 <i>nκ</i> )	+(15 <i>c</i> ), (1 <i>cn</i> )
13–14	—	—	—	—
12–13	+(6 <i>cn</i> )	—	—	+(13 <i>nκ</i> )
11–12	+(11 <i>nκ</i> ), (12 <i>n</i> )	+(12)	—	—
10–11	—	+(11 <i>n</i> )	—	+(10)
9–10	+(10 <i>nκ</i> )	+(9)	+(9 <i>n</i> )	—
8–9	+(9) <i>κ</i>	+(6 <i>c</i> )	—	+(8 <i>n</i> )
7–8	—	+(8)	—	—
6–7	—	—	—	—
5–6	—	+(5)	—	—
4–5	+(5 <i>n</i> )	—	—	—
3–4	—	—	—	—
2–3	+(3), (2)	—	+(3), (2)	—
1–2	—	—	+(1)	—

Примечание. Наличие бризеров обозначается +, отсутствие —, в скобках указан номер возбуждаемой моды. *κ* — Быстро распадающиеся короткоживущие бризеры (не более 1 нс), *c* — бризеры, частота которых не совпадает с частотой первоначально возбуждения, *n* — “немонохроматические” бризеры, спектр которых содержит несколько частот колебаний.

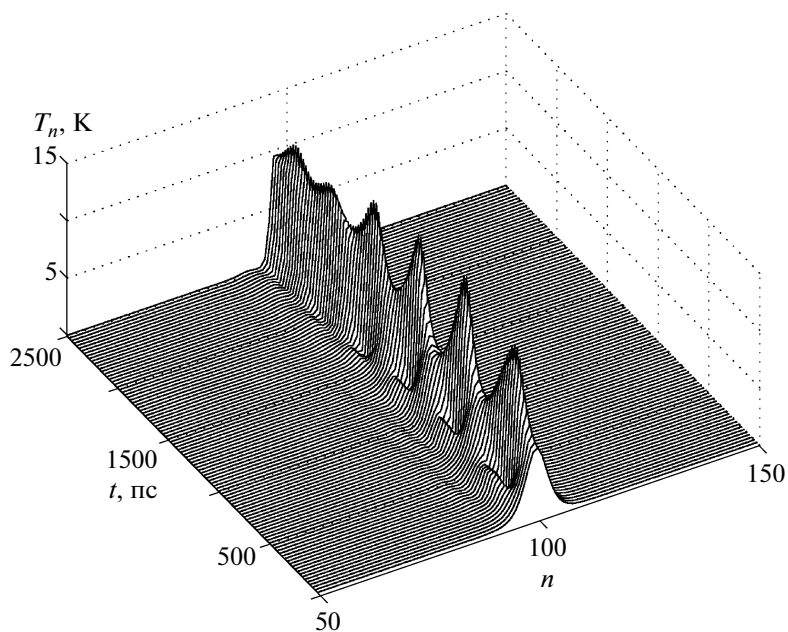


Рис. 10. Образование локализованного колебания из начального возбуждения (выражение (24))  $A$ -конформации ДНК при  $q = 0$ ,  $\omega = \omega_{17}(0)$ ,  $C = 0.08 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.15$ .

надцатой в  $A$ -конформации. Частоты полученных бризеров близки к частотам возбуждавшихся мод.

Анализ колебательных спектров бризеров показал, что их частоты не всегда совпадают с частотами первоначально возбуждаемых мод. Подобные бризеры выделены в таблице буквой  $s$ . Для  $A$ -конформации такие бризеры были обнаружены при возбуждении десятой моды и волновом числе  $q = 0$ . Оказалось, что основная частота полученного бризера равна  $30.95 \text{ см}^{-1}$ , что немного ниже возбуждавшейся частоты  $37.09 \text{ см}^{-1}$ . Частота этого бризера близка к частоте девятой моды при  $q = 0$ . Это возбуждение можно также охарактеризовать как немонахроматическое, поскольку его колебательный спектр состоит из нескольких частот. Кроме основной частоты, в спектре присутствует сравнимая с ней по интенсивности частота  $46.98 \text{ см}^{-1}$ . Подобные бризеры отмечены в таблице буквой  $n$ . Возбуждение шестой моды при  $q = 0$  как для  $A$ -, так и для  $B$ -конформации приводит к тому, что полученный бризер имеет другую частоту. Для  $A$ -конформации его частота  $20.41 \text{ см}^{-1}$  близка к частоте восьмой моды  $21.50 \text{ см}^{-1}$  при  $q = 0$ . Для  $B$ -конформации частоты бризера в порядке убывания интенсивности выстроились следующим образом: частота  $65.30 \text{ см}^{-1}$  близка к частоте тринадцатой моды  $65.31 \text{ см}^{-1}$  при  $q = 0$ , частота  $4.84 \text{ см}^{-1}$  близка к частоте пятой моды  $5.18 \text{ см}^{-1}$  при  $q = 0$  и частота  $10.13 \text{ см}^{-1}$ , которую можно сопоставить с частотой возбуждаемой шестой моды  $10.20 \text{ см}^{-1}$  при

$q = 0$ . При  $q = \pi$  подобное явление наблюдается только в  $A$ -конформации, где при возбуждении пятнадцатой моды сформировался бризер, частота которого близка к частоте тринадцатой моды. Также при возбуждении первой моды получился немонахроматический бризер, основные частоты которого, примерно равные по интенсивности, соответствуют пятнадцатой и шестнадцатой модам.

При исследовании особых точек дисперсионных кривых возбуждались нелинейные локализованные колебания тринадцатой и четырнадцатой мод для  $B$ -конформации при  $q = 0.60955$  и  $q = 0.61205\pi$  и четырнадцатой и пятнадцатой мод для  $A$ -конформации при  $q = 0.443$  и  $q = 0.508\pi$ . В обеих конформациях бризеры существуют только чуть выше 14-й ветви.

Пространственная протяженность бризеров, обнаруженных в данной работе, не превышает 100 пар оснований, а в большинстве случаев составляет 30–50 пар оснований.

Более детальный анализ показывает наличие бризеров пяти типов:

1. Доминирующие крутильные колебания оснований, сопровождаемые вращениями цепей, в щелях между дисперсионными кривыми (рис. 5, кривые 4 и 5, рис. 6, кривые 5 и 6).

2. Преимущественные радиальные колебания оснований в фазе и в противофазе соответственно (рис. 5 и 6, в щелях между кривыми 8 и 9, 9 и 10).



3. Значительные повороты оснований при слабых колебаниях цепей (рис. 5 и 6, в щелях между кривыми 11 и 12).

4. Крутильные колебания цепи и оснований (рис. 5 и 6, в щелях между кривыми 14 и 15 и рис. 6, между кривыми 15 и 16; а также ниже тринадцатой моды в А-конформации).

5. Доминирующие радиальные колебания одной из цепей (рис. 5 и 6, в щелях между кривыми 16 и 17, 17 и 18).

Первые два из указанных типов бризеров соответствуют возбуждениям, ранее изучавшимся на простейших моделях [5]. Частота бризера в этой работе около  $15 \text{ см}^{-1}$ , протяженность составляет 100–200 пар оснований, энергия  $\approx 7.7 \text{ кДж/моль}$ . Частота обнаруженных в работе бризеров близка к частотам бризеров типов 1 и 2. В работе [8] в рамках простой модели Пейрара, учитывающей синфазные радиальные и вращательные движения оснований, были получены бризеры, частота которых равна  $31.17 \text{ см}^{-1}$ , а протяженность составляет приблизительно 20 пар оснований. По частотам и по характеру движений это соответствует нашим девятой и десятой модам.

Сопоставление протяженностей и энергий бризеров, обнаруженных в данной работе, с локализованными колебаниями в рамках простейших моделей, описывающих только вращательное движение оснований вокруг сахарофосфатных цепей [5] или синфазное радиальное и вращательное движение оснований [8], позволяет заключить, что характеристики этих бризеров близки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют сделать следующие выводы. Разработанная крупнозернистая модель ДНК с приемлемой точностью воспроизводит основные состояния двойной спирали, соответствующие ее А- и В-конформациям. Рассчитанные на основе этой модели низкочастотные дисперсионные кривые согласуются с экспериментальными данными. В статье впервые проведена полная классификация типов изгибных, крутильных и продольных движений, соответствующих этим кривым.

Наряду с гармоническими волнами, в исследуемом диапазоне частот существует целый ряд нелинейных локализованных возбуждений солитонного типа (бризеров), частоты которых находятся в полосах поглощения.

В двух важных случаях удается установить соответствие между рассчитанными бризерами и их аналогами, полученными ранее в одномерных моделях, которые учитывали только крутильную или только радиальную подвижность. Такие бризеры рассматриваются как элементарные возбуждения, ответственные за начальную стадию раскрытия двойной спирали ДНК.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Y., Schmitt M., Kleinermanns K., Kim B. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 42. P. 11819.
2. Miyamoto K.-I., Ishibashi K.-I., Yamaguchi R.-T., Kimura Y., Ishii H., Niwanoa M. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 9. P. 094702.
3. Kovaleva N.A., Manevitch L.I. // Proc. Dynamical Systems-Theory and Applications. Lodz, 2005. P. 103.
4. Yakushevich L.V., Savin A.V., Manevitch L.I. // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. № 1. P. 016614.
5. Ковалева Н.А., Савин А.В., Маневич Л.И., Кабанов А.В., Комаров В.М., Якушевич Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 454.
6. Peyrard M. // Nonlinearity. 2004. V. 17. № 2. P. R1.
7. Peyrard M. // Europhys. Lett. 1998. V. 44. № 3. P. 271.
8. Barbi M., Cocco S., Peyrard M., Ruffo S. // J. Biol. Phys. 1999. V. 24. № 2–4. P. 97.
9. Volkov S.N. // Phys. Lett. A. 1996. V. 224. № 1–2. P. 93.
10. Lankas F., Lavery R., Maddocks J.H. // Structure. 2006. V. 14. № 10. P. 1527.
11. Tsui V., Case D. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 11. P. 2489.
12. Hyeon C., Thirumalai D. // arXiv:q-bio.BM/0601043.
13. Hyeon C., Thirumalai D. // PNAS. 2005. V. 102. № 19. P. 6789.
14. Smith S.B., Cui Y.J., Bustamante C. // Science. 1996. V. 271. № 5250. P. 795.
15. Cluzel P., Lebrun A., Heller C., Lavery R., Viovy J.L., Chatenay D., Caron F. // Science. 1996. V. 271. № 5250. P. 792.
16. Bryant Z., Stone M.D., Gore J., Smith S.B., Cozzarelli N.R., Bustamante C. // Nature. 2003. V. 424. № 17. P. 338.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2009, том 51, № 7, с. 1189–1195

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952

### СИНТЕЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2009 г. А. В. Новоселова, В. В. Шаманин, Л. В. Виноградова

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 18.02.2008 г.

Принята в печать 17.12.2008 г.

Исследованы особенности анионной полимеризации акрилонитрила в ДМФА под действием 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолата лития в интервале  $-60...0^{\circ}\text{C}$ . Эффективность использования инициатора при низких температурах ( $-60...-40^{\circ}\text{C}$ ) составляет 2–6% и практически не зависит от глубины конверсии, что объясняется ассоциированным состоянием инициатора. Сохранение в течение всего процесса постоянной низкой концентрации растущих активных центров способствует образованию полимеров с  $M > 3 \times 10^5$ . Полимеры характеризуются сравнительно узким молекулярно-массовым распределением  $M_w/M_n = 1.3-1.6$  и не содержат заметных количеств низкомолекулярных фракций. Показана возможность проведения контролируемых процессов полимеризации при умеренно низких температурах ( $-30...0^{\circ}\text{C}$ ), установлены экспериментальные условия “замораживания” полимеризации и ее возобновления. Найдены оптимальные условия получения высокомолекулярного полиакрилонитрила с  $M > 3 \times 10^5$  и разработан метод укрупненного синтеза полимеров с  $M = (6.50-8.5) \times 10^5$  при использовании высоких концентраций мономера.

#### ВВЕДЕНИЕ

Полиакрилонитрил является важнейшим промышленным волокнообразующим полимером. Синтетические волокна, формируемые из растворов ПАН или его сополимеров, по многим свойствам близки к шерсти, устойчивы к свету и другим атмосферным агентам, кислотам, слабым щелочам, органическим растворителям.

На основе сополимеров акрилонитрила получают умеренно гидрофильные мембраны, отличающиеся высокой устойчивостью к действию жиров, нефтепродуктов, к загрязнению растворенными или коллоидными соединениями железа. Мембраны из ПАН применяют для очистки сточных вод, для разделения растворов белков, биологически активных веществ и лекарственных препаратов. Из полимеров акрилонитрила изготавливают фильтры для очистки питьевой воды от солей тяжелых металлов и радионуклидов.

Полюе волокна из ПАН используют в аппаратах “искусственная почка” в виде диализующих

мембран (капиллярные гемодиализаторы) для внепочечного очищения крови [1]. Путем инклюдирования в пористую матрицу из ПАН получен аффинный сорбент, содержащий клеточные мембраны коры головного мозга, обладающий способностью к эффективному связыванию модельных и природных нуклеопротеиновых комплексов [2].

Пиролизированный ПАН применяют для получения нанокompозитов, бамбукообразных углеродных нанотрубок и углеродных наносфер, датчиков, сенсоров [3, 4].

Все возрастающее значение ПАН приобретает как сырье для изготовления углеродных волокон, которые по величине удельной прочности превосходят все другие волокна. Углеродные волокна характеризуются таким же модулем Юнга, как сталь, но при этом плотность их на 40% ниже, чем у стали, и на 20% ниже, чем у алюминия. Современный уровень развития техники выдвинул более высокие требования к качеству углеродных волокон. Для обеспечения потребностей атомной промышленности и ракетно-космической техники требуются сверхпрочные и высокомодульные углеродные волокна с прочностью не менее

E-mail: VinogradovaLV@rambler.ru (Виноградова Людмила Викторовна).

4.5 ГПа и модулем упругости не менее 450 ГПа в виде нитей и жгутов. Волокно, обладающее такими качествами, может быть получено только на основе ПАН с ММ не менее  $5 \times 10^5$ , т.е. из сверхвысокомолекулярного ПАН.

Промышленное производство ПАН основано на использовании процессов полимеризации, протекающих по свободнорадикальному механизму. Как известно, такие процессы вследствие неизбежных побочных реакций не могут обеспечить образование линейных монодисперсных полимеров с  $M \geq 5 \times 10^5$ . Современные методы контролируемой “живой” радикальной полимеризации и ARGET ATRP (Activators Regenerated by Electron Transfer и Atom Transfer Radical Polymerization) достигли значительного прогресса в решении этой проблемы и позволили разработать условия синтеза ПАН с  $M > 1 \times 10^5$  и полидисперсностью  $M_w/M_n < 1.5$  [5–8]. Авторам работы [8] удалось синтезировать ПАН с  $M_n > 2.8 \times 10^5$  и  $M_w/M_n = 1.8$  методом ARGET ATRP при использовании каталитической системы  $\text{CuCl}_2/\text{трис}[(2\text{-пиридил)метил}]\text{амин}$  с участием восстанавливающего агента 2-этилгексанолата олова. Подобные синтезы требуют специальных условий. Полимеризация протекает медленно (от 70 до 288 ч) при  $65^\circ\text{C}$  в среде ДМСО или этиленкарбоната при неполной конверсии мономера (от 50 до ~70%). С глубиной конверсии возрастает и полидисперсность полимера [8].

Альтернативным решением проблемы получения сверхвысокомолекулярного ПАН являются методы анионной полимеризации. Как следует из литературы, анионные иницирующие системы на основе алкоколятов лития позволяют осуществлять гомогенный синтез ПАН с  $M > 2 \times 10^5$  в среде ДМФА [9–13]. Полимеризация акрилонитрила под действием алкоколятов лития протекает при  $-60^\circ\text{C}$  с высокой скоростью при практически полной конверсии мономера и эффективности использования инициатора  $f \sim 4\text{--}10\%$ . В зависимости от строения заместителя и степени ассоциации использованного алкоколята, ММ могут достигать значений  $M \geq 3 \times 10^5$  [12].

Задача настоящей работы состояла в разработке метода синтеза сверхвысокомолекулярного ПАН с  $M \geq 5 \times 10^5$  и низкой полидисперсностью. С этой целью была детально исследована полимеризация акрилонитрила в ДМФА в интервале  $-60\text{--}0^\circ\text{C}$  под действием инициатора 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолат лития, отличающегося от известных алкоколятов лития на основе спиртов содержанием в его молекуле электронодонорных групп (атом кислорода карбонильной группы и два третичных атома азота).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

ДМФА после вакуумной перегонки и первичной сушки выдерживали в вакуумной системе над  $\text{CaH}_2$ , проводя периодическое дегазирование для удаления летучих продуктов разложения.

Акрилонитрил после ректификации сушили в вакуумной системе над  $\text{CaH}_2$ .

Инициатор 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолат лития получали в реакторе при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона путем реакции металлического лития с ДМФА [11]. Раствор инициатора отделяли от осадка с помощью сифона и переводили в сосуд Шленка, проводя фильтрование через фильтр Шота без доступа воздуха. Концентрацию инициатора определяли титрованием соляной кислотой.

### Полимеризация

Полимеризацию акрилонитрила проводили в атмосфере аргона при  $-50\text{--}0^\circ\text{C}$  в двугорлом реакторе, снабженном механической мешалкой. ДМФА и мономер вводили переконденсацией в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.). Реактор заполняли аргоном и добавляли инициатор в виде раствора в ДМФА с помощью прибора Шленка. Концентрация мономера составляла 0.5–1.0 моль/л, концентрация инициатора  $(1\text{--}3) \times 10^{-3}$  моль/л. Время проведения полимеризации варьировали от ~15 с до 30 мин. Полимеризацию на различных стадиях конверсии исследовали путем дезактивации реакционных смесей в нескольких параллельных опытах (при одинаковых начальных экспериментальных условиях) через разные промежутки времени. Определяли выход полимера и его молекулярные характеристики при различной конверсии.

Дезактивацию реакционных смесей осуществляли с помощью ДМФА, содержащего уксусную кислоту. Полимеры выделяли осаждением в воду, промывали водой для полного удаления следов ДМФА, уксусной кислоты и продуктов разложения инициатора и сушили на воздухе при  $60^\circ\text{C}$ .

Укрупненные синтезы ПАН ( $\geq 50$  г полимера) проводили в атмосфере аргона в реакторах большой емкости при концентрации мономера ~2.5 моль/л и инициатора  $\sim 1 \times 10^{-3}$  моль/л. ДМФА выдерживали над  $\text{CaH}_2$  и использовали в синтезе сразу же после вакуумной перегонки. Мономер сушили над  $\text{CaH}_2$  в вакуумных системах. Перед проведением синтеза, продолжительность которого составляла от 15 с до 1 мин, необходимое количество акрилонитрила собирали переконденсацией в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) в емкость, которую затем заполняли аргоном; после этого реакционную смесь дезактивировали.

*Методы анализа*

Вязкость растворов ПАН в ДМФА измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда при 25°C. Значения  $M_{\eta}$  рассчитывали по характеристической вязкости  $[\eta]$ , согласно формуле [14]

$$[\eta] = 2.33 \times 10^{-4} M_n^{0.75}$$

Эксклюзионную хроматографию полимеров проводили на хроматографе ХЖ-1302 (Россия) при 30°C. Использовали колонки (“Waters”) со стирогелями  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $3 \times 10^4$ ,  $10^4$  и  $10^3$  Å. Элюентом служил ДМФА. Для калибровки применяли линейные ПС-стандарты. ММ рассчитывали по формуле  $M_n(\text{ПАН}) = M_n(\text{ПС-стандарт})/2.5$  [8, 15].

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

В отличие от хорошо изученных процессов полимеризации сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, исследования анионной полимеризации акрилонитрила связаны с рядом особенностей. Так, полимеризация акрилонитрила протекает гомогенно только в среде таких высокополярных растворителей, как ДМФА. Большинство известных инициаторов анионной полимеризации (алкилы щелочных металлов и их комплексные производные) нестабильны в растворах ДМФА вследствие высокой агрессивности растворителя. К числу других осложнений следует отнести высокую скорость полимеризации, сопровождающуюся значительным тепловым эффектом, низкую степень использования инициатора, специфические реакции ограничения роста цепи и гелеобразование.

Из других анионных инициаторов для полимеризации акрилонитрила применяют алкоголяты лития [12, 13], в ряду которых для получения высокомолекулярного ПАН ( $M > 300 \times 10^5$ ) методом высокоскоростной полимеризации наиболее широко известен триметилкарбинолят лития [13]. Алкоголяты лития существуют в ассоциированном состоянии даже в среде ДМФА [16]. Это приводит к низкой эффективности использования инициатора, а также может служить причиной протекания процессов циклизации ПАН после завершения полимеризации [13].

1,2-Бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолат лития впервые в качестве инициатора полимеризации акрилонитрила был испытан в нашей предыдущей работе [11]. Было отмечено, что в полимеризации акрилонитрила с участием этого иницирующего агента не наблюдается образование геля, а процессы протекают значительно медленнее, чем в случаях с участием известных алкоголятов лития в аналогичных условиях. Принимая во внимание большое значение этих факторов для проведения гомогенного контролируемого синтеза высокомолекулярных полимеров, в настоя-

**Таблица 1.** Зависимость ММ от конверсии и температуры полимеризации (концентрация акрилонитрила 0.5 моль/л)

Концентрация инициатора $c \times 10^3$ , моль/л	$T$ , °C	Конверсия $x$ , %	$M_{\eta} \times 10^{-3}$	$f$ , %
1	-50	26	135	5.2
		44	200	5.6
		50	240	5.6
		72	330	5.7
		100	400	6.4
2	-50	21	60	4.7
		23	70	4.4
		26	94	4.5
		49	140	4.6
		53	160	4.4
2	-40	93	275	4.5
		18	90	2.7
		37	220	2.2
		72	380	2.5
2	-30	93	470	2.6
		30	200	2.0
		64	380	2.2
		86	310	3.6

щей работе было проведено детальное исследование полимеризации акрилонитрила под действием 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолата лития (далее “инициатор”).

*Влияние температуры на конверсию мономера, эффективность иницирования и ММ полимера*

В табл. 1 представлены данные по зависимости ММ от расходования мономера во времени при начальных концентрациях мономера 0.5 моль/л и инициатора  $1 \times 10^{-3}$  и  $2 \times 10^{-3}$  моль/л. Видно, что при проведении полимеризации в интервале -50...-30°C эффективность иницирования  $f$  очень низка и составляет ~2–6%. Как уже отмечалось, низкая эффективность иницирования характерна для полимеризации акрилонитрила под действием алкоголятов лития [12]. ММ, оцененные по характеристической вязкости  $M_{\eta}$  [14], повышаются практически линейно с глубиной конверсии акрилонитрила, что указывает на отсутствие заметного влияния процессов обрыва или передачи на рост полимерных цепей (табл. 1).

Значения  $f$  в пределах погрешности не зависят от глубины конверсии (табл. 1). Принимая во внимание, что полимеризация завершается в промежуток времени от нескольких секунд до

**Таблица 2.** Температурная зависимость конверсии мономера, ММ и эффективности использования инициатора при полимеризации акрилонитрила в ДМФА под действием 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанола та лития (концентрация инициатора  $3 \times 10^{-3}$  моль/л, продолжительность полимеризации 5 мин)

[Акрилонитрил], моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия $x, \%$	$M_n \times 10^{-3}$	$f, \%$
1.0	-30	88	320	5
	-25	91	420	4
	-15	90	230	7
	-5	97	190	10
0.5	-60	25	28	6
	-50	49	40	5
	-40	93	470	4
	-30	95	340	6
	-20	98	260	8
	0	95	100	12

5 мин после смешения реагентов, можно сделать заключение о том, что рост полимерных цепей происходит в течение всего процесса практически при одной и той же концентрации активных центров, т.е. реакция роста не сопровождается дополнительными актами иницирования.

При сравнении характеристик полимеризации акрилонитрила, полученных при проведении процесса в течение одинакового промежутка времени (5 мин) при различной температуре (табл. 2), видно, что повышение температуры до  $-15...0^\circ\text{C}$  приводит к заметному увеличению эффективности иницирования ( $f = 10-12\%$ ) и, как следствие, к снижению значений  $M_n$ . Это может быть объяснено возрастанием степени диссоциации агрегатов инициатора (деагрегация) при повышенных температурах и увеличением общего числа активных центров. Конверсия мономера при  $-40...0^\circ\text{C}$  остается высокой ( $x \geq 90\%$ ), что указывает на отсутствие заметного вклада побочных ре-

акций (ограничение роста цепи) в суммарный процесс полимеризации (табл. 2).

#### Молекулярно-массовые характеристики ПАН

В табл. 3 представлены сравнительные данные по молекулярно-массовым характеристикам полимеров, синтезированных при разных конверсиях в опытах с использованием концентраций инициатора  $1 \times 10^{-3}$  моль/л ( $-50^\circ\text{C}$ ) и  $2 \times 10^{-3}$  моль/л ( $-30$  и  $-20^\circ\text{C}$ ). Характерные кривые ММР полимеров акрилонитрила, полученных при конверсии  $x = 30$  и  $100\%$  (концентрации акрилонитрила и инициатора 0.5 и  $1 \times 10^{-3}$  моль/л соответственно), приведены на рис. 1.

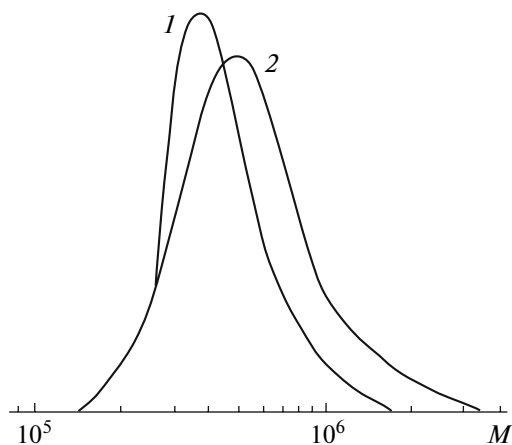
Из данных табл. 3 следует, что полимеры характеризуются сравнительно узким ММР, причем с ростом конверсии мономера значения  $M_w/M_n$  уменьшаются от 1.6 до 1.3–1.4. Повышение температуры до  $-20^\circ\text{C}$  не приводит к существенному уширению ММР ( $M_w/M_n = 1.6, x = 100\%$ ).

Известно, что при полимеризации акрилонитрила под действием литийорганических соединений значительная часть инициатора расходуется на образование олигомерных и низкомолекулярных продуктов [9]. Полученные в настоящей работе полимеры были подвергнуты экстракции с помощью ацетона. В экстракте не было обнаружено никаких продуктов. Эти результаты являются свидетельством того, что на ранних стадиях полимеризации инициатор не расходуется на образование олигомеров, и подтверждают отсутствие дополнительных актов иницирования, вызывающих появление новых коротких цепей.

На незначительный вклад побочных реакций избытка инициатора или активных центров растущих цепей с нитрильными группами полимера указывают результаты изучения ИК-спектров ПАН. Отнесение полос поглощения проведено по аналогии с выполненным в работах [17, 18]. В спектрах ПАН отмечено лишь очень слабое поглощение в областях  $1520-1800 \text{ см}^{-1}$  (образование

**Таблица 3.** Молекулярно-массовые характеристики ПАН, полученные при различной конверсии (концентрация акрилонитрила 0.5 моль/л)

Концентрация инициатора $c \times 10^3$ , моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	$x, \%$	$f, \%$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	-50	26	5.4	330	1.6
		50	5.9	400	1.5
		100	6.1	560	1.3
2	-30	64	2.5	530	1.6
		86	3.0	550	1.4
2	-20	100	4.4	450	1.6



**Рис. 1.** Кривые ММР образцов ПАН, полученных при конверсии 30 (1) и 100% (2). Концентрация акрилонитрила 0,5, инициатора  $1 \times 10^{-3}$  моль/л соответственно.

карбонильных групп  $1780\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ ,  $1675\text{--}1520\text{ см}^{-1}$  (образование иминогрупп и полисопряженных систем), а также  $3470$  и  $3390\text{ см}^{-1}$  (присутствие аминогрупп).

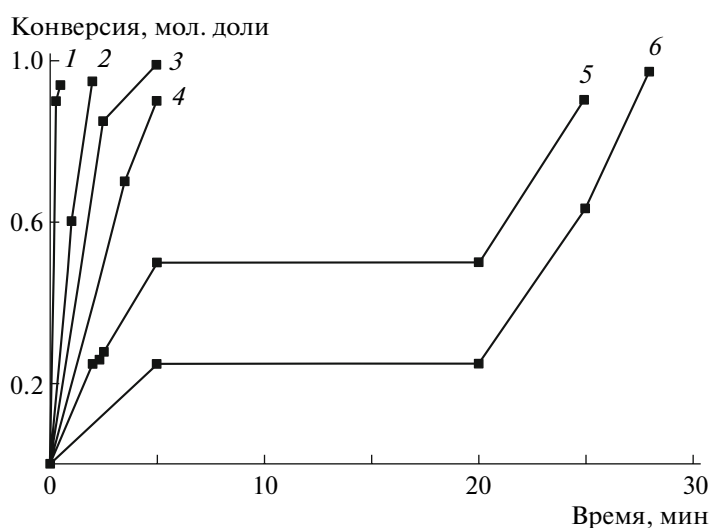
*Кинетические особенности полимеризации акрилонитрила при изменении температурного режима во время процесса*

Как уже отмечалось, высокие скорости полимеризации акрилонитрила весьма затрудняют проведение строго контролируемых процессов. Для выявления способов более эффективного контроля было проведено исследование кинетических зависимостей конверсия–время при раз-

личных начальных температурах полимеризации (рис. 2). Высокие скорости процессов при  $-40$ ,  $-30$ ,  $-20$  и  $0^\circ\text{C}$  не позволили произвести изменения температурного режима в ходе полимеризации (рис. 2, кривые 1–4). Напротив, существенное замедление процессов при проведении полимеризации в условиях более низких температур ( $-50$  и  $-60^\circ\text{C}$ ) дало возможность резко охладить реакционную смесь (ниже  $-60^\circ\text{C}$ ) на начальных стадиях процесса. При этом полимеризация приостанавливалась (“замораживалась”), о чем свидетельствовала неизменность значения конверсии  $x$  в течение  $\sim 15$  мин (рис. 2, кривые 5 и 6). Нагревание системы до более высокой температуры вновь вызывало продолжение полимеризации до полной конверсии мономера. Подобное явление не удавалось наблюдать ранее при проведении полимеризации акрилонитрила под действием известных литийалкоголятов [12, 13]. Таким образом, прием “замораживания” в исследуемых системах можно рассматривать как способ управления полимеризацией.

*Природа активных центров в системе акрилонитрил–1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолат лития–ДМФА*

При обсуждении полученных результатов можно отметить несколько признаков, существенно отличающих полимеризацию акрилонитрила с участием 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолата лития от процессов, инициированных другими агентами. К числу этих признаков следует отнести практическое отсутствие зависимости эффективности использования инициатора от глубины конверсии мономера, т.е. возмож-



**Рис. 2.** Кинетические зависимости конверсия–время при начальной температуре полимеризации  $0$  (1),  $-20$  (2),  $-30$  (3),  $-40$  (4),  $-50$  (5) и  $-60^\circ\text{C}$  (6). Горизонтальные участки на кривых 5 и 6 относятся к периоду “замораживания” полимеризации. Концентрация акрилонитрила 0,5 моль/л, концентрация инициатора  $2 \times 10^{-3}$  моль/л.

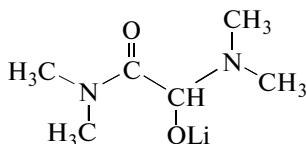
**Таблица 4.** Характеристики полимеризации акрилонитрила в условиях укрупненных синтезов

[Акрилонитрил], моль/л	[Инициатор] × 10 <sup>3</sup> , моль/л	T*, °C	Время, с	Выход, %	[η], дл/г	M <sub>η</sub> × 10 <sup>-3</sup>
2.5	1.0	-50	20	100	5.5	700
2.3	0.6	-50	15	100	6.0	800
2.0	1.0	-40	60	100	5.0	570
2.5	1.0	-20	60	65	5.5	650
2.8	1.0	-20	60	70	6.6	840

\* Указана начальная температура реакционной смеси.

ность проведения полимеризации акрилонитрила с постоянной и низкой концентрацией активных центров растущих цепей; более низкие скорости и, следовательно, возможность проведения полимеризации при умеренно низких температурах (-30...-20°C); “замораживание” полимеризации и ее возобновление; отсутствие заметного вклада реакций ограничения цепи, реакций нитрильных групп с избытком инициатора или активными центрами растущих цепей и гелеобразования в процессе или после завершения полимеризации.

В соответствии с представлениями о 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолате лития как алкоголяте такой инициатор должен существовать в ДМФА в ассоциированном состоянии, хотя степень его ассоциации в силу особенностей строения



может быть существенно ниже, чем у алкоголятов с линейным строением углеводородного заместителя.

Благодаря наличию карбонильной группы и двух третичных атомов азота, 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолат лития может проявлять свойства σ,μ-лигандов, подобно 2-(2-метоксиэтоксид)этанолату лития при иницировании полимеризации метакрилатов в ТГФ под действием α-литийметилизобутирата [19]. При взаимодействии инициатора с анионным активным центром растущей цепи ПАН возможно образование смешанных ассоциатов. Учитывая полученные нами данные по низкой эффективности иницирования полимеризации, есть основания считать, что в процессах образования смешанных ассоциатов инициатор участвует в ассоциированной форме. Можно полагать, что такие ассоциированные центры комплексной структуры обладают пониженной склонностью к побочным реакциям, т.е. представляют собой стабилизированные

активные центры. Определенная аналогия с этими выводами просматривается в заключениях, сделанных авторами работ по исследованию полимеризации акрилатов, метакрилатов и N,N-диалкилакриламидами под действием литийорганических инициаторов в присутствии избытка алкоголятов щелочных металлов (μ-лигандов), σ,μ-лигандов или кислот Льюиса [19–24].

#### Укрупненный синтез сверхмолекулярного ПАН

Как известно, для изготовления волокна и изучения его прочностных свойств необходимы значительные количества полимера. Обычные лабораторные методы дают возможность синтезировать из одного опыта 1–2 г полимера. Для проведения укрупненного синтеза ПАН, позволяющего получать ≥50 г полимера из одного опыта, требовалось подобрать оптимальные условия полимеризации. Чтобы раствор полимера по окончании полимеризации обладал вязкостью, достаточной для возможности формования из него волокна, необходимо было значительно увеличить концентрацию мономера (до 2.5–2.8 моль/л) по сравнению с концентрацией, использованной в предшествующих исследованиях (0.5–1.0 моль/л). Концентрация инициатора составила ~1 × 10<sup>-3</sup> моль/л.

Применение высоких концентраций мономера неизбежно связано с резким увеличением скорости полимеризации и сопровождается значительным тепловым эффектом. Например, для полимеризации акрилонитрила под действием карбинолятов лития даже при использовании концентрации акрилонитрила ~1 моль/л наблюдалось повышение температуры на 15–20°C [9, 25]. Принимая во внимание эти обстоятельства, в настоящих экспериментах начальную температуру реакционной смеси поддерживали в пределах -50...-40°C. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, полная конверсия мономера при таком температурном режиме может быть достигнута уже через 15–20 с после смешения реагентов. При более высоких значениях начальной температуры реакционной смеси (-20°C) конверсия акрилонитрила в течение 3 мин не достигает 100%, что,

по-видимому, обусловлено протеканием реакций ограничения цепи при резком подъеме температуры вследствие теплового эффекта. Значения характеристической вязкости полимеров  $[\eta]$  составляют 5.0–6.6, ММ, оцененные по  $[\eta]$ , достигают величин более  $8 \times 10^5$  (табл. 4).

Отсутствие признаков гелеобразования и окрашивания полимеризационных растворов после завершения процесса указывает на то, что в исследуемых системах в выбранных условиях не протекают реакции сшивки цепей и циклизации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования анионной полимеризации акрилонитрила под действием 1,2-бис-(диэтиламино)-2-оксоэтанолата лития показали возможность проведения контролируемых процессов (обеспечение низкой и постоянной концентрации растущих цепей в течение полимеризации, полное расходование мономера, практическое отсутствие реакций дезактивации) в условиях умеренных температур, не сопровождающихся реакциями циклизации и образованием геля. Эти данные позволили установить оптимальные экспериментальные условия получения высокомолекулярного ПАН низкой полидисперсности и разработать метод укрупненного синтеза сверхвысокомолекулярного ПАН с  $M_n \sim (6.5-8.4) \times 10^5$ . Детальное исследование полимеров, полученных в укрупненных синтезах, является предметом дальнейших исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радишевский М.Б., Калачева А.В., Златоустова Л.А., Медведев В.А., Серков А.Т. // Тез. докл. Междунар. конф. по биомедицинскому приборостроению "Биомедприбор-2000". М., 2000. С. 39.
2. Ряднова И.Ю., Чернова И.А., Шатаева Л.К., Хавинсон В.Х. // Вопр. мед. химии. 2000. № 1. С. 56.
3. Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Перов Н.С., Максимочкина А.В., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. // Тез. докл. Второй Всерос. конф. по наноматериалам "НАНО-2007". Новосибирск, 2007. С. 104.
4. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Багдасарова К.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 977.
5. Jakubovski W., Min K., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2006. V. 36. № 7. P. 39.
6. Hizal G., Tunca U., Aras S., Mert H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007. V. 44. P. 77.
7. Min K., Gao H., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 8. P. 1789.
8. Dong H., Tang W., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 9. P. 2974.
9. Erussalimsky B.L., Novoselova A.V. // *Acta Polymerica*. 1975. B. 26. № 6. S. 293.
10. Erussalimsky B.L., Berger W. // *Acta Polymerica*. 1988. B. 36. № 11. S. 633.
11. Коротков А.А., Красулина В.Н., Новоселова А.В. А. с. 274356 СССР // Б.И. 1970. № 21. С. 88.
12. Novoselova A.V., Orlova G.A., Erussalimsky B.L., Adler H.-J., Berger W. // *Acta Polymerica*. 1985. B. 36. № 11. S. 599.
13. Новоселова А.В., Згонник В.Н., Сазанов Ю.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Широков Н.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 3. С. 59.
14. Cleland R., Stockmeier W. // *J. Polym. Sci.* 1955. V. 17. P. 473.
15. Mori S. // *Anal. Chem.* 1983. V. 55. P. 2414.
16. Турова Н.Я., Новоселова А.В. // *Успехи химии*. 1965. Т. 34. № 3. С. 385.
17. Новоселова А.В., Згонник В.Н., Спирина Т.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Шулагина Н.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 5. С. 510.
18. Клименко И.Б., Платонова Н.В., Новоселова А.В., Майбуров С.П., Згонник В.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 6. С. 969.
19. Mauer A., Markarian X., Mueller A.H.E., Navarro C., Viellemin B. // *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1997. V. 38. № 1. P. 467.
20. Viguiet M., Collet A., Schue F., Mula B. // *Recent Advances in Anionic Polymerization* / Ed. by T.E. Hogenesch, J. Smid. New York: Elsevier, 1987. P. 249.
21. Lochmann L., Mueller A.H.E. // *Makromolek. Chem.* 1990. B. 191. S. 1657.
22. Dvoranek L., Vlcek P. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 18. P. 4881.
23. Kobayashi M., Okuyama S., Ishizone T., Nakahama S. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 20. P. 6466.
24. Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S. // *Macromolecules*. 1999. V. 33. № 21. P. 4411.
25. Новоселова А.В., Вольф-Магдебургская С.М., Ерусалимский Б.Л. // *Высокомолек. соед. А.* 1972. Т. 14. № 12. С. 2621.



УДК 541(64+127+515):547(39+538.141)

## КИНЕТИКА ПСЕВДОЖИВОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПО МЕХАНИЗМУ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. В. Черникова, А. В. Тарасенко, В. В. Юлусов, В. Б. Голубев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

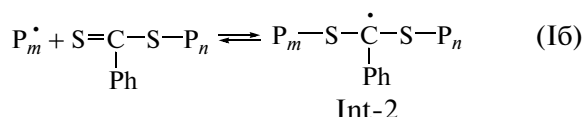
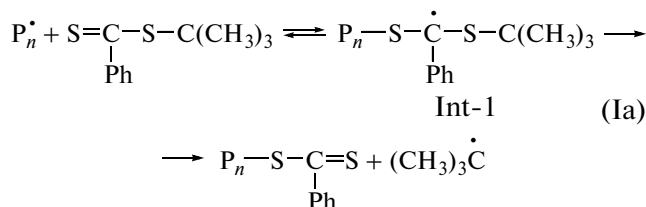
Поступила в редакцию 03.07.2008 г.

Принята в печать 25.11.2008 г.

Исследованы кинетические закономерности сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата в качестве агента обратимой передачи цепи. Изучено образование радикальных интермедиатов. В широком интервале составов мономерной смеси кинетические закономерности псевдоживой радикальной сополимеризации этой пары в присутствии как низкомолекулярного, так и образующегося полимерного агентов обратимой передачи цепи близки к закономерностям гомополимеризации стирола.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы заметно вырос интерес к псевдоживой радикальной сополимеризации [1–3]. Связано это во многом с возможностью получения узкодисперсных композиционно-однородных сополимеров различного строения, в том числе и градиентных, с контролируемой ММ. Для осуществления псевдоживой радикальной сополимеризации используют различные подходы: метод обратимого ингибирования [4], полимеризацию с переносом атома [2] и полимеризацию, протекающую по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) [3]. В отличие от первых двух вариантов проведения псевдоживого процесса кинетические закономерности ОПЦ-сополимеризации в литературе описаны мало. Механизм ОПЦ-гомополимеризации достаточно сложен; в отличие от классической радикальной полимеризации он включает дополнительные стадии образования и гибели новых частиц – радикальных интермедиатов (**Int**) – реакции (I) и (II) [5].



В случае бинарной ОПЦ-сополимеризации количество таких реакций многократно возрастает, что заметно усложняет кинетическое описание процесса.

Ранее мы показали, что ОПЦ-агент *трет*-бутилдитиобензоат (ТБ)  $\text{PhC}(=\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)_3$  является активным ОПЦ-агентом для гомополимеризации стирола [6]. В то же время в гомополимеризации ММА он малоактивен: ММ образующегося ПММА заметно выше теоретической, коэффициент полидисперсности  $M_w/M_n$  составляет ~1.4 [7]. Кинетика ОПЦ-гомополимеризации указанных мономеров в присутствии ТБ также заметно различается. Гомополимеризация стирола протекает на фоне заметной концентрации радикальных интермедиатов ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  моль/л) и сопровождается ярко выраженным замедлением по сравнению с классической радикальной полимеризацией. Напротив, при полимеризации ММА стационарная концентрация радикальных интермедиатов оказывается достаточно низкой (меньше  $10^{-7}$  моль/л), и начальная скорость ОПЦ-процесса практически не отличается от классической радикальной полимеризации ММА [7].

Вместе с тем оказалось, что в сополимеризации стирола с ММА ТБ оказался активным ОПЦ-агентом [8]. Процесс сополимеризации протекает

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00269).

E-mail: chernikova\_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

по псевдоживому радикальному механизму, характеризуется линейным ростом ММ сополимеров с конверсией, и в широком интервале составов образуются узкодисперсные композиционно-однородные сополимеры.

Согласно литературным данным, кинетические закономерности классической радикальной сополимеризации мономерной пары стирол–ММА могут быть описаны моделью неявного эффекта предконцевого звена, и в широком интервале составов сомономерной смеси вероятность нахождения на конце цепи радикала роста звена стирола выше, чем ММА [9–11], т.е. можно предположить, что кинетические закономерности ОПЦ-сополимеризации указанной пары мономеров будут близки к закономерностям ОПЦ-гомополимеризации стирола. Настоящая работа посвящена проверке этого предположения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и ММА перед использованием перегоняли в вакууме. ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола. ТБ получали по методике [12] и характеризовали по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

В качестве полимерного ОПЦ-агента использовали продукт ОПЦ-сополимеризации смеси стирола и ММА азеотропного состава поли(стирол–ММА)дитиобензоат (ПАТБ). Для синтеза ПАТБ готовили раствор ДАК ( $10^{-2}$  моль/л) и 4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты<sup>2</sup> ( $10^{-1}$  моль/л) в 20 мл эквимольной (1 : 1) смеси свежеперегнанных стирола и ММА. Реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали до остаточного давления  $\sim 5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. и ампулу отпаивали. Образец помещали в термостат при  $80^\circ\text{C}$  и выдерживали 1 ч. Затем ампулу вынимали из термостата, быстро охлаждали в жидком азоте, вскрывали и высаживали при перемешивании в 15-кратный избыток метанола. Полученный полимер отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме. Полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. По данным ГПХ значения  $M_n = 1900$ ,  $M_w/M_n = 1.17$ .

Для исследования кинетики сополимеризации рассчитанные количества ДАК и ОПЦ-агента (ТБ или ПАТБ) растворяли в смеси свежеперегнанных мономеров заданного состава. Растворы с различными концентрациями ОПЦ-агентов готовили путем последовательного разбавления исходной реакционной смеси стирол–ММА–ОПЦ-агент–ДАК таким же раствором без ОПЦ-

агента. Растворы (0.1–0.2 мл) заливали в ампулы и после дегазации путем повторения циклов замораживания–размораживания ампулы отпаивали.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при  $60$  и  $80^\circ\text{C}$ . Из калориметрических данных рассчитывали кинетические параметры сополимеризации с помощью программ, разработанных на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ. В расчетах использовали значение энтальпии полимеризации  $\Delta H = -67$  и  $-58$  кДж/моль для стирола и ММА соответственно [13].

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1307. Термостатирование образцов проводили, пропуская воздух, нагретый до  $80^\circ\text{C}$ , по тефлоновой трубке, проходящей через резонатор. Температуру контролировали в точке расположения образца. Количество радикалов определяли двойным интегрированием по программе EPR (версия 2.3).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Сополимеризация в присутствии трет-бутилдитиобензоата*

Использование ОПЦ-агента при полимеризации, как правило, приводит к изменению кинетических закономерностей по сравнению с классической радикальной полимеризацией [14]. Прежде всего это связано с возможностью появления в системе малоактивных радикальных интермедиатов, которые в ряде случаев можно напрямую наблюдать методом ЭПР. При нагревании стирола в присутствии высоких концентраций ТБ и ДАК (0.1 моль/л и выше) при  $80^\circ\text{C}$  методом ЭПР фиксируется образование радикальных интермедиатов Int-1 и Int-2 (реакции (Ia) и (Iб)); спектры ЭПР и их интерпретация приведены в работе [12]. В первые минуты нагревания появляется сложный мультиплетный спектр ЭПР интермедиата Int-1, образующийся по реакции (Ia). По ходу процесса спектр деформируется за счет наложения на исходный сигнал спектра интермедиата Int-2 (реакция (Iб)), который позднее становится единственным. При добавлении к реакционной смеси, содержащей стирол, ММА вид спектра не изменяется, но интенсивность его уменьшается, и при доле ММА, приближающейся к 100%, интенсивность спектров ЭПР интермедиатов падает ниже уровня шумов радиоспектрометра (рис. 1а). Факт отсутствия заметного спектра ЭПР интермедиатов при гомополимеризации ММА в этой системе был описан ранее [12]. Таким образом, относительно

<sup>2</sup> Синтез 4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты выполнен Н.А. Сивовым (ИНХС РАН, Москва), которому авторы выражают искреннюю благодарность.

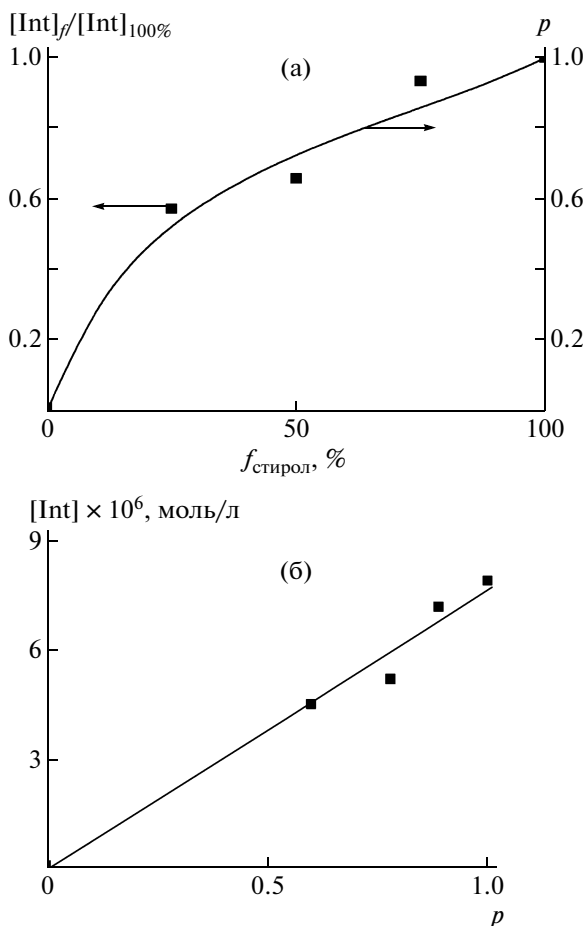
устойчивый интермедиат образуется только в том случае, когда полимерный заместитель в Int-1 или один из заместителей в Int-2 имеет концевое звено стирола.

Необходимо отметить, что концентрация интермедиатов уменьшается непропорционально понижению доли стирола в сополимеризационных системах. Этот результат предсказуем, если учесть, что кинетика сополиме-

ризации для исследуемой системы описывается моделью неявного эффекта предконцевого звена [9–11]. Можно предположить, что концентрация интермедиатов пропорциональна концентрации макрорадикалов с концевым звеном стирола. Данный вывод полностью подтверждается расчетом вероятности  $p$  нахождения на конце цепи радикала роста звена стирола (С) [11].

$$p = \frac{[\sim M_{\text{MMA}}M_C^{\bullet}] + [\sim M_C M_C^{\bullet}]}{[\sim M_{\text{MMA}}M_C^{\bullet}] + [\sim M_C M_C^{\bullet}] + [\sim M_{\text{MMA}}M_{\text{MMA}}^{\bullet}] + [\sim M_C M_{\text{MMA}}^{\bullet}]}$$

Зависимость концентрации интермедиатов Int-1 и Int-2 от вероятности  $p$ , пропорциональной концентрации макрорадикалов с концевым звеном стирола, как мы и ожидали, является линейной (рис. 1б).



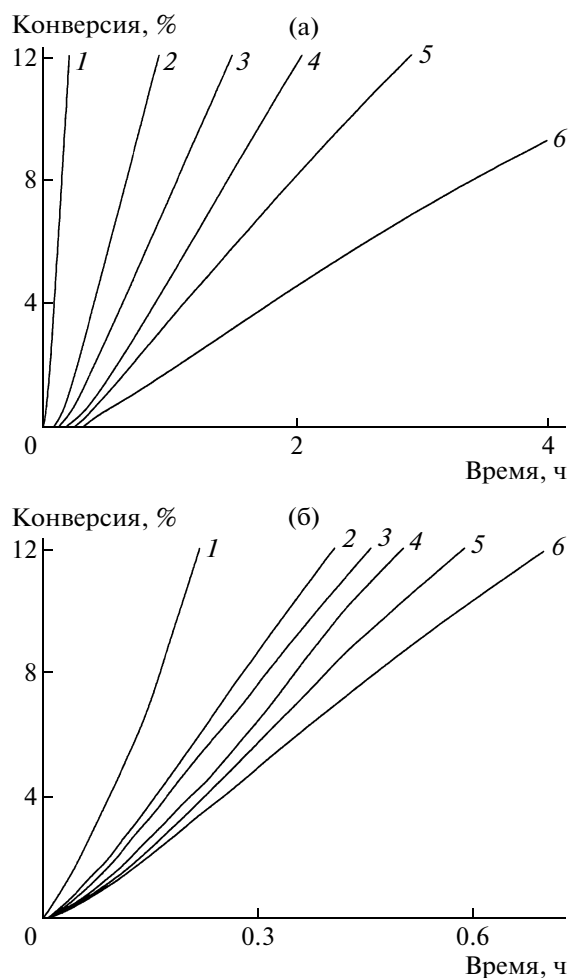
**Рис. 1.** Зависимости нормированной концентрации интермедиатов ( $\text{Int}_f/\text{Int}_{100\%}$ ) и вероятности  $p$  нахождения стирола на конце макрорадикала от мольного содержания  $f$  стирола в мономерной смеси (а) и суммарной концентрации интермедиатов Int от вероятности  $p$  (б).  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ТБ}]_0 = 0.4$ ,  $[\text{ДАК}]_0 = 0.2$  моль/л.

Образование относительно устойчивых радикальных интермедиатов приводит к “выведению” на какое-то время части макрорадикалов из реакции. Следствием этого должно быть понижение скорости ОПЦ-сополимеризации по сравнению с классической радикальной сополимеризацией.

На рис. 2 приведены начальные участки зависимости конверсии от времени для ОПЦ-сополимеризации стирола и MMA в присутствии ТБ ( $10^{-1}$  моль/л) и ДАК ( $10^{-2}$  моль/л) при различных составах сомономерной смеси при  $80^\circ\text{C}$  (рис. 2а). Для сравнения представлены аналогичные зависимости в отсутствие ТБ (рис. 2б). Как и в случае классической радикальной сополимеризации при увеличении мольной доли стирола общая скорость ОПЦ-сополимеризации уменьшается. Однако при введении уже 20 мол. % стирола на кинетических кривых, полученных в присутствии ОПЦ-агента, появляется небольшой индукционный период, наличие которого характерно для ОПЦ-гомополимеризации стирола; продолжительность индукционного периода повышается с увеличением содержания стирола. Ингибирование полимеризации на начальных конверсиях естественно связать с преимущественным расходом радикалов роста цепи на образование и накопление интермедиатов; этот период продолжается до тех пор, пока скорость их накопления остается заметно меньше скорости их обратимого распада. Аналогичные результаты нами были получены и при  $60^\circ\text{C}$ , однако продолжительность индукционного периода в ОПЦ-сополимеризации при этом была больше.

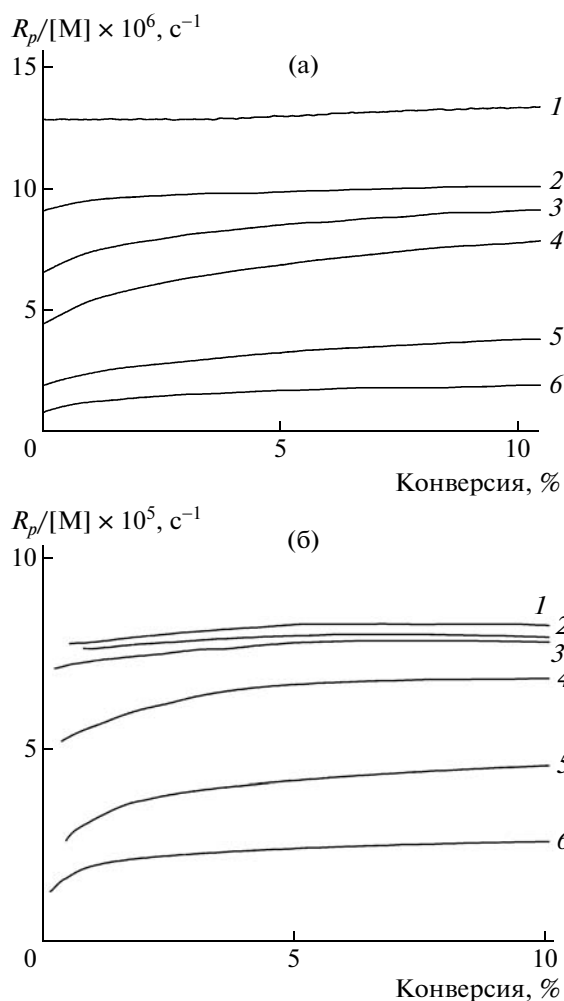
Для исследования влияния концентрации ОПЦ-агента на процесс сополимеризации использовали мономерную смесь азеотропного состава (мольное соотношение мономеров 1 : 1).

Приведенная скорость азеотропной сополимеризации (т.е. скорость, отнесенная к текущей концентрации мономера) независимо от температуры заметно понижается с ростом концентрации ТБ при  $10^{-2}$  моль/л  $< [\text{ТБ}]_0 < 10^{-1}$  моль/л, а



**Рис. 2.** Начальные участки зависимости конверсии от времени, полученные для ОПЦ ( $[ТБ]_0 = 10^{-1}$  моль/л) (а) и классической (б) сополимеризации стирола и ММА для разного состава мономерной смеси при  $80^\circ\text{C}$ .  $[ДАК]_0 = 10^{-2}$  моль/л. Содержание стирола 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) и 100 мол. % (6).

при  $[ТБ]_0 < 10^{-2}$  моль/л она практически не изменяется (рис. 3). При увеличении концентрации ТБ на кинетических кривых становится заметным начальный нестационарный участок, на котором происходит повышение концентрации макрорадикалов. Это связано, как отмечено выше, с относительно медленной фрагментацией радикальных интермедиатов (Int-1 и Int-2), образование которых в азеотропной смеси мы наблюдали методом ЭПР; их концентрация должна возрастать с повышением концентрации ТБ [15]. Установление стационарной концентрации макрорадикалов в исследуемых системах естественно связать с полным превращением ТБ в полимерный ОПЦ-агент (реакция (Ia)) и установлением равновесия (Iб) [16].



**Рис. 3.** Начальные участки зависимости приведенной скорости  $R_p/[M]$  от конверсии, полученные для азеотропной радикальной сополимеризации стирола и ММА, инициированной ДАК в присутствии ТБ при  $60^\circ\text{C}$  (а) и  $80^\circ\text{C}$  (б).  $[ДАК]_0 = 10^{-2}$  моль/л.  $[ТБ]_0 = 0$  (1),  $2 \times 10^{-3}$  (2),  $4 \times 10^{-3}$  (3),  $1 \times 10^{-2}$  (4),  $4 \times 10^{-2}$  (5) и  $1 \times 10^{-1}$  моль/л (6).

Понижение стационарной концентрации макрорадикалов в исследуемых системах по сравнению с классической сополимеризацией должно быть вызвано иными причинами, например протеканием побочных реакций обрыва цепи с участием радикальных интермедиатов (реакции (IIa) и (IIб)). Согласно кинетической схеме, учитывающей реакцию обрыва интермедиатов с макрорадикалами (перекрестный обрыв  $k'_o$ ) и друг с другом (квадратичный обрыв  $k''_o$ ) [17], стационарная скорость ОПЦ-процесса после установления равновесия (Iб) описывается уравнением

$$(R_p)^2 = \frac{(R_{p,0})^2}{1 + 2\frac{k'_o}{k_o} K[\text{ОПЦ}]_0 + \frac{k''_o}{k_o} K^2[\text{ОПЦ}]_0^2}, \quad (1)$$

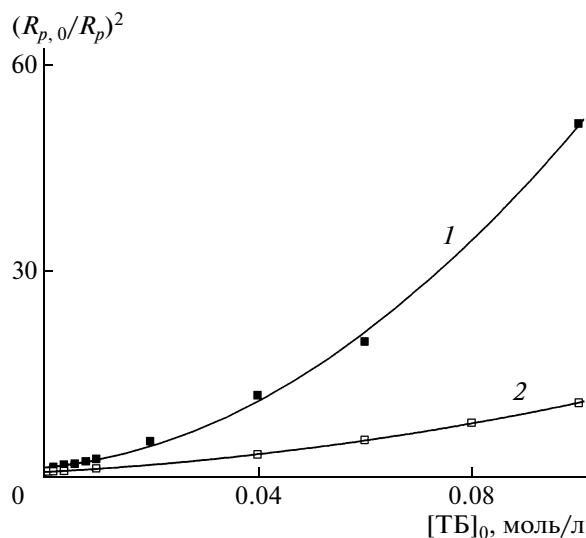


Рис. 4. Зависимость  $(R_{p,0}/R_p)^2$  от начальной концентрации ТБ при 60 (1) и 80°C (2) в координатах уравнения (1).

где  $R_p$ ,  $R_{p,0}$  – скорость полимеризации в присутствии и в отсутствие ОПЦ-агента соответственно,  $K$  – константа равновесия (реакция (1б)),  $k_0$  – константа скорости квадратичного обрыва макрорадикалов.

На рис. 4 приведена зависимость  $(R_{p,0}/R_p)^2$  от  $[TB]_0$ . Аппроксимация данных полиномом второй степени (т.е. учет возможности одновременного протекания обеих реакций обрыва) позволила оценить значения коэффициентов уравнения (1), которые составляют  $\frac{2k_0'}{k_0}K = 70 \pm 30$  и  $40 \pm 2$  л/моль и

$\frac{k_0''}{k_0}K^2 = 4200 \pm 300$  и  $580 \pm 20$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> при 60 и 80°C соответственно. Эти величины оказались близкими к значениям, полученным нами ранее для гомополимеризации стирола в присутствии различных низкомолекулярных дитиобензоатов [6]. Уменьшение значений коэффициентов уравнения (1) с повышением температуры, на наш взгляд, связано с понижением величины константы равновесия  $K$ , поскольку энергии активации реакций обрыва макрорадикалов, а также радикальных интермедиатов малы и не должны существенно влиять на скорость процесса.

Таким образом, кинетические закономерности ОПЦ-сополимеризации стирола и ММА в присутствии ТБ в широком интервале составов, как мы и ожидали, основываясь на литературных данных о классической радикальной сополимеризации этой мономерной пары [9–11], оказа-

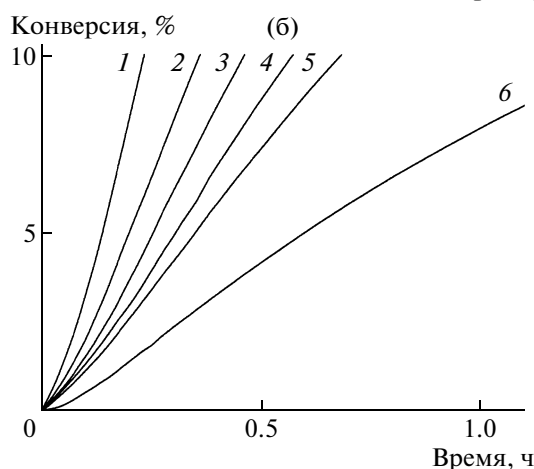
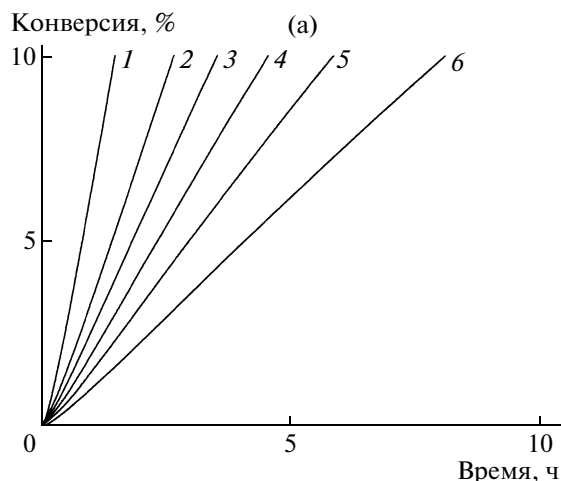


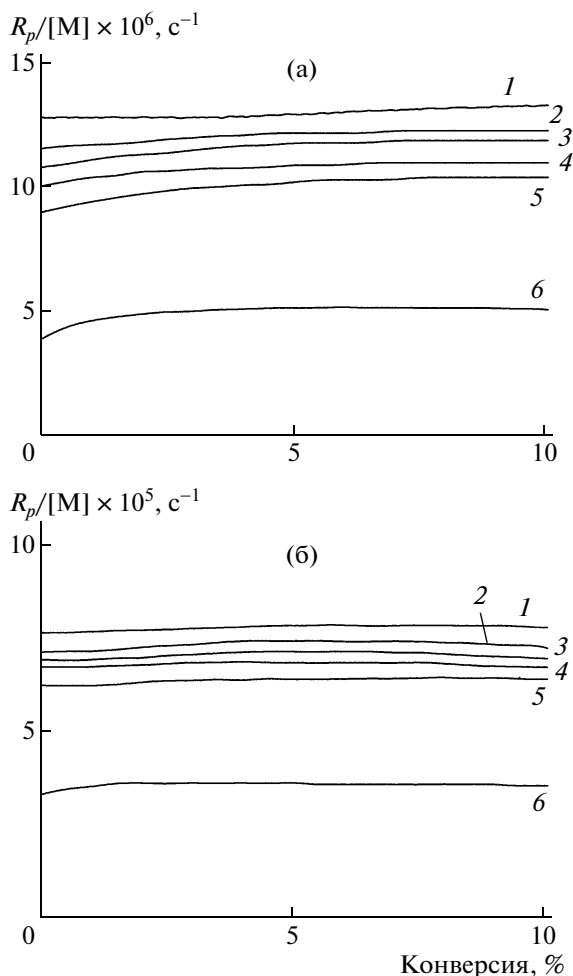
Рис. 5. Начальные участки зависимости конверсии от времени, полученные для ОПЦ-сополимеризации стирола и ММА при 60 (а) и 80°C (б) для разного состава мономерной смеси.  $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ ,  $[ПАТБ]_0 = 10^{-1}$  моль/л. Содержание стирола 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) и 100 мол. % (6).

лись аналогичными закономерностям ОПЦ-гомополимеризации стирола [6, 16].

#### Сополимеризация в присутствии полимерного ОПЦ-агента

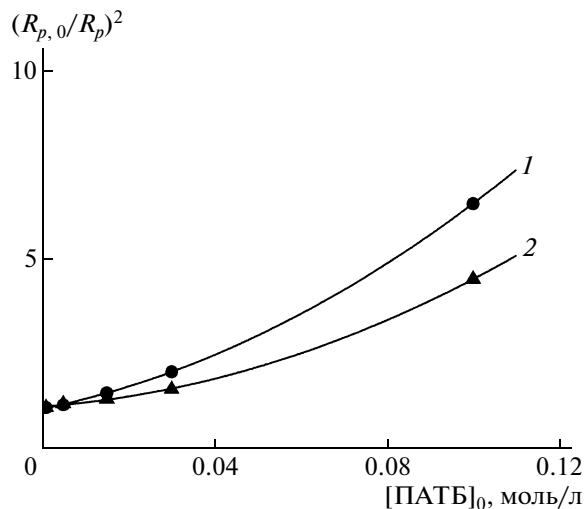
После завершения первой стадии (реакция (1а)) “живой” механизм сополимеризации обеспечивается полимерным ОПЦ-агентом – ПАТБ (реакция (1б)). При использовании в качестве ОПЦ-агента ПАТБ стадия (1а), естественно, отсутствует, и процесс сразу начинается со стадии (1б).

На рис. 5 приведены зависимости конверсии от времени, полученные при разных составах мономерной смеси при 60 и 80°C. В присутствии ПАТБ с увеличением мольной доли стирола скорость сополимеризации также понижается с ростом доли стирола в мономерной смеси, однако



**Рис. 6.** Начальные участки зависимости приведенной скорости  $R_p/[M]$  от конверсии, полученные для азеотропной радикальной сополимеризации стирола и ММА, инициированной ДАК в присутствии ПАТБ при 60 (а) и 80°C (б).  $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-2}$  моль/л.  $[\text{ПАТБ}]_0 = 0$  (1),  $1 \times 10^{-3}$  (2),  $5 \times 10^{-3}$  (3),  $1.5 \times 10^{-2}$  (4),  $3 \times 10^{-2}$  (5) и  $1 \times 10^{-1}$  моль/л (6).

индукционный период на кинетических кривых отсутствует, и скорость процесса в целом остается выше, чем при сополимеризации в присутствии ТБ. Ранее при изучении гомополимеризации стирола нами было показано, что в одинаковых условиях проведения эксперимента концентрация интермедиата Int-2 меньше, чем концентрация Int-1, т.е. интермедиат Int-2 менее стабилен, чем Int-1 [12]. Можно полагать, что в исследуемых системах стабильность интермедиатов соотносится таким же образом. Тогда более высокая скорость процесса в присутствии ПАТБ, по-видимому, связана именно с отсутствием в данной системе интермедиата Int-1, поскольку на стадии (Iб) си-



**Рис. 7.** Зависимость  $(R_{p,0}/R_p)^2$  от начальной концентрации ПАТБ при 60 (1) и 80°C (2) в координатах уравнения (1).

стемы сомомеры–ТБ–ДАК и сомомеры–ПАТБ–ДАК должны вести себя идентично.

При изучении влияния концентрации ПАТБ на кинетику азеотропной сополимеризации было обнаружено, что с увеличением концентрации ПАТБ скорость процесса последовательно понижается; замедление и в этом случае выражено ярче при более низкой температуре (рис. 6), однако оно проявляется в меньшей степени по сравнению с сополимеризацией в присутствии ТБ. Например, при  $1 \times 10^{-3} < [\text{ПАТБ}]_0 < 3 \times 10^{-2}$  моль/л приведенная скорость сополимеризации лишь несколько понижается по сравнению с классической радикальной сополимеризацией, и только при  $[\text{ПАТБ}]_0 = 1 \times 10^{-1}$  моль/л она уменьшается в 2–2.5 раза. При высоких концентрациях ПАТБ на кинетических кривых также наблюдается начальный нестационарный участок, однако стационарная скорость процесса в этих системах достигается при более ранних конверсиях  $\sim 1$ –2%.

Полученные результаты позволяют однозначно связать наличие индукционного периода на кинетических кривых в случае ТБ с накоплением в системе радикального интермедиата Int-1. При использовании ПАТБ явное замедление полимеризации проявляется на ранних конверсиях только при высокой его концентрации, и, скорее всего, также может быть связано с относительно медленной фрагментацией радикального интермедиата Int-2.

Как уже отмечено выше, понижение стационарной концентрации макрорадикалов в исследуемых системах по сравнению с классической

сополимеризацией может быть вызвано протеканием реакций обрыва с участием интермедиатов (IIa) и (IIб). На рис. 7 приведена зависимость  $(R_{p,0}/R_p)^2$  от  $[ПАТБ]_0$ . Аппроксимируя экспериментальные данные полиномом второй степени, мы оценили значения коэффициентов уравнения

$$(1), \text{ которые составили } \frac{2k_0'}{k_0} K = 24 \pm 1 \text{ и } 9 \pm 2 \text{ л/моль}$$

$$\text{и } \frac{k_0''}{k_0} K^2 = 310 \pm 8 \text{ и } 250 \pm 20 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \text{ при } 60 \text{ и } 80^\circ\text{C}$$

соответственно. Эти величины оказались несколько ниже, чем в случае ТБ, однако они близки к значениям, полученным нами ранее для гомополимеризации стирола и для азеотропной сополимеризации стирола и *n*-бутилакрилата (стирол : *n*-бутилакрилат = 87 : 13) в присутствии полимерных ОПЦ-агентов [18].

Из полученных данных следует, что при  $[ПАТБ]_0 > 0.1$  моль/л свой вклад в уменьшение скорости сополимеризации вносят оба механизма гибели интермедиатов — перекрестный (реакция (IIa)) и квадратичный (реакция (IIб)). При более низких концентрациях ПАТБ реализуется преимущественно реакция перекрестного обрыва. Действительно, с увеличением концентрации ОПЦ-агента возрастает концентрация интермедиатов, и скорость их квадратичного обрыва должна повышаться быстрее скорости перекрестного обрыва.

Отмеченный выше факт некоторого завышения скорости сополимеризации в присутствии ПАТБ по сравнению с сополимеризацией в присутствии ТБ мы наблюдали ранее в гомо- и сополимеризации стирола с различными дитиобензоатами [6, 16, 18]. По-видимому, указанное явление общее, по крайней мере, для ОПЦ-полимеризации с участием стирола; на наш взгляд, это вызвано тем, что полимерный ОПЦ-агент содержит часть неактивных цепей, образовавшихся в результате гибели радикальных интермедиатов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетические закономерности ОПЦ-сополимеризации ранее были описаны только для азеотропной системы стирол–*n*-бутилакрилат–ТБ, причем данный ОПЦ-агент являлся активным для обоих сомономеров [18]. В исследуемой системе ТБ активный только для стирола, однако это не мешает развитию псевдоживого процесса по двум причинам. Во-первых, ОПЦ-механизм реализуется за счет тех реакций, в которых участ-

вуют макрорадикалы  $P_n^*$ , содержащие на конце звено стирола; процесс ОПЦ-полимеризации может идти до тех пор, пока стирол, пусть даже и в самых малых количествах, остается в системе. Во-вторых, вследствие проявления неявного эффекта предконцевого звена в широком интервале составов, даже при недостатке стирола в мономерной смеси, на конце растущей цепи с большей вероятностью находится мономерное звено этого мономера, что дополнительно способствует ОПЦ-сополимеризации стирола и ММА в присутствии ТБ.

Таким образом, кинетические закономерности ОПЦ-сополимеризации мономерной пары стирол–ММА действительно аналогичны закономерностям ОПЦ-гомополимеризации стирола. Наблюдаемое нами образование радикальных интермедиатов, ингибирование и замедление сополимеризации — все это является характерным для гомополимеризации стирола в присутствии ТБ и не проявляется в случае полимеризации ММА. Кроме того, величины кинетических параметров процесса, характеризующих замедление полимеризации (уравнение (1)), близки к соответствующим значениям, полученным для гомополимеризации стирола.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T. P. Davis. Hoboken: Wiley, 2002.
2. Wang J.-S., Greszta D., Matyjaszewski K. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1995. V. 73. P. 416.
3. Chernikova E.V., Terpugova P.S., Bui C., Charleux B. // Polymer. 2003. V. 44. P. 4101.
4. Заремский М.Ю., Жаксылыков А.Б., Орлова А.П., Гарина Е.С., Бадун Г.А., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 886.
5. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.
6. Тарасенко А.В., Морозов А.В., Юлусов В.В., Черникова Е.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина “Наука о полимерах 21-му веку”. М.: МГУ, 2007. С. 271.
7. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 565.
8. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Юлусов В.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. (в печати).
9. Fukuda T., Ma Y.-D., Inagaki H. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 17.
10. Coote M.L., Zammit M.D., Davis T.P., Willet G.D. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 26. P. 8182.

11. Coote M.L., Johnston L.P.M., Davis T.P., Willet G.D. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 26. P. 8191.
12. Голубев В.Б., Черникова Е.В., Леонова Е.А., Морозов А.В. // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 7. С. 1115.
13. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. New York: Wiley, 1999.
14. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 2. С. 208.
15. Chernikova E., Morozov A., Terpugova P., Golubev V., Charleux B., Vui Ch. // *Proc. Eur. Polym. Congress. Moscow, 2005. Sec. 1. o.1.1.6.*
16. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
17. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.
18. Черникова Е.В., Морозов А.В., Казиев М.Б., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 9. С. 1606.



УДК 541(64+515):542.952:547.257.2

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНИЛСОДЕРЖАЩЕГО КЛАТРОХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(II) И ИНИЦИАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ<sup>1</sup>

© 2009 г. Р. М. Исламова\*, Г. Р. Садыкова\*, И. А. Ионова\*, Я. З. Волошин\*\*,  
Ю. Н. Бубнов\*\*, И. С. Макаров\*\*, Ю. Б. Монаков\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

\*\* Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

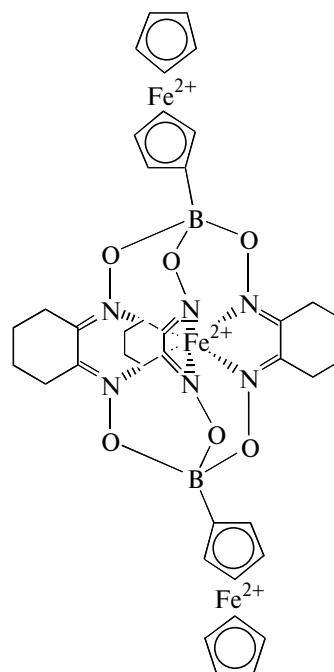
Поступила в редакцию 02.10.2008 г.  
Принята в печать 02.02.2009 г.

Изучена инициированная пероксидами бензоила и лаурила, а также ДАК радикальная полимеризация ММА в массе и растворе в присутствии *bis*-ферроценилборатного макробизициклического *tris*-ниоксимата железа(II). Обнаружено, что ферроценилсодержащий клатрохелат железа(II) образует эффективные инициирующие системы с пероксидами, тогда как в случае ДАК его присутствие не влияет на кинетические параметры процесса и свойства образующегося полимера. Использование системы клатрохелатный комплекс–пероксидный инициатор приводит к увеличению скорости полимеризации метилметакрилата и понижению ММ полимера. Определены кинетические параметры данного процесса.

Металлоорганические и координационные соединения, прежде всего комплексы переходных металлов, различающиеся как электронным строением координирующих ионов металлов, так и их лигандным окружением, могут влиять на элементарные стадии процесса образования макромолекул в условиях радикального инициирования полимеризации [1, 2].

Одними из наиболее перспективных модифицирующих добавок для контролируемой комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров являются металлоцены, и в первую очередь производные ферроцена. Так, в работе [3] показано, что при совместном использовании ферроцена и пероксидов образуются эффективные инициирующие системы, позволяющие проводить полимеризацию ММА не только при комнатной, но и при пониженных температурах. Представляет несомненный интерес изучение других типов ферроценилсодержащих производных, поскольку в этом случае может наблюдаться усиление (или уменьшение) влияния ферроценильного заместителя (заместителей) на процесс радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Цель настоящей работы – исследование полимеризации ММА в массе и растворе, инициированной как диацильными пероксидами (пероксиды бензоила и лаурила), так и ДАК, в присутствии *bis*-ферроценилборатного макробизициклического *tris*-диоксимата железа(II)  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFC})_2$ , где  $\text{N}_x^{2-}$  – дианион 1,2-циклогександиондиоксима (ниоксима):



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32626-а, 07-03-00281-а и 08-03-90107-мол\_а) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-2186.2008.3 и НШ-3834.2008.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА (“Fluka”) перед использованием дважды перегоняли в вакууме. Пероксиды бензоила и лаурилы трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Ферроценилсодержащий клатрохелат  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  получали и очищали по методике [4]. Ферроцен очищали согласно работе [5]. Чистоту дифенилпикрилидгидрида (ДФПГ) (“Fluka”) контролировали методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Кинетику полимеризации в массе и в растворе изучали методами дилатометрии и гравиметрии [6], поддерживая температуру с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Скорость инициирования полимеризации  $w_i$  определяли методом ингибирования в присутствии ДФПГ [6].

Молекулярно-массовые характеристики полимеров изучали методом ГПХ с использованием жидкостного хроматографа “Waters GPC 2000 System” (элюент: ТГФ, скорость потока 0.5 мл/мин). Систему колонок калибровали по ПС-стандартам с  $M_w/M_n \leq 1.2$ .

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-3100”. О протекании реакции судили по изменению спектров поглощения в диапазоне 300–700 нм, в котором пероксид бензоила и ДАК оптически прозрачны, а спектр  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  характеризуется высокоинтенсивной полосой с максимумом при 450 нм, которая относится к переходу  $\text{Fe}$ (инкапсулированный)  $d \rightarrow L$  (макробициклический)  $\pi^*$  в клатрохелатном остове. Измерения проводили в атмосфере аргона при  $60^\circ\text{C}$ .

Спектры ПМР растворов в  $\text{CDCl}_3$  записывали при  $25^\circ\text{C}$  на приборе АМ-300 “Bruker”. Спектр комплекса  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  содержит три сигнала в области 4.10–4.30 м.д., соответствующие протонам апикальных ферроценильных заместителей: 4.15 м.д. (с, 10Н, ср), 4.20 м.д. (с, 4Н, ср), 4.32 м.д. (с, 4Н); сигналы  $\alpha$ - и  $\beta$ -метиленовых фрагментов алициклических реберных заместителей: 2.95 (уш. с, 12Н,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ) и 1.83 м.д. (уш. с, 12Н,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ) соответственно. Хим. сдвиги протонов пероксида бензоила обнаружены при 8.10 м.д. (д, 4Н), 7.65 м.д. (т, 4Н) и 7.55 м.д. (т, 2Н) относительно внутреннего стандарта тетраметилсилана.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация ММА в присутствии ферроценилсодержащего клатрохелатного комплекса  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  и диацильных пероксидных инициаторов протекает с высокой скоростью в интервале  $30$ – $75^\circ\text{C}$ . При инициировании пероксидом бензоила начальная скорость процесса  $w_0$  в присутствии модифицирующей добавки (клатрохелата

железа(II)) при  $30^\circ\text{C}$  увеличивается в  $\sim 30$  раз, а при  $75^\circ\text{C}$  – в  $5$ – $6$  раз по сравнению с полимеризацией, инициированной только пероксидом бензоила (табл. 1). При использовании ферроцена и других металлоценов для достижения аналогичного эффекта требуются концентрации, на один–два порядка превышающие концентрацию  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  [3, 7].

Рост концентрации  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  от  $0.01$ – $0.02$  до  $0.1$  ммоль/л (при фиксированном содержании пероксида бензоила  $1.0$  ммоль/л) приводит к ускорению полимеризации во всем исследованном диапазоне температур. С повышением концентрации ферроценилсодержащего клатрохелатного комплекса до  $0.2$  ммоль/л скорость процесса понижается (табл. 1).

Растворимость  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  в чистом ММА невысока: максимально достижимая концентрация при  $25^\circ\text{C}$  составляет  $0.4$  ммоль/л. Проведение полимеризации в бензольном растворе позволяет увеличить содержание клатрохелата до  $4.0$  ммоль/л. Как и в случае блочной полимеризации, при небольших концентрациях  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  процесс ускоряется, а при концентрации  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$ , равной  $1$  ммоль/л и выше, приводит к уменьшению скорости реакции (табл. 2).

При проведении процесса в массе порядок скорости полимеризации по концентрациям  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  и пероксида бензоила одинаков и составляет  $0.5$  во всем исследованном диапазоне температур, что характерно для радикальной полимеризации [6]. Рассчитанная из температурных зависимостей начальной скорости полимеризации эффективная энергия активации процесса составляет  $48 \pm 5$  кДж/моль, что в  $\sim 2$  раза ниже, чем при инициировании только пероксидом бензоила ( $80 \pm 5$  кДж/моль), и близка по величине к найденной в случае ферроценсодержащей иницирующей системы ( $43 \pm 3$  кДж/моль) (табл. 3). Понижение эффективной энергии активации полимеризации, очевидно, обусловлено уменьшением эффективной энергии активации инициирования [8], поскольку кажущиеся энергии активации стадий роста и обрыва цепей незначительны [6].

Скорость инициирования  $w_i$  в присутствии комплекса  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  при прочих равных условиях в  $\sim 7$  раз выше по сравнению с инициированием только пероксидом бензоила и в  $4$  раза больше, чем в случае использования системы ферроцен–пероксид бензоила (табл. 3). Увеличение  $w_i$  в присутствии ферроценилсодержащего клатрохелата железа(II) может быть вызвано его взаимодействием с инициатором, подобно тому, как в системе ферроцен–пероксид бензоила [3], в результате которого происходит перераспределение электронной плотности в молекуле пероксида и ослабление связи кислород–кислород [2]. Это приводит к тому, что радикальный распад иници-

**Таблица 1.** Начальная скорость полимеризации  $w_0$  и молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного в присутствии  $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$  и пероксидов, в массе при различной температуре (конверсия ММА 5–7%)

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2]$ , ммоль/л	[Инициатор], ммоль/л	$w_0 \times 10^4$ , моль/л с	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
75	Пероксид бензоила					
	0	1.00	1.20	—	—	—
	0.02	1.00	3.05	635	300	2.1
	0.05	1.00	5.82	470	240	2.0
	0.10	1.00	7.03	390	220	1.8
	0.10	0.50	—	500	260	1.9
	0.10	1.50	8.92	320	170	1.9
60	0	1.00	0.67	1960	980	2.0
	0.01	1.00	0.78	1900	1130	1.7
	0.05	1.00	5.07	510	280	1.8
	0.10	1.00	5.87	440	230	1.9
	0.20	1.00	4.28	570	250	2.3
	0.10	0.50	4.35	590	220	2.7
	0.10	1.50	6.47	380	200	1.9
45	0.05	0.10	2.88	1150	620	1.9
	0.05	0.05	1.82	1710	840	2.0
	0	1.00	0.18	2740	1370	2.0
	0.02	1.00	1.33	600	350	1.7
	0.05	1.00	2.35	960	500	1.9
	0.10	1.00	2.72	460	270	1.7
	0.10	0.50	2.47	600	340	1.8
30	0.10	1.50	3.88	390	230	1.7
	0.05	0.50	2.12	825	390	2.1
	0	1.00	0.05	—	—	—
	0.02	1.00	0.67	900	470	1.9
	0.05	1.00	1.08	580	270	2.1
	0.10	1.00	1.63	440	250	1.8
	0.10	0.50	1.32	700	340	2.0
60	0.10	1.50	2.02	400	230	1.7
	Пероксид лаурила					
	0	1.00	0.98	1600	800	2.0
	0.10	1.00	4.50	500	280	1.8
	0.10	0.10	1.35	1170	630	1.9
	0.20	1.00	—	400	230	1.7

**Таблица 2.** Начальная скорость полимеризации  $w_0$  и молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного в присутствии  $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$  и пероксида бензоила при  $60^\circ\text{C}$  в бензоле ( $[\text{пероксид бензоил}]_0 = 1$  ммоль/л,  $[\text{ММА}]_0 = 6.99$  моль/л; степень превращения ПММА 5–10%)

$[\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2]$ , ммоль/л	$w_0 \times 10^4$ , моль/л с	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
0	0.50	1920	950	2.0
0.1	3.33	510	240	2.2
1.0	0.40	729	150	4.9
2.0	0.35	1100	270	4.0

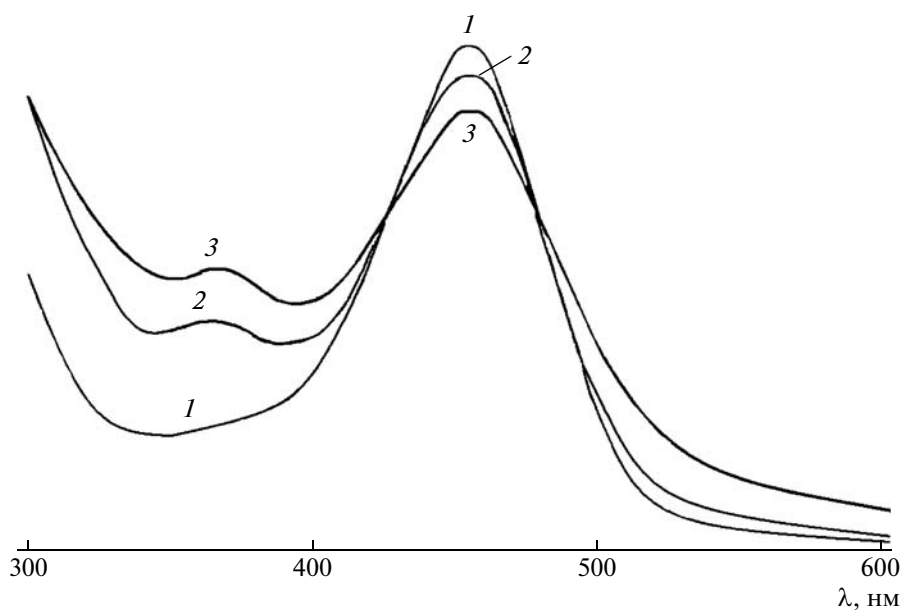
**Таблица 3.** Кинетические параметры процесса полимеризации ММА в массе в присутствии различных иницирующих систем при 60°C ( $[пероксид\ бензоила]_0 = 1\text{ ммоль/л}$ ,  $[FeN_x_3(BFc)_2]_0 = [ферроцен]_0 = 0.1\text{ ммоль/л}$ )

Иницирующая система	[ДФПГ], ммоль/л	$\tau_{инд}^*$ , с	$w_i \times 10^{10}$ , моль/л с	$k_p/(k_o)^{1/2}$ , л <sup>1/2</sup> /моль <sup>1/2</sup> с <sup>1/2</sup>	$E_a$ , кДж/моль
Пероксид бензоила	0.1	130	77	0.08	80 ± 5
	1.0	1307			
	2.0	2609			
	2.5	3240			
Пероксид бензоила— FeN <sub>x</sub> <sub>3</sub> (BFc) <sub>2</sub>	0.1	20	530	0.28	48 ± 3
	0.5	90			
	1.0	185			
	2.0	380			
Пероксид бензоила— ферроцен	0.1	79	130	0.32	43 ± 3
	0.5	398			
	1.0	794			
	2.0	1590			

\* Время индукции.

атора требует значительно меньших затрат энергии. Разница в скоростях иницирования в присутствии систем ферроцен—пероксид бензоила и FeN<sub>x</sub><sub>3</sub>(BFc)<sub>2</sub>—пероксид бензоила может быть обусловлена тем, что в клатрохелате кроме двух ферроценильных фрагментов содержится центральный атом Fe(II), который также может оказывать влияние на координацию с пероксидом бензоила.

Взаимодействие FeN<sub>x</sub><sub>3</sub>(BFc)<sub>2</sub> и пероксида бензоила было изучено методами электронной и ПМР-спектроскопии. Обнаружено, что при добавлении пероксида к раствору ферроценилсодержащего клатрохелатного комплекса Fe(II) при нагревании до 60°C в электронных спектрах поглощения появляется и усиливается со временем полоса с максимумом около 364 нм, а интенсивность полосы 450 нм понижается (рис. 1). В ПМР-спектрах наблюдаются смещение и уширение

**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения хлороформных растворов FeN<sub>x</sub><sub>3</sub>(BFc)<sub>2</sub> (1) и FeN<sub>x</sub><sub>3</sub>(BFc)<sub>2</sub> в присутствии пероксида бензоила (2, 3).  $[FeN_x_3(BFc)_2] = [пероксид\ бензоила] = 0.125\text{ ммоль/л}$ . Время выдержки: 2 – в момент смешения, 3 – после 60 мин.

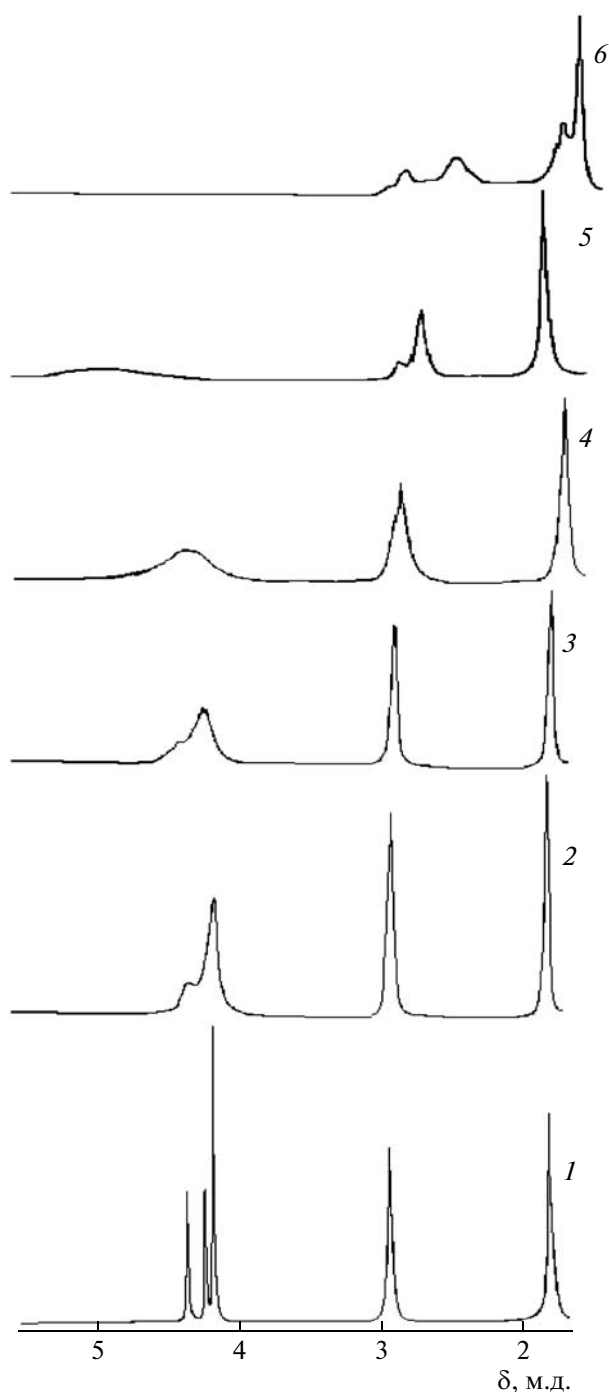


Рис. 2. ПМР-спектры растворов смеси  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  и пероксида бензоила в  $\text{CDCl}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ .  $[\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2]_0 = 1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{пероксид бензоила}]_0 = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 1.0 (4), 2.0 (5) и 4.0 моль/л (6).

сигналов протонов как ферроценильных заместителей, так и метиленовых фрагментов алициклических реберных заместителей (рис. 2). При этом в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  смеси  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  и пероксида бензоила в области 4.10–4.30 м.д. вместо

трех характеристических сигналов ферроценильных заместителей обнаружен один уширенный сигнал. Последовательное увеличение концентрации пероксида бензоила от 0.2 до 1.0 ммоль/л сопровождается уширением сигнала ферроценильных групп в 25 раз (рис. 3). При дальнейшем повышении концентрации пероксида (до 4.0 ммоль/л) сигнал становится размытым (рис. 2). Очевидно, наряду с ферроценильными фрагментами на распад пероксида бензоила влияет и инкапсулированный ион  $\text{Fe}(\text{II})$ , что отражается в первую очередь на сигнале протонов орметиленовых групп. Этот сигнал в области 2.93 м.д. уширяется и смещается в большей степени, чем сигнал протонов  $\beta$ -метиленовых фрагментов при 1.83 м.д. (рис. 2, 3).

Полученные результаты подтверждают образование ферроценилсодержащей иницирующей системы  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$ –пероксид бензоила, обеспечивающей высокую скорость иницирования полимеризации ММА.

Отношение констант скоростей реакций роста  $k_p$  и обрыва цепей  $k_o$  ( $k_p/k_o^{1/2}$ ) в системах  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$ –пероксид бензоила и ферроцен–пероксид бензоила в 3–4 раза выше, чем в случае иницирования только пероксидом бензоила (табл. 3). Следует отметить, что полученное значение  $k_p/(k_o)^{1/2}$  для полимеризации ММА в присутствии пероксида бензоила хорошо согласуется с литературными данными [9]. Увеличение отношения этих констант при использовании  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  и ферроцена, по-видимому, может быть обусловлено как повышением константы скорости реакции роста цепи  $k_p$ , так и уменьшением константы скорости реакции обрыва  $k_o$ .

Изучение полимеризации до глубоких степеней превращения показало, что в присутствии клатрохелата  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  и пероксида бензоила время достижения предельной конверсии уменьшается (рис. 4). Повышение общей скорости полимеризации наблюдается при содержании клатрохелата 0.01–0.05 ммоль/л (при постоянной концентрации пероксида бензоила, 1 ммоль/л). При дальнейшем увеличении содержания клатрохелата (0.08 ммоль/л) общая скорость полимеризации не изменяется вплоть до конверсии ~20%, на более высоких конверсиях скорость понижается за счет вырождения гель-эффекта. Подавление гель-эффекта при повышении концентрации  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$  может быть связано с уменьшением ММ образующегося полимера (табл. 1).

Таким образом, в присутствии иницирующей системы  $\text{FeN}_x\text{}_3(\text{BFc})_2$ –пероксид бензоила не только изменяются кинетические параметры процесса, но и понижается ММ полимера (табл. 1–4). В условиях, когда гель-эффект вырожден,  $M_n$  образующегося ПММА линейно рас-

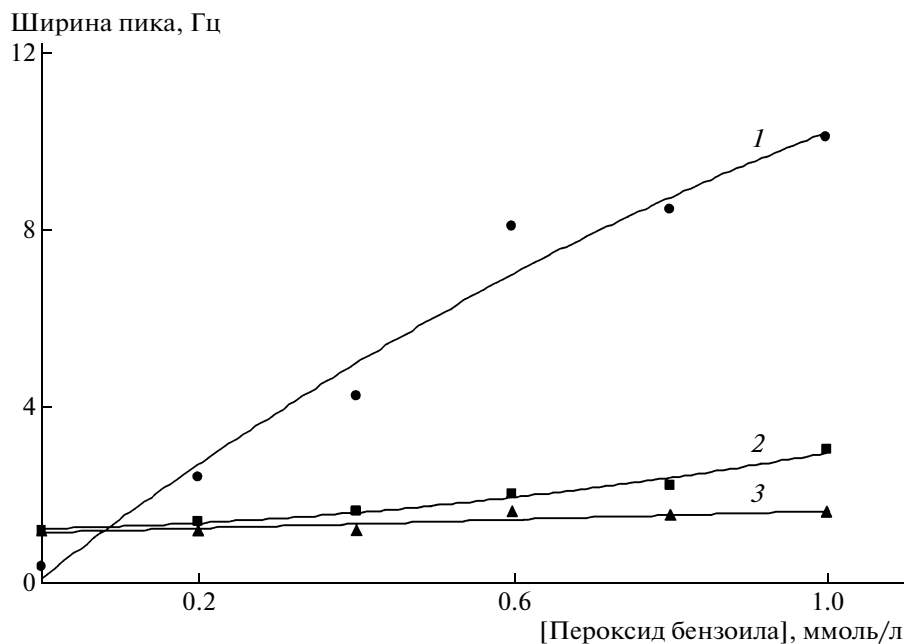


Рис. 3. Зависимость от концентрации пероксида бензоила ширины сигнала протонов  $\text{FeNx}_3(\text{BFC})_2$  в области 4.10–4.30 (1), 2.95 (2), 1.82 м.д. (3).

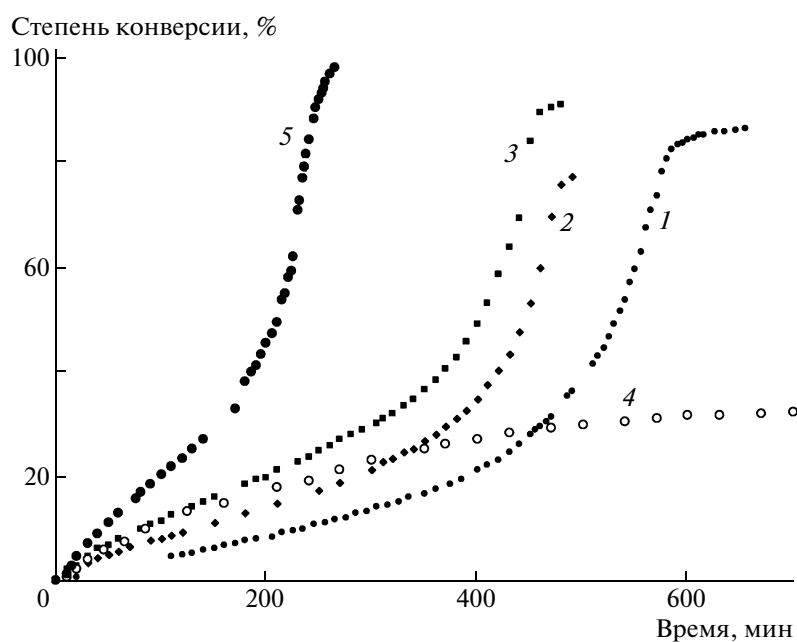


Рис. 4. Зависимость степени конверсии ММА от времени при полимеризации в массе при  $60^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{FeNx}_3(\text{BFC})_2$  и пероксида бензоила при мольном соотношении компонентов 0:1.0 (1), 1 : 100 (2), 1 : 20 (3), 1 : 12.5 (4);  $\text{FeNx}_3(\text{BFC})_2$  и пероксида лаурила при соотношении 1 : 10 (5).  $[\text{Пероксид бензоила}]_0 = [\text{пероксид лаурила}]_0 = 1$  ммоль/л.

тет с конверсией (табл. 4). Значения коэффициентов полидисперсности полимеров, полученных в изученных системах при конверсии 5–7%, близки к 2.0. Однако с увеличением степени превращения мономера в системах, в которых гель-эф-

фект вырожден, значения коэффициентов полидисперсности возрастают до 3.5–4.5.

Исследование микроструктуры полимеров, полученных в присутствии  $\text{FeNx}_3(\text{BFC})_2$  и пероксида бензоила, показало, что содержание синдио-

**Таблица 4.** Зависимость молекулярно-массовых характеристик ПММА, полученного в массе в присутствии  $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$  и пероксида бензоила при  $60^\circ\text{C}$ , от степени конверсии мономера ( $[\text{пероксид бензоила}]_0 = 1$  ммоль/л)

$[\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2]$ , ммоль/л	Степень конверсии, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
0.08	10	610	250	2.4
	20	2780	830	3.3
	40	3340	950	3.5
0.10	10	650	270	2.4
	20	1490	330	4.5
	40	3770	940	4.0

**Таблица 5.** Микроструктура ПММА, полученного в присутствии иницирующей системы пероксид бензоила– $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$  при  $60^\circ\text{C}$  ( $[\text{пероксид бензоила}]_0 = 1$  ммоль/л, степень конверсии 5–7%)

$[\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2]$ , ммоль/л	Содержание триад, %		
	синдио-	гетеро-	изо-
0	56	42	2
0.08	65	31	4
0.1	62	34	4
0.2	64	33	3

тактических фрагментов в ПММА незначительно увеличивается (на 6–9%) по сравнению с образцами, полученными с использованием только пероксидного инициатора (табл. 5).

Таким образом, можно считать доказанным, что клатрохелат влияет на стадию иницирования, способствуя более быстрому распаду пероксида бензоила. Вследствие этого повышается общая скорость полимеризации, что особенно заметно при пониженных температурах, и уменьшается ММ образующегося полимера.

При иницировании полимеризации ММА системой пероксид лаурила– $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$  наблюдаются те же зависимости, что и в случае системы пероксид бензоила –  $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$ . Общим для полимеризации ММА, иницированной диацильными пероксидами в присутствии комплекса  $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$ , – увеличение  $w_0$  и  $w_{ii}$ , а также понижение эффективной энергии активации (табл. 1). Повышение концентрации клатрохелата (при фиксированной концентрации пероксида) приводит к подавлению гель-эффекта вследствие уменьшения ММ синтезируемого ПММА. Специфическим является то, что скорость процесса при иницировании системой пероксид лаури-

ла– $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$  выше, чем при использовании только пероксида бензоила (рис. 4), что, вероятно, связано с более высокой эффективностью реакции иницирования в случае пероксида лаурила [10].

Если инициатором служит ДАК, ферроценилсодержащий клатрохелатный комплекс практически никак не влияет на кинетические параметры полимеризации ММА и ММ образующихся полимеров. Это может быть обусловлено отсутствием координационно-химических взаимодействий между  $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$  и азосодержащим инициатором, что было подтверждено данными спектральных исследований. В частности, как в полярных, так и в неполярных растворителях изменения в электронных спектрах поглощения не обнаружены.

Таким образом, ферроценилсодержащий клатрохелат железа(II) и пероксиды образуют эффективные иницирующие системы, в присутствии которых полимеризация ММА протекает с высокой скоростью в широком интервале температур. При небольших концентрациях комплекса  $\text{FeN}x_3(\text{BFc})_2$  в полимеризующейся системе клатрохелат катализирует распад пероксидного инициатора, что приводит к существенному увеличению скорости процесса. При иницировании ДАК присутствие макробициклического комплекса практически не влияет на кинетические параметры полимеризации и свойства образующегося ПММА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1241.
2. Гришин Д.Ф., Семеновичева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
3. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. // Europ. Polym. J. 2001. V. 37. № 9. P. 1801.
4. Волошин Я.З., Макаров И.С., Вологжанина А.В., Монаков Ю.Б., Исламова Р.М., Польшин Э.В., Бубнов Ю.Н. // Известия АН. Сер. хим. 2008. № 6. С. 1191.
5. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974.
6. Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: Наука, 1964.
7. Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Парфенова Л.В., Джемилев У.М., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1101.
8. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
9. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2.

УДК 541(64+49):547.49

## КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. Н. Н. Сигаева, Р. Х. Юмагулова, А. К. Фризен, С. В. Колесов

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 21.01.2008 г.

Принята в печать 29.10.2008 г.

Исследовано влияние природы металлоцена (ферроцен, титаноцендихлорид, цирконоцендихлорид) и его содержания в иницилирующих системах пероксид бензоила–металлоцен на кинетику реакции полимеризации метилметакрилата. Кинетические особенности протекания процесса полимеризации и изменения молекулярных характеристик полиметилметакрилата свидетельствуют о том, что процесс протекает как комплексно-радикальная полимеризация. На основании квантово-химических расчетов предлагается схема формирования комплексно-радикальных центров роста цепи для системы пероксид бензоила–ферроцен.

В последние годы для управления ростом полимерной цепи в условиях радикальной полимеризации предложено использовать высокоэффективные иницилирующие системы, содержащие металлоцены [1–3]. Показано, что присутствие металлоценов обеспечивает большую скорость полимеризации и выход полимера с повышенной стереорегулярностью. Полагали [3], что причиной увеличения скорости полимеризации в присутствии металлоценов является их каталитическое влияние на распад пероксида бензоила. Однако изменение стереорегулярности полимеров простым увеличением концентрации активных центров объяснить невозможно. Было сделано предположение [3] о комплексно-радикальном характере процесса полимеризации. Полученные нами кинетические зависимости процесса полимеризации ММА и молекулярные характеристики полимера прямо указывают на то, что влияние металлоценов не ограничивается только ускорением распада пероксидного инициатора, но и свидетельствуют об участии в процессе различных типов активных центров.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей протекания полимеризации метилметакрилата в присутствии иницилирующих систем пероксид бензоила–металлоцен (ферроцен, титаноцендихлорид и цирконоцендихлорид), выявление влияния природы металлоцена и его содержания в полимеризационной системе на стадии иницирования, роста и ограничения цепи реакции полимеризации.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12043-офи) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-2186.2008.3).

E-mail: gip@anrb.ru (Сигаева Наталья Николаевна).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию метилметакрилата проводили в массе при температуре  $60 \pm 0.05^\circ\text{C}$ , концентрация пероксида бензоила  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л. Мономер очищали от стабилизатора встряхиванием с 10%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над  $\text{CaCl}_2$  и дважды перегоняли в вакууме, использовали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 42^\circ\text{C}$  при 100 мм рт. ст.

Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим методом. Реакционную смесь в dilatометре вакуумировали до остаточного давления менее 1.33 Па.

Влияние металлоценов на стадию иницирования оценивали, определяя время ингибирования при введении в полимеризационную систему стабильного нитроксильного радикала – 4-фенил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-илоксила.

Молекулярные характеристики полиметилметакрилата определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе “Waters GPC 2000” при  $30^\circ\text{C}$ , элюент – хлороформ. Систему из трех колонок, заполненных стирогелем, калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ( $M_w/M_n \leq 1.2$ ), применяя универсальную зависимость Н. Venoit [4] и уравнение, связывающее ММ полимера с характеристической вязкостью.

Для проведения квантово-химических расчетов использовали программу ПРИРОДА [5, 6] и реализованный в ней метод РВЕ/3z [7]. Осуществляли полную оптимизацию геометрических параметров. Тип стационарных точек поверхности потенциальной энергии определяли на основании анализа матрицы вторых производных. Тепловые эффекты реакций  $\Delta E$  рассчитывали в виде разности полных энергий их



**Таблица 1.** Рассчитанные методом РВЕ/3z и найденные экспериментально геометрические параметры молекул ферроцена [8] и метилакрилата [9]

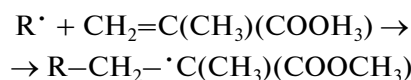
Связь, угол	Длина связи, величина угла	
	расчет	эксперимент
Ферроцен		
Fe–C	2.051 Å	2.05 Å
C–C	1.434 Å	1.43 Å
C–H	1.086 Å	1.11 Å
Метилакрилат		
C=C	1.339 Å	1.337 Å
C–C	1.485 Å	1.492 Å
C=O	1.221 Å	1.233 Å
C–O	1.364 Å	1.361 Å
O–CH <sub>3</sub>	1.446 Å	1.463 Å
C=C–C	124.9°	122.6°
C–C=O	123.3°	124.9°
C–C–O	113.1°	111.2°
O–C=O	123.6°	123.9°
C–O–CH <sub>3</sub>	114.3°	115.8°

**Таблица 2.** Скорость иницирования  $W_i$  и полимеризации  $W_n$  ММА в присутствии систем пероксид бензоила–МЦ ([пероксид бензоила] =  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 60^\circ\text{C}$ )

МЦ	[МЦ] $\times 10^3$ , моль/л	$W_i \times 10^6$ , моль/л мин	$W_n \times 10^3$ , моль/л мин	$k_p/k_o^{1/2}$
Cr <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	0.2	0.6	6.3	0.9
	0.5	1.1	5.6	0.6
	1.0	1.2	4.7	0.5
Cr <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1.0	0.4	4.1	0.7
Cr <sub>2</sub> Fe	0.2	21.9	18.5	0.4
	0.5	27.1	25.3	0.5
	1.0	30.0	28.2	0.6

участников. Используемый метод расчета хорошо воспроизводит геометрические параметры и распределение электронной плотности в исследуемых объектах. В табл. 1 сопоставлены рассчитанные и экспериментальные значения длины связей и валентных углов в молекулах ферроцена и метилметакрилата. Согласно результатам расчета, в модельном ПММА-радикале  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$  (далее  $\text{R}^\cdot$ ) неспаренный электрон делокализован между атомом углерода, имеющим свободную валентность, и атомом кислорода карбонильной группы. Спиновая плотность на соответствующих атомах составляет 0.84 и 0.16. В бензоилокисильном радика-

ле неспаренный электрон делокализован между атомами кислорода. Рассчитанное значение энергии активации реакции свободно-радикального роста цепи ПММА для модельного элементарного акта



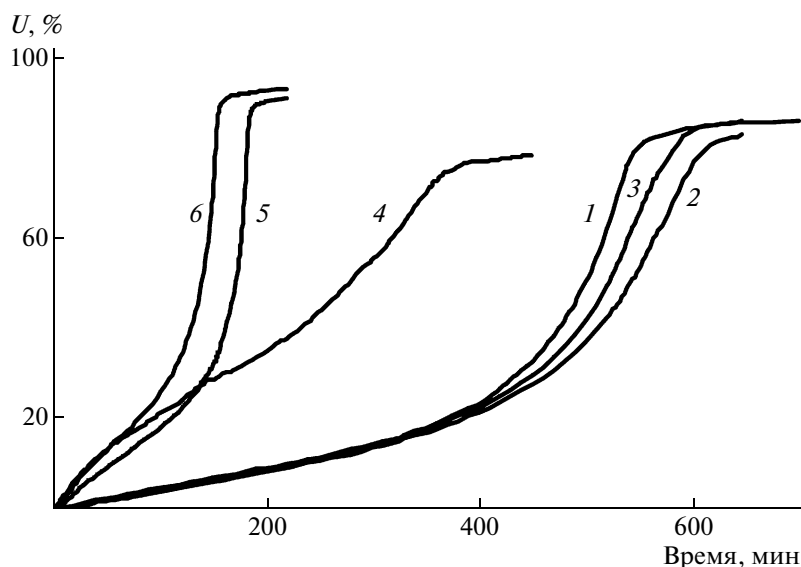
составляет 16.4 кДж/моль [10] (экспериментальное значение равно 19.7 кДж/моль [10]).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как неоднократно отмечалось в литературе, металлоцены оказывают значительное влияние на стадию иницирования радикальной полимеризации виниловых мономеров. При этом найдено, что величина индукционного периода процесса полимеризации ММА в присутствии иницирующей системы пероксид бензоила–металлоцен зависит от природы металлоцена. Так, при концентрации  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 = 0.5 \times 10^{-3}$  моль/л и ингибитора –  $0.375 \times 10^{-4}$  моль/л индукционный период составляет 40 мин. В тех же условиях в присутствии  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 = 90$  мин, а для системы с  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  индукционный период практически отсутствует (при концентрации ингибитора  $1.25 \times 10^{-4}$  моль/л индукционный период составляет 3.25 мин). Кроме того, для ферроценсодержащей системы величина индукционного периода слабо зависит от концентрации ингибитора и при его содержании выше  $1.25 \times 10^{-4}$  моль/л совсем не изменяется. Это свидетельствует о том, что в данной полимеризационной системе формируются первичные активные центры, не способные к гибели под действием нитрокисильного радикала. Соответственно, для иницирующих систем, содержащих указанные металлоцены, различаются скорости иницирования (табл. 2), рассчитанные по известному уравнению  $W_i = \mu Z/\tau$ , где  $\tau$  – индукционный период,  $Z$  – концентрация введенного ингибитора (моль/л),  $\mu$  – стехиометрический коэффициент в реакции взаимодействия ингибитора с радикалом роста. Предполагается, что стабильный радикал обрывает одну реакционную цепь, т.е.  $\mu = 1$ .

Видно, что скорости иницирования систем, содержащих  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , различаются приблизительно в три раза. Для ферроценсодержащей иницирующей системы скорость иницирования оказывается на два порядка выше. С ростом концентрации  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  происходит некоторое увеличение скорости иницирования. Таким образом, природа металлоцена оказывает влияние на стадию иницирования реакции полимеризации ММА.

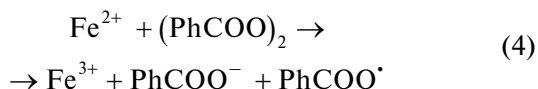
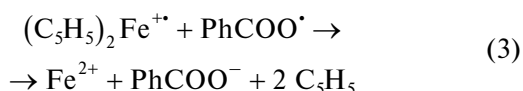
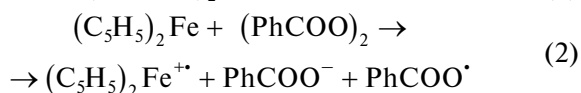
В ряде работ, например [11, 12], полагается, что начальной стадией взаимодействия пероксидов с металлоорганическими соединениями яв-



**Рис. 1.** Кинетика полимеризации ММА в массе в присутствии пероксид бензоила (1),  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ –пероксид бензоила (2),  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ –пероксид бензоила (3) и  $\text{Cp}_2\text{Fe}$ –пероксид бензоила (4–6).  $T = 60$ . [Пероксид бензоила] =  $1 \times 10^{-3}$ , [МЦ] =  $1 \times 10^{-3}$  (2–4),  $0,2 \times 10^{-3}$  (5) и  $0,5 \times 10^{-3}$  моль/л (6).

ляется образование комплексов донорно-акцепторного типа. Эти комплексы затем могут распадаться гетеролитически или гомолитически с генерированием свободных радикалов либо обратимо диссоциировать на исходные компоненты. Устойчивость комплекса, а также направление распада определяются строением металлоорганических соединений, природой металла, строением органического лиганда и пероксида.

Возможность комплексообразования пероксида бензоила и  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  была показана спектрально [13]. Комплекс стабилен при низких температурах, но при повышении температуры его устойчивость снижается. Предполагалось, что распад приводит к образованию, наряду с бензоатным радикалом  $\text{PhCOO}^\cdot$ , ионов ферроцена ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) $_2\text{Fe}^+$  и  $\text{PhCOO}^-$ . Согласно работе [1] иницирование в такой системе может протекать по следующей схеме:



Таким образом, происходит повышение скорости иницирования, поскольку радикалы образуются не только в результате относительно медленного термического распада пероксида

бензоила, но и при каталитическом воздействии ферроцена (реакции (2) и (4)). Однако это не объясняет, почему так отличаются скорости иницирования в присутствии  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  и почему нитроксильный радикал практически не ингибирует полимеризацию в случае ферроценосодержащей иницирующей системы.

Мы полагаем, что по аналогии с работой [14] имеет место формирование комплексных радикальных центров полимеризации, которые наряду с первичными радикалами иницируют ее. Отсутствие ингибирующего действия стабильного нитроксильного радикала при использовании иницирующей системы ферроцен–пероксид бензоила, по-видимому, связано с тем, что уже на стадии иницирования образуются комплексно связанные с ферроценом радикалы роста, которые не участвуют в реакциях гибели цепи возможно из-за стерических затруднений.

Присутствие металлоценов в иницирующей системе влияет как на начальную скорость, так и на общий вид кинетических кривых полимеризации ММА (рис. 1). Видно, что если полимеризация протекает в присутствии иницирующих систем  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ –пероксид бензоила (рис. 1, кривая 2) или  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ –пероксид бензоила (рис. 1, кривая 3), общий вид кинетических зависимостей практически совпадает с видом кривой, полученной при полимеризации только под действием пероксида бензоила. Имеет место четкое проявление гель-эффекта.

Увеличение начальной скорости полимеризации наблюдается, когда в качестве иницирующей системы используется  $\text{Cp}_2\text{Fe}$ –пероксид бен-

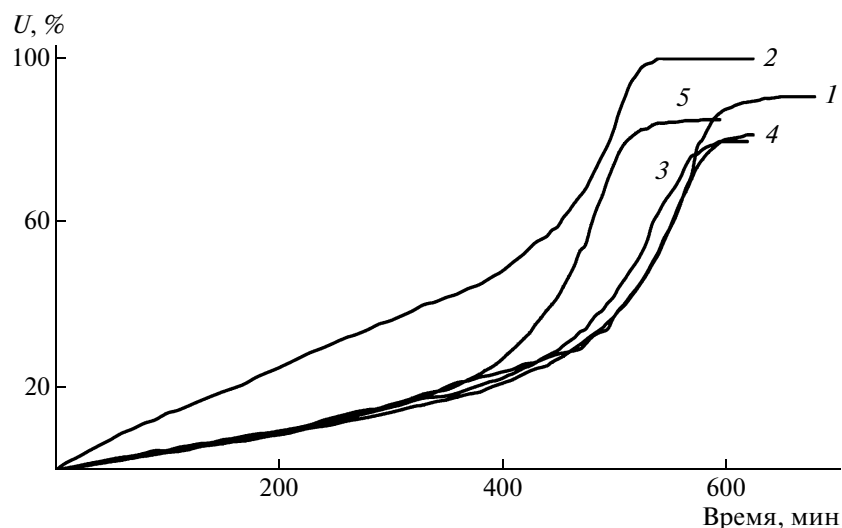


Рис. 2. Кинетика полимеризации ММА в присутствии пероксид бензоила (1) и пероксид бензоила— $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  (2–5).  $T = 60^\circ\text{C}$ . [Пероксид бензоила] =  $1.0 \times 10^{-3}$ , [ $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ ] =  $0.1 \times 10^{-3}$  (2),  $0.5 \times 10^{-3}$  (3),  $1.0 \times 10^{-3}$  (4) и  $1.5 \times 10^{-3}$  моль/л (5).

зоила (рис. 1, кривые 4–6), независимо от концентрации  $\text{Cr}_2\text{Fe}$ . При этом содержание металлоцена оказывает значительное влияние, которое проявляется различным образом в зависимости от его природы. При концентрациях ферроцена  $0.2 \times 10^{-3}$  и  $0.5 \times 10^{-3}$  моль/л на кинетических кривых уже начиная с ~20 мол. % конверсии мономера четко проявляется гель-эффект (рис. 1). Однако, если концентрация ферроцена составляет  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л, гель-эффект выражен как незначительное автоускорение процесса при конверсиях более 70 мол. %. Сглаживание гель-эффекта является одним из факторов, указывающих на протекание реакции по типу контролируемой комплексно-радикальной полимеризации. В отличие от ферроценосодержащей системы, уменьшение концентрации  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  или  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  приводит к росту начальной скорости полимеризации. Так, начальная скорость полимеризации в присутствии  $0.1 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  значительно выше скорости, достигаемой только под действием пероксида бензоила (рис. 2). Имеет место четко выраженное проявление гель-эффекта. В случае полимеризации в присутствии металлоцена гель-эффект наступает позже и при больших значениях конверсии мономера, чем при полимеризации в присутствии только пероксида бензоила. Увеличение концентрации  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  от  $1.0 \times 10^{-3}$  до  $1.5 \times 10^{-3}$  моль/л вызывает смещение проявления гель-эффекта в сторону больших времен и больших конверсий мономера. Начальные скорости полимеризации в присутствии пероксид бензоила— $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и только под влиянием пероксида бензоила совпадают. Аналогичные зависимости были получены и при

полимеризации ММА в присутствии системы пероксид бензоила— $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ .

Таким образом, исследуемые металлоцены оказывают влияние на кинетику процесса полимеризации ММА. Характер влияния металлоцена зависит от его природы. Кроме того, для одного и того же металлоцена только изменением его содержания в полимеризационной системе можно добиться существенного влияния на ход процесса.

В соответствии с основным кинетическим уравнением стационарной скорости радикальной полимеризации

$$W_n = \frac{k_p}{(k_o)^{1/2}} [M] \sqrt{W_i}$$

рассчитаны величины  $k_p/k_o^{1/2}$  для исследованных металлоценов (табл. 2). Здесь  $[M]$  — концентрация мономера (моль/л),  $k_p$  и  $k_o$  — константы скорости реакции роста и обрыва цепи соответственно,  $W_n$  и  $W_i$  — экспериментально определенные величины скорости полимеризации и инициирования. Полученные величины  $k_p/k_o^{1/2}$  для исследованных металлоценов значительно выше этого отношения для полимеризации в присутствии только пероксида бензоила — 0.069 [14].

Увеличение соотношения  $k_p/k_o^{1/2}$  может быть связано как с ростом значения эффективной константы  $k_p$ , так и с уменьшением  $k_o$ . Исследования, проведенные в работе [15], показывают, что в присутствии металлоценов на четыре порядка уменьшается значение эффективной константы  $k_o$ . Как следует из наших данных, в системе при определенных условиях формируются активные центры роста, которые вовсе не участвуют в реакциях обрыва кинетической цепи. Поэтому низкое

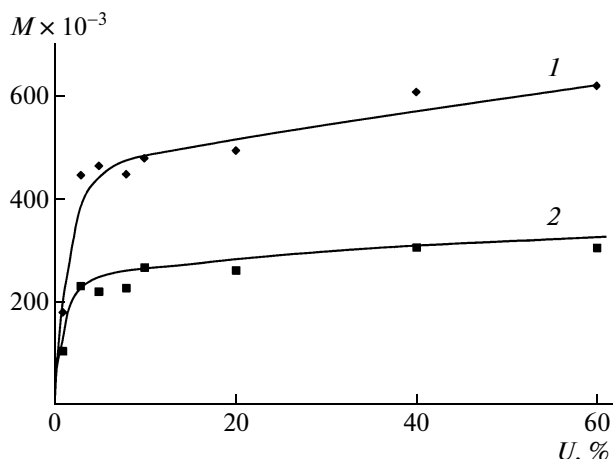


Рис. 3. Конверсионные зависимости  $M_w$  (1) и  $M_n$  (2) образцов ПММА, полученных в присутствии пероксида бензоила– $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ .  $T = 60$ . [Пероксид бензоила] =  $1.0 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{Cr}_2\text{TiCl}_2] = 1.0 \times 10^{-3}$  моль/л.

значение  $k_0$  следует воспринимать как отражение уменьшения доли свободных радикалов, участвующих в квадратичном обрыве.

Присутствие металлоценов в составе иницирующей системы оказывает регулирующее воздействие не только на кинетические закономерности полимеризации, но и на молекулярные характеристики получаемого полимера.

На рис. 3 приведены конверсионные зависимости  $M_w$  и  $M_n$  для ПММА, полученного в присутствии иницирующей системы пероксид бензоила– $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ . Видно, что значения ММ увеличиваются с ростом конверсии мономера, что не является характерным для обычных процессов радикальной полимеризации. Полидисперсность полимера  $M_w/M_n$  также растет. Такой ход конверсионных зависимостей ММ и полидисперсности наблюдался в процессах ионно-координационной полимеризации или для “квазибезобрывной” радикальной полимеризации. Кривые ММР мономодальны, но имеет место смещение распределения в высокомолекулярную область.

В присутствии ферроценовой иницирующей системы значения молекулярных масс практически не изменяются в начале реакции, если концентрация  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  составляет  $0.2 \times 10^{-3}$  и  $0.5 \times 10^{-3}$  моль/л (рис. 4, кривая 1). В области конверсий мономера, соответствующих проявлению гелевого эффекта, на кинетических кривых полимеризации с ростом конверсии происходит резкое увеличение как  $M_w$ , так и  $M_n$ . Таким образом, в данной концентрационной области ферроцен только ускоряет процесс полимеризации, не оказывая влияния на молекулярные характеристики полимера. Рост ММ полиметилметакрилата с самого начала полимеризации происходит при концентрации ферроцена, сопоставимой с концентрацией пероксида

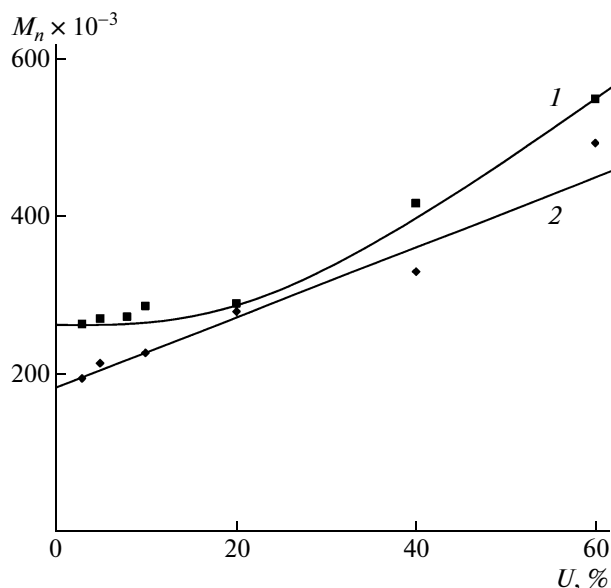


Рис. 4. Конверсионные зависимости  $M_n$  образцов ПММА, полученных в присутствии пероксида бензоила– $\text{Cr}_2\text{Fe}$ .  $T = 60$ . [Пероксид бензоила] =  $1.0 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{Cr}_2\text{Fe}] \times 10^3 = 0.5$  (1) и 1.0 моль/л (2).

бензоила  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л (рис. 4, кривая 2). При этом конверсионная зависимость  $M_n$  линейна, что может быть связано с протеканием процесса по типу “квазиживой” полимеризации. Однако полидисперсность растет в ходе полимеризации, и ее значения оказываются выше, чем в случае безобрывных полимеризационных процессов.

Проявление того или иного вида конверсионных зависимостей ММ и кинетических зависимостей, вероятно, обусловлено несколькими факторами: формированием комплексов и соответственно безобрывных центров полимеризации, присутствие которых сглаживает проявление гелевого эффекта; проявлением той или иной скорости полимеризации и достижением того или иного уровня ММ, что определяет общую вязкость системы и должно отразиться на проявлении гелевого эффекта; для систем, содержащих  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  или  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , возможно также предположить образование еще одного типа комплексно связанных радикальных центров роста за счет переноса атома хлора от металлоцена к радикалу. В совокупности природа металлоцена и его концентрация в системе обуславливают неоднозначность полученных кинетических и концентрационных зависимостей.

Из представленных результатов следует, что металлоцены оказывают влияние на протекание всех стадий процесса (иницирование, рост и ограничение цепи). Наблюдаемые изменения кинетики полимеризации ММА и молекулярных характеристик получаемого полимера, очевидно, связаны с комплексно-радикальным характером

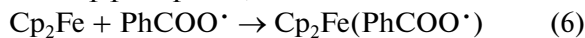
реакции. Мы полагаем, что имеет место формирование комплексных радикальных центров полимеризации. Внедрение мономера может происходить по координационной связи металл–углерод. Рост цепи одновременно идет как на свободных, так и на комплексно связанных радикальных центрах. Возможность и способ формирования комплексно связанных радикальных центров зависит от природы используемого металлоцена и условий проведения полимеризации.

Ранее в работе [3] высказывалось предположение о том, что комплексно связанные радикалы образуются по реакции



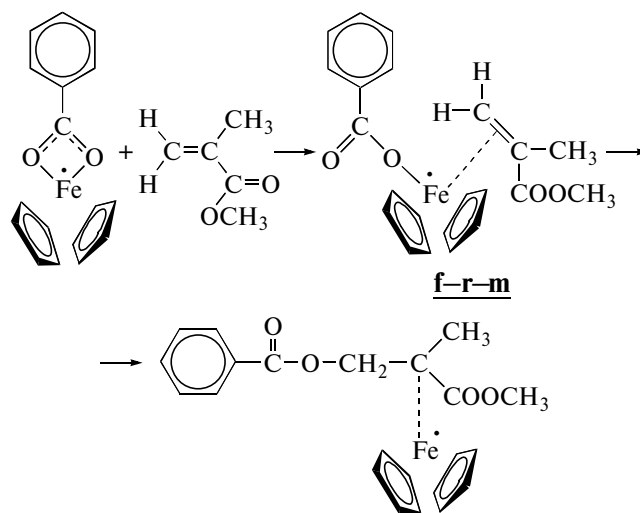
Формирующиеся по реакции (5) комплексные центры роста цепи не могут участвовать в реакциях квадратичного обрыва в силу стерических затруднений. Именно благодаря наличию таких центров идет процесс безобрывной полимеризации. Однако квантово-химические расчеты, проведенные в работе [16], показали, что протекание реакции (5) требует затрат энергии более 130 кДж/моль, что говорит о малой вероятности такого пути образования “живущих” центров роста.

Как указывалось выше, при распаде пероксида бензоила (схема (1)) образуются бензоилокисильные радикалы. Квантово-химические расчеты показали, что такие радикалы очень легко связываются в комплекс с ферроценом. Рассчитанный тепловой эффект реакции

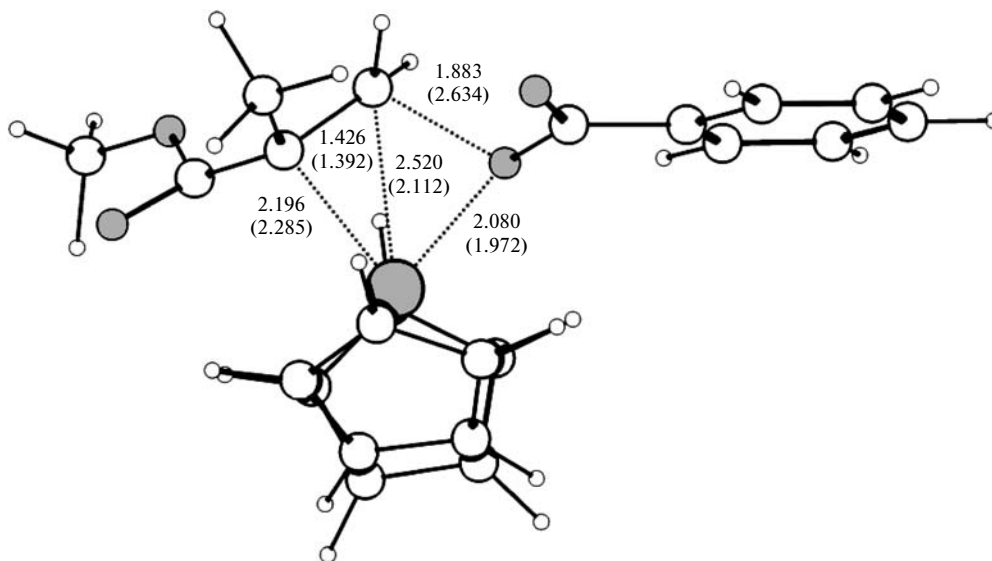


составил  $-58.1$  кДж/моль, следовательно ферроцен эффективно связывает радикалы, образующиеся при термическом распаде пероксида бензоила. Мы предположили, что образование

$\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots\text{R}^\cdot$  может происходить при взаимодействии комплексно связанных с ферроценом бензоилокисильных радикалов  $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\cdot)$ , образующихся по реакции (6), с молекулами ММА. Для проверки этого предположения проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия  $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{PhCOO}^\cdot)$  с мономером. При этом было обнаружено, что сначала они образуют тройной интермедиат  $\text{Cp}_2\text{Fe}(\sigma\text{-PhCOO}^\cdot)(\pi\text{-ММА})$ , обозначенный на схеме как  $\underline{f-r-m}$ ,



Тепловой эффект этой реакции составил 65 кДж/моль. Очевидно, что при внедрении молекулы ММА по связи Fe–O в этом интермедиате  $\underline{f-r-m}$  должен образоваться комплексно связанный с ферроценом ПММА-радикал роста  $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdots\text{R}^\cdot$ . Такая реакция была смоделирована, определено строение ее переходного состояния:



Рассчитанная энергия активации такой реакции внедрения составила 87 кДж/моль. Матрица

вторых производных по энергии данного переходного состояния содержит единственный отрица-

тельный элемент, которому соответствует мнимая частота колебания, равная  $305.6 \text{ см}^{-1}$ . Рассматриваемая реакция внедрения эндотермична — в результате ее протекания поглощается энергия  $28.5 \text{ кДж/моль}$ .

Таким образом, результаты расчетов свидетельствуют о том, что действительно описанный путь образования комплексных центров роста  $\text{Cr}_2\text{Fe}\cdots\text{R}\cdot$  с энергетической точки зрения является гораздо более вероятным, чем непосредственное взаимодействие между ферроценом и ПММА-радикалом (реакция (5)).

Отсутствие ингибирующего действия стабильного нитроксильного радикала при использовании иницирующей системы ферроцен—пероксид бензоила, по-видимому, связано с тем, что уже на стадии иницирования по предлагаемой схеме образуются комплексно связанные с ферроценом радикалы роста, которые не проявляются в реакциях квадратичной гибели. При концентрациях ферроцена меньших, чем концентрация пероксида бензоила, количество образующихся комплексных активных центров невелико. Однако повышение содержания ферроцена приводит к увеличению доли комплексных центров роста в связи с увеличением вероятности протекания реакции (6). Вероятно, образующиеся комплексно-радикальные центры роста цепи проявляют меньшую активность по сравнению со свободными радикальными центрами, что выражается в сглаживании гель-эффекта, но поскольку реакций квадратичного обрыва цепи на этих центрах не происходит, в ходе полимеризации имеет место рост ММ макромолекул. Отметим, что наблюдаемое сглаживание гель-эффекта отчасти может быть вызвано наличием эндотермических процессов, принципиальная возможность которых продемонстрирована с помощью квантово-химических расчетов.

Для систем, содержащих  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  или  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , комплексно связанные радикалы роста могут, вероятно, образовываться и за счет переноса атома хлора от металлоцена к радикалу, как это описано в работе [17]. По-видимому, при этом остается достаточно свободных радикалов для того, чтобы процесс ингибирования мог осуществиться.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 691.
2. Крайкин В.А., Ионова И.А., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1569.
3. Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Абдулгалимова А.У., Гарифуллина Р.Н., Прокудина Е.М., Спивак С.И., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1305.
4. Benoit H., Crubisic L., Rempp P.A. // J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 753.
5. Лайков Д.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2000.
6. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
7. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. // Russian Chem. Bull. Int. Ed. 2004. V. 54. № 3. P. 820.
8. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983.
9. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований (1971–1973). М.: Наука, 1982.
10. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
11. Додонов В.А., Морозов О.С., Гришин Д.Ф., Лютин Е.Г., Вышинский Н.Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1123.
12. Барышников Ю.Н., Весновская Г.И., Кинсбург С.Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 12. С. 1603.
13. Rixin L., Xiaohong Z., Shikang W. // Acta Polymerica Sinica. 1994. № 3. P. 374.
14. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
15. Прокудина Е.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт органической химии, Уфимский науч. центр РАН, 2004.
16. Фризен А.К., Хурсан С.Л. // Башкирский хим. журн. 2006. Т. 13. № 1. С. 111.
17. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Телегина Е.В., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Семёнычева Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 943.

УДК 541.64:542.952.547.398.1

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АМИДОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С АЛКЕНИЛГАЛОГЕНИДАМИ

© 2009 г. Т. В. Раскулова\*, Л. В. Каницкая\*\*, О. А. Тарасова\*\*,  
Г. Ф. Мячина\*\*, А. К. Халиуллин\*\*

\*Ангарская государственная техническая академия  
665835 Ангарск, ул. Чайковского, 60

\*\*Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения РАН  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 21.05.2008 г.

Принята в печать 25.12.2008 г.

Исследована бинарная радикальная сополимеризация амидов акриловой кислоты: акриламида и N-циклогексен-1-илакриламида с алкенилгалогенидами – винилхлоридом, винилбромидом, аллилхлоридом. Рассчитаны константы относительной активности используемых мономеров. Подтвержден факт протекания в исследованных системах дегидрохлорирования полимерной цепи и протонирования карбонильной группы. Наибольшей склонностью к дегидрогалогенированию обладает аллилхлорид, наименьшей – винилхлорид. При полимераналогичных превращениях образуются сополимеры, содержащие полиеновые фрагменты и звенья аммониевых либо оксониевых солей амидов.

Среди амидсодержащих акриловых мономеров наибольшее значение имеют незамещенный акриламид и метакриламид. Полимеры на их основе относятся к числу доступных и сравнительно недорогих водорастворимых полимеров с уникальным комплексом свойств. Полиакриламидные реагенты являются высокоэффективными флокулянтами для извлечения и обогащения полезных ископаемых, очистки питьевой воды и промышленных сточных вод. Используются в производстве лекарственных препаратов пролонгированного действия, фоторезисторных композиций и микросхем для радиоэлектронной промышленности [1].

Ранее нами были изучены процессы сополимеризации нового акрилового мономера N-циклогексен-1-илакриламида (ЦГА), легко получаемого основно-катализируемой перегруппировкой *o*-пропаргилциклогексаноноксима [2], с рядом виниловых мономеров [3]. В результате исследований было установлено, что активность ЦГА в реакциях радикальной сополимеризации зависит от природы второго сомономера, причем при сополимеризации с винилхлоридом (ВХ) параллельно сополимеризации протекают реакции полимераналогичных превращений: дегидрохлорирование полимерной цепи и протонирование карбонильной группы амида.

Достаточно давно известны факты ускорения процесса дегидрохлорирования ПВХ в присут-

ствии амидов предельных карбоновых кислот [4], однако такое каталитическое действие связывали, в первую очередь, с влиянием на процесс примесей в составе амидов. Например, установлено, что автокаталитическое дегидрохлорирование ПВХ в растворе ДМФА обусловлено присутствием незначительных количеств диметиламина, муравьиной кислоты и их соли и проявляется при 110–130°C [5]. Степень дегидрохлорирования при этом ~30%.

Предварительные исследования сополимеризации ВХ с ЦГА [3], проведенные при 70°C, показали, что максимальная степень дегидрохлорирования ВХ в этих условиях составляет около 80%.

Цель настоящей работы – изучение радикальной сополимеризации ЦГА и акриламида с алкенилгалогенидами: ВХ, винилбромидом (ВБ), аллилхлоридом (АХ) для дальнейшего исследования полимераналогичных процессов в этих системах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЦГА получали согласно методике, представленной в работе [2]. ВХ являлся товарным продуктом Акционерного общества “Усольехимпром” (степень чистоты 99.9%). Акриламид перекристаллизовывали из насыщенного раствора в бензоле. Ацетон очищали согласно методике, описанной в работе [6]. ДАК перекристаллизовывали из насыщенного раствора в этиловом спирте.

Сополимеризацию проводили при 70°C в растворе ацетона в стеклянных ампулах, предвари-

E-mail: raskulova@list.ru (Раскулова Татьяна Валентиновна).

тельно многократно замороженных и вакуумированных. В качестве инициатора использовали ДАК (концентрация 1.0 мас. %). Сополимеры очищали двукратным переосаждением метанолом из ацетона, после чего высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы. Относительную вязкость сополимеров определяли в циклогексаноне при 25°C, пересчет в характеристическую вязкость проводили согласно работе [7].

Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа (N, Cl) и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125.5 МГц) с шумовой развязкой от протонов и с релаксационной задержкой 2.5 с. Импульс 90°. Растворители ДМСО- $d_6$  и ацетон- $d_6$ . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л). ИК-спектры записывали на спектрометрах "Specord IR-75" и "Bruker IFS-25" в вазелиновом масле и в таблетках с КВг.

Константы сополимеризации рассчитывали с помощью методов Файнмана–Росса и Келена–Тюдеша по данным состава сополимеров, определенных по массовой доле азота и хлора. Степень конверсии мономеров при расчете этими методами не превышала 9%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные сополимеры представляют собой белые, кремовые либо светло-коричневые порошки, хорошо растворимые в ацетоне, ДМСО, ДМФА, циклогексаноне. По данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  участие акриламида и ЦГА в процессах радикальной сополимеризации в исследуемых системах осуществляется за счет винильной связи, что подтверждается отсутствием в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров с ЦГА сигналов в области 126.1 и 131.5 м.д., характерных для атомов углерода винильных фрагментов. При этом двойная связь в циклогексенильном кольце ЦГА сохраняется: в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  имеются сигналы при 113.8 и 132.5 м.д., соответствующие двойной связи в циклогексенильном кольце [8, 9]. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров с акриламидом также отсутствуют сигналы, характерные для винильных фрагментов.

Содержание звеньев акриламида и ЦГА в сополимерах возрастает симбатно их количеству в исходной мономерной смеси (табл. 1). При этом практически все сополимеры обогащены звеньями амидов по сравнению с исходным составом (рис. 1). Независимо от своей химической структуры амиды проявляют наибольшую реакционную способность в системах с АХ. Активность амидов при сополимеризации в системах с ВХ и

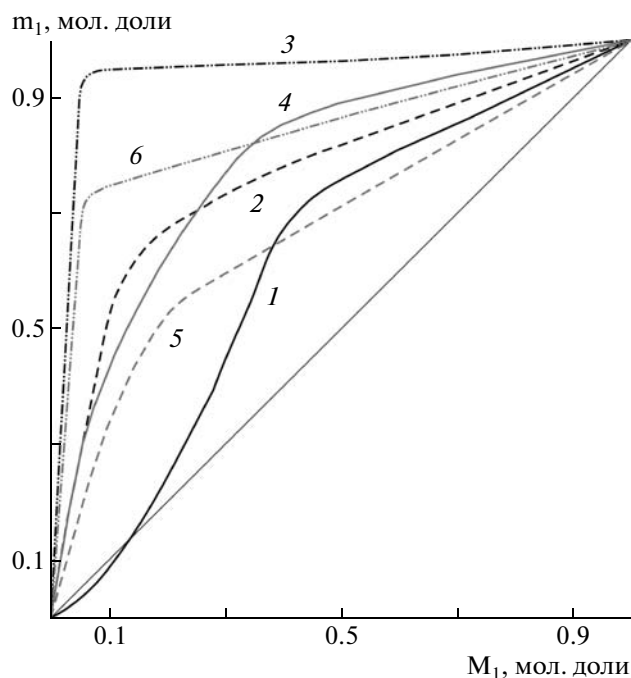


Рис. 1. Кривые состава сополимеров акриламида (1–3) и ЦГА (4–6) с ВХ (1, 4), ВВ (2, 5) и АХ (3, 6).  $M_1$  и  $m_1$  — содержание амидов в исходной смеси и в составе сополимеров соответственно.

ВВ сопоставима между собой, на это указывают значения констант сополимеризации, рассчитанные по содержанию звеньев амидов (табл. 2).

Аналогично системе ЦГА–ВХ [3], для всех вновь полученных сополимеров было отмечено несоответствие их составов, рассчитанных по содержанию галогена и азота (табл. 1). Содержание алкенилгалогенидов, полученное по количеству атомов галогена в сополимере, значительно меньше содержания этого сомономера, рассчитанного по количеству азота, что свидетельствует о протекании дегидрогалогенирования полимерной цепи.

Степень дегидрогалогенирования зависит от состава исходной мономерной смеси, а также типа алкенилгалогенида и непредельного амида (рис. 2). Увеличение доли амида в исходной мономерной смеси сопровождается резким ростом степени дегидрогалогенирования, причем в сополимерах с ЦГА степень дегидрогалогенирования выше, чем с акриламидом. Во всех исследованных системах (кроме акриламид–ВХ) уже при содержании в исходной мономерной смеси до 10 мол. % амида степень дегидрогалогенирования достигает более 70%. В сополимерах с АХ при этом же содержании амида в исходной смеси степень дегидрогалогенирования составляет более 90%. При дальнейшем повышении доли амида в исходной мономерной смеси степень дегидрогалогенирования изменяется незначительно. Исключение



**Таблица 1.** Характеристики сополимеров, полученных в системах непредельные амиды ( $M_1$ )–алкенилгалогениды ( $M_2$ )

Состав исходной смеси, мол. %		Содержание в сополимере, мас. %		Состав сополимера, мол. %				Степень дегидрогалогенирования, %	[ $\eta$ ], дл/г
				по азоту		по галогену			
$M_1$	$M_2$	галоген	азот	$M_1$	$M_2$	$M_1$	$M_2$		
Акриламид–ВХ									
5	95	45.20	0.26	1.17	98.83	18.32	81.68	9.63	0.26
10	90	42.59	2.13	9.62	90.38	22.64	77.36	10.28	0.29
30	70	29.82	8.08	37.93	62.07	44.31	55.69	21.72	0.34
40	60	3.55	15.10	74.27	25.73	92.95	7.05	72.60	0.43
60	40	2.90	15.97	78.99	21.01	94.24	5.76	72.60	0.45
70	30	1.19	15.91	79.67	21.33	97.66	2.34	89.03	0.44
Акриламид–ВБ									
10	90	6.03	13.80	77.86	22.14	94.48	5.52	75.06	0.36
30	70	8.08	12.62	72.82	27.14	92.54	7.46	72.51	0.35
50	50	12.51	8.73	54.48	45.52	88.21	11.79	74.10	0.32
Акриламид–АХ									
5	95	1.64	17.79	90.91	9.09	96.71	3.29	64.79	0.45
10	90	1.51	18.65	95.00	5.00	96.97	3.03	82.44	0.49
30	70	1.17	18.55	94.58	5.40	97.66	2.34	92.96	0.50
50	50	0.18	19.27	97.95	2.05	99.64	0.36	92.99	0.53
70	30	0.19	19.68	99.88	0.12	99.62	0.38	96.04	0.55
ЦГА–ВХ									
3.8	96.2	16.17	3.44	19.64	80.36	50.94	49.06	38.94	0.31
5.0	95.0	–	4.89	31.66	68.34	–	–	–	0.34
22.5	77.5	4.61	4.78	31.62	68.38	82.39	17.61	74.24	0.34
30.0	70.0	1.45	5.14	34.02	65.98	94.05	5.95	90.98	0.35
50.0	50.0	1.29	7.36	61.55	38.45	94.68	5.32	86.16	0.39
70.0	30.0	0.39	8.84	89.62	10.38	98.37	1.63	93.38	0.46
ЦГА–ВБ									
5.8	94.2	38.55	3.30	23.72	76.27	34.48	65.52	14.09	0.37
7.8	92.2	10.67	4.86	28.13	71.87	80.94	19.06	73.47	0.36
10.0	90.0	0.78	9.96	43.87	56.13	98.52	1.48	97.36	0.42
25.0	75.0	0.43	9.52	46.92	53.08	99.19	0.81	98.47	0.44
50.0	50.0	0.70	10.17	61.07	38.93	98.67	1.33	96.58	0.44
ЦГА–АХ									
5	95	0.48	7.57	69.37	30.63	97.98	2.02	93.41	0.43
10	90	0.41	8.30	81.36	18.64	98.28	1.72	94.63	0.42
20	80	0.43	8.26	80.65	19.35	98.19	1.81	90.65	0.43

в данном случае составляет система акриламид–ВХ, где наблюдается практически симбатное изменение степени дегидрогалогенирования по сравнению с содержанием акриламида в исходной смеси. Более высокая степень дегидрогалогени-

рования сополимеров в присутствии ЦГА может объясняться большей основностью атома азота амидной группы за счет присутствия циклогексанильного фрагмента, который обладает электронодонорными свойствами.

**Таблица 2.** Константы относительной активности в системах непредельные амиды ( $r_1$ )–винил(аллил)галогениды ( $r_2$ )

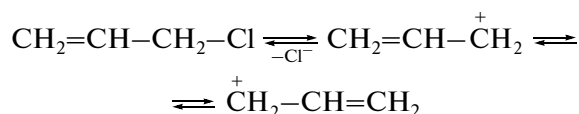
Система	Константы сополимеризации	
	$r_1$	$r_2$
Акриламид–ВХ	$3.13 \pm 0.09$	$0.81 \pm 0.07$
Акриламид–ВБ	$2.71 \pm 0.08$	$0.04 \pm 0.006$
Акриламид–АХ	$8.07 \pm 0.14$	$0.02 \pm 0.003$
ЦГА–ВХ	$1.38 \pm 0.08$	$0.29 \pm 0.05$
ЦГА–ВБ	$1.11 \pm 0.08$	$0.12 \pm 0.02$
ЦГА–АХ	$8.71 \pm 0.16$	$0.01 \pm 0.001$

По способности вступать в реакцию дегидрогалогенирования исследованные алкенилгалогениды можно расположить в ряд  $VX < VB < AX$ .

С одной стороны, это согласуется с полярностью связей  $C-NaI$ , так как известно, что при переходе от бром- к хлорпроизводным снижается поляризуемость связи  $C-NaI$ , и, следовательно, уменьшается ее реакционная способность в реакциях элиминирования.

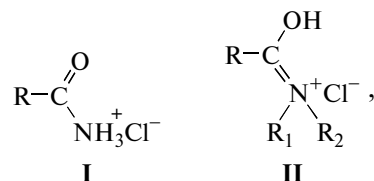
С другой стороны, в винилгалогенидах повышенная электроотрицательность  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, а также  $+M$ -эффект атома галогена уменьшают полярность связи  $C-NaI$


и тем самым препятствуют ее распаду. В аллилгалогенидах распад связи  $C-NaI$  облегчен за счет ее большей полярности, и вследствие образования при отрыве галогена резонансно стабилизированных карбениевых ионов



Вопрос о наиболее вероятном месте протонирования амидов в настоящее время является спорным. Проведенные нами теоретические расчеты сродства к протону атомов азота и кислорода в акриламиде показывают [10], что первоначально должен протонироваться атом кислорода, хотя экспериментальное исследование реакции протонирования акриламида свидетельствует об N-протонировании.

Нами изучена химическая структура продуктов гидрохлорирования акриламида и ЦГА. Установлено, что акриламид протонируется по атому азота (структура I). В случае ЦГА протонирование происходит по атому кислорода карбонильной группы с образованием иминной структуры II



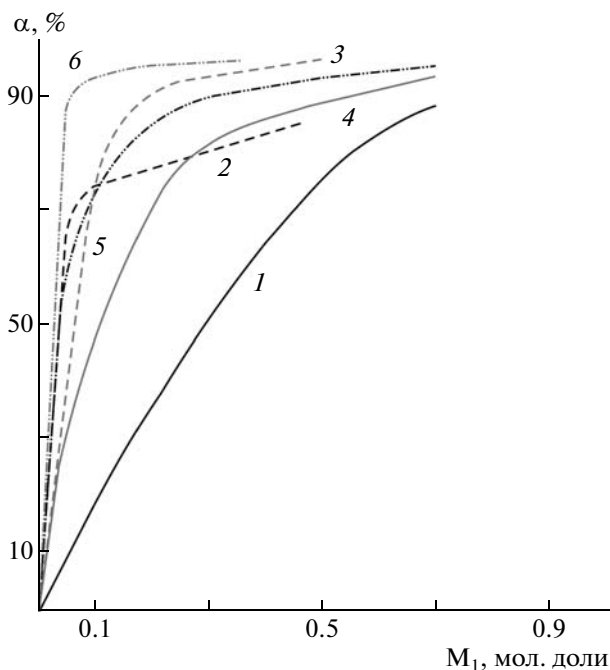
где  $R = CH_2=CH$ ,  $R_1 = H$ ;  $R_2 =$  

Образование указанных структур подтверждено данными ИК-спектроскопии, а также спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{15}N$  (табл. 3) [11].

При протонировании атома кислорода карбонильной группы в ЦГА в ИК-спектрах наблюдается сдвиг полосы асимметричных валентных колебаний карбонильной группы в область  $1590-1545\text{ см}^{-1}$ , появляется полоса поглощения в области  $1690-1640\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям связи  $C=N$ , а также полоса поглощения в области  $3300\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний связи  $=N^+-H$  во вторичных амидах (рис. 3) [12].

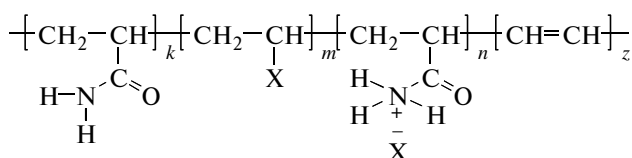
При протонировании атома азота амидной группы в акриламиде в ИК-спектрах продуктов появляется уширенная полоса поглощения в области  $3000\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи  $N^+-H$ , при этом полоса поглощения в области  $1670-1690\text{ см}^{-1}$ , характерная для асимметричных колебаний “свободной” карбонильной группы, не изменяется (рис. 3).

Значит, химическая структура сополимеров, полученных в системах непредельные амиды–алкенилгалогениды, существенно зависит от типа используемого амида и может быть представлена

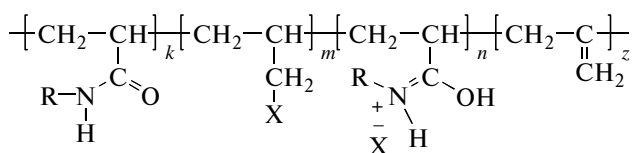


**Рис. 2.** Степень дегидрогалогенирования сополимеров акриламида (1–3) и ЦГА (4–6) с VX (1, 4), ВБ (2, 5) и АХ (3, 6).

следующим образом: для сополимеров амидов, незамещенных по атому N, характерна структура III, для сополимеров амидов, замещенных по атому N, характерна структура IV



III



IV

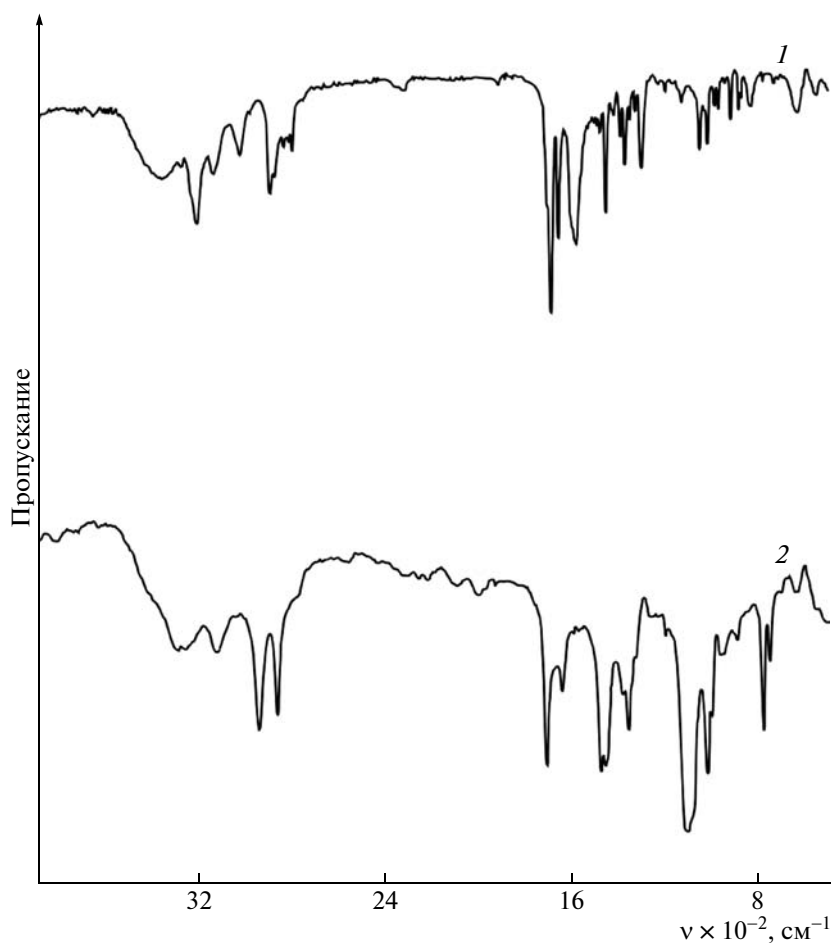
Таким образом, нами установлено, что в результате одновременного протекания процессов сополимеризации и дегидрогалогенирования при взаимодействии амидов акриловой кислоты (акриламида и ЦГА) с алкенилгалогенидами (ВХ, ВБ, АХ) можно получать многокомпонентные сополиме-

**Таблица 3.** Химические сдвиги атомов азота в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  амидов акриловой кислоты и их гидрохлоридов

Соединение	Хим. сдвиг $\delta^{15}\text{N}$ , м.д. (ДМСО- $d_6$ ) [10]	
	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$
Акриламид	112*	-270*
Гидрохлорид акриламида	77(-28*)	-305(-410*)
ЦГА	209.1	-172.9
Гидрохлорид ЦГА	126.8	-255.2

\* Растворитель  $\text{D}_2\text{O}$ .

ры, содержащие протонированные атомы азота, имидные структуры, гидроксильные группы, а также полиеновые фрагменты в основной и боковой цепях. Это существенно расширяет возможность их дальнейшей модификации и область практического применения.



**Рис. 3.** ИК-спектры гидрохлоридов ЦГА (1) и акриламида (2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А.* Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
2. *Trofimov V.A., Tarasova O.A., Sigalov M.V., Michaleva A.J.* // *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. № 50. P. 9181.
3. *Раскулова Т.В., Комарова В.А., Каницкая Л.В., Тарасова О.А., Михалева А.И., Халиуллин А.К.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2002. Т. 44. № 3. С. 496.
4. *Минскер К.С., Федосеева Г.Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979.
5. *Kolthoff I.M., Bruskenstein S., Chantooni M.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. № 19. P. 3927.
6. *Gordon A.J., Ford R.A.* *The Chemist's Companion.* New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1972.
7. *Берлин А.А.* // *Высокомолек. соед.* 1966. Т. 8. № 8. С. 1336.
8. *Koenig J.L.* *Spectroscopy of Polymers.* Washington: ASC Proff. Ref. Book. Am. Chem. Soc., 1992.
9. *Kalynowsky H.O., Berger S., Braun S.* *Carbon-13 NMR Spectroscopy.* New York: Wiley, 1988.
10. *Раскулова Т.В., Шаинян Б.А.* // *Журн. общ. химии.* 2003. № 7. С. 647.
11. *Witanowski M., Webb G.A.* *Nitrogen NMR.* London; New York: Plenum Press, 1973.
12. *Nakanishi K.* *Infrared Absorption Spectroscopy.* San Francisco: Holden-Day; Tokyo: Nankodo Company Limited, 1962.

УДК 541.64:542.952

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОГО ВНУТРИСЕТОЧНОГО ПРОСТРАНСТВА ПРИ СИНТЕЗЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

© 2009 г. Т. Т. Алексеева, Л. А. Сорочинская, Г. В. Дударенко, Ю.С. Липатов

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 15.03.2008 г.

Принята в печать 16.12.2008 г.

Изучены последовательные полувзаимопроникающие полимерные сетки на основе полиуретана с различной плотностью сшивки и линейных ПС, ПБМА и полиметакриловой кислоты. Методом Флори–Ренера для исходных полиуретанов оценена ММ отрезков цепей между узлами сшивки. Исследована кинетика образования линейного полимера в полувзаимопроникающих полимерных сетках в зависимости от плотности сшивки ПУ-сетки. С использованием эксклюзионной хроматографии определено ММР линейных полимеров, образованных в составе полувзаимопроникающих полимерных сеток. Показана взаимосвязь между кинетикой формирования линейных компонентов в условиях ограниченного пространства и их ММ.

### ВВЕДЕНИЕ

Одновременные взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), как показывают литературные данные, изучены всесторонне [1–5] в отличие от ВПС, полученных последовательным способом, когда второй компонент полимеризуется в первично сформированной матрице. В последние годы интерес вызывает исследование поведения полимерных молекул в ограниченном пространстве [6, 7]. Авторами [8–11] изучены свойства тонких полимерных слоев на поверхности твердого тела и поведение растворов полимеров и макромолекул в микропорах. Во всех этих случаях полимерные молекулы находятся в ограниченном пространстве, размеры которого сопоставимы с размерами их сегментов. Однако до сих пор не были исследованы особенности реакций формирования макромолекул в ограниченном пространстве. Примером таких систем могут служить полу-ВПС, получаемые последовательным методом.

Последовательные ВПС образуются, если один из компонентов полимеризуется в матрице второго компонента. Анализ литературных данных показывает, что апробированы различные полимерные композиции для получения последовательных ВПС [12–16]. Однако большинство работ посвящено изучению механических и вязкоупругих свойств и морфологии указанных ВПС. Последовательный способ формирования

используют также для повышения совместимости компонентов, составляющих ВПС [17, 18]. Однако отсутствуют работы по кинетике формирования полимеров линейной и сетчатой структуры в ограниченных объемах полимерной сетки и их ММР, а также данные о фазовом состоянии этих полимерных систем. Исключением являются работы [19, 20], в которых авторами детально изучена кинетика образования ПС и ПММА в заранее сформированных сетках на основе сополимеров метилметакрилата (ММА) с диметакрилатом тридекаэтиленгликоля и стирола с диметакрилатом этиленгликоля при фотополимеризации. Показано, что полимеризация ММА начинается сразу со стадии автоускорения в достаточно плотно сшитых полимерных сетках, в то время как при полимеризации стирола стадия автоускорения наступает сразу после включения источника инициирования в самых редких первичных сетках. Приведенные константы скорости роста при полимеризации стирола и ММА в сетке совпадают с соответствующей константой при полимеризации этих мономеров в блоке, а константа обрыва значительно меньше, чем в блоке, что и приводит к раннему появлению гелевого эффекта. ММР образовавшегося в ПММА-сетках ПС определяли после щелочного гидролиза образцов полу-ВПС. Величина коэффициента полидисперсности ПС-компонента ( $M_w/M_n = 3.0$ ) указывает на более узкое ММР, характерное для цепей, выросших в условиях подавленности реакции обрыва, по сравнению со степенью полидисперсности гомополимера ПС (4.1). Установлено,

E-mail: att7@yandex.ru (Алексеева Татьяна Трофимовна).

что структура полу-ВПС представляет собой систему глобулярных включений линейного полимера в непрерывной фазе первичной сетки.

В настоящей работе изучена кинетика образования линейных полимеров (ПБМА, ПС и полиметакриловой кислоты – ПМАК) и их молекулярно-массовые характеристики при формировании последовательных полу-ВПС, в которых матричная ПУ-сетка имеет разные значения  $M_c$ , т.е. различные доступные для мономеров объемы, в которых происходит полимеризация.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали последовательным способом. На первой стадии были синтезированы два ряда сетчатых ПУ, отличающихся полиэфирной составляющей, на основе полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) с  $M = 500$  (ПУ-500), 1000 (ПУ-1000), 2000 (ПУ-2000) (первый ряд), ПЭГ с  $M = 4500$  (ПУ-4500), 6000 (ПУ-6000), 10000 (ПУ-10000) (второй ряд) и предварительно синтезированного триизоцианатного аддукта при 60 (первый ряд) и 100°C (второй ряд) до полного превращения функциональных групп (контроль ИК-спектроскопией). Синтез аддукта проводили взаимодействием толуилендиизоцианата (смесь изомеров 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата в массовом соотношении 80 : 20) (3 моля) и триметилпропана (1 моль) в растворе бутилацетата (72%-ный раствор) при 55–70°C. Содержание изоцианатных групп 13,8%. Концентрация катализатора (дибутилловодилаурат) составляла  $1.4 \times 10^{-4}$  моль/л. Полученные ПУ-сетки вакуумировали до постоянной массы.

На второй стадии в ПУ-сетки вводили второй компонент путем равновесного набухания сетки в мономере (бутилметакрилат, стирол и метакриловая кислота) с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации (ДАК) и последующей полимеризацией при 60°C до полного завершения реакции (контроль ИК-спектроскопией). Концентрация инициатора составляла  $2.5 \times 10^{-2}$ ,  $5.0 \times 10^{-2}$  и  $7.5 \times 10^{-2}$  моль/л для бутилметакрилата, стирола и метакриловой кислоты соответственно. Выбор концентрации инициатора связан с различной реакционной способностью мономеров. Полученные пленки полу-ВПС вакуумировали до постоянной массы. Значения соотношения компонентов ПУ: ПБМА, ПУ: ПС и ПУ: ПМАК соответствуют усредненным значениям не менее пяти опытов. Погрешность не превышает  $\pm 5\%$ .

Для характеристики исходных ПУ-сеток определяли ММ отрезков полимерных цепей между узлами сшивки  $M_c$  по методу Флори–Ренера [21] и размер ячеек образующейся ПУ-сетки  $\xi$  [22]. В качестве растворителя использовали толуол.

**Таблица 1.** Значения  $M_c$  и эффективной плотности сшивки  $v_e/V$  для полиуретанов на основе ПОПГ и ПЭГ различной ММ

Образец	$M_c^*$	$(v_e/V) \times 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>	$\xi$ , Å
ПУ-500	220/940	4.64/1.29	8
ПУ-1000	1170/1440	0.96/0.81	21
ПУ-2000	5700/2440	0.18/0.43	57
ПУ-4500	6300/4940	0.20/0.25	64
ПУ-6000	14800/6440	0.08/0.19	117
ПУ-10000	22300/10400	0.05/0.12	153

Примечание. В числителе – найдено, в знаменателе – рассчитано.

Значения  $M_c$ , эффективной плотности сшивки  $v_e/V$  и размер ячеек  $\xi$  для исходных ПУ на основе ПОПГ и ПЭГ различной ММ представлены в табл. 1.

Содержание  $A$  второго компонента (ПБМА, ПС и ПМАК) в полу-ВПС и значения равновесной степени набухания  $q$  ПУ-сеток в мономере рассчитывали, используя уравнения [23]

$$q = \frac{m_{\text{ВПС}} - m_{\text{ПУ}}}{m_{\text{ВПС}}} \times 100\%$$

$$q = \frac{m_{\text{наб}} - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где  $m_{\text{ВПС}}$ ,  $m_{\text{ПУ}}$  – масса образца полу-ВПС и ПУ;  $q$  – степень равновесного набухания ПУ сетки в мономере, %;  $m_{\text{наб}}$  и  $m_0$  – масса набухшего до равновесного состояния образца и исходная масса сухого образца соответственно. Данные приведены в табл. 2.

Кинетику полимеризации бутилметакрилата, стирола и метакриловой кислоты как в чистом виде, так и в составе полу-ВПС, изучали при 60°C на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. Из данных по кинетике образования ПБМА, ПС и ПМАК находили следующие кинетические параметры: конверсию мономера в момент начала автоускорения  $\alpha_a$ , время начала автоускорения  $\tau_a$ , максимальное значение приведенной скорости образования  $w_{\text{max}}$  и время максимума приведенной скорости образования  $\tau_{\text{max}}$  ПБМА, ПС и ПМАК, которые определяли из зависимости приведенной скорости образования  $w_{\text{пр}}$  ( $w/[M]$ ) от времени  $\tau$  (табл. 3).

Линейные компоненты (ПБМА, ПС, ПМАК) экстрагировали из полу-ВПС для определения их молекулярно-массовых характеристик. Растворителем для ПБМА служил этилацетат, для ПС – толуол. В случае ПМАК использовали смеси диоксан : этанол (90 : 10) для экстракции из ПУ на основе ПОПГ и вода : этанол (50 : 50) для экстрак-

**Таблица 2.** Значения степени  $q$  и времени равновесного набухания  $\tau_q$  ПУ-сеток в мономерах

Образец	$q, \%$	$\tau_q, \text{мин}$	$q, \%$	$\tau_q, \text{мин}$	$q, \%$	$\tau_q, \text{мин}$
	бутилметакрилат		стирол		метакриловая кислота	
ПУ-500	18	150	33	120	72	330
ПУ-1000	67	134	100	75	194	265
ПУ-2000	186	110	233	65	354	230
ПУ-4500	—	—	—	—	400	1260
ПУ-6000	—	—	—	—	614	1200
ПУ-10000	—	—	—	—	733	1140

**Таблица 3.** Кинетические параметры образования и молекулярно-массовые характеристики ПБМА, ПС и ПМАК, полученных в составе полу-ВПС

Полу-ВПС	Соотношение компонентов, мас. %	$\tau_a, \text{мин}$	$\alpha_a$	$w_{max} \times 10^2, \text{мин}^{-1}$	$\tau_{max}, \text{мин}$	Степень экстракции линейного компонента, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ПБМА*	100	100	0.330	2.6	175	—	310	140	2.21
ПУ-500 : ПБМА	85 : 15	220	0.020	5.5	340	92.0	72	60	1.20
ПУ-1000 : ПБМА	60 : 40	90	0.030	7.2	220	95.0	100	76	1.32
ПУ-2000 : ПБМА	35 : 65	25	0.050	9.0	140	98.0	178	133	1.34
ПС*	100	590	0.480	2.1	840	—	290	140	2.07
ПУ-500 : ПС	75 : 25	60	0.050	2.3	210	86.0	186	140	1.33
ПУ-1000 : ПС	50 : 50	230	0.240	3.6	470	94.0	165	137	1.20
ПУ-2000 : ПС	30 : 70	540	0.450	4.5	760	98.0	150	100	1.50
ПМАК*	100	45	0.028	1.7	100	—	146	122	1.20
ПУ-500 : ПМАК	58 : 42	460	0.035	0.7	610	83.0	62	35	1.74
ПУ-1000 : ПМАК	34 : 66	318	0.020	1.0	420	88.0	140	115	1.21
ПУ-2000 : ПМАК	22 : 78	278	0.037	2.8	375	94.0	145	132	1.10
ПУ-4500 : ПМАК	20 : 80	158	0.006	2.7	325	96.0	146	135	1.08
ПУ-6000 : ПМАК	14 : 86	170	0.005	3.0	300	97.0	148	139	1.06
ПУ-10000 : ПМАК	12 : 88	145	0.005	3.7	215	98.0	151	144	1.05

\* Для сравнения приведены свойства полимеров, синтезированных без полу-ВПС.

ции из ПУ на основе ПЭГ. Экстракцию линейных компонентов проводили в аппарате Сокслета при кипении соответствующих растворителей в течение 10–15 ч.

Хроматографические исследования экстрагированных полимеров выполняли на комплекте для жидкостной хроматографии фирмы “DuPont 8800 LCS”. Для ПС использовали УФ-датчик, настроенный на длину волны  $\lambda = 280$  нм, для ПБМА и ПМАК – ИК-датчик,  $\lambda = 5.78$  мкм. Элюент для ПС и ПБМА – хлороформ с добавлением 5% метанола, введенного для блокирования адсорбционных центров на поверхности силикагеля; элюент для ПМАК – ДМФА. Анализ для ПС и ПБМА

осуществляли на бимодальной колонке фирмы “Zorbax-PSM”, расчет констант калибровки колонки проводили по ПС-стандартам “DuPont” с  $M_w = 50000, 100000$  и  $233000, M_w/M_n = 1.01$ . Для ПМАК использовали бимодальные колонки “Zorbax-PSM-S”, калибровку проводили по сульфированным ПС-стандартам с  $M_w = 7.4 \times 10^4, 1.0 \times 10^5$  и  $2.2 \times 10^5, M_w/M_n = 1.01$ . Расчет молекулярных характеристик проводили с помощью компьютерной программы фирмы. Навески полимеров брали в пределах концентраций, не превышающих 0.1%. В табл. 3 приведены результаты экстракции линейных компонентов и их молекулярно-массовые характеристики.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При образовании последовательных ВПС размер ячеек внутрисеточного пространства ПУ для полимеризации мономера зависит от плотности сшивки полимерной сетки. Увеличение плотности сшивки сетчатого полимера сопровождается уменьшением  $M_c$  и соответственно размера ячеек.

Как следует из табл. 1, для ПУ на основе ПОПГ-500 и ПОПГ-1000 экспериментальные значения  $M_c$  оказались ниже теоретических, для ПУ на основе ПОПГ-2000 – выше теоретических, а плотность сшивки  $v_c/V_3$  ниже теоретических. Наблюдаемые закономерности совпадают с литературными данными, описанными для ПУ на основе ПОПГ различной ММ [24, 25]. Увеличение плотности сшивки для ПУ на основе ПОПГ-500 и ПОПГ-1000 можно объяснить специфическими взаимодействиями, реализованными водородными связями между полярными группами ПУ, что дает дополнительный вклад в плотность сетки. Скорость взаимодействия ОН-групп ПОПГ-500 почти в 2 раза выше скорости взаимодействия ОН-групп ПОПГ-2000 [25]. При образовании ПУ на основе ПОПГ-2000 также возникают водородные связи, однако, вероятно, из-за низкой реакционной способности не все группы ОН макромолекул взаимодействуют с группами NCO аддукта, а частично остаются свободными. Это, возможно, и приводит к образованию более дефектной структуры сетки ПУ. Все эти факторы обуславливают понижение эффективной плотности сшивки ПУ, полученных на основе ПОПГ-2000. Аналогичные объяснения относятся и к экспериментальным значениям  $M_c$  для ПУ-сеток на основе ПЭГ (ПУ-4500, ПУ-6000, ПУ-10000).

Степень равновесного набухания ПУ сеток в мономерах (табл. 2), а значит и содержание линейного компонента в полу-ВПС (табл. 3) симбатно зависят от  $M_c$  сетки ПУ. Следовательно, содержание вошедшего в полу-ВПС мономера зависит от плотности сшивки ПУ-сетки, т.е. от размера ячеек  $\xi$  (табл. 1), что в свою очередь определяет состав образующихся полу-ВПС. Однако время достижения степени равновесного набухания ПУ-сеток в стироле меньше, чем в бутилметакрилате, и значительно ниже по сравнению с метакриловой кислотой (табл. 2). При этом содержание стирола в ПУ-сетке несколько выше, чем в БМА (табл. 3), что, вероятно, связано с более высокой сольватацией ароматической составляющей ПУ по отношению к стиролу.

Рассмотрим кинетические закономерности образования линейных полимеров (ПБМА, ПС, ПМАК) в условиях ограниченного пространства сетки при синтезе последовательных полу-ВПС.

При последовательном способе образования полу-ВПС полимеризация БМА происходит в набухшей ПУ-матрице при массовом соотношении

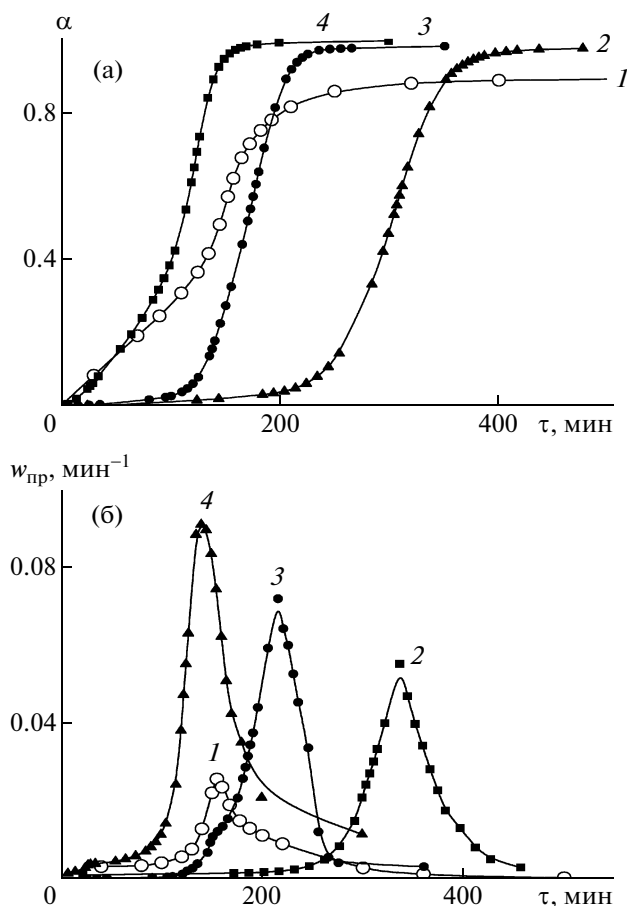


Рис. 1. Изменение конверсии  $\alpha$  (а) и приведенной скорости полимеризации  $w_{пр}$  (б) исходного БМА (1) и в составе полу-ВПС, отличающихся ММ исходного олигомера (2–4). 2 – ПУ-500, 3 – ПУ-1000, 4 – ПУ-2000. Здесь и на рис. 3 и 4 массовое соотношение ПУ: ПБМА приведено в табл. 3.

ПУ : ПБМА = 85 : 15 для ПУ-500, 60 : 40 для ПУ-1000 и 35 : 65 для ПУ-2000. Как следует из рис. 1а и табл. 3, с повышением  $M_c$  сетки ПУ конверсия БМА в момент начала автоускорения  $\alpha_a$  незначительно увеличивается, однако относительно гомополимеризации БМА ниже на порядок, а время начала автоускорения  $\tau_a$  уменьшается. Максимальное значение  $w_{пр}$  образования ПБМА возрастает с повышением  $M_c$  и соответственно с содержанием ПБМА, но при этом время максимума  $w_{пр}$  образования ПБМА уменьшается от 340 мин для ПУ-500 до 140 мин для ПУ-2000 (рис. 1б, табл. 3).

При полимеризации БМА в ПУ-2000 и ПУ-1000, вероятно, диффузия лимитирует только реакцию обрыва цепи, так как максимальное значение  $w_{пр}$  образования ПБМА возрастает в  $\sim 3$  раза относительно полимеризации чистого БМА. При полимеризации БМА в ПУ-500 с наименьшими размерами ячеек сетки (табл. 1) максимум зависимости



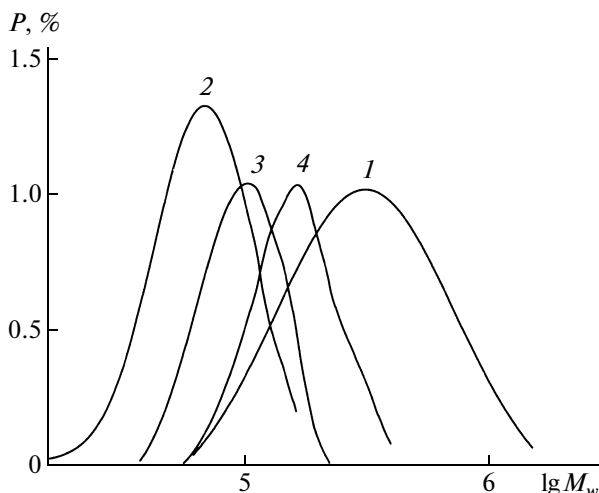


Рис. 2. ММР для чистого ПБМА (1) и ПБМА, полученного в составе полу-ВПС, отличающихся ММ олигомера (2–4). 2 – ПУ-500, 3 – ПУ-1000, 4 – ПУ-2000.

$w_{пр}$  от времени расширяется и сдвигается в более позднюю временную область (рис. 1б, кривая 2). При этом скорость понижается относительно полимеризации БМА в ПУ-2000 и ПУ-1000, но значение  $w_{max}$  выше в 2 раза относительно полимеризации чистого БМА. Возможно, в данном случае высокое значение эффективной плотности сшивки ПУ-500 (больше теоретического в 4 раза) затрудняет выход радикалов из “клетки”, и диффузия может лимитировать не только реакции обрыва цепи, но и реакции инициирования. “Клеточные” эффекты [26] повышают вероятность рекомбинации первичных радикалов и понижают эффективность инициирования, особенно при низких концентрациях мономера. В работе [27] на примере полимеризации *n*-алкилметакрилатов показано, что уменьшение константы обрыва обусловлено понижением свободного объема реакционных систем и возникновением топологических ограничений, приводящих к образованию “сетки зацеплений”. А при полимеризации стирола и ММА в заранее сформированных трехмерных сетках константа обрыва меньше, чем в блоке, на три порядка [19].

Определение молекулярно-массовых характеристик ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_w/M_n$ ) экстрагированного ПБМА показало, что с увеличением  $M_c$  ПУ-сетки повышается  $M_w$  ПБМА, образованного в трехмерных сетках, однако  $M_w$  ПБМА, полученного без полу-ВПС, значительно выше (табл. 3, рис. 2). При этом степень полидисперсности  $M_w/M_n$  повышается с уменьшением пространственных ограничений от 1.20 для ПУ-500 до 1.34 для ПУ-2000, а ПБМА, полученный без полу-ВПС, характеризуется более широким ММР (2.2). Воз-

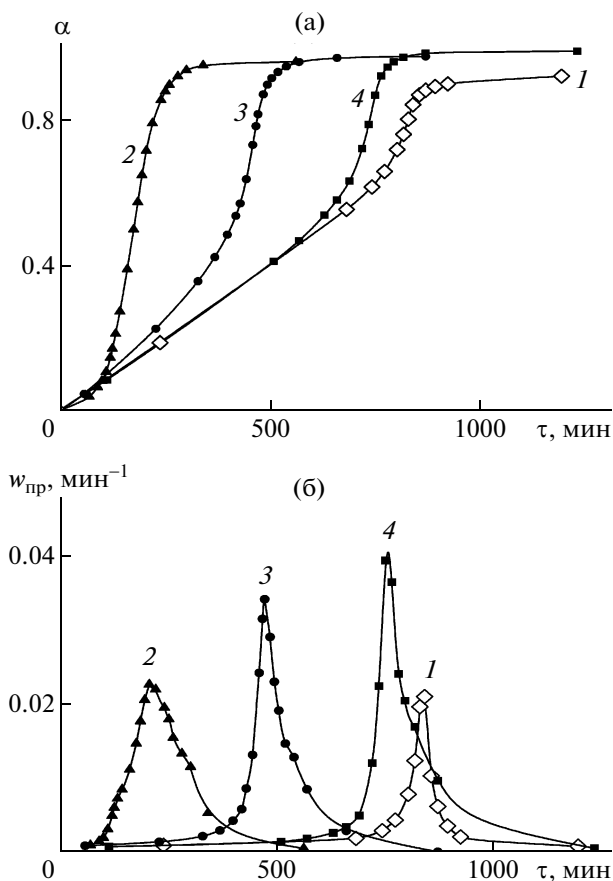


Рис. 3. Изменение конверсии  $\alpha$  (а) и приведенной скорости полимеризации  $w_{пр}$  (б) стирола без полу-ВПС (1) и в составе полу-ВПС, отличающихся ММ исходного олигомера (2–4). 2 – ПУ-500, 3 – ПУ-1000, 4 – ПУ-2000.

можно, это связано с тем, что полимерные цепи, выросшие в условиях подавленности обрыва, имеют более узкое ММР [28].

При образовании полу-ВПС на основе ПУ : ПС содержание стирола также симбатно зависит от  $M_c$  ПУ-сетки, но при этом несколько выше, чем БМА. Массовое соотношение компонентов ПУ : ПС составляет 75 : 25 для ПУ-500, 50 : 50 для ПУ-1000 и 30 : 70 для ПУ-2000. При использовании стирола в качестве второго компонента в полу-ВПС наблюдаются следующие закономерности кинетики образования ПС во внутрисеточных объемах исходных ПУ с различной плотностью сшивки. Как видно из табл. 3 и рис. 3а, конверсия стирола в момент начала автоускорения  $\alpha_a$  и время начала автоускорения  $\tau_a$  растут с повышением  $M_c$  ПУ-сетки (кривые 2–4), а относительно образования ПС вне сетки полу-ВПС величины  $\alpha_a$  и  $\tau_a$  ниже, как и при полимеризации БМА. При этом максимальное значение приведенной скорости процесса также возрастает с увеличением  $M_c$  аналогично ПБМА, но при сме-

щении максимума  $w_{пр}$  в более раннюю временную область по сравнению с ПС, образованным без полу-ВПС (в отличие от использования ПБМА) (рис. 3б, 1б).

С уменьшением  $M_c$  и соответственно с увеличением эффективной плотности сшивки ПУ-сетки уменьшается содержание ПС и максимальное значение  $w_{пр}$ . Аналогичная закономерность наблюдалась и при полимеризации БМА, что, вероятно, связано с содержанием линейного компонента. Однако в отличие от ПБМА (табл. 3) время начала автоускорения и время максимума  $w_{пр}$  образования ПС в ПУ-500 значительно меньше и чистого ПС, и ПС в полу-ВПС на основе ПУ-1000 и ПУ-2000.

Для этого случая можно также предположить, что при полимеризации стирола в ПУ-500 константа скорости диффузионно контролируемой реакции обрыва резко понижается. Это приводит к быстрому автоускорению (60 мин) по сравнению с полимеризацией стирола в массе и при образовании ПС в ПУ-1000 и ПУ-2000 (табл. 3). В данном случае при образовании ПС в полу-ВПС диффузия лимитирует только реакции обрыва.

В табл. 3 также представлены значения молекулярно-массовых характеристик ПС, которые показывают, что наибольшее  $M_w$  характерно для ПС, полученного в наименьшем внутрисеточном пространстве ПУ-сетки (ПУ-500), а наименьшее  $M_w$  – в ячейках сетки с наибольшими размерами (ПУ-2000), при этом  $M_w$  ПС, образовавшегося вне сетки, значительно выше (табл. 3). Необходимо отметить, что при образовании ПС наблюдается небольшой разброс ММ ( $(18.6–15.0) \times 10^4$ ) в зависимости от размера ПУ-ячеек, в то время как молекулярная масса ПБМА изменяется от  $7.2 \times 10^4$  до  $17.8 \times 10^4$ . Значения ММР, как и для ПБМА, незначительно повышаются при увеличении  $M_c$  ПУ от 1.33 для ПУ-500 до 1.50 для ПУ-2000, а ПС, полученный без полу-ВПС, характеризуется, как и ПБМА, более широким ММР (2.07).

Вероятно, такие различия молекулярно-массовых характеристик ПБМА и ПС, полученных при гомополимеризации и во внутрисеточных объемах ПУ-сеток, связаны с коренными изменениями механизмов обрыва цепи. А отличия в кинетике образования ПБМА и ПС в трехмерных сетках могут быть обусловлены как различной зависимостью констант скоростей роста и обрыва цепи от плотности сшивания, так и механизмом обрыва цепи (диспропорционирование и рекомбинация) [29], что и отражается на  $M_w$  ПБМА и ПС, образованных в полу-ВПС. Можно предположить, что разное изменение соотношения  $k_p/k_o$  при гомополимеризации БМА и стирола также вносит свой вклад в отличия кинетических пара-

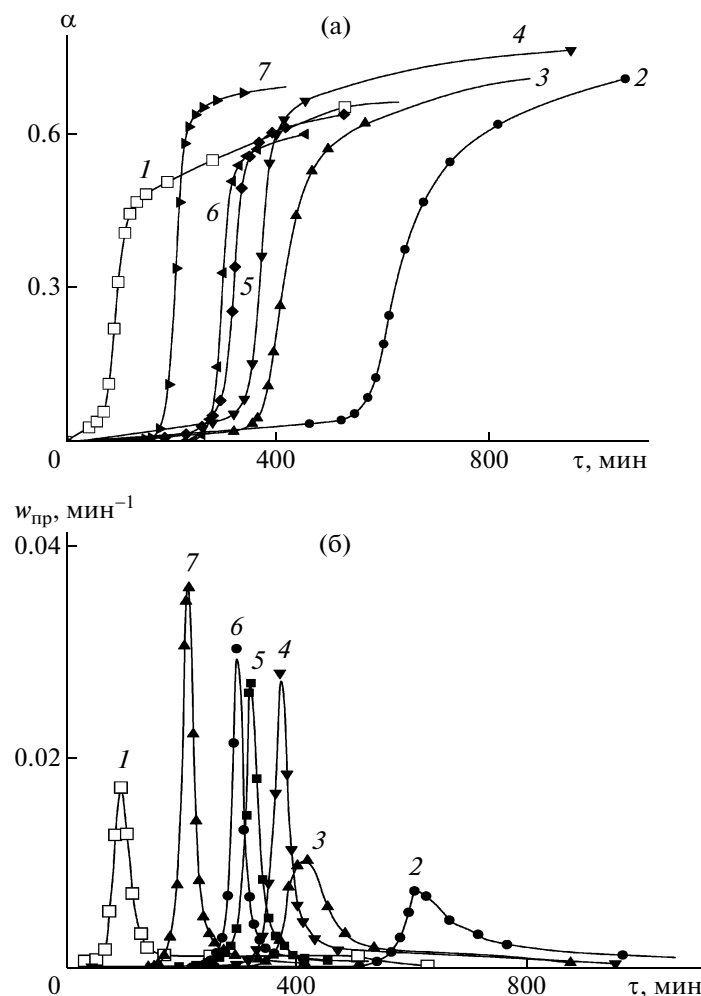
метров при получении данных полимеров в полу-ВПС [26].

Как следует из табл. 2, степень равновесного набухания ПУ-сеток в МАК и содержание линейного компонента в полу-ВПС также симбатно зависят от  $M_c$  ПУ-сетки. Кинетические данные, полученные для ПМАК, образованной в сетчатом ПУ на основе ПОПГ, сохраняют закономерность, характерную для бутилметакрилата: при увеличении  $M_c$  ПУ-сетки уменьшается время до начала автоускорения, а максимальное значение приведенной скорости полимеризации возрастает, при этом время достижения максимума уменьшается.

С целью исследования особенностей формирования ПМАК в более широком диапазоне  $M_c$  были использованы два ряда ПУ на основе ПОПГ ( $M = 500–2000$ ) и ПЭГ ( $M = 4500–10000$ ). При рассмотрении ряда ПУ на основе ПЭГ для ПУ-4500 экспериментальные и теоретические значения  $M_c$  близки, однако для ПУ-6000 и ПУ-10000 экспериментальные значения  $M_c$  выше теоретических более чем в 2 раза, что также согласуется с литературными данными для таких систем [30].

Степень равновесного набухания ПУ-сеток в МАК для ПУ обоих рядов увеличивается от 72% для ПУ-500 до 733% для ПУ-10000. Время достижения равновесного набухания ПУ в МАК с увеличением  $M_c$  изменяется как в ряду ПУ на основе ПОПГ: ПУ-500 > ПУ-1000 > ПУ-2000 от 330 до 230 мин, так и в ряду на основе ПЭГ: ПУ-4500 > ПУ-6000 > ПУ-10000 от 1260 до 1140 мин (табл. 2). Наблюдаемые закономерности изменения  $q$  и  $\tau_q$  от  $M_c$  для МАК сохраняются для ПУ-сеток двух рядов и согласуются с закономерностями, полученными для БМА. Однако абсолютные значения времени достижения равновесного набухания ПУ на основе ПЭГ в МАК существенно превышают значения, полученные для ПУ на основе ПОПГ. Это, вероятно, связано с наличием кристаллической фазы в ПУ-сетках на основе ПЭГ, причем степень кристалличности увеличивается с повышением молекулярной массы ПЭГ от 52% для ПУ-4500 до 57% для ПУ-10000 [31]. Кристалличность связана со способностью сегментов ПЭГ образовывать упорядоченные структуры, в результате чего при формировании ПУ-сетки происходит сегрегация с выделением кристаллической фазы.

На рис. 4а представлены кинетические кривые образования ПМАК без полу-ВПС (кривая 1) и ПМАК, образованной при последовательном способе формирования полу-ВПС на основе ПУ-сеток с широким диапазоном  $M_c$  (кривые 2–7). С увеличением  $M_c$  сетки ПУ на основе ПОПГ (ПУ-500, ПУ-1000, ПУ-2000) конверсия МАК в момент начала автоускорения  $\alpha_a$  незначительно изменяется по сравнению с полимеризацией чистой МАК, в то время как в ряду ПУ на основе



**Рис. 4.** Изменение конверсии  $\alpha$  (а) и приведенной скорости полимеризации  $w_{пр}$  (б) МАК без полу-ВПС (1) и в составе полу-ВПС, отличающихся ММ исходного олигомера (2–4). 2 – ПУ-500, 3 – ПУ-1000, 4 – ПУ-2000, 5 – ПУ-4500, 6 – ПУ-6000, 7 – ПУ-10000.

ПЭГ (ПУ-4500, ПУ-6000, ПУ-10000) величина  $\alpha_a$  уменьшается в 4–5 раз относительно полимеризации МАК в блоке. При этом не наблюдается симбатной зависимости конверсии МАК в момент начала автоускорения от величины  $M_c$  (рис. 4а, табл. 3). Время начала автоускорения  $\tau_a$  уменьшается с увеличением  $M_c$  от 460 мин для ПУ-500 до 145 мин для ПУ-10000, однако для исходной ПМАК начало автоускорения происходит через 45 мин (табл. 3).

Максимальное значение  $w_{пр}$  образования ПМАК возрастает с увеличением  $M_c$  от ПУ-500 до ПУ-10000, но при этом время максимума  $w_{пр}$  ( $\tau_{max}$ ) образования ПМАК уменьшается от 610 мин для ПУ-500 до 213 мин для ПУ-10000 (рис. 4б, табл. 3).

Как известно [26], в высоковязких средах роль диффузионных процессов существенно возрастает, и диффузия может лимитировать реакции не

только обрыва цепи, но и иницирования. Увеличение вязкости среды приводит к заметному понижению константы распада и эффективности иницирования под действием инициатора. В вязких средах большое значение имеют так называемые “клеточные” эффекты, связанные с высокой плотностью системы, препятствующие диффузионному разделению радикальной пары.

При полимеризации МАК в сетках ПУ,  $M_c$  которых выше теоретических (ПУ-2000, ПУ-4500, ПУ-6000, ПУ-10000), вероятно, диффузия лимитирует только реакцию обрыва полимерной цепи, так как максимальное значение  $w_{пр}$  образования ПМАК возрастает в 1.5–2 раза по сравнению с полимеризацией чистой МАК. При полимеризации МАК в ПУ-500 и ПУ-1000 максимум зависимости  $w_{пр}$  от времени расширяется, а скорость понижается относительно чистой МАК и МАК в составе описанных выше полу-ВПС, что указывает

на заметное понижение константы распада инициатора и эффективности инициирования.

Представленные в табл. 3 значения молекулярно-массовых характеристик экстрагированной из полу-ВПС ПМАК показывают, что значения  $M_w$  для ПМАК, образованной в ПУ-сетках с высокой  $M_c$  (ПУ-2000–ПУ-10000), близки к  $M_w$  ПМАК, полученной без полу-ВПС, и соответствуют значениям  $(14.5–15.1) \times 10^4$ , а степень полидисперсности изменяется от 1.05 до 1.20. Вероятно, при образовании ПМАК в объеме полимерных сеток с размерами ячеек  $\xi = 57–153 \text{ \AA}$  (табл. 1) наличие пространственных ограничений не препятствует формированию структуры ПМАК, близкой к исходной, о чем свидетельствуют данные кинетических исследований – при высоком значении  $M_c$  сетки ПУ время максимума приведенной скорости образования ПМАК  $\tau_{max}$  приближается к соответствующему значению для гомополимеризации МАК (табл. 3, рис. 46). Однако при увеличении пространственных ограничений (ПУ-500 и ПУ-1000) молекулярно-массовые параметры для ПМАК, образованной в полу-ВПС, значительно изменяются (табл. 3). Так,  $M_n$  для ПМАК, образованной в полу-ВПС на основе ПУ-1000, имеет меньшее значение, чем для ПМАК, полученной без полу-ВПС, коэффициент полидисперсности при этом возрастает до 1.21. ПМАК, образованная в полу-ВПС на основе ПУ-500, характеризуется самыми низкими значениями  $M_w$  и  $M_n$ , но с более широким ММР (1.74); это указывает на существенное увеличение влияния пространственных ограничений на реакции роста и обрыва полимерной цепи при повышении плотности сшивки ПУ-сетки.

Изложенные результаты показывают, что при образовании ПМАК в полу-ВПС и кинетические параметры, и молекулярно-массовые характеристики сильно зависят от величины внутрисеточного пространства ПУ. При этом  $M_w$  и  $M_n$  ПМАК, образованной в ПУ, симбатно зависят от  $M_c$  сетки ПУ при антибатной зависимости ММР.

В результате проведенных исследований обнаружен эффект влияния  $M_c$  исходной ПУ-сетки как на кинетику образования линейных полимеров (ПБМА, ПС, ПМАК) в составе полу-ВПС при последовательном способе получения, так и на их молекулярно-массовые характеристики. Наблюдается симбатная зависимость кинетических параметров образования ПС от  $M_c$ . Для ПБМА и ПМАК характерна такая же зависимость для параметров  $\alpha_a$  и максимальных значений  $w_{np}$  и антибатная зависимость для временных параметров ( $\tau_a$ ,  $\tau_{max}$ ) от  $M_c$ . При этом ПС с большей ММ образуется в наименьшем, а ПБМА и ПМАК – в наибольшем внутрисеточном пространстве ПУ. ПБМА и ПС, полученные без полу-ВПС, имеют более высокую ММ и более широкое ММР, чем

молекулярно-массовые характеристики указанных полимеров, образованных в трехмерных сетках. Молекулярно-массовые параметры ПМАК, полученной при гомополимеризации и в ПУ-матрицах с высокими значениями  $M_c$ , близки. С уменьшением внутрисеточного пространства  $M_c$  значения  $M_w$  и  $M_n$  ПМАК понижаются, а ММР увеличивается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lipatov Y.S., Alekseeva T.T.* Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Berlin: Springer, 2007.
2. *Hourston D.J., Zarandouz M.* // Advance in Interpenetrating Polymer Networks /Ed. by D. Klemmner, K. Frisch, Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1994. V. 2. P. 101.
3. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T.* // IPNs Around the World. Science and Engineering / Ed. by E.S. Kim, L.H. Sperling. New York: Wiley, 1997. P. 75.
4. *Alekseeva T.T., Lipatov Y.S., Babkina N.V., Grishchuk S.I., Yarovyva N.V.* // Polymer. 2005. V. 46. № 2. P. 419.
5. *Widmaier J.M., Meyer G.C.* // Advances in Interpenetrating Polymer Networks/ Ed. by D. Klemmner, K. Frisch. Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1989. V. 1. P. 155.
6. *Klatte J., Drake J.M.* Molecular Dynamics in Restricted Geometries. New York: Wiley, 1985.
7. *Liu G., Li Y., Jonas J.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 9. P. 5881.
8. *Foster M.D., Sikka M., Bates F.S.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 11. P. 8605.
9. *Park J., McKenna G.B.* // Phys. Rev. 2000. V. 61. № 10. P. 6667.
10. *Lipatov Y.* // Adv. Polym. Sci. 1977. V. 22. P. 2.
11. *Travinskaya T., Shilov V., Kovernill Y., Lipatov Y.* // Composite Interfaces. 1999. V. 6. № 4. P. 297.
12. *Donatelli A.A., Sperling L.H., Thomas D.A.* // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 671.
13. *Derrough S.N., Widmaier J.M., Meyer G.C.* // Macromol. Symp. 1994. V. 84. P. 333.
14. *Widmaier J.M., Sperling L.H.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 625.
15. *Hourston D.G., McCluskey J.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 6. P. 959.
16. *Akay M., Rollins S.N.* // Polymer. 1993. V. 34. № 9. P. 1865.
17. *Duenas M.J.M., Escuriola T.D., Ferrer G.G., Kyritsis A.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 5525.
18. *Sanchez M.S., Ferrer G.G., Gabanilles C.T.* // Polymer. 2001. V. 42. № 25. P. 10071.
19. *Токарева Н.Н., Дуфлот В.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1250.
20. *Большит Н.М., Дуфлот В.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 394.
21. *Conway B.E., Tong S.C.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 46. № 147. P. 113.

22. *Bajpai S.K., Johnson S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. № 4. P. 2759.
23. *Abbasi F., Mirzadeh H., Katbab A.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. № 9. P. 1825.
24. *Липатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
25. *Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 940.
26. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
27. *Иванов В.А., Каминский В.А., Брун Е.Б., Королев Б.А., Лачинов М.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1442.
28. *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. Л.: Наука, 1965.
29. *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Онъон П.* Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
30. *Лопатин В.В., Аскадский А. А., Васильев В. Г.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1187.
31. *Протасеня Л.А., Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Грищук С.И., Яровая Н.В.* // Укр. хим. журн. 2007. Т. 73. № 4. С. 117.

УДК 541.64:537.29

## ГИДРОФИЛИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМОЙ РАЗНОГО ТИПА<sup>1</sup>

© 2009 г. А. С. Олифиренко\*,\*\*, I. Novak\*\*\*, Е. Ю. Розова\*, Н. Н. Сапрыкина\*,  
А. Г. Митилинеос\*\*, Г. К. Ельяшевич\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Общество с ограниченной ответственностью “Аквафор”  
197042 Санкт-Петербург, Пионерская ул., 29

\*\*\*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences  
842 36 Bratislava, Slovak Republic

Поступила в редакцию 29.09.2008 г.

Принята в печать 20.01.2009 г.

Проведена модификация пористых полиэтиленовых пленок высокочастотной плазмой (воздушная атмосфера), плазмой барьерного разряда в статическом (в атмосфере кислорода и азота) и динамическом (в атмосфере аргона) режимах. Показано существенное увеличение гидрофильности образцов и адгезионной прочности к покрытиям. Изучены изменения химического состава и морфологии поверхности в результате обработки плазмой и последующего старения. Определены условия обработки, обеспечивающие достаточный уровень гидрофильности при сохранении механической прочности.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы микропористые полимерные пленки широко используются в практических целях, таких как очистка и разделение жидких смесей, а также в качестве разделительных мембран в различных процессах. Для применения материала как фильтрационной мембраны необходимо, чтобы он обладал хорошими механическими свойствами и высокой проницаемостью по жидкостям. Образец становится проницаемым, если он содержит сквозные каналы, причем величина проницаемости определяется их размером и количеством.

В ИВС РАН разработан метод получения микропористой ПЭ-пленки, основанный на экструзии расплава ПЭ без гетерогенных добавок [1, 2]. ПЭ как коммерческий полимер имеет ряд важных преимуществ: легкость переработки, химическая стабильность, доступность и дешевизна исходного сырья. Разработанный процесс получения мембран высокоэффективен, безотходен и экологичен, поскольку в нем не используются органические растворители и другие токсичные вещества. С помощью этого метода можно получать высокопроницаемые микрофильтрацион-

ные мембраны с хорошими механическими свойствами при малой толщине (10–15 мкм). Пленки имеют более высокие механические характеристики, чем все известные микропористые материалы. Низкая толщина позволяет существенно понизить себестоимость и размер конечных систем. Благодаря пористой структуре, высокой общей пористости и развитой рельефной поверхности получаемые пористые пленки ПЭ обладают высокой адгезионной прочностью к покрытиям. Эти преимущества дают возможность применять фильтрационные ПЭ-материалы в различных разделительных и мембранных системах.

Гидрофобность ПЭ и высокая проницаемость пористых пленок по газам позволяют применять этот материал для удаления газов из воды. Благодаря механической прочности, эластичности и уникальным поверхностным свойствам эти пленки можно использовать в качестве подложки для полимерных и неполимерных покрытий с целью получения новых композиционных материалов [3–5]. Однако гидрофобность таких пленок приводит к низкой проницаемости по воде, что ограничивает их применение в такой отрасли промышленности, как очистка воды.

Потребительские и механические свойства ПЭ в совокупности с легкостью переработки экструзией расплава определили его широкое распространение как материала. Однако для решения ряда практических задач необходимо модифицировать поверхность ПЭ, т.е. гидрофилизировать или

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00177).

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

подготовить к нанесению покрытия. Это может быть сделано с помощью химических и физических методов воздействия, например, обработки сильными окислителями (азотная кислота, перманганат калия) и холодной плазмой [6–8].

Модификация пористых пленок ПЭ представляет собой сложную задачу, однако ее решение позволит серьезно расширить возможности применения этих пленок и композитов на их основе. Нами было обнаружено, что после обработки сильными окислителями пористые пленки ПЭ теряют свои механические свойства. Это можно объяснить тем, что в первую очередь окислению подвергаются межкристаллитные проходные и держащие нагрузку цепи. Разрушение образца происходит раньше, чем достигается ощутимый эффект модификации поверхности.

Данная проблема может быть решена, если подвергать обработке только самый тонкий поверхностный слой материала, что достигается при модификации холодной плазмой. Холодная плазма является хорошо известным способом улучшения свойств полимерных пленок [9–11]. Этот метод нашел широкое применение для модификации как сплошных пленок, так и пористых материалов [12, 13]. При обработке холодной плазмой воздействию подвергается не только внешняя поверхность материала, но и поверхность стенок пор. Гидрофилизация всего образца, включая сквозные каналы, обеспечивает проницаемость мембраны для водных сред. Кроме того, обработка холодной плазмой повышает адгезию пленки к покрытиям, что является дополнительным преимуществом при создании композиционных материалов [13].

При обработке полимеров холодной плазмой в атмосфере воздуха, азота и кислорода происходит непосредственное включение этих атомов в поверхность образца [14]. В работах [15, 16] было показано, что сразу после обработки ПЭ аргоновой плазмой высокочастотного тлеющего разряда кислородсодержащие группы на поверхности пленки не образуются, и это не удивительно, так как плазмообразующий газ не содержит атомов кислорода. Однако при хранении обработанной в аргоне пленки на воздухе кислород включается в поверхность. При модификации в инертных газах протекают преимущественно радикальные процессы. По окончании воздействия разряда на поверхности сохраняется большое количество активных центров, которые в дальнейшем реагируют с атомами и молекулами окружающей атмосферы. Таким образом, поверхность пленки, активированной аргоновой холодной плазмой и выдержанной затем в воздушной атмосфере, будет содержать атомы азота и кислорода. При взаимодействии макрорадикалов с кислородом воздуха образуются гидроперекиси, при распаде которых на поверхности полимера формируются

гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы, обеспечивающие увеличение гидрофильности [17].

При модификации поверхности полимерных материалов их характеристики могут изменяться при хранении (старение образцов). Часто наблюдается восстановление гидрофобности со временем не только при повышенной, но и при комнатной температуре. Эти релаксационные изменения объясняются диффузией к поверхности образца гидрофобных олигомеров, низкомолекулярных добавок и окисленных фрагментов полимера, а также миграцией гидрофильных групп с поверхности в массу полимера [18]. Однако если под действием плазмы или образовавшихся гидроперекисей имеет место сшивание полимерных цепей в поверхностном слое, то переориентация полярных групп затрудняется, и гидрофобизация поверхности в результате старения происходит в меньшей степени. Авторы работы [19] изучали связь степени сшивания и старения пленок ПЭ, обработанных плазмой барьерного разряда в атмосфере воздуха, гелия и аргона, и обнаружили, что из использованных газов наибольшей сшивающей способностью обладает аргон, а наименьшей – кислород.

Цель данного исследования – разработка методов гидрофилизации пористой пленки ПЭ холодной плазмой с сохранением ее пористой структуры и механических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты и методы исследования*

Модификации холодной плазмой подвергали пористые пленки ПЭ, полученные методом, основанным на экструзии расплава с последующими отжигом, вытяжкой и термофиксацией [1, 2]. Использовали ПЭ марки “Ставролен” (Россия) с  $M_w = 1.7 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 4-5$  и  $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$ . Толщина пористых пленок составляла 14 мкм, общая пористость 40%, размер сквозных пор 100–300 нм.

Модификацию плазмой барьерного разряда проводили в статических условиях при давлении 64 Па в атмосфере азота и кислорода, максимальная мощность составляла 300 Вт; объем пространства ячейки 0.0049 м<sup>3</sup>. Ячейка состояла из двух электродов, разделенных пластиной оксида алюминия, помещенных под вакуумируемый стеклянный колпак. Верхний электрод представлял собой набор пластин шириной 1 мм и длиной (в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка) 80 мм, расстояние между пластинами 3 мм (на рис. 1 ячейка изображена схематически). Обрабатываемый образец прижимался стеклом к верхнему разрядному электроду.

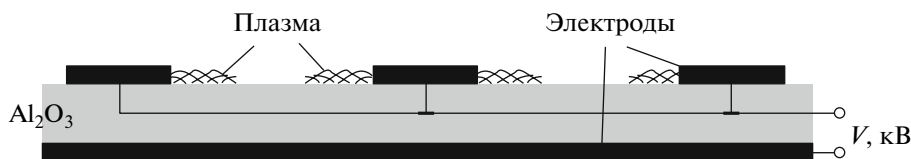


Рис. 1. Схема установки для модификации пленок плазмой барьерного разряда.

Модификацию высокочастотной плазмой глеющего разряда осуществляли в воздушной атмосфере при давлении 26 Па, напряжении 2 кВ, максимальная мощность 600 Вт, частота 13.56 МГц; объем пространства ячейки 0.062 м<sup>3</sup>. Ячейка состояла из двух круглых электродов диаметром 240 мм, толщиной 10 мм, находящихся на расстоянии 40 мм друг от друга и помещенных в вакуумируемый кожух из нержавеющей стали. Обрабатываемый образец свободно располагался на нижнем электроде.

Проводили также модификацию плазмой барьерного разряда в динамических условиях в аргоне при атмосферном давлении; мощность составляла 80–160 Вт, объем пространства ячейки 0.063 м<sup>3</sup>. Конструкция ячейки аналогична описанной выше для барьерного разряда в статических условиях с той разницей, что образец, закрепленный на стеклянном столике, двигался с постоянной скоростью на высоте 1 мм над разрядными электродами.

Адгезионную прочность полученных образцов измеряли на универсальной разрывной машине “Instron 4310” (“Instron”, Англия) по стандартной методике. Исследуемый образец одним концом фиксировали на адгезионной полиакрилатной ленте, закрепленной на свободно вращающемся колесе, а другим концом – на верхнем зажиме разрывной машины. Ширина пленки ПЭ составляла 20 мм, длина адгезионного соединения 100 мм. Кроме того, определяли адгезионную прочность при равномерном отрыве (скорость отрыва 2.5 мм/мин) пористой пленки ПЭ от полиакрилатной ленты под углом 90°. Адгезионную прочность  $P$  (Н/м) находили по уравнению

$$P = F_s/d, \quad (1)$$

где  $F_s$  – усилие отрыва (Н),  $d$  – ширина адгезионного соединения (м).

Эффективность обработки пленок ПЭ оценивали по изменению контактных углов смачивания, которые измеряли по пяти жидкостям (вода, этиленгликоль, иодистый метилен, формамид, бромнафталин) на приборе “Contact Angle Meter” (“Zeiss”, Германия). На основании этих измерений по уравнению Оуэнса–Вендта рассчитывали суммарную поверхностную энергию, ее дисперсионную и полярную компоненты [20]:

$$\frac{(1 + \cos\theta)\gamma_{LV}}{2} = (\gamma_{LV}^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_{LV}^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (2)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3)$$

Здесь  $\theta$  – контактный угол смачивания (в градусах),  $\gamma_{LV}$  – поверхностная энергия жидкости (Дж/м<sup>2</sup>),  $\gamma_{LV}^d, \gamma_{LV}^p$  – дисперсионная и полярная компоненты поверхностной энергии жидкости (Дж/м<sup>2</sup>),  $\gamma_s^d, \gamma_s^p$  – дисперсионная и полярная компоненты поверхностной энергии полимера (Дж/м<sup>2</sup>).

Химические изменения в поверхности оценивались по ИК-спектрам МНПВО на ИК-спектрометре “Nicolet Impact 400 FTIR” (США) и методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) с помощью спектрометра “Kratos XSAM 800” с использованием  $MgK_{\alpha 1,2}$ -излучения. Данные обрабатывали программой Kratos Vision 2. Спектры соотносили по линии C 1s углерода в группе СН с энергией связи 285.0 эВ.

Химическое старение пленок изучали по изменениям спектров на ИК-спектрометре “Bruker VERTEX Fourier spectrometer” (Германия).

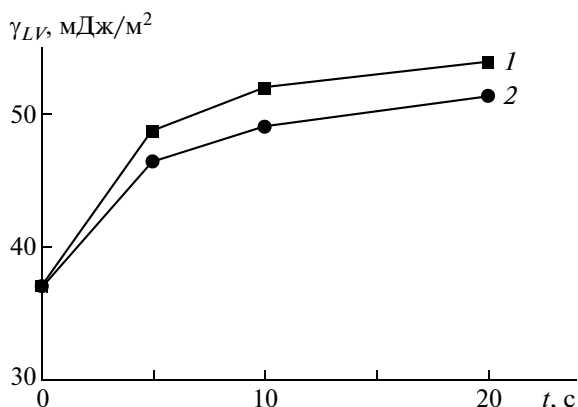
Морфологию исходных пленок и пленок, обработанных холодной плазмой, исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-35 (“Jeol”, США). Изменения морфологии поверхности изучали методом АСМ на приборе “NanoScope Dimension IIIa” (“MultiMode Digital Instruments”, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

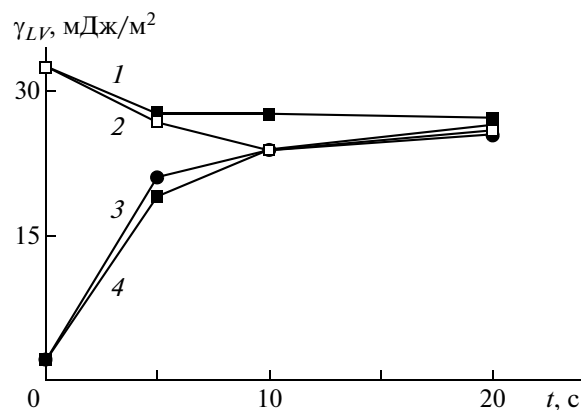
### *Модификация пористых пленок ПЭ холодной плазмой барьерного разряда в статических условиях*

Обработку проводили барьерным разрядом достаточно высокой мощности (300–600 Вт) в атмосфере кислорода и азота. Высокая интенсивность обработки достигалась за счет пониженного давления и близкого контакта образца и электродов. Несмотря на то, что устройство ячейки для модификации плазмой барьерного разряда в статических условиях включает в себя чередование электродов и диэлектриков, измерения контактных углов на различных участках образцов показали однородность обработки их поверхности.

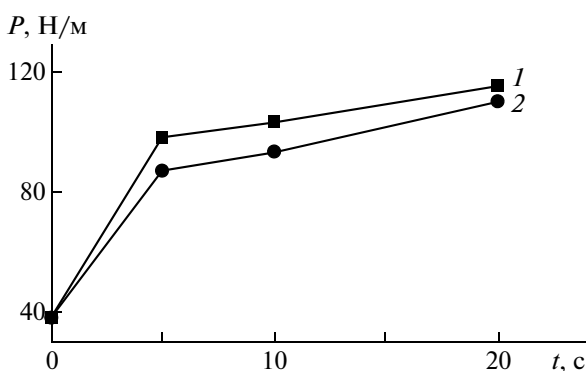




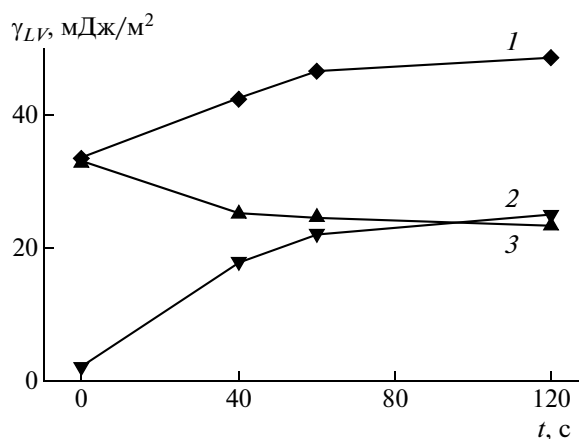
**Рис. 2.** Зависимость поверхностной энергии пористых пленок ПЭ от времени обработки плазмой барьерного разряда в кислороде (1) и азоте (2) в статических условиях.



**Рис. 3.** Зависимость дисперсионной (1, 2) и полярной (3, 4) компонент поверхностной энергии пористых пленок ПЭ от времени обработки плазмой барьерного разряда в кислороде (1, 3) и азоте (2, 4).



**Рис. 4.** Зависимость адгезионной прочности пленок ПЭ от времени их обработки плазмой барьерного разряда в кислороде (1) и азоте (2) в статических условиях.



**Рис. 5.** Поверхностная энергия (1), ее полярная (2) и дисперсионная (3) компоненты пористых пленок ПЭ, обработанных высокочастотной плазмой в воздухе.

На рис. 2 представлено изменение поверхностной энергии образцов после обработки плазмой. Для исходных пленок ПЭ поверхностная энергия составляет 37 мДж/м<sup>2</sup>. Наиболее существенные изменения происходят в первые несколько секунд: уже при времени обработки 5 секунд в атмосфере кислорода поверхностная энергия увеличилась до 49 мДж/м<sup>2</sup>. При этом контактный угол смачивания по воде снижался от 101° (для исходной пленки) до 57°. Как видно на рис. 3, рост поверхностной энергии в большей степени обусловлен увеличением полярной компоненты, нежели уменьшением дисперсионной.

Наблюдаемое значительное снижение величины контактных углов смачивания и повышение значений поверхностной энергии свидетельствуют об увеличении гидрофильности обработанных образцов.

Изменения адгезионной прочности пленок в результате их модификации показаны на рис. 4.

Видно, что адгезионная прочность резко возрастает с 38 Н/м (для исходной пленки) до 98 Н/м после обработки в кислороде и до 87 Н/м в азоте уже через 5 с. При увеличении времени обработки эта величина постепенно повышается до 115 Н/м для атмосферы кислорода и до 110 Н/м для азота.

#### *Обработка пористых пленок ПЭ высокочастотной плазмой*

Обработку проводили в воздушной атмосфере при пониженном давлении, что также приводило к росту поверхностной энергии, однако для достижения аналогичной эффективности (46.5 мДж/м<sup>2</sup>) требовалось существенно большее время обработки, чем в случае барьерного разряда – порядка 60 с (рис. 5). Изменение поверхностной энергии и ее составляющих при различных временах обработки высокочастотной плазмой имеет такой

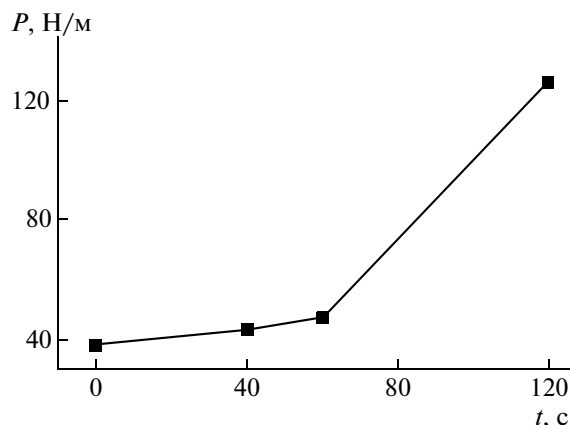


Рис. 6. Зависимость адгезионной прочности пленок ПЭ от времени их обработки высокочастотной плазмой в воздухе.

же характер, как и при обработке плазмой барьерного разряда. В то же время в случае обработки высокочастотной плазмой рост адгезионной прочности с увеличением времени обработки имеет другой характер. При малых временах обработки (до 60 с) адгезионная прочность повышается медленно (с 38 до 47 Н/м), после чего происходил ее быстрый рост до 126 Н/м (рис. 6).

#### *Влияние обработки пористых пленок ПЭ плазмой на морфологию их поверхности*

На рис. 7а представлена картина поверхности исходной пористой пленки ПЭ. Особенностью структуры исследованных пленок является рельефный характер их поверхности. Видны крупные участки полимерного материала длиной 3 мкм и шириной 0.5 мкм, вытянутые перпендикулярно направлению ориентации. Эти образования соединены тяжами толщиной порядка 0.1 мкм, располагающимися в направлении ориентации и обеспечивающими механическую прочность образцов.

Именно рельефная поверхность и пористая структура ответственны за высокую адгезию пористых пленок к покрытиям. При формировании покрытия наблюдается проникновение наносимого материала в пористую структуру пленки, т.е. физическое зацепление образовавшихся слоев. В этом случае прочность адгезионного соединения в условиях деформации отрыва или расслаивания определяется прочностью наносимого материала.

Картина поверхности образца, обработанного в плазме барьерного разряда в атмосфере кислорода в течение 30 с представлена на рис. 7б. Хорошо видно “подплавление” краев пор, вызванное перегревом образца под действием разряда. При

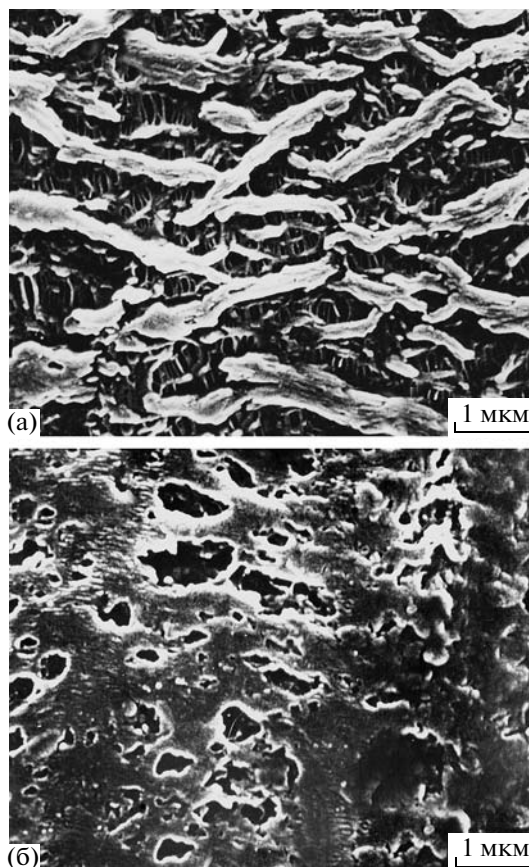
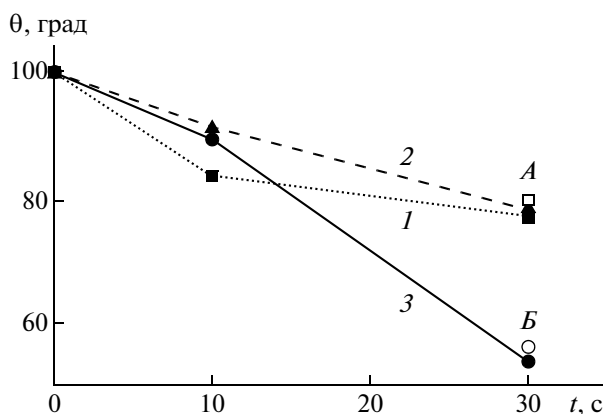


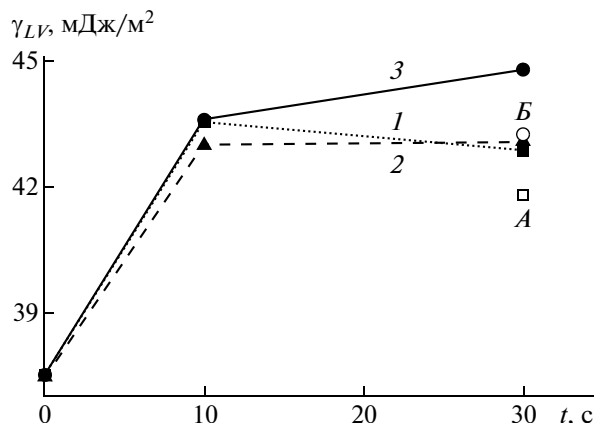
Рис. 7. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности исходной пленки ПЭ (а) и пленок, обработанных плазмой барьерного разряда в кислороде в статических условиях (б).

этом существенно изменяется рельеф поверхности: происходит сглаживание рельефа и деградация пористой структуры, что способствует снижению эффективности физического зацепления покрытия, а также исчезновению большей части соединительных тяжей.

Как показывают рис. 2–6, обработка холодной плазмой обоих типов приводит к гидрофилизации поверхности пористых пленок ПЭ и существенному увеличению адгезии пленок к покрытиям. Однако после такой обработки образцы теряют механическую прочность даже при минимальных временах обработки. Это связано с окислением и разрушением тяжей, соединяющих кристаллические участки. Причина такого сильного разрушительного эффекта заключается не только в высоких энергиях обработки, но и в агрессивности плазмообразующих газов. Чтобы уменьшить деструктивное воздействие холодной плазмы, была снижена энергия разряда и заменен плазмообразующий газ.



**Рис. 8.** Контактный угол смачивания водой пленок ПЭ, обработанных плазмой барьерного разряда мощностью 80 (1), 120 (2) и 160 Вт (3) в аргоне в динамических условиях. Точка А — пленка, обработанная при 80 Вт и состаренная в комнатных условиях 130 дней; точка Б — пленка, обработанная при 160 Вт и состаренная в комнатных условиях 165 дней.



**Рис. 9.** Поверхностная энергия пленок, обработанных плазмой барьерного разряда мощностью 80 (1), 120 (2) и 160 Вт (3) в аргоне в динамических условиях. Точка А — образец, обработанный при 160 Вт и состаренный в комнатных условиях 130 дней; точка Б — образец, обработанный при 80 Вт и состаренный в комнатных условиях 165 дней.

#### *Модификация пористых пленок ПЭ холодной плазмой барьерного разряда в динамических условиях*

Чтобы избежать разрушения образцов при интенсивной обработке, были выбраны более мягкие условия модификации: энергию разряда снизили до 80–160 Вт. В качестве плазмообразующего газа был взят инертный газ аргон. Модификацию проводили в динамических условиях, т.е. при возвратном перемещении образца с постоянной скоростью в пространстве разряда, что обеспечивало высокую однородность обработки.

Пленки обрабатывали плазмой в динамических условиях при мощности разряда 80, 120 и 160 Вт. Обнаружено существенное уменьшение контактного угла смачивания (рис. 8) и увеличение поверхностной энергии (рис. 9) с ростом мощности обработки. Если мощность составляла 80 и 120 Вт, наблюдалось падение контактного угла смачивания от 101° до 77.4° и 78.5° соответственно (рис. 8, кривые 1 и 2). При энергии плазмы 160 Вт достигается более существенное падение угла смачивания до 53.8° (рис. 8, кривая 3), при этом пористая пленка не только смачивается, но и становится проницаемой для воды. Поверхностная энергия резко возрастает с 37.5 до 43.5 мДж/м<sup>2</sup> уже при малых временах обработки (10 с) при всех мощностях плазмы, а при дальнейшем увеличении времени обработки до 30 с величина поверхностной энергии практически не изменяется (рис. 9).

Были изучены изменения поверхностной энергии и контактных углов смачивания в результате старения при комнатных условиях. Для образца, обработанного разрядом мощностью 80 Вт в течение 30 с, значение контактного угла смачи-

вания через 130 дней составило 80.1° (рис. 8, точка А), что немногим больше значения для несостаренного образца — 77.4°. Для образца, обработанного разрядом мощностью 160 Вт в течение 30 с, контактный угол смачивания через 165 дней равен 56.1° (рис. 8, точка Б), что также незначительно превышает значение для несостаренного образца — 53.8°.

Поверхностная энергия образца, обработанного разрядом мощностью 80 Вт в течение 30 с, составила 42.9 мДж/м<sup>2</sup> и через 130 дней несколько уменьшилась до 41.8 мДж/м<sup>2</sup> (рис. 9, точка А). Для образца, обработанного с мощностью 160 Вт в течение 30 с, поверхностная энергия через 165 дней составила 43.2 мДж/м<sup>2</sup> (рис. 9, точка Б), что также близко к значению для несостаренного образца 44.8 мДж/м<sup>2</sup>. Из приведенных данных следует, что эффект обработки поверхности достаточно стабилен, физические свойства образцов сохраняются достаточно долго.

Адгезионная прочность пленок, обработанных барьерной плазмой в динамических условиях, увеличивалась со временем и мощностью обработки (рис. 10). Максимальное значение составило 183 Н/м (30 с), что существенно больше максимальных величин адгезионной прочности при обработке барьерной плазмой в статических условиях в атмосфере кислорода — 115 Н/м (20 с) и высокочастотной плазмой в атмосфере аргона — 127 Н/м (120 с).

Изменения в химической структуре поверхности пленок ПЭ после их обработки плазмой были исследованы методами ИК- и ЭСХА-спектроскопии. Спектры, полученные методом ИК-спектроскопии в режиме МНПВО, показывают появление в обработанных плазмой пленках слабого

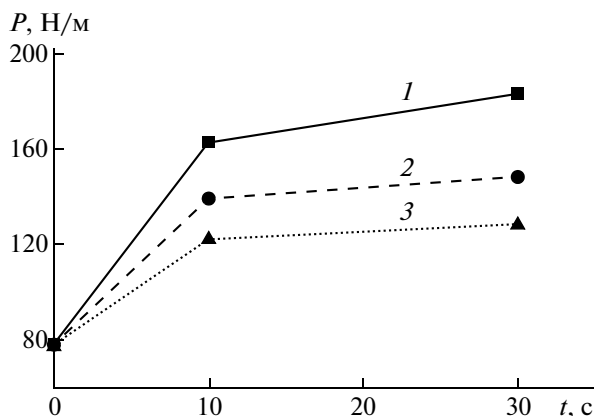


Рис. 10. Адгезионная прочность пленок  $P$ , обработанных плазмой барьерного разряда мощностью 80 (1), 120 (2) и 160 Вт (3) в аргоне в динамических условиях.

сигнала  $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , соответствующего карбонильным группам, а также полосы  $1632\text{ см}^{-1}$ , отвечающей связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбонильной группе, и полосы  $1275\text{ см}^{-1}$  связи  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  в карбоксильной группе.

Существенные изменения в составе поверхности продемонстрированы данными метода ЭСХА. На спектре исходной пленки (рис. 11, кривая 1) видны только фотоэлектронный пик  $\text{C } 1s$  и  $\text{C } KVV$  Оже пики углерода. Кислород на поверхности этого образца данным методом не обнаруживается,

пик  $\text{C } 1s$  симметричен (рис. 12а). Валентные полосы типичны для ПЭ.

На поверхности пленки ПЭ, обработанной разрядом мощностью 160 Вт в течение 30 с, в добавление к  $\text{C } 1s$  и Оже пикам углерода появляются  $\text{O } 1s$  фотоэлектронный пик,  $\text{O } KVV$  Оже пики и маленький  $\text{N } 1s$  пик (рис. 11, кривая 2), что свидетельствует о значительном окислении и слабой инкорпорации азота. Количественная оценка дает состав 79 ат. % углерода, 20 ат. % кислорода и 1 ат. % азота. Пик  $\text{O } 1s$  симметричен и может быть приписан кислороду в связях  $\text{C}-\text{O}$ . Разложение  $\text{C } 1s$  ЭСХА пика на компоненты (рис. 12б) показывает присутствие 14 ат. %  $\text{C}-\text{O}$ -групп, 10 ат. %  $\text{C}=\text{O}$  и/или  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -групп и соответственно 76 ат. %  $\text{C}-\text{H}$ -групп.

Таким образом, в результате обработки пористых пленок ПЭ плазмой барьерного разряда происходит включение в поверхность атомов кислорода и азота с образованием на ней гидрофильных групп, обеспечивающих смачиваемость образца водой.

Методом АСМ обнаружено увеличение шероховатости пленок, обработанных плазмой барьерного разряда в аргоне в течение 10 с мощностью 120 и 160 Вт. Для образца с максимальной мощностью обработки (160 Вт) наблюдалось увеличение шероховатости поверхности, вызванное травлением: вертикальный размер элементов рельефа

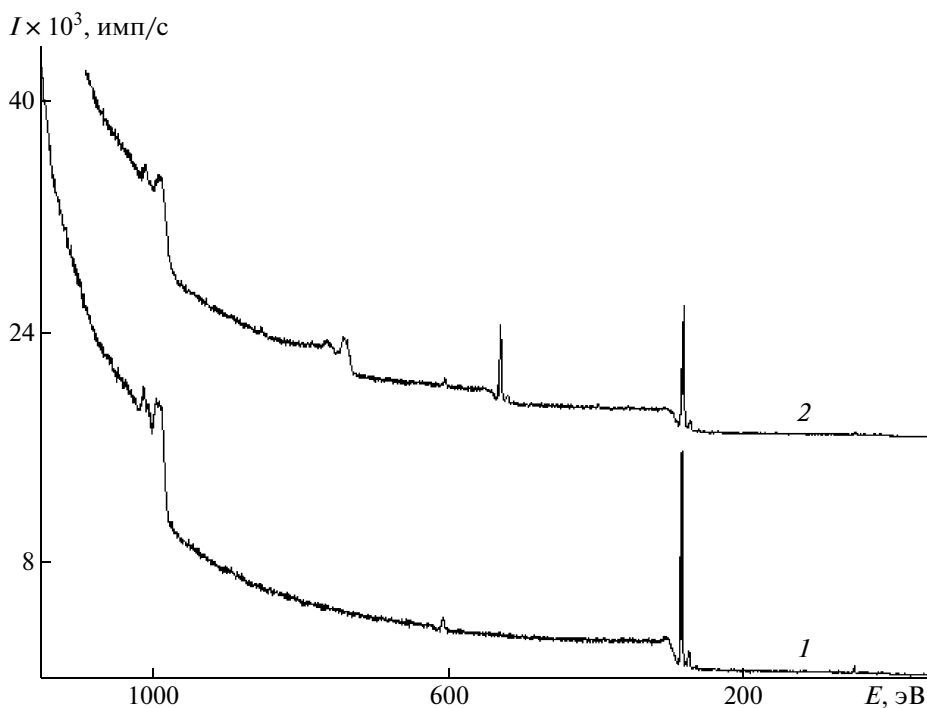
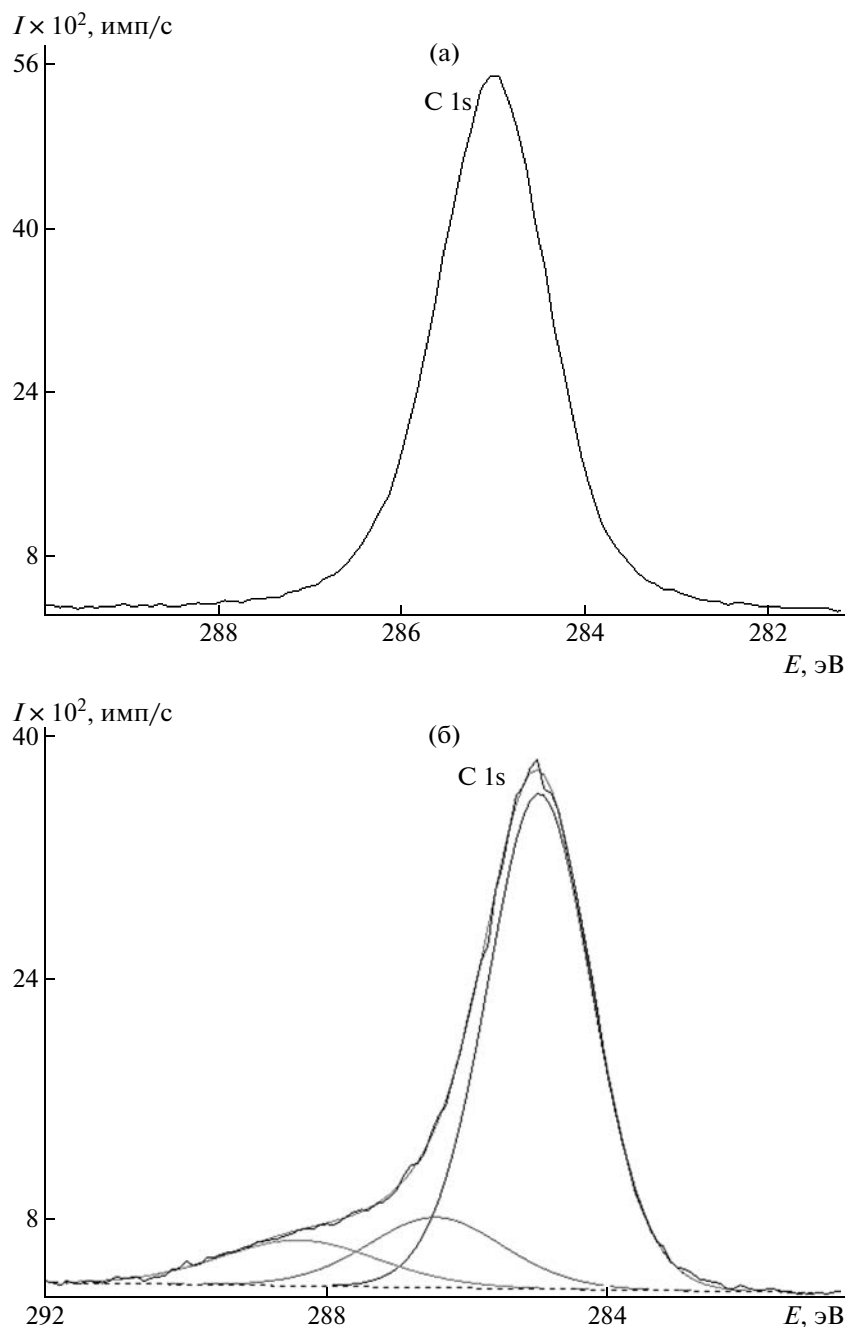


Рис. 11. ЭСХА-спектры исходной пленки ПЭ (1) и пленки, обработанной плазмой барьерного разряда мощностью 160 Вт в аргоне в динамических условиях в течение 30 с (2).  $E$  — энергия связывания.



**Рис. 12.** Разложение на компоненты пика C 1s ЭСХА-спектра исходной пленки ПЭ (а) и обработанной плазмой барьерного разряда в аргоне в динамических условиях с мощностью 160 Вт в течение 30 с (б).

вырос вдвое по сравнению с исходным и составил 1–2 мкм.

Все образцы, обработанные плазмой барьерного разряда в динамических условиях, были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа. Рельеф поверхности после обработки плазмой не изменился и был аналогичен рельефу, показанному на рис. 7а. Травление поверхности было незначительным, что свидетельствует о мягкости обработки, которая достигается кон-

струкцией ячейки: образец находится вне зоны интенсивного разряда, участки которой расположены в непосредственной близости к электродам.

#### *Механические свойства пористых пленок ПЭ, обработанных холодной плазмой*

Особое внимание было уделено влиянию обработки холодной плазмой на механические свойства пленок. Существенное различие в раз-

## Механические свойства пористых пленок ПЭ

Время обработки, с	$\sigma$ , МПа		$\varepsilon$ , %		$E$ , МПа	
	А	Б	А	Б	А	Б
0	112/14	130/15	80/12	88/13	260/490	260/490
10	93/15	98/16	87/10	93/11	210/400	220/400
20	98/15	105/15	90/12	80/13	220/410	230/420
32	108/15	108/16	103/16	100/17	230/400	230/410

Примечание. Представлены свойства пленок сразу после обработки плазмой барьерного разряда в атмосфере аргона (А) и через 3 месяца хранения (Б). В числителе – характеристики, измеренные в направлении, параллельном направлению ориентации, в знаменателе – в перпендикулярном направлении.

рывной прочности, удлинении при разрыве и модуле упругости для исходных пористых пленок, измеренных параллельно и перпендикулярно направлению ориентации, является следствием ориентационных процессов при формировании структуры пленок. Если пористые пленки ПЭ, подвергнутые обработке в плазме барьерного разряда в статических условиях или в высокочастотной плазме, полностью теряли механическую прочность, то образцы, обработанные в более мягких динамических условиях плазмой барьерного разряда в аргоне, полностью сохранили свою прочность после модификации (таблица).

Механические характеристики образцов, обработанных в аргоне и выдержанных на воздухе в комнатных условиях, были повторно измерены через 3 месяца; было обнаружено, что прочностные показатели и модуль упругости пленок не изменились в процессе хранения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация пористых пленок ПЭ плазмой барьерного разряда в статическом режиме в атмосфере азота и кислорода и высокочастотной плазмой в воздушной атмосфере привела к значительному росту гидрофильности и адгезионных характеристик пленок ПЭ, однако при этом механическая прочность образцов существенно снизилась. В то же время при обработке в более мягких условиях – плазмой барьерного разряда более низкой мощности в атмосфере аргона был достигнут достаточный уровень гидрофильности, и механические свойства пленок сохранялись. Несмотря на то, что обработку проводили в атмосфере аргона, в результате релаксационных процессов с участием радикальных центров, происходило включение атомов кислорода и азота в поверхность пористой пленки ПЭ с образованием гидрофильных групп. В процессе обработки имело место лишь незначительное травление поверхности, которое вызывало некоторое увеличение шероховатости, при этом пористая структура образца сохранялась.

Таким образом, в результате проведенных исследований были найдены условия модификации пористых пленок ПЭ плазмой барьерного разряда, позволившие получить гидрофильную пористую пленку ПЭ с высокими адгезионными характеристиками без потери механической прочности.

Авторы выражают благодарность М. Spirkova (Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, Прага, Чехия) за проведение исследований методом атомной силовой микроскопии и Е.Н. Власовой (Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия) за ИК-спектроскопические исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 723.
2. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
3. Elyashevich G.K., Rosova E.Yu., Sidorovich A.V., Kuryndin I.S., Trhova M., Stejskal J. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 4. P. 647.
4. Buyanov A.L., Revelskaya L.G., Rosova E.Yu., Elyashevich G.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 94. № 4. P. 1461.
5. Bobrovsky A.Yu., Shibaev V.P., Elyashevich G.K. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 691.
6. Mallakpour S.E., Hajipour A.-R., Mahdavian A.-R., Zadhoush A., Ali-Hosseini F. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 6. P. 1199.
7. Kunita M.H., Giroto E.M., Radovanovic E., Goncalves M.C., Ferreira O.P., Muniz E.C., Rubira A.F. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 202. № 3–4. P. 223.
8. Vasilets V.N., Kuznetsov A.V., Sevastianov V.I. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2004. V. 69. P. 428.
9. Drnovska H., Lapcik L., Bursikova V., Zemek J., Barros-Timmons A.M. // Colloid. Polym. Sci. 2003. V. 281. P. 1025.
10. Cui N.Y., Brown N.M.D. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 189. № 1–2. P. 31.

11. *Foldes E., Toth A., Kalman E., Fekete E., Tomasovszky-Bobak A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 76. № 10. P. 1529.
12. *Rahel J, Simor M., Cernak M., Imahori Y., Kando M.* // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 169–170. P. 604.
13. *Novak I., Steviar M., Chodak I., Krupa I., Nedelcev T., Spirikova M., Chehimi M.M., Mosnacek J., Kleinova A.* // *Polym. Adv. Technol.* 2007. V. 18. № 2. P. 97.
14. *Nicholas P. Rhodes, Darren J. Wilson, Rachel L. Williams.* // *Biomaterials.* 2007. V. 28. № 31. P. 4561.
15. *Lehocky M., Drnovska H., Lapcikova B., Barros-Timmons A.M., Trindade T., Zembala M., Lapcik L., jr.* // *Colloids Surf. A.* 2003. V. 222. № 1–3. P. 125.
16. *Oiseth S.K., Krozer A., Kasemo B., Lausmaa J.* // *Appl. Surf. Sci.* 2002. V. 202. № 1–2. P. 92.
17. *Shrojal M., Desai R.P.* // *Adv. Polym. Sci.* 2004. V. 169. P. 231.
18. *Foldes E., Toth A., Kalman E., Fekete E., Tomasovszky-Bobak A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 76. № 10. P. 1529.
19. *Morent R., De Geyter N., Leys C., Gengembre L., Payen E.* // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. № 18. P. 7847.
20. *Novak I., Pollak V., Chodak I.* // *Plasma Process Polymers.* 2006. V. 3. P. 355.

УДК 541.64:532.72

## МИКРОСФЕРЫ ИЗ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА ДЛЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. А. Лившиц, А. П. Бонарцев\*, \*\*, А. Л. Иорданский \*, \*\*\*,  
Е. А. Иванов\*, Т. А. Махина\*, В. Л. Мышкина\*, Г. А. Бонарцева\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН  
119071 Москва, Ленинский пр., 33

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Биологический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы, 1

\*\*\*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 18.03.2008 г.

Принята в печать 20.01.2009 г.

Исследована кинетика контролируемого высвобождения антипролиферативного лекарственного вещества дипиридамола из микросфер на основе биосовместимого и биоразлагаемого полимера поли-3-гидроксибутирата. В качестве носителей дипиридамола использовали микросферы, полученные из раствора поли-3-гидроксибутирата методом однократного эмульгирования. В условиях *in vitro* кинетические кривые высвобождения дипиридамола для микросфер диаметра 19, 63 и 92 мкм имеют два характерных участка – быстрое выделение лекарственного вещества за относительно короткий период времени и хорошо выраженный длительный линейный участок. Для объектов с диаметром 4 мкм линейный участок не наблюдался. Анализ кинетических кривых контролируемого высвобождения лекарственного вещества в сочетании с измерением деструкции полимера показал, что их кинетический профиль зависит от сочетания диффузионного процесса и гидролитической деструкции поли-3-гидроксибутирата. Диффузионно-кинетическое уравнение, описывающее линейную и нелинейную стадии высвобождения дипиридамола из микросфер, записано в виде суммы двух слагаемых: десорбции из сферы по диффузионному механизму и высвобождения в результате реакции нулевого порядка соответственно. Линейный участок профиля высвобождения объяснен реакцией гидролиза поли-3-гидроксибутирата нулевого порядка. Рассчитаны коэффициенты диффузии и кинетические константы. Для микросфер большого диаметра существование на кинетических кривых длительного линейного участка позволит использовать микросистемы поли-3-гидроксибутират-дипиридамола как новые лекарственные препараты для локальной пролонгированной доставки лекарственного вещества.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние три десятилетия проводятся интенсивные исследования полимерных систем для контролируемого высвобождения биологически активных веществ [1–3]. Пролонгированное введение биологически активных веществ в организм в требуемых дозах позволяет устранить многие ограничения перорального, инъекционного, аэрозольного и других способов путем использования традиционных лекарственных форм. Среди подобных ограничений чаще всего встречаются

повышенная токсичность и нестабильность веществ, неравномерная скорость их подачи, неэффективный расход действующего начала и т.п. Применение полимерных систем для контролируемого высвобождения в качестве макроимплантатов и микрочастиц позволяет дозировать и целенаправленно вводить в организм препарат, что особенно важно при терапии хронических заболеваний. Используя полимерную форму лекарственного препарата, можно варьировать время контролируемого высвобождения от нескольких минут (наночастицы) до нескольких месяцев (матрицы и резервуары), что повышает эффективность биологически активного вещества. Несмотря на ряд достоинств полимерных систем для контролируемого высвобождения, нельзя не учитывать их возможные ограничения. К этим ограничениям следует отнести токсичность полимерной матрицы, биологическую несовме-

<sup>1</sup>Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-04-49339 и 08-03-00929-а), Федерального агентства по науке и инновациям (код проекта 02.512.12.2004).

E-mail: liverlin@gmail.com (Лившиц Владимир Александрович); aljordan08@gmail.com (Иорданский Алексей Леонидович).



стимость, нежелательные побочные продукты биодegradации, необходимость в имплантации и последующем извлечении полимерных систем (справедливо для стабильных полимеров), а также более высокую стоимость полимерных систем для контролируемого высвобождения по сравнению с традиционными лекарственными формами [4].

Одним из перспективных классов препаратов при лечении сердечно-сосудистых [5] и онкологических заболеваний [6] является класс ингибиторов пролиферации клеток (ИПК). Однако при введении ряда ИПК возникают негативные побочные эффекты, характерные для токсичных соединений, снижающие возможности широкого применения данных ингибиторов. Ранее было показано, что антитромбогенный препарат дипиридамол (ДПД) эффективно ингибирует пролиферацию клеток [7], но в отличие от большинства других ИПК обладает меньшим числом негативных эффектов [8]. Благодаря сочетанию эффективности и низкой токсичности ДПД был выбран нами веществом для разработки и изучения полимерной терапевтической системы пролонгированного действия.

Используя ДПД в качестве действующего лекарственного вещества, W. Zhu с коллегами [9] одни из первых создали систему пролонгированного локального действия ДПД на основе микросфер из сополимера полилактида с полигликолидом, которая функционировала в течение 35 суток. Ими было показано, что высвобождение данного биологически активного вещества происходит в два этапа: вначале по механизму диффузии из полимера, а на втором этапе – при участии ферментативной деструкции полимера.

Однако использование полилактидов, полигликолидов и их сополимеров сопряжено с рядом осложнений, связанных с развитием хронической воспалительной тканевой реакции в ответ на имплантацию этих полимеров [10, 11]. Некоторые исследователи применяли биосовместимые покрытия [12] или биологически активные вещества [13–17] для уменьшения воспалительной реакции окружающих тканей.

В качестве альтернативы полилактидам, полигликолидам и их сополимерам при создании полимерных систем для контролируемого высвобождения мы использовали бактериальный поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) [18, 19]. В последнее время ПГБ и его сополимеры, полученные биотехнологическим способом, привлекают большое внимание как биодegradируемые и биосовместимые полимеры для применения в медицине. Физико-химические и биологические свойства ПГБ позволяют широко использовать этот полимер для создания различных имплантируемых медицинских изделий: сосудистых протезов, пародонтологических мембран, протезов для остеосинте-

за и регенерации хрящевой ткани, а также для нанесения биосовместимых покрытий на другие медицинские изделия (сетчатые эндопротезы, стенты, сосудистые протезы) и т.п. [20]. Кроме того, способность ПГБ к инкапсуляции и дальнейшему пролонгированному высвобождению различных химических веществ, в том числе обладающих фармакологической активностью, позволяет использовать его для создания лекарственных полимерных систем для контролируемого высвобождения [21].

К настоящему времени накоплена значительная экспериментальная база, демонстрирующая высокую биосовместимость ПГБ. В экспериментах *in vitro* при выращивании клеток на подложках из ПГБ регистрировали хорошую выживаемость и пролиферацию клеток различных типов, а также установили низкую воспалительную реакцию ткани на имплантированный материал [22–30].

Высокая биосовместимость ПГБ обусловлена следующими обстоятельствами: бактериальный ПГБ обладает стереоспецифичностью [31]; ПГБ в виде олигомеров (до 150 остатков 3-гидроксимасляной кислоты) присутствует в тканях и крови млекопитающих [31–35]; промежуточным продуктом биодеструкции ПГБ является 3-оксимасляная кислота, которая в норме присутствует в крови и межклеточной жидкости [36, 37]; ферментативная биодеструкция ПГБ идет гораздо медленнее ферментативной деструкции полилактидов, что снижает локальную концентрацию продуктов разложения полимера [28].

Цель настоящей работы – создание и исследование систем контролируемого высвобождения на основе микросфер из ПГБ, что должно способствовать получению новых полимерных лекарственных систем. Использование ДПД в качестве биологически активного вещества в создаваемых системах контролируемого высвобождения в перспективе позволит разработать новую инъекционную лекарственную систему, отличающуюся от традиционной локальным долговременным антипролиферативным действием.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали штамм-продуцент ПГБ *Azotobacter chroococcum* 7Б, способный синтезировать до 80% ПГБ от сухой массы клеток. Для достижения сверхсинтеза ПГБ культуру *Azotobacter* выращивали на среде Берка в условиях избыточного содержания источника углерода в среде (г/л):  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  – 0.4;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – 0.01;  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  – 0.006; цитрат Na – 0.5;  $CaCl_2$  – 0.1;  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  – 1.05;  $KH_2PO_4$  – 0.2; сахароза – 40; процесс вели в течение 48 ч в аэробных условиях при 28°C. Выход сухой биомассы со-

**Таблица 1.** Условия получения микросфер различного диаметра на основе ПГБ, загруженных определенным количеством ДПД

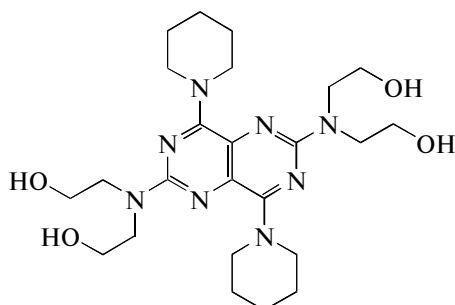
Масса компонентов в растворе, мг		Объем растворителя, мл	Концентрация ПВС, мас. %	Скорость перемешивания, об/мин	Диаметр микросфер, мкм	Содержание ДПД в микросферах из ПГБ, мас. %
ДПД	ПГБ					
24	96	8	1.2	2000	3.6 ± 2.4	4.8 ± 0.4
24	96	9	0.6	1000	18.7 ± 2.9	5.2 ± 0.4
24	96	5	0.4	600	62.7 ± 6.6	4.9 ± 0.4
47	100	4	0.6	500	91.7 ± 15.4	11.0 ± 0.5

ставлял 10 г/л среды. Содержание полимера в клетках *Azotobacter* – 76% от сухой массы клеток. Процесс выделения и очистки полимера из биомассы *Azotobacter chroococcum* включал растворение ПГБ в хлороформе путем встряхивания на качалке при 37°C в течение 12 ч, отделение раствора ПГБ от клеточных остатков фильтрованием, выделение ПГБ из раствора хлороформа осаждением изопропиловым спиртом. После трехкратного растворения ПГБ в хлороформе и осаждения изопропанолом очистку завершали высушиванием полимера на воздухе при 60°C.

ММ полимера определяли методом вискозиметрии: вязкость раствора ПГБ в хлороформе измеряли при 30°C в вискозиметре “RT RHEOTEC” (“RheoTec”, Германия) и вычисляли ММ по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, используя значение характеристической вязкости раствора полимера в хлороформе  $[\eta] = 7.7 \times 10^{-5} \times M^{0.82}$  [38]; она составляла  $485 \times 10^3$ .

Химическая структура, тип кристаллической решетки и степень кристалличности (0.74) используемого в работе полимера были определены ранее методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-Фурье спектроскопии и РСА [39].

В работе были получены микросферы, загруженные ДПД, с использованием метода одинарного эмульгирования [9]. Химическая структура молекулы ДПД представлена ниже.



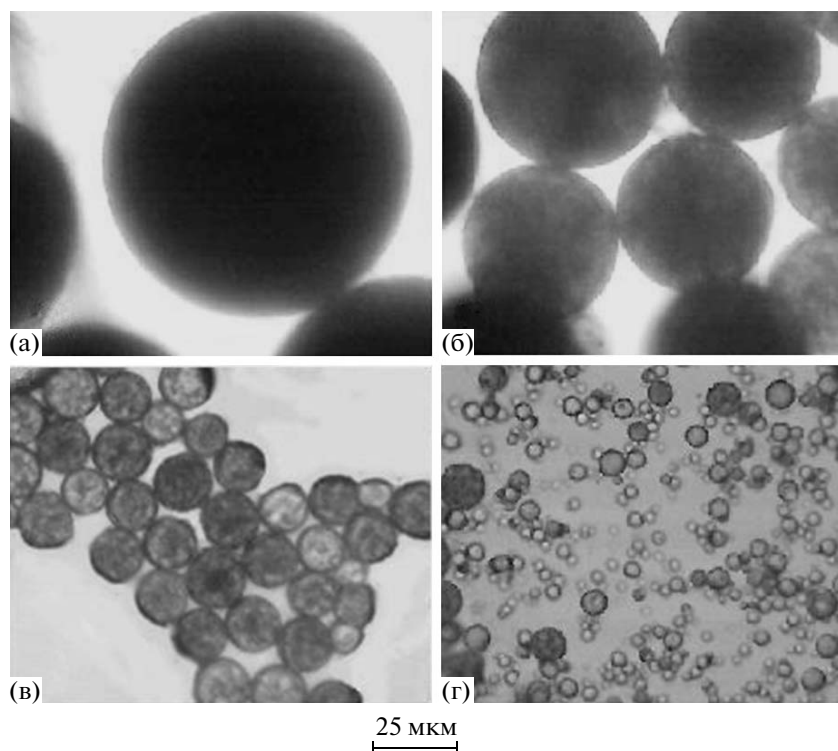
ДПД и ПГБ в соотношении 1 : 4 растворяли в хлороформе (4–9 мл) и постепенно добавляли к 300 мл водного раствора ПВС различной концентрации (0.4–1.2 мас. %) при перемешивании. Пе-

ремешивание проводили в течение 2 ч, используя механическую верхнеприводную мешалку RZR 2021 (“Heidolph”, Германия) при 600–2000 об/мин или гомогенизатора “SilentCruiser M” (“Heidolph”, Германия) при 20000 об/мин. После полного испарения органического растворителя при нагревании до 45°C более однородные по размеру фракции микросфер получали фильтрованием через стеклянные фильтры с различным диаметром пор (16 и 40 мкм). Разделенные таким образом микросферы отделяли повторно центрифугированием (6 мин при 4400 об/мин) с использованием центрифуги 5702 R (“Eppendorf”, Германия), а затем 3 раза промывали дистиллированной водой для полного удаления эмульгатора и ДПД на поверхности сфер. Затем микросферы сушили в термостате при 60°C, и полученный порошок аккуратно растирали в ступке.

Содержание ДПД в микросферах определяли после их растворения в хлороформе измерением светопоглощения на спектрофотометре DU-650 (“Beckman Coulter”, США), максимумы поглощения при длине волны 293 и 415 нм, при сравнении с контрольным раствором ПГБ и ДПД в хлороформе.

Как видно из результатов табл. 1, наиболее значимым фактором, ответственным за размеры микросфер, является скорость перемешивания.

Контролируемое выделение ДПД из микросфер проводили при 37°C в термостате ТС-1/20 (Россия) в фосфатном буфере (рН 7.4) с небольшим добавлением эмульгатора (0.05% “Triton X-10” по объему): четыре партии микросфер по 5 мг микросфер в 4 мл буфера перемешивали в бюксах при 50 об/мин на магнитной мешалке MS-01 (“Elmi”, Латвия). При исследовании кинетики выделения ДПД через заданные интервалы времени микросферы отделяли от буфера центрифугированием при 14000 об/мин на центрифуге 5702 R (“Eppendorf”, Германия) и добавляли 4 мл свежего буфера. Содержание ДПД в буфере определяли спектрофотометрически при сравнении с фосфатным буфером. Коэффициенты экстинкции ДПД при длине волны 293 и 415 нм ( $\epsilon_{293} = 54245$  и  $\epsilon_{415} = 15340$  л/(моль см)) находили по



**Рис. 1.** Микрофотографии микросфер из ПГБ диаметром  $92 \pm 13$  (а),  $63 \pm 7$  (б),  $19 \pm 3$  (в) и  $4 \pm 2$  мкм (г) в исходном состоянии, помещенных в фосфатный буфер.

калибровочным графикам. Остаточное содержание ДПД в микросферах находили, растворяя их в заданном количестве растворителя, с последующим определением концентрации ДПД в растворе спектрофотометрически путем сравнения с контрольными растворами известной концентрации.

Средний диаметр и стандартное отклонение полученных партий микросфер рассчитывали по микрофотографиям, полученным при помощи микроскопа “Биомед 1 Вариант 2” (“Биомед”, Россия) с цифровым окуляром “MUScore 300M” (“Webbers”, Тайвань).

Условия эксперимента (скорость перемешивания, объем и концентрация исходных растворов) для получения микросфер различного диаметра с инкапсулированным в полимер ДПД с определенной массовой долей приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии сферических микрочастиц ПГБ различного диаметра с инкапсулированным ДПД представлены на рис. 1. Видно, что эти микрочастицы имеют правильную сферическую форму без видимых дефектов. Они прокрашены по всему объему, не имеют видимых включений (уплотнений) или пустот; это позволяет предположить, что ДПД достаточно равномерно распределен по всему пространству микросфер.

Кинетические профили высвобождения ДПД в фосфатный буфер из микросфер ПГБ различного диаметра представлены на рис. 2. Кинетические кривые 3 и 4 на этом рисунке, принадлежащие микросферам большего диаметра 63 и 92 мкм соответственно, имеют два характерных участка: быстрая десорбция лекарственного вещества (ЛВ) при относительно малых временах и хорошо выраженный и протяженный линейный участок, соответствующий кинетике высвобождения нулевого порядка. При завершении высвобождения из микросфер диаметром 63 мкм при длительных временах наблюдается небольшое изменение угла наклона кинетической кривой. Для микросфер относительно меньшего диаметра – 19 мкм (кривая 2) также можно отметить небольшой линейный участок в интервале 6–21 ч, а для самых маленьких 4-микронных объектов такой участок трудно выделить (кривая 1).

Аналогичная по виду кинетика высвобождения наблюдалась и хорошо была описана для микросфер на основе сополимеров полилактида и полигликолида и 5-фторурацила [40]. Отличие состояло в том, что наряду с приведенными выше двумя стадиями высвобождения (линейной и неллинейной) в системе имеется третий временной участок, где на завершающей стадии кинетики высвобождения наблюдался резкий выброс ЛВ. Совсем недавно в нашей работе, описывающей кинетические профили высвобождения ДПД из

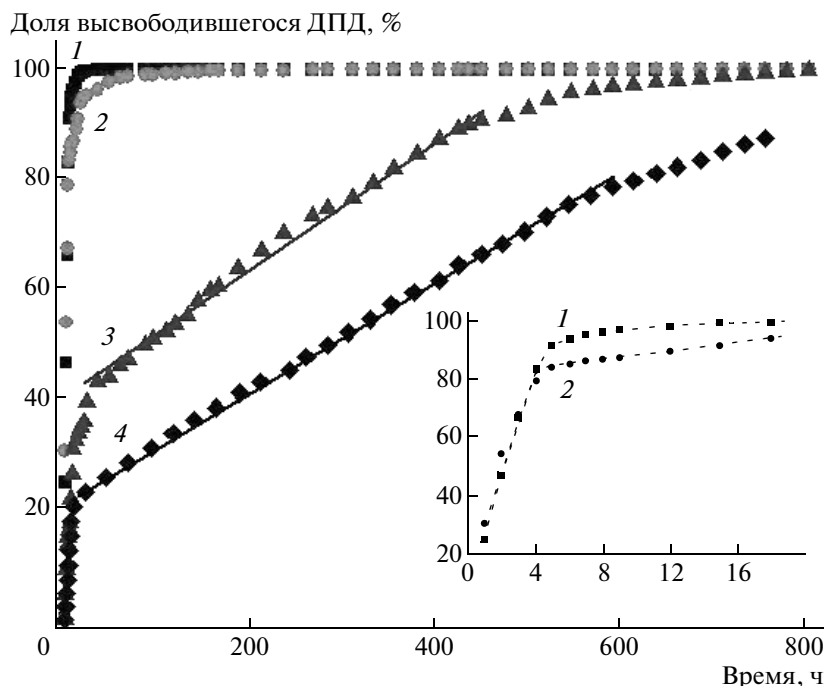


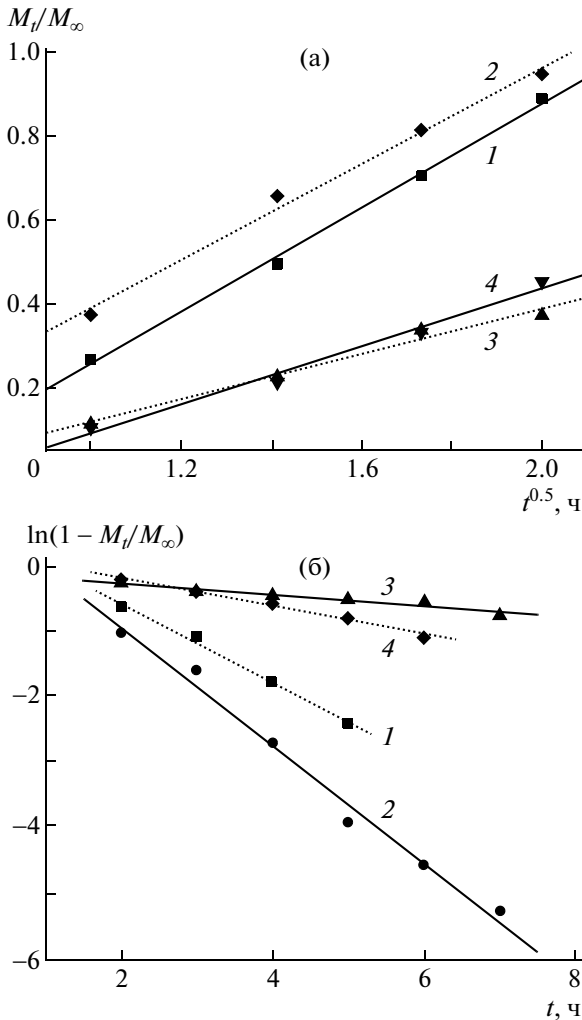
Рис. 2. Кинетический профиль высвобождения ДПД из микросфер на основе ПГБ диаметром 4 (1), 19 (2), 63 (3) и 92 мкм (4), помещенных в фосфатный буфер при 37°C (на вставке – начальный участок кривых 1 и 2). Прямыми линиями отмечены линейные участки кинетических кривых 3 и 4.

пленок ПГБ, также было обнаружено наличие двух аналогичных стадий высвобождения ЛВ без завершающей стадии его выброса [21]. Толщина пленок ПГБ (10, 20 и 40 мкм) близка к диаметру исследуемых в настоящей работе микрочастиц.

В настоящее время общепринятым является установленный факт, что при контролируемом высвобождении ЛВ из полимерных систем доминируют диффузионные процессы. Они протекают прежде всего потому, что в многокомпонентной системе (а именно такой является микрочастица, содержащая ЛВ, воду, низкомолекулярные компоненты фосфатного буфера – *in vitro* или компоненты биологических сред – *in vivo*) возникают градиенты химических потенциалов указанных выше компонентов. При этом потоки диффундирующих веществ могут быть противоположно направленными. Так, например, поток ЛВ направлен из микросферы в окружающую среду, тогда как поток воды имеет встречное направление. Если учесть, что диффузионные явления могут быть осложнены структурной релаксацией, химическими (каталитическими) реакциями макромолекул, порообразованием в полимерной матрице и рядом других процессов, то становится понятным, почему для предсказания профиля скорости контролируемого высвобождения требуется изучение совокупности нескольких химических и физических процессов.

При высвобождении 5-фторурацила из микрочастиц на основе статистических сополимеров полилактида и полигликолида в условиях *in vitro* Шипман и сотрудники наблюдали три стадии, характеризующиеся различными механизмами высвобождения [40–42]: на раннем этапе высвобождения доминирует диффузионный процесс, когда скорость выхода ЛВ нелинейная и весьма высокая (в литературе ее часто называют “burst effects” – “взрывной” эффект); центральная часть кинетического профиля высвобождения, по мнению Шипмана и сотрудников, представляет комбинацию диффузии ЛВ и деструкции макромолекул, что отражает линейный характер этого участка; на завершающем этапе разрушение полимерной сетки вызывает резкий выброс ЛВ (см. рис. 12 в работе [40]).

В наших последних работах по высвобождению 5-нитрофуруриденсемикарбазона (как модельного антисептика) [43], ДПД или индометацина [21] из пленок ПГБ в условиях *in vitro* было показано, что кинетический профиль для всех трех систем имеет начальную диффузионную стадию, плавно переходящую в линейную стадию, где отсутствует третий этап, отражающий разрушение сетки полимера. Таким образом, кинетические профили высвобождения ЛВ из ПГБ как в виде пленок, так и в виде микросфер качественно похожи друг на друга. Принимая в целом предложенную трехстадийную схему высвобождения,



**Рис. 3.** Начальный (а) и конечный (б) участки кинетических кривых, описывающих диффузионную стадию высвобождения ДПД из микросфер на основе ПГБ диаметром 4 (1), 19 (2), 63 (3) и 92 мкм (4). Данные представлены в координатах уравнения (3) и в полулогарифмических координатах уравнения (6).

отметим, что для ПГБ, имеющего большую гидролитическую устойчивость по сравнению с полигликолидами, полилактидами и их сополимерами, завершающий этап разрушения сетки отсутствует и, следовательно, резкий выброс ДПД из пленок и микросфер не наблюдается (рис. 2). Более того, нам представляется, что существование линейных участков кинетических кривых высвобождения, характерных для пленок [21, 43] и для микросфер, может быть объяснено не столько комбинацией диффузии и гидролитической деструкции, а скорее доминирующей реакцией нулевого порядка, отражающей начало развития гидролитической деструкции молекул ПГБ в условиях *in vitro*.

Диффузионно-кинетическое уравнение, описывающее линейную и нелинейную стадии вы-

свобождения ДПД из сферических объектов, как и в работах [21, 43], может быть записано в виде суммы двух вкладов: десорбции из сферы по диффузионному механизму (первое слагаемое в уравнении (1)) и высвобождения по реакции нулевого порядка (второе слагаемое)

$$\partial G_t / \partial t = D[\partial^2 G_t / \partial z^2 + (2/z)(\partial G_t / \partial z)] + k \quad (1)$$

Здесь  $D$  – постоянный (или интегральный) коэффициент диффузии ЛВ в полимерной микросфере ( $\text{см}^2/\text{с}$ );  $G_t(z, t)$ ,  $\partial G_t / \partial z$  и  $\partial^2 G_t / \partial z^2$  – текущая концентрация ЛВ (%), ее первая и вторая производные по координате диффузии ( $z$ ) соответственно;  $\partial G_t / \partial t$  – первая производная концентрации ЛВ по времени диффузии ( $t$ ) и  $k$  – константа гидролитического процесса деструкции ПГБ ( $\text{с}^{-1}$ ). Переход от уравнения (1) к традиционному диффузионному уравнению, справедливому для сферического объекта и, следовательно, для микросфер, проводили путем введения новых переменных  $C_t \equiv G_t - kt$  и  $u = C_t z$ :

$$\partial u / \partial t = D[\partial^2 u / \partial z^2] \quad (2)$$

Граничные и начальные условия для решения уравнения (2) записывали стандартным образом, справедливым для процесса десорбции из сферических объектов [44]: при  $t = 0 \rightarrow C_0 = \text{const}$  в интервале  $0 < z < R$ , при  $t > 0$  и  $z = R \rightarrow C_0 = 0$ , при  $t > 0$  и  $z = 0 \rightarrow u = C_t z = 0$ .

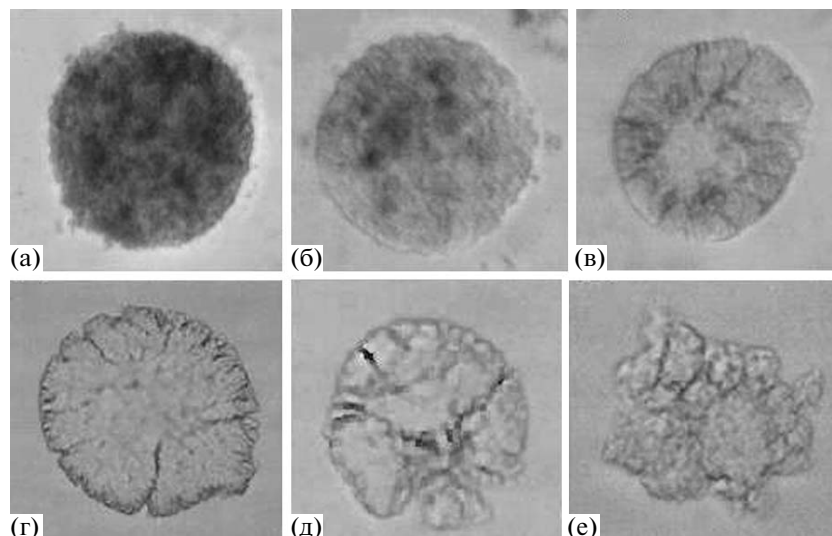
При отсутствии осложнений, возникающих на границе микросфера–водная среда (в данном случае это фосфатный буфер), в частности при отсутствии концентрационной поляризации, высвобождение ЛВ из сферических объектов подчиняется уравнению (2), описываемому диффузионный механизм десорбции низкомолекулярных веществ [44].

При относительно малых временах на начальном участке кинетической кривой десорбции, т.е. при условии  $M_t/M_\infty \leq 0.5-0.6$ , в качестве решения уравнения (2) справедлива аппроксимация

$$M_t/M_\infty = 6[(Dt/\pi^2 R^2)^{0.5}], \quad (3)$$

$M_t$ ,  $M_\infty$  – коммулятивная масса ЛВ, десорбированного из микросфер в момент времени  $t$  и при бесконечном времени ( $t \rightarrow \infty$ );  $R$  – средний радиус микросферы; остальные обозначения аналогичны обозначениям уравнения (1).

Графическое решение уравнения (3) в координатах  $(M_t/M_\infty) - t^{0.5}$  позволяет использовать его как критерий диффузионного механизма высвобождения ЛВ и одновременно количественно определить значение его коэффициента диффузии в полимерной фазе. На рис. 3 показаны начальные отрезки кинетических кривых высвобождения ДПД из микросфер ПГБ различного диаметра. Эти кривые представлены в координатах: относительная масса ЛВ, вышедшего из микросфер ДПД ( $M_t/M_\infty$ ) – корень квадратный из времени.



**Рис. 4.** Гидролитическая деградация microsфер из ПГБ диаметром 60 мкм с инкапсулированным ДПД на 1 (а), 5 (б), 12 (в), 17 (г), 20 (д) и 25-е сутки (е) инкубации в фосфатном буфере (рН 7.4) при 37°C.

Из уравнения (3) следует, что коэффициенты диффузии могут быть легко получены на основании соотношения

$$D_{\beta} = \pi^2 R^2 (\operatorname{tg} \beta)^2 / 36 \quad (4)$$

Здесь  $\operatorname{tg} \beta$  – тангенс угла наклона прямолинейного участка кинетической кривой в координатах  $(M_t/M_{\infty})-(t)^{0.5}$ . Значения коэффициентов диффузии ДПД, рассчитанные по уравнению (4) для microsфер различного диаметра, представлены в табл. 2. Как и в работе [45], для исследуемой системы ПГБ–ДПД наблюдается резкая зависимость коэффициентов диффузии от радиуса микрочастиц.

Продолжая анализ кинетических кривых в рамках диффузионного уравнения (2), отметим, что для относительно больших времен экспозиции microsфер в фосфатном буфере, а точнее при выполнении условия  $M_t/M_{\infty} \geq 0.5$ , решение этого уравнения имеет совершенно другой вид:

$$M_t/M_{\infty} = 1 - (6/\pi^2) \exp[-D_{\alpha} \pi^2 t / R^2] \quad (5)$$

Коэффициент диффузии в этом случае также определяется путем графического решения уравнения (5) в полулогарифмических координатах  $\ln(M_t/M_{\infty})-t$ , а именно

$$\ln[1-(M_t/M_{\infty})] = \ln(6/\pi^2) - D_{\alpha} \pi^2 t / R^2 \quad (6)$$

Примеры такого решения для microsфер различного диаметра представлены на рис. 3. Линейные участки кинетических кривых, отображенные в полулогарифмических координатах, позволяют рассчитать тангенс угла наклона  $\operatorname{tg} \alpha$ , а затем и собственно интегральный коэффициент диффузии

$$D_{\alpha} = \operatorname{tg} \alpha R^2 / \pi^2 \quad (7)$$

Отметим, что в случае молекулярной диффузии, подчиняющейся классическому уравнению Фика, следует ожидать равенства коэффициентов диффузии  $D_{\alpha} = D_{\beta}$ , рассчитанных двумя независимыми методами на начальном и завершающем участке кинетической кривой десорбции ЛВ по уравнениям (4) и (7). Действительно, из табл. 2 следует близость значений коэффициентов диффузии, рассчитанных для разных участков диффузионных кривых, что свидетельствует о классическом диффузионном механизме, определяющим кинетику первой стадии профиля высвобождения.

Одновременно с диффузией наблюдается линейная кинетика выхода ДПД (рис. 2). Вклад линейного кинетического процесса становится особенно заметен после завершения диффузионной стадии. При этом постоянная скорость высвобождения слабо зависит от диаметра частиц. Более наглядно это наблюдается для самых крупных по диаметру микрочастиц, что показано на этом

**Таблица 2.** Коэффициенты диффузии ДПД, выделяющегося из microsфер на основе ПГБ, определяющие диффузионную стадию выделения (уравнениям (4) и (7))

Диаметр microsферы $d \times 10^3$ , см	Коэффициент диффузии $D \times 10^{11}$ , см <sup>2</sup> /с	
	расчет по уравнению (7)	расчет по уравнению (4)
0.4	0.1	0.08
1.9	1.5	2.0
6.3	2.8	2.6
9.2	21.1	16

же рисунке. Тангенсы наклона линейных участков близки и соответствуют константе гидролитической деструкции ПГБ, подобно тому как это было показано ранее для его пленок. Собственно скорость гидролитического процесса деструкции ПГБ по уравнению нулевого порядка не зависит от размера образца, что и наблюдается на приведенном рисунке.

Внешний вид кривых и низкая скорость высвобождения ДПД удовлетворительно согласуются с кинетикой потери массы биополимера, измеренной в тех же условиях для пленок ПГБ приблизительно той же толщины (40 мкм), что и диаметры микросфер [46]. За исключением начального отрезка времени, где наблюдается высокая скорость потери массы (так называемый "burst effect" [47]), основное падение массы пленок во времени также протекает линейно, т.е. в соответствии с кинетическим уравнением нулевого порядка. Медленная потеря массы образцов в том же временном интервале, что и линейное высвобождение ДПД, свидетельствует о развитии гидролитической деструкции макромолекул ПГБ. Достаточно наглядно существование деструкции подтверждается серией фотографий микрочастиц, полученных через различные промежуточные времена их нахождения в буферном фосфатном растворе (рис. 4). Таким образом, как потеря массы ПГБ, так и наблюдаемая потеря формы и деградация микросфер с инкапсулированным ДПД свидетельствуют о существенном вкладе гидролитического процесса в процесс высвобождения ДПД.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы сообщаем о создании микросфер различного диаметра (от 4 до 92 мкм в диаметре), полученных из биodeградируемого ПГБ и биологически активного вещества ДПД. В фосфатном буфере при 37°C эти микросферы обладают пролонгирующим эффектом, который проявляется в длительном (более месяца) высвобождении ДПД с постоянной скоростью. Анализ кинетических кривых высвобождения ЛВ в сочетании с предыдущими измерениями потери массы ПГБ, а также с учетом изменения внешнего вида частиц показал, что их кинетический профиль зависит от комбинации диффузионного процесса и гидролитической деструкции биополимера. Измерены диффузионные константы, показана их связь с диаметром микрочастиц. Для микросфер большого диаметра существование на кинетических кривых длительного линейного участка позволит использовать ПГБ–ДПД микросистемы для локальной контролируемой доставки ЛВ. Введение ДПД в полученные микросферы ПГБ представляется перспективным при создании новых инъекционных лекарственных

систем локального долговременного антипролиферативного и антитромбогенного действия, например для предотвращения развития рестеноза (сужения диаметра) сосудов, часто наблюдаемого после кардиохирургических операций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валуев Л.И., Валуева Т.А., Валуев И.Л., Платэ Н.А.* // Успехи биол. химии. 2003. Т. 43. № 1. С. 307.
2. *Katz B., Rosenberg A., Frishman W.H.* // Am. Heart J. 1995. V. 129. P. 359.
3. *Lindsay M.A.* // Drug Discovery Today. 2005. V. 10. P. 1683.
4. *Brannon-Peppas L.* // Medical Plastics and Biomaterials. 1997. № 11. P. 46.
5. *Sarkar K., Sharma S.K., Sachdeva R., Romeo F., Garza L., Mehta J.L.* // Expert. Rev. Cardiovasc. Ther. 2006. V. 4. P. 543.
6. *Kufe D.W., Pollock K.E., Weichselbaum R.R., Bast R.C. jr., Gansler T.S., Holland J.F., Frei III E.* Holland Frei Cancer Medicine. Sec. 12: Chemotherapeutic Agents. Ontario: BC Decker Inc, 2003.
7. *Masaki T., Kamerath C.D., Kim S.J., Leyboldt J.K., Mohammad S.F., Cheung A.K.* // Blood Purif. 2004. V. 22. P. 307.
8. *Serebruany V.L., Malinin A.I., Eisert R.M., Sane D.C.* // Am. J. Hematol. 2004. V. 75. P. 40.
9. *Zhu W., Masaki T., Bae Y.H., Rathi R., Cheung A.K., Kern S.E.* // J. Biomed. Mater. Res. 2006. V. 77. № 4. P. 135.
10. *Solheim E., Sudmann B., Bang G., Sudmann E.* // J. Biomed. Mater. Res. 2000. V. 49. № 2. P. 257.
11. *Bostman O., Pihlajamaki H.* // Biomaterials. 2000. V. 21. № 12. P. 2615.
12. *Lickorish D., Chan J., Song J., Davies J.E.* // Eur. Cell. Mater. 2004. V. 13. № 8. P. 12.
13. *Khouw I.M., van Wachem P.B., de Leij L.F., van Luyn M.J.* // J. Biomed. Mater. Res. 1998. V. 41. P. 202.
14. *Su S.H., Nguyen K.T., Satasiya P., Greilich P.E., Tang L., Eberhart R.C.* // J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 2005. V. 16. № 3. P. 353.
15. *Ignatius A.A., Claes L.E.* // Biomaterials. 1996. V. 17. № 8. P. 831.
16. *Rihova B.* // Adv. Drug. Delivery Rev. 1996. V. 21. P. 157.
17. *Ceonzo K., Gaynor A., Shaffer L., Kojima K., Vacanti C.A., Stahl G.L.* // Tissue Eng. 2006. V. 12. № 2. P. 301.
18. *Fambri L., Migliaresi C., Kesenci K., Piskin E.* // Biodegradable Polymers. In Integrated Biomaterial Science / Ed. by R. Barbucci. New York: Springer, 2007. P. 119.
19. *Hazer B., Steinbüchel A.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007. V. 74. P. 1.
20. *Chen G.Q., Wu Q.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 11. P. 6565.

21. Бонарцев А.П., Бонарцева Г.А., Махина Т.К., Мышкина В.Л., Лучинина Е.С., Лившиц В.А., Босхомджи-ев А.П., Маркин В.С., Иорданский А.Л. // Прикл. биохимия и микробиология. 2006. Т. 42. № 6. С. 710.
22. Kunze C., Edgar Bernd H., Androsch R., Nischan C., Freier T., Kramer S., Kramp B., Schmitz K.P. // Biomaterials. 2006. V. 27. № 2. P. 192.
23. Wollenweber M., Domaschke H., Hanke T., Boxberger S., Schmack G., Gliesche K., Scharnweber D., Worch H. // Tissue Eng. 2006. V. 12. № 2. P. 345.
24. Nebe B., Forster C., Pommerenke H., Fulda G., Behrend D., Bernewski U., Schmitz K.P., Rychly J. // Biomaterials. 2001. V. 22. № 9. P. 2425.
25. Deng Y., Lin X.S., Zheng Z., Deng J.G., Chen J.C., Ma H., Chen G.Q. // Biomaterials. 2003. V. 24. № 8. P. 4273.
26. Pompe T., Keller K., Mothes G., Nitschke M., Teese M., Zimmermann R., Werner C. // Biomaterials. 2007. V. 28. № 1. P. 28.
27. Qu X.H., Wu Q., Liang J., Zou B., Chen G.Q. // Biomaterials. 2006. V. 27. № 4. P. 2944.
28. Qu X.H., Wu Q., Zhang K.Y., Chen G.Q. // Biomaterials. 2006. V. 27. № 7. P. 3540.
29. Shishatskaya E.I., Volova T.G., Puzyr A.P., Mogilnaya O.A., Efremov S.N. // J. Mater. Sci., Mater. Med. 2004. V. 15. № 6. P. 719.
30. Kramp B., Bernd H.E., Schumacher W.A., Blynow M., Schmidt W., Kunze C., Behrend D., Schmitz K.P. // Laryngorhinotologie. 2002. V. 81. № 5. P. 351.
31. Seebach D., Brunner A., Burger H.M., Schneider J., Reusch R.N. // Eur. J. Biochem. 1994. V. 224. № 2. P. 317.
32. Reusch R.N., Huang R., Kosk-Kosicka D. // FEBS Lett. 1997. V. 412. № 3. P. 592.
33. Reusch R.N., Bryant E.M., Henry D.N. // Acta Diabetol. 2003. V. 40. № 2. P. 91.
34. Norris V. // Cell. Mol. Biol. 2005. V. 14. № 7. P. 629.
35. Theodorou M.C., Panagiotidis C.A., Panagiotidis C.H., Pantazaki A.A., Kyriakidis D.A. // Biochim. Biophys. Acta. 2006. V. 1760. № 6. P. 896.
36. Larsen T, Nielsen N.I. // J. Dairy Sci. 2005. V. 88. № 6. P. 2004.
37. Wiggam M.I., O'Kane M.J., Harper R., Atkinson A.B., Hadden D.R., Trimble E.R., Bell P.M. // Diabetes Care. 1997. V. 20. P. 1347.
38. Akita S., Einaga Y., Miyaki Y., Fujita H. // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 774.
39. Ребров А.В., Дубинский В.А., Некрасов Ю.П., Бонарцева Г.А., Статт М., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 347.
40. Siepmann J., Siepmann F. // Progr. Colloid Polym. Sci. 2006. V. 133. P. 15.
41. Siepmann J., Faisant N., Benoit J.P. // Pharm. Res. 2002. V. 19. P. 1885.
42. Siepmann J., Elkharraz K., Siepmann F., Klose D. // Biomacromolecules. 2005. V. 6. P. 2312.
43. Kosenko R.Y., Pankova Y.N., Iordanskii A.L., Zaikov G.E. // J. Balkan Tribological Association. 2007. V. 13. P. 242.
44. Crank J. // The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
45. Witt C., Kissel T. // Eur. J. Pharmaceutics Biopharmaceutics. 2001. V. 51. P. 171.
46. Bonartsev A.P., Livshits V.A., Makhina T.A., Myshkina V.L., Bonartseva G.A., Iordanskii A.L. // eXPRESS Polym. Lett. 2007. V. 1. № 12. P. 797.
47. Hasan A.S., Socha M., Lamprecht A., Ghazouani F.E., Sapin A., Hoffman M., Maincent P., Ubrich N. // Int. J. Pharmaceutics. 2007. V. 344. P. 53.



# Высокомолекулярные соединения

## Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2009, том 51, № 7, с. 1252–1253

### ВАСИЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ КОРШАК (К 100-летию со дня рождения)



Рассматривая с позиций влияния на жизнедеятельность человека завершившийся недавно XX век, можно с полным правом назвать его веком полимеров. Академик Василий Владимирович Коршак стоял у истоков этого направления в нашей стране. Исследования его школы, несомненно, внесли в полимерную науку существенный вклад. К сожалению, уходит в прошлое то время, когда многие выдающиеся российские ученые-химики были энциклопедистами. Василий Владимирович принадлежал к их числу. Круг его интересов и знаний в области химии был обширен и многогранен, но, конечно, в первую очередь он является одним из основоположников современной синтетической химии высокомолекулярных соединений.

Начиная с 1940–1950-х годов, Василий Владимирович с сотрудниками проводил исследования в области поликонденсации, ставшие классическими. Эти работы не только обогатили

полимерную науку фундаментальными знаниями основных закономерностей поликонденсации, но и привели к открытию и развитию ряда ее новых видов. К ним относятся полирекомбинация, окислительная дегидрополиконденсация, ознаменовавшаяся открытием карбина, полициклотримеризация ароматических кеталей с последующим образованием полифениленов, конформационно-специфическая поликонденсация, поликоординация, полигетероциклизация, открывшая широкие возможности создания новых типов термостойких полигетероариленов.

В.В. Коршак с учениками подробно исследовал и различные аспекты полимеризации: полимеризацию лактамов, лактонов, полициклотримеризацию ацетиленовых производных и соединений с C–N-кратными связями и др.

Исключительно большое внимание уделялось синтезу и изучению различных элементо-органических полимеров, таких как координационные, карборансодержащие, полиорганофосфазены и др.

Школа В.В. Коршака всегда уделяла большое внимание исследованию связи между химическим строением полимеров и их физико-химических характеристиками. Цель этих работ – поиск путей направленного макромолекулярного дизайна полимерных структур и получение полимеров с желаемым комплексом свойств.

Василий Владимирович выдвинул и развил очень важную для полимерной химии концепцию разноразности. Он неоднократно подчеркивал необходимость ее развития и путей управления, ибо без этого невозможна должная разработка проблемы “структура–свойства” полимеров, а следовательно и дальнейшее совершенствование существующих и создание новых полимерных материалов со все более высокими параметрами.

Для В.В. Коршака и его школы было характерно сочетание высокого теоретического уровня фундаментальных исследований с их практической направленностью. Были разработаны такие

волокнообразующие полимеры, как лавсан и анид, разнообразные новые тепло- и термостойкие полигетероарилены, элементоорганические полимеры, клей циакрин широкого спектра действия, волокно витлан с ценными тромборезистентными свойствами, ударопрочный капрон (капролит), антифрикционные самосмазывающиеся пластики с уникальным комплексом свойств, обеспечивающие работоспособность узлов трения в экстремальных условиях при повышенных температурах и нагрузках, и многое другое.

Выдающийся вклад в становление отечественной химии высокомолекулярных соединений и подготовку специалистов в этой области внесли многочисленные труды В.В. Коршака и его сотрудников. Особенно следует выделить монографию “Химия высокомолекулярных соединений”, изданную в 1950 г. Это одна из первых книг на русском языке, в которой были обобщены достижения полимерной науки того времени и представлены основы оригинальной классификации высокомолекулярных соединений. Книга получила широкое признание и впоследствии легла в основу рекомендаций ИЮПАК по номенклатуре полимеров. Другие работы В.В. Коршака также пользуются широкой известностью и заслуженным признанием как в нашей стране, так и за рубежом. Некоторые из них переведены на английский, японский, китайский, немецкий, чешский, польский и русский языки.

Василий Владимирович был прекрасным педагогом. Круг его учеников разного ранга (от студентов до докторов наук и профессоров) огромен, все они почитали и ценили своего учителя как выдающегося ученого и замечательного, бесконечно доброжелательного человека, готового в трудную минуту прийти на помощь и оказать поддержку каждому сотруднику.

Большое внимание В.В. Коршак всегда уделял научно-организационной деятельности. С 1978 по 1988 г. он возглавлял Научный совет по высокомолекулярным соединениям АН СССР, с 1979 по 1988 г. был руководителем советской части Проблемной комиссии многостороннего сотрудничества академий наук социалистических стран по проблеме “Высокомолекулярные соединения”. Многие годы он являлся членом Бюро Отделения общей и технической химии Академии наук СССР, председателем Экспертного совета и членом Пленума Высшей аттестационной комиссии, членом научно-технических советов АН

СССР, ГНТК, отраслевых институтов. С 1951 по 1972 г. он — главный редактор журнала “Успехи химии”, с 1973 по 1988 г. — журнала “Высокомолекулярные соединения”, 50-летие которого отмечается в этом году.

Василий Владимирович дважды был удостоен звания лауреата Государственной премии СССР, в 1986 г. ему была присуждена Ленинская премия за цикл основополагающих исследований в области полимерной химии. За выдающиеся заслуги в области полимерной науки и техники он был награжден шестью орденами и многими медалями.

Особенно много В.В. Коршак сделал для развития полимерной науки в ИНЭОС АН СССР и на кафедре химической технологии пластических масс в МХТИ (в настоящее время РХТУ) им. Д.И. Менделеева. Созданная им еще в 1938 г. лаборатория высокомолекулярных соединений ИНЭОС, где многие годы успешно развиваются различные перспективные полимерные направления, явилась родоначальницей ряда других полимерных лабораторий института как синтетического, так и физико-химического профиля. Это позволяет не только получать новые полимеры, но и всесторонне изучать их разнообразные свойства.

В.В. Коршак ушел из жизни 14 июня 1988 г. Созданная им научная школа продолжает активно функционировать, интенсивно развивая новые направления синтетической полимерной химии и бережно сохраняя заложенные Василием Владимировичем в души его учеников традиции неизменного энтузиазма и преданности полимерной науке, сочетающиеся с постоянной взаимной доброжелательностью к коллегам по работе.

В предлагаемом вниманию читателя номере журнала представлены работы (обзоры и оригинальные статьи) учеников В.В. Коршака, развивающие его идеи в области поликонденсации и химической модификации полимеров, а также статья профессора Х. Крихельдорфа, посвященная одной из важнейших проблем в химии полимеров — связи между образованием макроциклов и линейных полимеров.

Более подробные сведения о Василии Владимировиче Коршаке можно найти в опубликованной в 2003 г. в издательстве “Наука” книге “Академик Василий Владимирович Коршак. Очерки, воспоминания, книги, обзорные работы В.В. Коршака и его школы”.

УДК 541.64:542.954

## НОВЫЕ СУЛЬФИРОВАННЫЕ ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2009 г. А. Л. Русанов\*, Е. Г. Булычева\*, М. Г. Бугаенко\*, А. Ю. Лейкин\*,  
С. А. Шевелев\*\*, М. Д. Дутов\*\*, О. В. Серушкина\*\*, В. Ю. Войтекунас\*\*\*, М. Абади\*\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 47

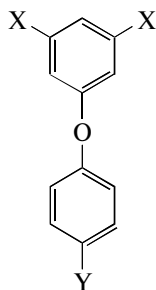
\*\*\* Университет Монпелье  
34095 Монпелье Седекс 5, пл. Эжен Батайон, 2, Франция

Новый ароматический диамин с сульфокислотными группами 3,5-диаминодифенилоксид-4'-сульфо-  
кислота получен в результате постадийных превращений с использованием в качестве исходного  
соединения 1,3,5-тринитробензола, являющегося продуктом деметилирования 2,4,6-тринитро-  
толуола. Взаимодействием этого диамина с диангидами нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой и  
изофталоил-бис-нафталево-кислот в феноле в присутствии триэтиламина, бензойной кислоты и  
бензимидазола синтезированы триэтиламмонийные соли соответствующих сульфированных поли-  
нафтилимидов; раскислением этих солей получены целевые сульфированные полинафтилимиды,  
представляющие потенциальный интерес в качестве протонпроводящих мембран.

Сульфированные полинафтилимиды (СПНИ) привлекли значительное внимание исследователей, работающих над созданием новых протон-  
проводящих мембран для топливных элементов [1, 2]. В ряду синтезированных СПНИ особый

интерес представляют полимеры, содержащие сульфокислотные группы в боковых фрагментах макромолекул [3, 4], что позволяет реализовать микрофазно-разделенные структуры, благоприятствующие транспорту протонов [1–4].

Таблица 1. Некоторые характеристики соединений общей формулы



X	Y	T <sub>пл</sub> , °C	Брутто-формула	Элементный анализ, %					Выход, %
				(найдено/вычислено)					
				C	H	N	S	Cl	
NO <sub>2</sub>	H	119.5–120.5	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55.80	3.20	10.90	–	–	95
				55.39	3.10	10.77			
NO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	68–70	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S	42.16	2.50	8.01	9.24	–	89
				42.36	2.37	8.23	9.42		
NH <sub>2</sub> *	SO <sub>3</sub> H	>350	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SCl	45.46	4.34	8.92	10.49	10.69	65
				45.50	4.14	8.84	10.12	11.19	

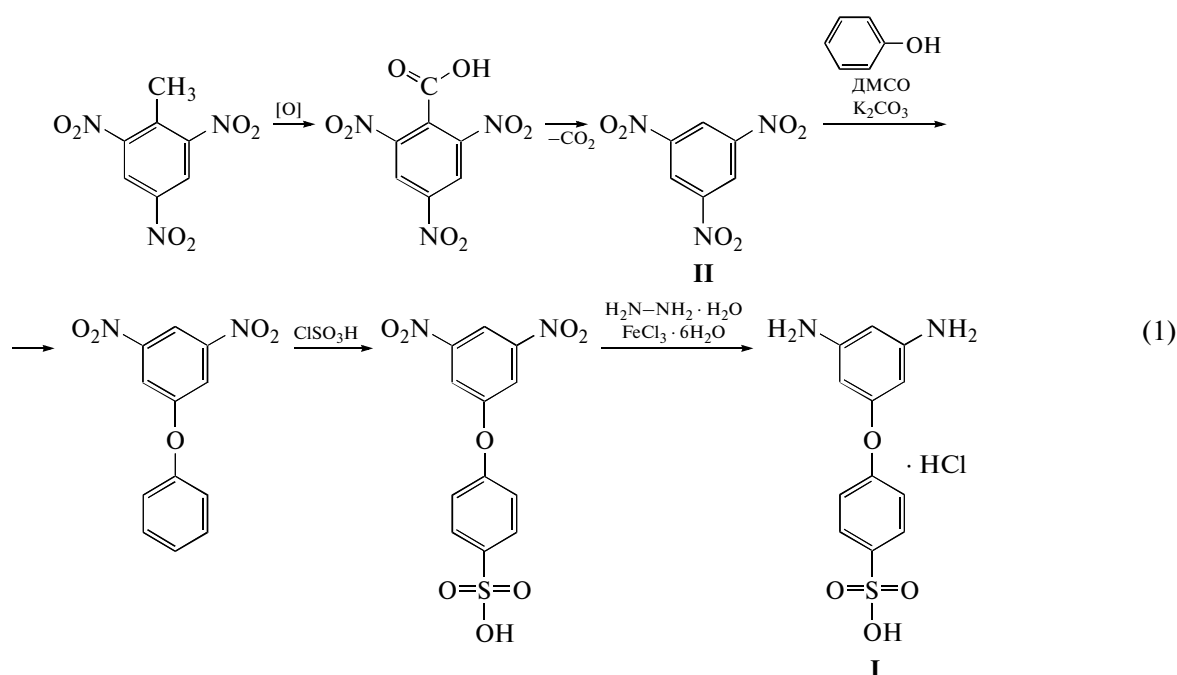
\* Характеристики и расчеты приведены для моногидрохлорида 3,5-диаминодифенилоксид-4'-сульфо-кислоты.

E-mail: bulychev@ineos.ac.ru (Булычева Елена Георгиевна).

Подобные СПНИ получают взаимодействием *бис*-нафталевых ангидридов, и в первую очередь — диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с сульфированными диаминами, содержащими сульфокислотные группы в боковых фрагментах; подобные диамины обычно получают в результате многостадийных реакций, что определяет их малую доступность и высокую стоимость. В продолжение наших работ по синтезу ароматических конденсационных мономеров и полимеров на основе подлежащего демилитаризации и утилизации 2,4,6-тринитротолуола [5–7], мы осуществили синтез нового диамина 3,5-диаминодифенилоксид-4'-сульфо кислоты (I) и СПНИ на его основе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез соединения I был осуществлен согласно схеме (1) в результате простейших превращений 1,3,5-тринитробензола (II), являющегося продуктом окислительного деметилирования 2,4,6-тринитротолуола [8]; превращения II включали замещение одной нитрогруппы под действием фенола [9, 10] в условиях ароматического нуклеофильного нитрозамещения [11, 12]; сульфирование полученного таким образом 3,5-динитродифенилоксида с образованием 3,5-динитродифенилоксид-4'-сульфо кислоты; восстановление 3,5-динитродифенилоксид-4'-сульфо кислоты до соединения I:

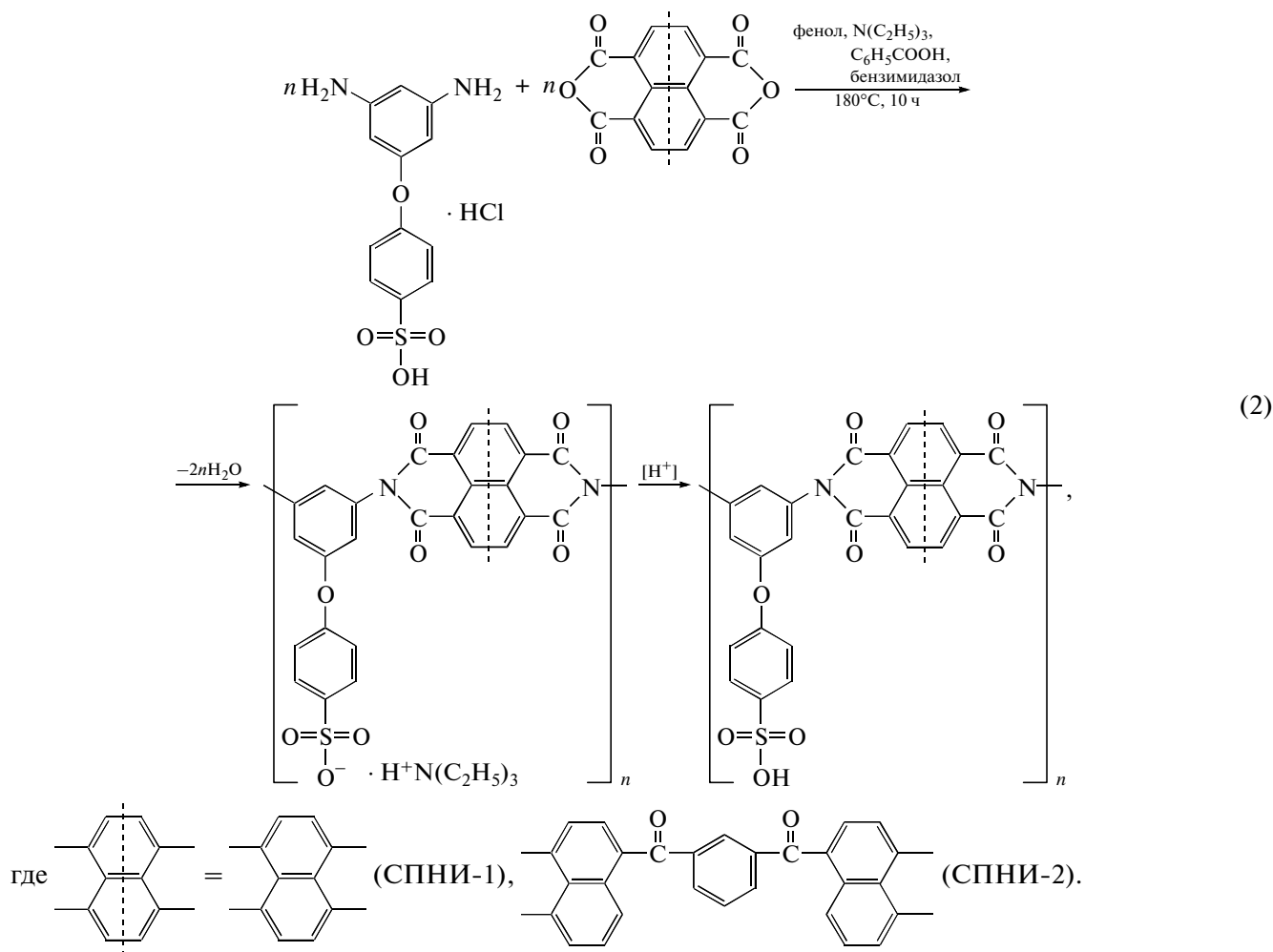


Строение целевого продукта I и промежуточных соединений было подтверждено данными элементного анализа (табл. 1), спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и (для некоторых соединений) масс-спектрального анализа (см. Экспериментальную часть). Кроме того, образование 3,5-динитродифенилоксида, 3,5-динитродифенилоксид-4'-сульфо кислоты и соединения I было подтверждено данными ИК-Фурье спектроскопии. В частности, в спектре 3,5-динитродифенилоксида содержатся максимумы поглощения в области 1540 и 1345  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к несимметричным и симметричным колебаниям групп  $\text{NO}_2$  [13], а также в области 1250  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие несимметричным колебаниям  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$  [13].

В ИК-спектре 3,5-динитродифенилоксид-4'-сульфо кислоты наряду с упомянутыми выше максимумами поглощения (1540, 1345 и 1250  $\text{cm}^{-1}$ ) со-

держатся максимумы поглощения в области 639, 1036, 1202  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\text{S}=\text{O}$  в сульфокислотных группах [14]. В ИК-спектре продукта I отсутствуют максимумы поглощения, соответствующие нитрогруппам, но остаются максимумы поглощения, характерные для простых эфирных связей (1227  $\text{cm}^{-1}$ ) и сульфокислотных групп (628, 1032, 1208  $\text{cm}^{-1}$ ), а также появляются максимумы поглощения 3555, 3458 и 3365  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для первичных аминогрупп [13].

СПНИ на основе соединения I синтезированы взаимодействием этого соединения с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты или диангидридом изофталойл-*бис*-нафталевой кислоты [1,3-*бис*-(1,8-дикарбоксихаптоил-4)-бензола] [15] в соответствии со схемой



Реакцию взаимодействия соединения I с диангидридами *bis*-нафталевых кислот осуществляли по модифицированной общей методике синтеза СПНИ [1, 2] в среде фенола с использованием триэтиламина (для депротонирования аминогрупп и образования СПНИ в виде их триэтиламмониевых солей) и бензойной кислоты в сочетании с бензимидазолом, выполняющих функции катализатора полициклоконденсационного процесса [16]. Образование промежуточных СПНИ в виде триэтиламмониевых солей способствует гомогенному течению поликонденсации и предотвращает процессы десульфирования СПНИ. Поликонденсация в гомогенных условиях приводила к получению триэтиламмониевых солей СПНИ, растворимых в *m*-крезоле и диполярных апротонных растворителях — ДМСО, ДМАА, ДМФА, *N*-метилпирролидоне (МП).

Строение триэтиламмониевых солей СПНИ было подтверждено данными ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре полимера на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты содержатся максимумы поглощения в областях 1716 и 1679 см<sup>-1</sup> (симметричные и не-

симметричные колебания карбонилы нафтиламидного цикла (рис. 1)), при 1333 см<sup>-1</sup> (симметричные колебания связи С–N нафтиламида [3, 14, 17–19]), а также в области 768 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания нафтиламидного цикла [19–23]). Кроме того, в спектре наблюдаются максимумы поглощения при 1249 см<sup>-1</sup> (несимметричные колебания связи С<sub>ар</sub>–O [13]), 1168 и 1029 см<sup>-1</sup> (асимметричные и симметричные колебания связей S=O в сульфокислотных группах [3, 18]).

ИК-спектр аммониевой соли полимера на основе соединения I и 1,3-*bis*-(1,8-дикарбокси-нафтоил-4-)бензола аналогичен ИК-спектру соли СПНИ-1. Отличие состоит в появлении очень слабого максимума в области 1773 см<sup>-1</sup>, обусловленного, вероятно, колебаниями концевых карбонильных групп ангидридных циклов.

Еще одним максимумом поглощения, присутствующим в ИК-спектре СПНИ-2 и отсутствующим в спектре СПНИ-1, является максимум в области 780 см<sup>-1</sup>, относящийся, по-видимому, к неплоским деформационным колебаниям в дизамещенных ароматических кольцах [13].

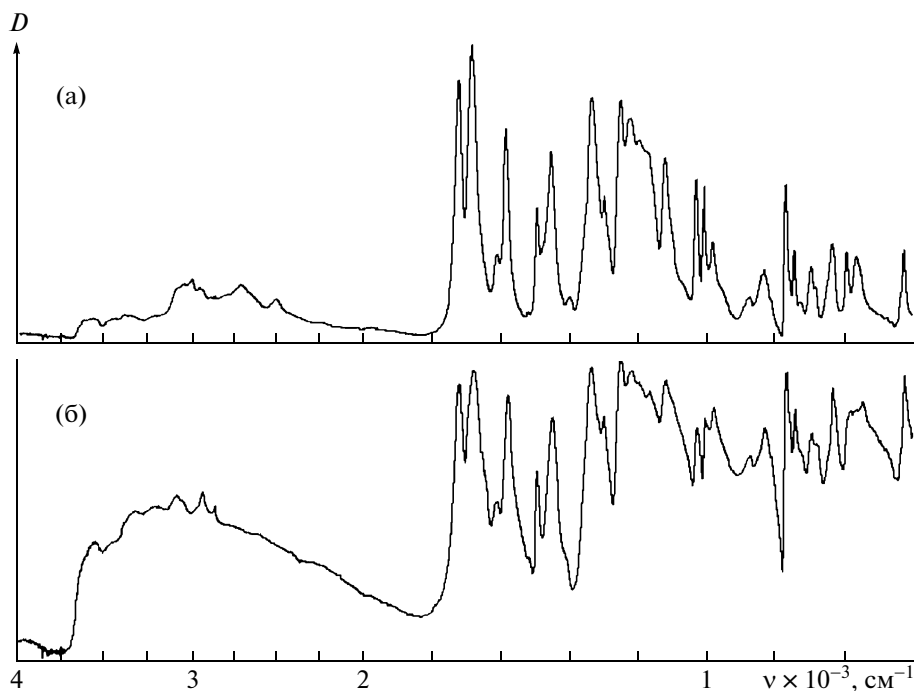


Рис. 1. ИК-спектры СПНИ-1 в виде аммониевой соли (а) и в кислотной форме (б).

В ИК-спектрах обоих рассматриваемых полимеров в области  $3700\text{--}2250\text{ см}^{-1}$  содержится набор максимумов поглощения триэтиламмониевых солей сульфокислотных групп полимеров.

Триэтиламмониевые соли СПНИ имеют высокие вязкостные характеристики и ММ, определенные методом ГПХ (табл. 2). Не исключено, что столь высокие значения ММ обусловлены образованием ассоциатов [17], что, в частности, подтверждается формированием в результате полилива из растворов в ДМСО лишь хрупких пленок.

Превращение триэтиламмониевых солей СПНИ в кислотные формы достигалось путем выдерживания пленок в  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  при  $40^\circ\text{C}$  в течение 72 ч [3].

Строение полученных кислотных форм СПНИ было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Основное различие между ИК-спектрами СПНИ в их солевых и кислотных формах наблюдается в области  $2700\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ , где для солевых форм проявляются два четких максимума поглощения, а для кислотных форм эти максимумы поглощения отсутствуют.

СПНИ, содержащие свободные сульфокислотные группы, не полностью растворялись в ДМСО, ДМАА и МП.

Исследование термостойкости синтезированных СПНИ в виде их кислотных форм методом динамического ТГА (воздух,  $\Delta T = 4.5$  град/мин) (рис. 2) показало, что оба полимера теряют массу до  $100^\circ\text{C}$ , что обусловлено удалением абсорбиро-

ванной влаги; потери массы в области  $300^\circ\text{C}$  связаны с десульфированием полимеров, а выше  $500^\circ\text{C}$  — с деструкцией основных цепей макромолекул. Подобный ход кривых ДТГА характерен для большинства описанных СПНИ [1, 2].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез мономерных соединений

3,5-Динитродифенилоксид получали по следующей методике. К смеси 2.35 г (0.025 моля) фенола, 20 мл ДМСО и 1.6 г (0.0125 моля)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при  $80^\circ\text{C}$  приливали раствор 5.33 г (0.025 моля) тринитробензола в 5 мл ДМСО, нагретого до  $80^\circ\text{C}$ , выдерживали при этой температуре 3 ч и выливали в 125 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили. Выход 3,5-динитродифенилоксида 6.2 г (95%),  $T_{\text{пл}} = 119\text{--}120.5^\circ\text{C}$ , что находится в согласии с литературными данными [9]. Спектр

Таблица 2. Некоторые характеристики триэтиламмониевых солей СПНИ

Полимер	$\eta_{\text{прив}}(\text{ДМСО}, 0.5\%), \text{ дЛ/г}$	$\frac{M_w}{M_n}$
СПНИ-1	1.14	$\frac{416700}{277500}$
СПНИ-2	1.07	$\frac{598800}{124800}$

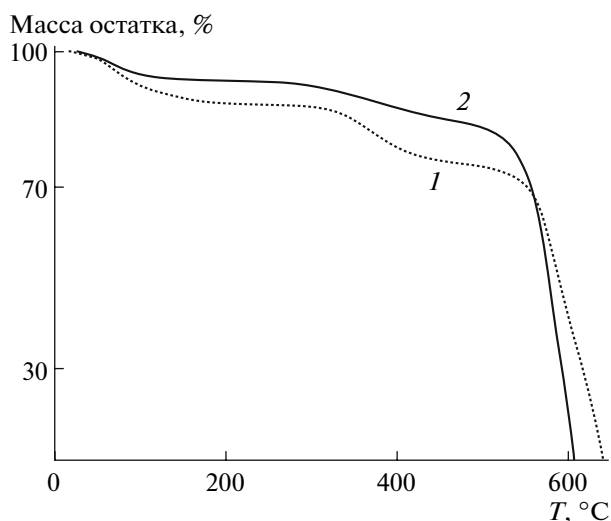


Рис. 2. Кривые динамического ТГА полимеров СПНИ-1 (1) и СПНИ-2 (2) в виде их кислотных форм.

ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ): 7.13 (д, 2Н), 7.33 (т, 1Н), 7.49 (т, 2Н), 8.09 (д, 2Н), 8.71 (т, 1Н). Масс-спектр: 260 ( $\text{M}^+$ ).

3,5-Динитродифенилоксид-4'-сульфо кислоту получали по следующей методике. К суспензии 26 г (0.1 моля) 3,5-динитродифенилоксида в 135 мл дихлорэтана при перемешивании добавляли по каплям 7 мл (0.105 моля) хлорсульфоновой кислоты. Раствор нагревали до кипения и кипятили с обратным холодильником 6.5 ч. Затем смесь охлаждали и добавляли 600 мл  $\text{CCl}_4$ . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали чистым  $\text{CCl}_4$  и сушили над КОН. Выход 30.3 г (89%),  $T_{\text{пл}} = 68\text{--}70^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ): 7.18 (д, 2Н,  $^3J = 9.2$ ); 7.72 (д, 2Н,  $^3J = 9.2$ ); 8.17 (д, 2Н,  $^4J = 1.8$ ); 8.57 (т, 1Н,  $^4J = 1.8$ ).

3,5-Диаминодифенилоксид-4'-сульфо кислоту получали следующим образом. Смесь 6.80 г (0.02 моля) 3,5-динитродифенилоксид-4'-сульфо кислоты, 70 мл метанола, 0.8 г (0.02 моля) NaOH, 7.8 мл  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.09 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 4 г активированного угля и 30 мл воды кипятили с обратным холодильником 7.5 ч и фильтровали в горячем виде. Фильтрат упаривали в вакууме, остаток сушили, помещали в смесь 5 мл концентрированной HCl, 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и доводили до кипения. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили в вакууме над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , получая 4.13 г (65%) гидрохлорида 3,5-диаминодифенилоксид-4'-сульфо кислоты (I) с  $T_{\text{пл}} > 350^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ): 6.31 (д, 2Н,  $^4J = 1.8$ ); 6.49 (т, 1Н,  $^4J = 1.8$ ); 7.02 (д, 2Н,  $^3J = 8.5$ ); 7.66 (д, 2Н,  $^3J = 8.5$ ).

### Синтез СПНИ

Общая методика синтеза СПНИ-I и СПНИ-II в виде триэтиламмониевых солей приведена ниже.

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона и обратным холодильником, помещали 1.58 г (0.005 моля) соединения I, 25 мл фенола, 1.4 мл триэтиламина и нагревали при  $50^\circ\text{C}$  до полного растворения диамина. После этого добавляли 0.005 моля соответствующего диангирида, 0.005 моля бензойной кислоты, 0.005 моля бензимидазола. Смесь нагревали до  $80^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, затем поднимали температуру до  $180^\circ\text{C}$  и перемешивали при этой температуре 20 ч. После охлаждения до комнатной температуры полимер осаждали в ацетон, экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета, высушивали в вакууме при  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

### Получение СПНИ в кислотной форме

Из 5–7%-ных растворов в ДМСО полимеров СПНИ (в форме триэтиламмониевых солей) поливали пленки на стеклянную подложку, высушивали в течение 1 ч при  $80^\circ\text{C}$ , затем 1 ч при  $100^\circ\text{C}$  и еще 10 ч при  $120^\circ\text{C}$ . Пленки вымачивали в метаноле при  $40^\circ\text{C}$  48 ч для удаления остатков растворителя, а далее выдерживали в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 72 ч при  $40^\circ\text{C}$ . Обработанные таким образом пленки тщательно промывали водой погружением на 48 ч при  $40^\circ\text{C}$ , далее сушили в вакууме по 1 ч при 150 и  $180^\circ\text{C}$ .

ИК-спектры индивидуальных соединений и полимеров регистрировали на ИК-Фурье спектрометрах Nicolet "Magna-750" и IFS-25 фирмы "Bruker" в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на спектрометре "Bruker Avance-300" Хим. сдвиги указаны в миллионных долях относительно сигнала растворителя (ДМСО- $d_6$ ).

Динамический ТГА проводили на воздухе на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдеи при скорости подъема температуры  $4.5\text{ град/мин}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yin Y., Yamada O., Tanaka K., Okamoto K.-I. // Polym. J. 2006. V. 38. № 3. P. 197.
2. Marestin C., Gebel G., Diat O., Mercie R. // Adv. Polym. Sci. 2008. V. 216. P. 185.
3. Chen S., Yin Y., Tanaka K., Kito H., Okamoto K.-I. // Polymer. 2006. V. 47. № 8. P. 2660.
4. Hu Z., Yin Y., Chen S., Yamada O., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 9. P. 2862.

5. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Лихачев Д.Ю., Шевелев С.А., Тартаковский В.А. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 1011.
6. Rusanov A.L., Komarova L.G., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A. // Recent Progress in Polycondensation / Ed. by T. Matsumoto. Trivandrum, India: Research Signpost, 2002. P. 117.
7. Abadie M.J.M., Rusanov A.L., Komarova L.G., Voytekunas V.Yu. // Practical Guide to Polyimides. Shawbury, UK: RAPRA, 2007. P. 31.
8. Garner W.E., Alberney C.L. // Proc. Chem. Soc. 1921. V. 99. P. 213.
9. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Шевелева Т.С., Аскадский А.А., Бычко К.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1462.
10. Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Елишина Л.Б., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2082.
11. Bannett J.F., Zahler R.E. // Chem. Revs. 1951. V. 49. № 2. P. 273.
12. Русанов А.Л., Такекоши Е. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1449.
13. Беллами Л.Д. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
14. Miyatake K., Yasuda T., Hirai M., Nanasawa M., Watanabe M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 1. P. 157.
15. Korshak V.V., Bulycheva E.G., Shifrina Z.B., Berlin A.M., Shalikian M.O., Butskhrikidze B.A., Rusanov A.L., Mironov G.S., Moskvichev Yu.A., Timoshenko G.N., Titov V.I., Jedlinski Z., Palivoda A. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. № 8. S. 460.
16. Sek D., Pijet P., Wanic A. // Polymer. 1992. V. 33. № 1. P. 190.
17. Genies C., Mercier R., Sillion B., Cornet N., Gebel G., Pineri M. // Polymer. 2001. V. 42. № 2. P. 359.
18. Li Y., Jin R., Wong Z., Cui Z., King W., Gao L. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2007. V. 45. № 2. P. 222.
19. Araujo S., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л., Беломоина Н.М., Костоглодов П.В., Фомин Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1493.
20. Ishida H., Wellinghoff S.T., Baer E., Koenig J.L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 826.
21. Ishida H., Huang M.T. // Spectrochim. Acta. A. 1995. V. 51. № 3. P. 319.
22. Кардаш И.Е., Лихачев Д.Ю., Кротович М.Б., Козлова Н.В., Журавлева И.Л., Богачев Ю.С., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1364.
23. Snyder R.W., Thomson B., Bartges B., Czerniawski D., Painter P.C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 11. P. 4166.



УДК 541.64:542.954

## НОВЫЕ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

© 2009 г. А. Ю. Лейкин\*, А. Л. Русанов\*\*

\*Инжиниринговый центр водородных технологий и альтернативной энергетики  
Национальной инновационной компании “Новые энергетические проекты”

119034 Москва, ул. Пречистенка, 18

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Принята в печать 29.09.2008 г.

Получены и исследованы протонпроводящие мембраны на основе бензимидазол-2-ил замещенных полибензимидазолов, допированных  $H_3PO_4$ . Предприняты попытки стабилизации механических свойств допированной мембраны “сшиванием” исходного полимера. В качестве наиболее эффективного способа “сшивки” выбрана обработка серной кислотой. Исследованы целевые характеристики мембраны (протонная проводимость и работа в условиях топливного элемента) на основе “сшитого” бензимидазол-2-ил замещенного полибензимидазола. Протонная проводимость мембраны при  $160^\circ C$  составила  $5.2 \times 10^{-2}$  См/см. Испытания мембраны в водородно-воздушном топливном элементе при  $160^\circ C$  показали, что плотность тока равна  $0.21$  А/см<sup>2</sup>, при  $0.6$  В и суммарном содержании платины на электродах  $1$  мг/см<sup>2</sup>.

В последние годы актуальной задачей является разработка полимерных протонпроводящих мембран для топливных элементов с рабочей температурой  $150\text{--}200^\circ C$  [1]. Как отмечают в литературе [1–3], в качестве материала для среднетемпературных мембран наиболее популярен поли[2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-бизбензимидазол], допированный  $H_3PO_4$ .

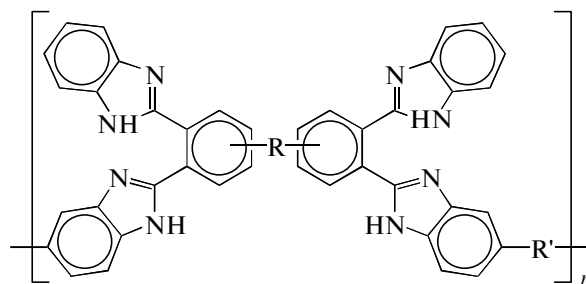
Одна из важных задач обеспечения хороших рабочих характеристик и длительного срока службы допированных мембран – высокое содержание кислоты в мембране и ее прочное удержание полимером. С целью получения мембран с улучшенными эксплуатационными характеристиками ряд исследовательских групп изучал различные полибензимидазолы (ПБИ), в том числе ПБИ, содержащие пиридиновые циклы, а также другие азотсодержащие ароматические конденсационные полимеры с основными группировками – полихинолины, полихиноксалины, полиоксадиазолы, политриазолы [1].

Определенный интерес в качестве материалов для допированных мембран могут представлять ПБИ, содержащие бензимидазол-2-ильные заместители у основной цепи, полученные и исследованные ранее [4–7]. Наличие в макромолекулах таких полимеров боковых бензимидазолильных заместителей, являющихся центрами сорбции  $H_3PO_4$ , может способствовать увеличению количества кислоты, сорбируемой полимером, а также

повышению прочности удерживания кислоты в полимерной матрице.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов для настоящего исследования были выбраны три бензимидазол-2-ил замещенных полибензимидазола (БПБИ) общей формулы



Здесь  $R, R' = -$  (БПБИ-1);  $R = -O-$ ,  $R' = -$  (БПБИ-2);  $R = -$ ,  $R' = -O-$  (БПБИ-3).

Из растворов БПБИ в ДМАА с добавлением LiCl (3% от массы полимера) были политы прочные, эластичные пленки, которые допировали фосфорной кислотой путем выдерживания их в водном растворе  $H_3PO_4$  в течение 72 ч.

Ранее отмечали, что количество кислоты, абсорбированной полимером, равно как и протонная проводимость допированной мембраны, возрастает с повышением концентрации допанта [8]. Из этого следует, что допирование мембран сле-

E-mail: LeykinAY@yandex.ru (Лейкин Алексей Юрьевич).

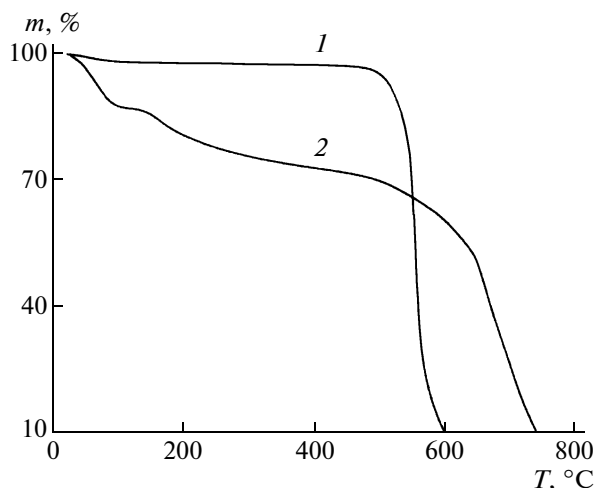


Рис. 1. ТГА-кривые ТГА БПБИ-1 (1) и БПБИ-1 · 15 Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> (2). Воздух, ΔT = 10 град/мин.

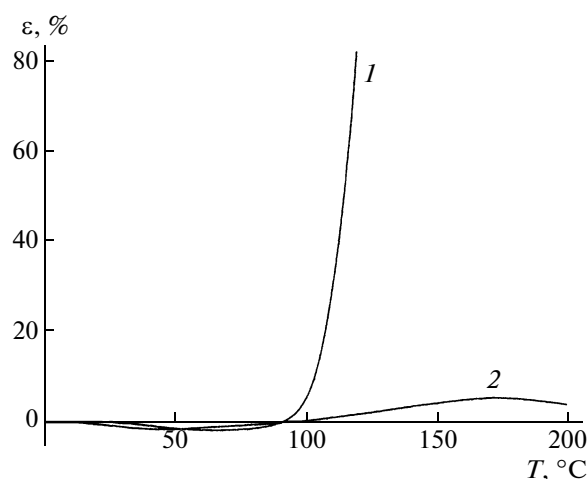


Рис. 2. Термомеханические кривые допированных мембран на основе “несшитого” (1) и “сшитого” БПБИ-1 (2).

дует осуществлять фосфорной кислотой максимально возможной концентрации, при этом не должно происходить растворения полимера и(или) значительного ухудшения его механической прочности.

В ходе изучения поведения синтезированных БПБИ при допировании оказалось, что они растворяются в Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> с концентрацией выше 60%. Удаление воды из мембран в вакууме или при нагревании до 160°C приводило к концентрированию кислоты в полимере, в результате чего пленки на основе БПБИ-2 и БПБИ-3 превращались в вязкотекучую массу – гель, непригодный для дальнейшего использования в качестве мембраны. Вследствие этого БПБИ-2 и БПБИ-3 были исключены из дальнейших исследований. Допирование пленки БПБИ-1 60%-ной Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> способствовало получению мембраны, содержащей 60% Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub> (15 молекул кислоты на элементарное звено) при влажности 15% непосредственно после допирования.

Допирование пленки полимера приводило к ощутимому увеличению ее геометрических размеров. Так, коэффициенты продольного и поперечного набухания пленки составили 1.32 и 1.81. При испарении влаги из допированного полимера при нагревании, наоборот, происходила усадка мембраны. Коэффициенты продольной и поперечной усадки мембраны БПБИ-1 после высушивания при 160°C в течение 5 мин составили 1.12 и 1.10. Интенсивное сжатие материала мембраны может вызвать в ней внутренние напряжения при начале работы мембранно-электродного блока (МЭБ), поэтому предпочтительно, чтобы продольная усадка мембраны при высыхании составляла менее 10%.

Температура начала деструкции допированного БПБИ-1 равна 496°C, а температура полураспада – 651°C (рис. 1). Высокие потери массы (~30%) допированным полимером до начала деструкции объясняются испарением свободной воды из мембраны и дегидратацией фосфорной кислоты, связанной с началом ее перехода в пирофосфорную и далее в полиформы [9], что отмечалось ранее для других допированных ПБИ [10].

Вследствие пластифицирующего эффекта фосфорной кислоты и ассоциированной с ней воды теплостойкость БПБИ-1 после допирования значительно понижается. Так, допированная пленка БПБИ-1 размягчалась под нагрузкой 2.5 кг/см<sup>2</sup> при 91°C (рис. 2).

Перспективным подходом к повышению теплостойкости допированных мембран на основе ПБИ является их “сшивание” с формированием трехмерной структуры. В литературе описано несколько способов структурирования ПБИ [11–15], среди которых наиболее простым является термическое “сшивание” при нагревании ПБИ выше 300°C [11–13]. Однако такая термическая обработка в случае пленок ПБИ приводит к потере ими эластичности и растрескиванию при неаккуратных манипуляциях.

Другой способ (“сшивание” с помощью серной кислоты) применяют в промышленности для повышения теплостойкости волокон ПБИ [14]. Получить пространственно “сшитые” ПБИ можно также посредством реакции полимера со “сшивающими” агентами, простейшим из которых является формальдегид [15].

В настоящей работе были предприняты попытки изготовления “сшитых” пленок на основе БПБИ-1. Изучали возможность “сшивки” БПБИ-1 путем пропитки пленок полимера формалином в

Термостойкость БПБИ-1, “сшитого” различными способами (по кривым ТГА, воздух, 10 град/мин)

“Сшивающий” агент	Температура, °С		
	начала деструкции	10%-ной потери массы	50%-ной потери массы
Без сшивки	484	525	558
CH <sub>2</sub> O + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	446	499	576
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	483	525	608

присутствии 2.5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 25°С или введением “сшивающих” агентов (формальдегид, уротропин) в полимер на стадии изготовления пленок с последующим прогреванием последних при 220°С в течение 1 ч. Однако по данным ТМА, повышения термостойкости пленок, подвергнутых такой обработке, не произошло.

Получить “сшитый” БПБИ-1 удалось пропиткой пленки полимера формалином с добавлением 2.5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 100°С в течение 3 ч с последующим прогревом при 220°С в течение 1 ч. Относительная деформация обработанной таким образом пленки, по данным ТМА, составила 3.7% вместо 16.5% для “несшитого” БПБИ-1 при нагревании до 400°С со скоростью 4 град/мин под нагрузкой 50 кг/см<sup>2</sup>. Полученные пленки не растворялись в холодной 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, однако при повышении температуры сильно набухали и по большей части переходили в раствор.

Наилучшей стабильностью в H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> обладали пленки, “сшитые” пропиткой 5%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 100°С в течение 3 ч с последующим прогреванием

при 220°С. Обработанные таким образом пленки перестали деформироваться под нагрузкой при нагревании. По данным ТМА деформация полученных пленок была отрицательной и по абсолютной величине составляла 0.3%. Нагревание “сшитых” пленок до 80°С в 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> приводило к набуханию пленок, но растворения материала мембраны не происходило, хотя кислота приобретала желтоватую окраску, что свидетельствует о растворении золь-фракции полимера.

Изучение термостойкости “сшитого” различными способами БПБИ-1 показало, что в случае использования в качестве “сшивающего” агента формальдегида температура начала деструкции полимера понижается в среднем на 30–40°С по отношению к исходному полимеру (таблица). Такой эффект обусловлен наличием в структуре полимера термически нестабильных метиленовых фрагментов. “Сшивка” БПБИ-1 серной кислотой не привела к понижению его термостойкости.

Допирование “сшитого” БПБИ-1 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> позволяло получить мембрану, содержащую 52% кислоты. Коэффициенты продольного и поперечного набухания пленки составили соответственно 1.05 и 1.65. Содержание влаги в мембране 15%. При высушивании коэффициенты продольной и поперечной усадки мембраны равны 1.02 и 1.10.

Деформация мембраны на основе “сшитого” БПБИ-1 под нагрузкой 5 кг/см<sup>2</sup> равна 4.5% при 160°С (рис. 2). При повышении температуры модуль упругости мембраны падал от 135 МПа при комнатной температуре до 30 МПа при 160°С (рис. 3).

Учитывая информацию, полученную в ходе изучения базовых свойств БПБИ, для исследова-

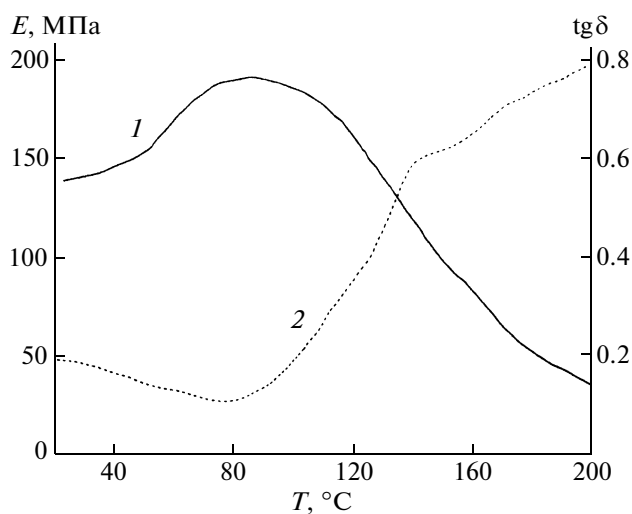


Рис. 3. Кривые температурной зависимости модуля упругости (1) и тангенса угла механических потерь (2) для “сшитого” БПБИ-1, допированного H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

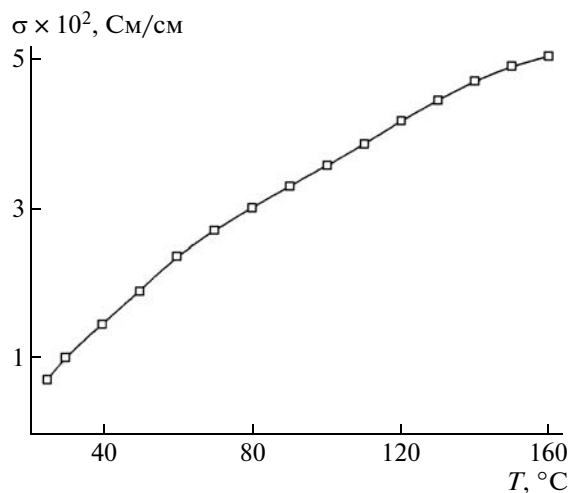


Рис. 4. Температурная зависимость протонной проводимости мембраны на основе “сшитого” БПБИ-1.

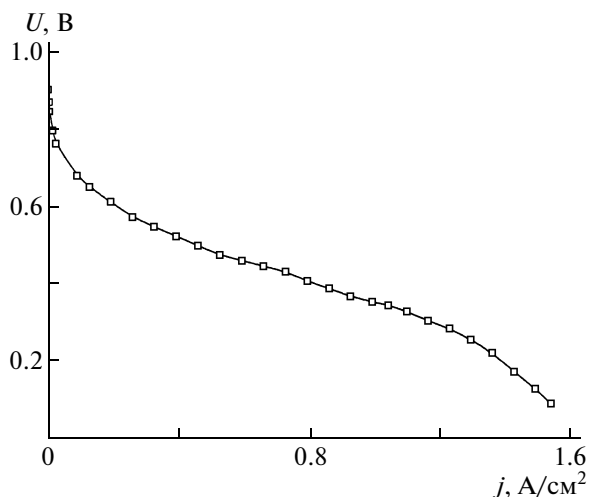


Рис. 5. Стационарная разрядная кривая МЭБ с мембраной на основе БПБИ-1.

ний целевых характеристик (протонной проводимости и работы в составе МЭБ) была выбрана мембрана на основе БПБИ-1, “сшитого” серной кислотой. Протонную проводимость мембраны исследовали методом импедансной спектроскопии. При комнатной температуре протонная проводимость мембраны составила  $7.2 \times 10^{-3}$  См/см, а при повышении температуры до 160°C без дополнительного увлажнения –  $5.1 \times 10^{-2}$  См/см (рис. 4).

Рабочие характеристики мембран испытывали в топливном элементе с активной поверхностью 5 см<sup>2</sup>. Для сборки МЭБ использовали электроды с общим содержанием платины 1 мг/см<sup>2</sup>. Испытания МЭБ проводили на системе водород–воздух при температуре 160°C и атмосферном давлении. Стехиометрии анода и катода устанавливали равными 1.2 и 2.5. Разрядные кривые испытанного МЭБ приведены на рис. 5. МЭБ на основе полученной мембраны демонстрирует относи-

тельно низкое значение напряжения разомкнутой цепи – 0.905 В, что свидетельствует о наличии незначительной проницаемости мембраны по водороду.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейкин А.Ю., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1031.
2. Li Q., He R., Jensen J. O., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 26. P. 4896.
3. Seland F., Berning T., Borresen B., Tunold R. // J. Power Sources. 2006. V. 160. P. 27.
4. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П., Русанов А.Л., Кацарава Р.Д. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 1. С. 106.
5. Коршак В.В., Кронгауз Е. С., Русанов А.Л., Травникова А.П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 35.
6. Korshak V.V., Krongauz E.S., Travnikova A.P., Rusanov A.L. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 5. P. 589.
7. Лейкин А.Ю., Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Сазанов Ю.Н., Русанов А.Л., Лихачев Д. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 3. С. 537.
8. Glipa X., Bonnet B., Mula B., Jones D. J., Roziere J. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 3045.
9. Jameson R. F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 752.
10. Asensio J.A., Borros S., Gomez-Romero P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 21. P. 3703.
11. Marvel C.S. // J. Macromol. Sci. A. 1967. V. 1. № 16. P. 7.
12. Коршак В.В., Манучарова П.Ф., Изынеев А.А., Фрунзе Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 5. С. 777.
13. Wrasidlo W., Emry R. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 1. № 5. P. 1513.
14. Kuder J., Chen J. C. Pat. 4634530 USA. 1987.
15. Подэ В.В., Русанов А.Л., Коршак В.В., Коцюева Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 11. С. 2662.

УДК 541.64:542.954:537.3

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИ-2-(4'-ОКСИФЕНИЛЕН)-5-БЕНЗИМИДАЗОЛА И ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ МЕМБРАНЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2009 г. А. Ю. Лейкин\*, А. Л. Русанов\*\*, Р. С. Бегунов\*\*\*, А. И. Фоменков\*\*

\*Инжиниринговый центр водородных технологий и альтернативной энергетики  
национальной инновационной компании "Новые энергетические проекты"  
119034 Москва, ул. Пречистенка, 18

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*\*Ярославский государственный университет  
150000 Ярославль, ул. Советская, 14

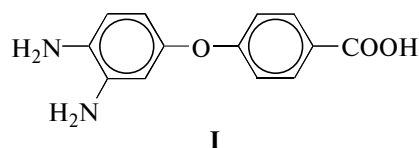
Рядом последовательных превращений 5-хлор-2-нитроанилина получен мономер типа А-Б 3,4-диамино-4'-карбоксифенилоксид, гомополиконденсацией которого в реактиве Итона при 140°C синтезирован поли-2-(4'-оксифенилен)-5-бензимидазол, растворимый в органических растворителях. Допированием пленки полимера 60%-ной  $H_3PO_4$  получена мембрана, содержащая 51%  $H_3PO_4$  (2.9 молекул на элементарное звено) и обладающая протонной проводимостью 0.025 См/см при 160°C.

Полибензимидазолы (ПБИ), допированные  $H_3PO_4$ , являются на сегодняшний день наиболее перспективными материалами для изготовления протонпроводящих мембран, применяющихся в среднетемпературных твердополимерных топливных элементах [1–4]. Для изготовления мембран обычно используют ПБИ типа АА-ББ, получаемые из бис-(*o*-фенилендиаминов) и дикарбоновых кислот или их производных. В частности, наиболее часто применяют поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-бисбензимидазол (МПБИ), синтезируемый поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина с дифенилизофталатом [5].

МПБИ является исходным материалом для изготовления мембраны Celtec®, выпускавшейся компанией REMEAS (ныне BASF). Допирование МПБИ фосфорной кислотой с концентрацией 11 моль/л приводит к получению мембраны, содержащей до пяти молекул  $H_3PO_4$  на элементарное звено полимера, а протонная проводимость такой мембраны достигает 0.05 См/см при 165°C [6]. Также получены мембраны с высоким уровнем допирования (до 13–16 молекул  $H_3PO_4$  на элементарное звено), которые, однако, характеризуются весьма низкой механической прочностью [7, 8].

Значительно реже встречается информация о мембранах на основе ПБИ типа А-Б, синтезируемых гомополиконденсацией ароматических *o*-диаминокарбоновых кислот. В частности, изве-

стен поли-2,5-бензимидазол, синтезируемый конденсацией 3,4-диаминобензойной кислоты [8–11]. В патенте США [12] в качестве материала протонпроводящей мембраны предложен допированный фосфорной кислотой поли-2-(4'-оксифенилен)-5-бензимидазол (ПФОБИ), получающийся гомополиконденсацией 3,4-диамино-4'-карбоксифенилоксида



В указанном патенте, однако, отсутствует описание методики синтеза мономера, полимера и свойств мембраны. В то же время гомополиконденсация мономеров типа А-Б позволяет избежать проблем, связанных с очисткой различных мономеров, нарушением стехиометрии процесса и устраняет необходимость использования легко окисляющихся и токсичных бис-(*o*-фенилендиаминов).

В развитие этого подхода мы осуществили синтез соединения I, его гомополиконденсацию в реактиве Итона [13] и первичную оценку свойств протонпроводящей мембраны на основе ПФОБИ, допированного  $H_3PO_4$ .

E-mail: LeykinAY@yandex.ru (Лейкин Алексей Юрьевич).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез N-ацетил-5-хлор-2-нитроанилина*

17.3 г (0.1 моля) 5-хлор-2-нитроанилина и 18.9 мл (0.2 моля) уксусного ангидрида нагревали 1 ч при 90°C. После охлаждения реакционной массы выпавший осадок отфильтровывали и промывали холодным изопропиловым спиртом. Выход 19.95 г (93%),  $T_{пл} = 117-119^\circ\text{C}$  (по лит. данным [14]  $T_{пл} = 116-117^\circ\text{C}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.11 (с) (3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.42 (дд) (1H,  $\text{H}^4$ ,  $J = 8.5$  Гц,  $J = 1.0$  Гц), 7.83 (д) (1H,  $\text{H}^6$ ,  $J = 1.5$  Гц), 8.00 (д) (1H,  $\text{H}^3$ ,  $J = 10.0$  Гц), 10.33 (с) (1H, NH).

*Синтез 3-ацетамидо-4-нитро-4'-карбоксидифенилоксида*

20.7 г (0.15 моля)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 6.9 г (0.05 моля) 4-гидроксibenзойной кислоты в 200 мл ДМСО нагревали 10 мин при 75°C, после чего прибавляли 10.73 г (0.05 моля) N-ацетил-5-хлор-2-нитроанилина. Реакционную массу перемешивали 8 ч при 105°C, после охлаждения выливали в воду и обрабатывали уксусной кислотой до pH 6. Выход 14.38 г (91%),  $T_{пл} = 212-214^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.1 (с) (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.95 (дд) (1H,  $\text{H}^6$ ,  $J = 9.5$  Гц,  $J = 1.0$  Гц), 7.25 (д) (2H,  $\text{H}^{3,5}$ ,  $J = 10.0$  Гц), 7.45 (д) (1H,  $\text{H}^2$ ,  $J = 1.5$  Гц), 8.05 (д) (2H,  $\text{H}^{2,6}$ ,  $J = 9.0$  Гц), 8.10 (д) (1H,  $\text{H}^5$ ,  $J = 9.5$  Гц), 10.30 (с) (1H, NH), 13.05 (с) (1H, COOH).  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 316 (100)  $[\text{M}]^+$ , 273 (85), 227 (49), 123 (91), 76 (57), 43 (100).

*Синтез 3-амино-4-нитро-4'-карбоксидифенилоксида*

12.64 г (0.04 моля) 3-ацетамидо-4-нитро-4'-карбоксидифенилоксида перемешивали в 200 мл 20%-ного водного раствора KOH при 60°C. Выпавший осадок отфильтровывали и обрабатывали уксусной кислотой. Выход 10.8 г (99%),  $T_{пл} = 243-245^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.30 (дд) (1H,  $\text{H}^6$ ,  $J = 10.0$  Гц,  $J = 1.0$  Гц), 6.35 (д) (1H,  $\text{H}^2$ ,  $J = 1.5$  Гц), 7.00 (д) (2H,  $\text{H}^{3,5}$ ,  $J = 9.5$  Гц), 7.55 (с) (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.90 (д) (2H,  $\text{H}^{2,6}$ ,  $J = 10.0$  Гц), 8.00 (д) (1H,  $\text{H}^5$ ,  $J = 10.0$  Гц), 13.00 (с) (1H, COOH).  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 274 (84)  $[\text{M}]^+$ , 227 (37), 123 (100), 90 (89), 76 (92).

*Синтез 3,4-диамино-4'-карбоксидифенилоксида*

8.22 г (0.03 моля) 3-амино-4-нитро-4'-карбоксидифенилоксида и 22.6 г (0.10 моля)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  перемешивали в 100 мл 36%-ной HCl при 90°C в течение 1 ч. После охлаждения реакционную смесь подщелачивали 25%-ным водным аммиа-

ком до pH 7–8. Осадок отфильтровывали, высушивали при 60°C, вносили в 400 мл безводного изопропилового спирта и нагревали до кипения при перемешивании 0.5 ч и фильтровали. После охлаждения спирта выпавший осадок отделяли фильтрованием. Выход 6.66 г (91%),  $T_{пл} = 218-222^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.15 (дд) (1H,  $\text{H}^6$ ,  $J = 10.0$  Гц,  $J = 1.5$  Гц), 6.30 (д) (1H,  $\text{H}^2$ ,  $J = 1.0$  Гц), 6.55 (д) (1H,  $\text{H}^5$ ,  $J = 10.0$  Гц), 6.90 (д) (2H,  $\text{H}^{3,5}$ ,  $J = 9.5$  Гц), 7.90 (д) (2H,  $\text{H}^{2,6}$ ,  $J = 10.0$  Гц). Сигналы протонов групп  $\text{NH}_2$  и COOH в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  отсутствуют ввиду быстрого дейтерообмена.  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 244 (59)  $[\text{M}]^+$ , 154 (9), 123 (100), 95 (96), 90 (15), 80 (37), 65 (34).

*Синтез ПФОБИ*

Мономер I (1 г) и реактив Итона (20 мл  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 2.97$  г  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) загружали в двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой и капилляром для ввода аргона. Колбу продували аргоном в течение 30 мин и погружали в баню со сплавом Вуда, предварительно разогретую до 100°C. После растворения мономера температуру реакции поднимали до 140°C в течение 1 ч. По прошествии 4 ч отмечали быстрое нарастание вязкости реакционной массы. В этот момент массу тонкой струей выливали в дистиллированную воду для осаждения полимера. Полимер промывали водой, обрабатывали водным аммиаком до щелочной реакции, снова промывали водой до pH 7 и сушили в вакууме  $10^{-1}$  мм рт. ст. при 100°C.

*Измерения*

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе Bruker DRX500 в ДМСО- $d_6$ , внутренний стандарт триметилсилан. Масс-спектры получены на приборе MX-1310. Элементный состав определяли на элементном анализаторе CHN-1.

ГПХ-анализ проводили на приборе Agilent 1100 с колонкой, заполненной сферическим сорбентом на основе гидролизованного сополимера глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом [15]. Детектирование осуществляли на диодно-матричном детекторе при длине волны 300 нм. В качестве подвижной фазы использовали ДМФА с добавлением 50 ммоль/л LiCl. Скорость подачи элюента устанавливали равной 0.5 мл/мин, температуру – 25°C. Калибровку прибора проводили по ПС-стандарту [16]. Хроматограммы рассчитывали с помощью программного обеспечения Clarity.

ИК-спектры полимера регистрировали на приборе Thermo Nicolet NEXUS, "ТГА-анализ осуществляли с использованием прибора "TA Instruments Q600". Термомеханические испытания

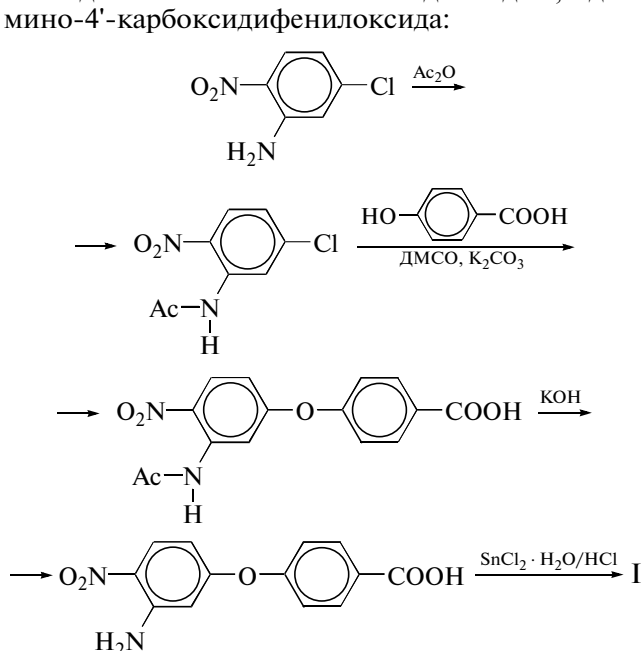
Молекулярно-массовые характеристики фракций синтезированного полимера

Фракция	Содержание фракции, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	42.5	1266	1389	1.10
2	43.1	43	62	1.44
3	14.4	7	8	1.14

проводили на приборе "TA Instruments Q400". Для импедансных исследований применяли потенциостат "Parstat 2273".

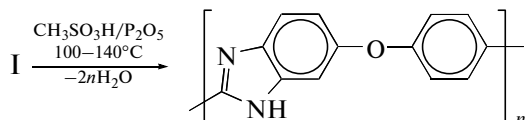
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез соединения I был проведен в несколько стадий, включающих ацетилирование 5-хлор-2-нитроанилина [14], превращение полученного N-ацетил-5-хлор-2-нитроанилина в 3-ацетамидо-4-нитро-4'-карбоксифенилоксид, омыление его до 3-амино-4-нитро-4'-карбоксифенилоксида и восстановление последнего до 3,4-диамино-4'-карбоксифенилоксида:



Строение мономера I и всех промежуточных соединений было подтверждено данными элементного анализа, удовлетворительно совпадающими с данными расчета, ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектропии (см. Экспериментальную часть).

Синтез ПФОБИ проводили в соответствии со схемой

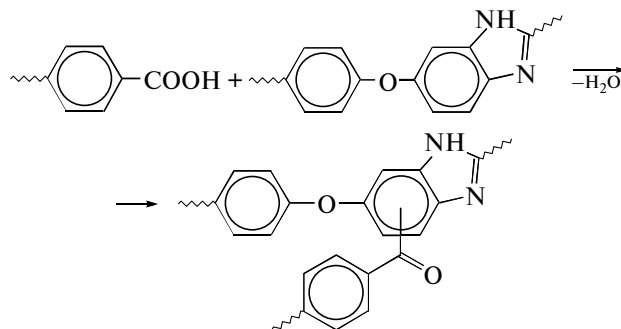


Через 4 ч с момента начала синтеза отмечалось быстрое нарастание вязкости реакционной мас-

сы. В этот момент часть реакционной массы выливали в воду для осаждения полимера. После соответствующей обработки был получен ПФОБИ, полностью растворимый в ДМАА, N-метилпирролидоне и ДМСО. Приведенная вязкость раствора ПФОБИ в ДМАА составила 1.02 дл/г (25°C).

Оставшуюся часть реакционной массы продолжали перемешивать при 140°C, и через 30 мин она утратила текучесть и превратилась в гель, который не удалось перевести в раствор добавлением дополнительного количества реактива Итона. Полимер после выделения и соответствующей обработки растворялся в ДМАА лишь на 40–50% даже в присутствии LiCl.

На основании полученных данных можно предположить, что в процессе синтеза ПФОБИ в реактиве Итона имеет место побочная реакция, приводящая к образованию сильно разветвленного или даже "сшитого" полимера. Наиболее вероятный путь протекания побочной реакции может быть связан со взаимодействием карбоксильной группы и бензимидазольного кольца:



В пользу такой схемы свидетельствует тот факт, что при синтезе ПБИ типа АА-ББ в реактиве Итона или полифосфорной кислоте интенсивное необратимое гелеобразование мы наблюдали только в случае использования 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида в качестве нуклеофильного мономера. Напротив, синтез ПБИ из 3,3'-диаминобензидина и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты приводил к образованию полностью растворимого полимера.

Формирование разветвленных макромолекул с повышенной ММ подтверждают данные ГПХ (таблица). Содержание "сверхвысокомолекулярной" фракции в полностью растворимом образце ПФОБИ составило 42.5%. При дальнейшем повышении доли разветвленной фракции и(или) участии ее в образовании трехмерного полимера ПФОБИ утрачивает растворимость.

В ИК-спектре синтезированного полимера (рис. 1) наблюдаются характерные полосы валентных колебаний С=C и С=N ароматических циклов (1587–1625  $\text{cm}^{-1}$ ) [17, 18]. Полоса 1520  $\text{cm}^{-1}$  также может быть отнесена к валентным колебаниям С–N имидазольного цикла. Интенсивное

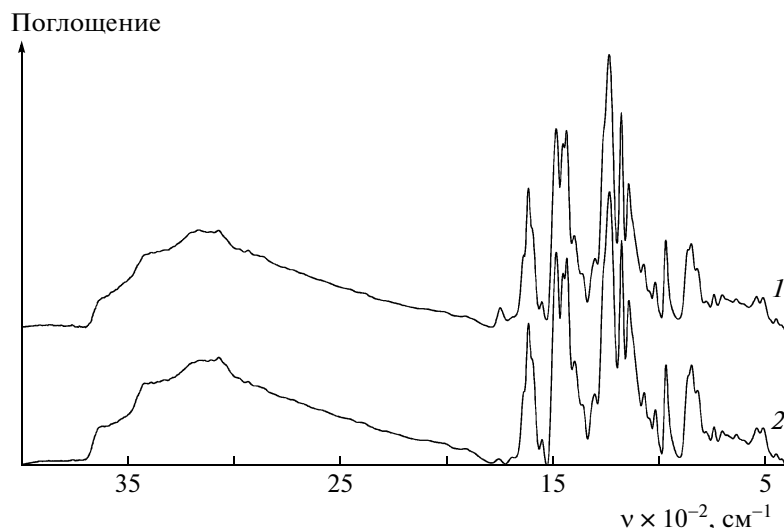


Рис. 1. ИК-спектр исходного ПФОБИ (1) и ПФОБИ, прогретого при 180°C в течение 1 ч (2) (таблетка с KBr).

поглощение при 1410–1440  $\text{см}^{-1}$  и полосы средней интенсивности в области 1220–1320  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к имидазольной системе и, в частности, к внутриплоскостной деформации и “дыхательной” моде имидазольного кольца [19].

Широкая интенсивная полоса в диапазоне 2200–3600  $\text{см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями свободных и водородно-связанных групп NH и ароматических групп CH. В области 700–800  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения дизамещенного бензольного кольца [17, 18].

Кроме характерного набора полос, в спектре присутствуют полосы поглощения 1258, 1166 и

963  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные симметричными и асимметричными валентными колебаниями связей C–O–C [17, 18].

Полоса 1742  $\text{см}^{-1}$  соответствует карбонилу карбоксильной группы в соединениях, содержащих amino- и карбоксильные группы [17]. Наличие заметного количества amino- и карбоксильных групп в полимере объясняется остановкой синтеза на стадии относительно неполной конверсии функциональных групп во избежание гелеобразования. Присутствие в синтезированном полимере существенного (14.4%) количества относительно низкомолекулярной фракции также подтверждается данными ГПХ (таблица).

Прогревание полимера при 180°C приводит к частичной конверсии карбоксильных групп, и полоса при 1742  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре полимера становится менее интенсивной (рис. 1). Как и следовало ожидать, после прогревания полимера его растворимость в органических растворителях резко ухудшилась. Доля не растворимой в ДМАА фракции в прогретом образце составила 40%.

Термическое разложение ПФОБИ по данным ДТГА на воздухе начиналось при 380°C, а температура 10 и 50%-ной потери массы равна 446 и 508°C (рис. 2). Потеря массы до начала деструкции составила 2.9%, причем 1.4% массы теряется до 100°C, что обусловлено испарением воды, абсорбированной полимером, а 1.5% теряется после 200°C, что является следствием конверсии непрореагировавших концевых групп с выделением воды.

Допирование пленки ПФОБИ проводили 60%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , поскольку при повышении концентрации кислоты в растворе полимер начинал растворяться. Коэффициенты линейного и попе-

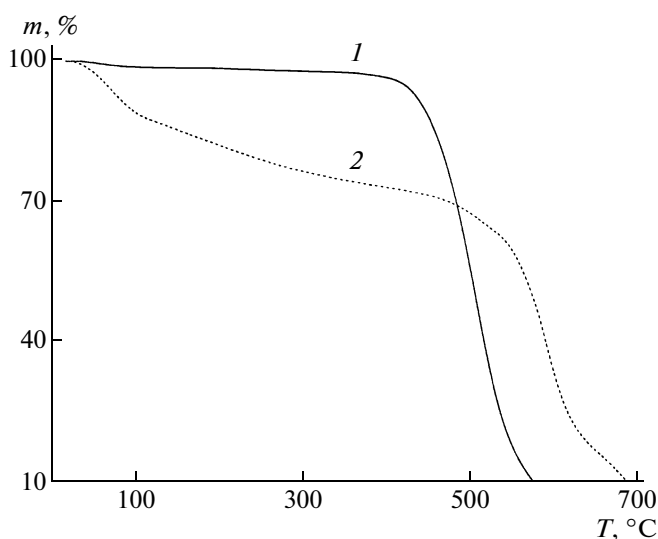


Рис. 2. ТГА-кривые ПФОБИ (1) и ПФОБИ · 2.9  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2). Воздух, 10 град/мин.



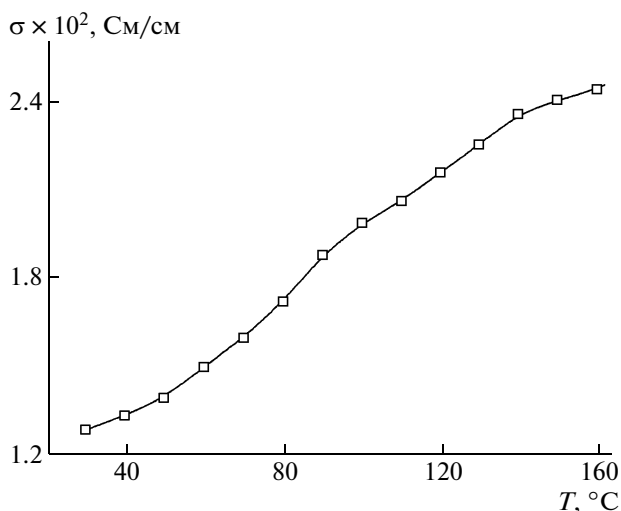


Рис. 3. Температурная зависимость протонной проводимости ПФОБИ · 2.9H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

речного набухания пленки равны 1.20 и 1.32 соответственно. Содержание H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в мембране составило 51% (2.9 молекулы на элементарное звено), а влагосодержание равнялось 12%.

ТГА-анализ комплекса ПФОБИ · 2.9H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (рис. 2) показал, что потеря массы образцом в диапазоне до 450°C составляет 29%. Это объясняется испарением свободной воды и дегидратацией мембраны, связанной с переходом фосфорной кислоты в пирофосфорную и далее — в полиформы [20], отмечавшимся ранее для других допированных ПБИ [9]. Высушенный материал мембраны начинал интенсивно деструктурировать при 452°C, а температура 50%-ной потери массы равна 577°C.

Протонная проводимость допированной мембраны ПФОБИ росла с повышением температуры (рис. 3) и при 160°C составила 0.025 См/см.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mader J., Xiao L., Schmidt T.J., Benicewicz B.C. // Adv. Polym. Sci. 2008. V. 216. P. 63.
2. Лейкин А.Ю., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1031.
3. Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 26. P. 4896.
4. Rikukawa M., Sanui K. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 1463.
5. Choe E.-W., Choe D.D. // Polymeric Material Encyclopedia / Ed. by J. C. Salamone. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 7. P. 5619.
6. Li Q., Hjuler H.A., Bjerrum N.J. // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. P. 773.
7. Ma Y.L., Wainright J.S., Savinell R.F. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. A8.
8. Uchida H., Yamada Y., Asano M., Watanabe M., Litt M. // Electrochemistry. 2002. V. 70. P. 493.
9. Asensio J.A., Borros S., Gomez-Romero P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 21. P. 3703.
10. Asensio J.A., Borros S., Gomez-Romero P. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 2. P. A304.
11. Kim H.-J., Cho S.Y., An S.J., Eun Y.C., Kim J.-Y., Yoon H.-K., Kweon H.J., Yew K.H. // Macromol. Rapid Commun. 2004. V. 8. P. 894.
12. Sansone M.J., Onorato F.J., Ogata N. Pat. 5599639 USA. 1997.
13. Русанов А.Л., Комарова Л.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1899.
14. Okazaki X., Kasai Y., Mazubara H. // J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan. 1955. V. 15. № 9. P. 413. // РЖХим. 1957. 63506.
15. Tennikova T.B., Blagodatskikh I.V., Svec F., Tennikov M.B. // J. Chromatogr. A. 1990. V. 509. P. 233.
16. Polymer Handbook / Ed. by I. Brandrup, E.H. Immergurt. New York: Interscience, 1966.
17. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
18. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье КР- и Фурье ИК-спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001.
19. Glija X., Bonnet B. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 12. P. 3045.
20. Jameson R.F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 752.

УДК 541(64+49):542.954

## НОВЫЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ С БИПИРИДИЛОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. М. Л. Кештов\*, О. В. Венидиктова\*\*, В. А. Барачевский\*\*,  
Г. Д. Маркова\*, В. А. Васнев\*, А. Р. Хохлов\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Учреждение Российской академии наук  
Центр фотохимии РАН  
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а

Взаимодействием 5,5'-диэтинил-2,2'-дипиридила с различными *бис*-циклопентадиенонами в условиях реакции Дильса–Альдера синтезированы новые фенилзамещенные полифенилены с бипиридилными фрагментами в основной цепи. Полученные полимеры обладают флуоресценцией и свойствами хелатировать ионы металлов, сочетают растворимость в органических растворителях с высокими вязкостными и термическими характеристиками. Параметры флуоресценции, эффективность и селективность комплексообразования бипиридилсодержащих полифениленов зависят от их структуры и природы металлов.

В последнее время внимание исследователей привлекает разработка высокочувствительных и селективных молекулярных сенсорных материалов на ионы металлов [1–3]. В этом аспекте большой интерес представляют  $\pi$ -сопряженные полимеры, способные образовывать комплексы с ионами металлов, когда изменение электронной плотности за счет комплексообразования распространяется по всей макромолекулярной цепи, и, как следствие, такие системы более чувствительны к структурным изменениям по сравнению с низкомолекулярными аналогами [4, 5]. Известно, что сопряженные полимеры с бипиридиновыми и терпиридиновыми фрагментами обнаруживают высокую чувствительность к ионам металлов, так как хелатирование заставляет бипиридиновые фрагменты принимать планарную форму, приводящую к увеличению сопряжения [6–11]. Некоторые полимеры с подобными структурами были недавно получены и использованы в качестве светоизлучающих диодов и фотовольтаических устройств [12–14].

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00729).

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

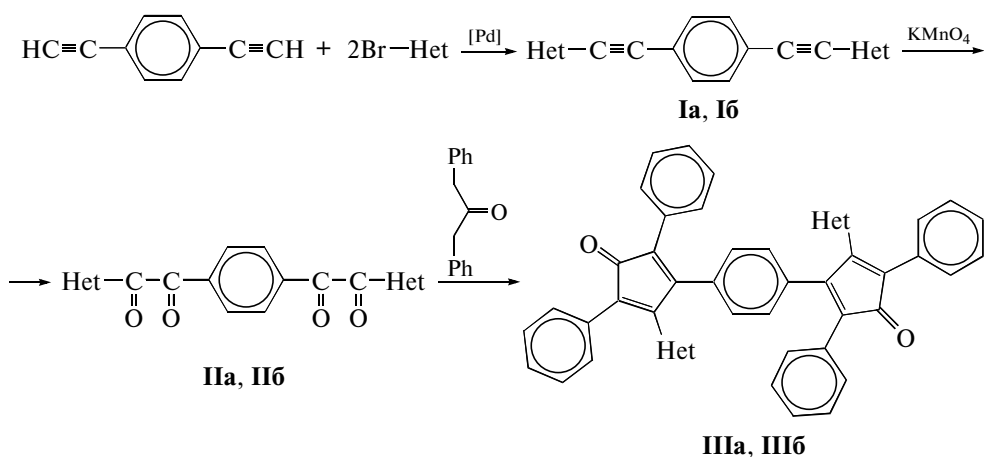
Нам представлялось целесообразным использовать этот подход для создания полимерных комплексов, высокочувствительных к ионам металлов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объекта исследования были выбраны бипиридилсодержащие фенилзамещенные полифенилены, разветвленное строение которых приводит к уникальной комбинации растворимости, термостойкости, гидролитической стабильности и способности образовывать комплексы с ионами металлов.

С этой целью синтезированы новые бипиридилсодержащие фенилзамещенные полифенилены на основе не описанных ранее *бис*-тетраарилциклопентадиенов и 5,5'-диэтинил-2,2'-дипиридила. Наряду с карбоциклическими в структуру полимеров были введены тиофеновые и бензтиофеновые группы, наличие которых влияет на электронно-транспортные свойства макромолекул [15, 16].

Синтез *бис*-тетраарилциклопентадиенов осуществлен в соответствии со схемой



где  $-\text{Het} =$  (а) и (б).

На первом этапе по аналогии с работами [17–21] было проведено Pd-катализируемое кросс-сочетание [22–24] 1,4-диэтинилбензола с двукратными мольными количествами 2-бромтиофена или 3-бромбензотиофена, затем  $\text{KMnO}_4$  окисляли полученные 4-бис-(гетеарилэтинил)фенилены Ia и Ib до 1,4-бис-(фенилглиоксалил)фениленов IIa и IIb и обрабатывали их двукратным мольным количеством 1,3-дифенилацетона с образованием соединений III.

Синтез соединений Ia и Ib был осуществлен в среде триэтиламина с использованием

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{PPh}_3$  и  $\text{CuI}$  в качестве катализаторов и промоторов реакции, которая была проведена при температуре кипения раствора в течение 10 ч. Затем соединения Ia и Ib окисляли  $\text{KMnO}_4$  до IIa и IIb в смеси ацетона с ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при кипячении в течение 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Полученные бис- $\alpha$ -дикетоны II использованы для синтеза соединения III, осуществленного в кипящем абсолютном этаноле в течение 1 ч с  $\text{KOH}$ .

Некоторые результаты синтеза и исследования соединений I–III представлены в табл. 1. Видно, что промежуточные и целевые продукты получены с высоким выходом, а данные элементного анализа соответствуют расчетным величинам.

**Таблица 1.** Выход и состав соединений I–II и конечных продуктов III

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Брутто-формула	Элементный анализ, % (вычислено/найдено)			Выход, %
			C	H	S	
Ia	187–189	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2$	74.45	3.47	22.10	95
			74.28	3.46	22.20	
Ib	197–199	$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$	79.97	3.61	16.42	95
			80.01	3.66	16.81	
IIa	171–173	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{S}_2$	61.00	2.84	18.09	90
			60.97	2.84	17.79	
IIb	238–240	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$	68.71	3.10	14.11	89
			68.71	3.24	13.83	
IIIa	343–345	$\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_2$	82.02	4.30	9.12	70
			81.91	4.38	9.24	
IIIb	271–273	$\text{C}_{56}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{O}_2$	83.76	4.27	7.99	72
			83.78	4.27	7.93	

**Таблица 2.** Спектральные характеристики промежуточных соединений I–II и конечных продуктов III

Соединение	КР-спектры $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Спектры ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.	Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м.д.
Ia	2191 (C≡C)	7.16 (м, 2H), 7.46 (м, 2H), 7.61 (с, 4H), 7.72 (м, 2H)	85.42 (C≡C), 93.10 (C≡C), 122.76 (C), 123.41 (C), 128.57 (CH), 129.87 (CH), 132.27 (CH), 133.81 (CH)
Iб	2191 (C≡C)	7.50 (т, 2H), 7.58 (т, 2H), 7.68 (с, 4H), 7.78 (с, 2H), 7.95 (д, 2H), 8.13 (д, 2H)	85.07 (C≡C), 91.62 (C≡C), 118.18 (C), 122.69 (C), 123.07 (C), 123.11 (CH), 124.83 (CH), 125.18 (CH), 130.21 (CH), 131.67 (CH), 131.73 (CH), 138.88 (CH), 139.09 (CH), 131.29 (CH)
IIa	1681 (CO)	7.39 (м, 2H), 8.06 (м, 2H), 8.25 (с, 4H), 8.38 (м, 2H)	137.67 (C), 139.00 (CH), 139.59 (CH) 139.72, 185.69 (CO), 192.27 (CO)
IIб	1680 (C=O)	7.65 (т, 2H), 7.72 (т, 2H), 8.28 (д, 2H), 8.36 (с, 4H), 8.82 (д, 2H), 9.14 (с, 2H)	124.54 (C), 124.70 (C), 128.32 (C), 129.65 (C), 129.87 (C), 130.08 (C), 132.69 (CH), 135.12 (CH), 135.69 (C), 146.59 (CH), 194.46 (CO), 194.54 (CO)
IIIa	1709 (C=O)	7.10–7.70 (м, 26H), 7.72 (с, 4H)	122.26 (C), 124.86 (CH), 125.70 (CH), 125.85 (CH), 126.13 (CH), 126.25 (CH), 126.38 (CH), 129.17 (CH), 131.80 (CH), 131.93 (CH), 132.48 (CH), 133.50 (C), 134.84 (C), 137.06 (C), 139.11 (C), 143.84 (C), 155.30 (C), 156.86 (C), 200.14 (CO)
IIIб	1709 (C=O)	6.73 (с, 4H), 7.00–7.29 (м, 28H, Ar), 7.83 (д, 2H)	199.98 (CO), 153.39 (C), 148.03 (C), 139.63 (C), 136.32 (C), 133.35 (C), 130.66 (C), 130.22 (C), 128.93 (C), 126.03 (C), 125.28 (C), 129.93 (CH), 129.30 (CH), 128.70 (CH), 127.99 (CH), 127.93 (CH), 127.63 (CH), 127.39 (CH), 124.45 (CH), 123.95 (CH), 123.77 (CH), 122.45 (CH)

Особое внимание было уделено спектральным характеристикам синтезированных продуктов. Строение промежуточных и целевых соединений подтверждено данными спектроскопии КР, а также ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 2). В частности в КР-спектрах соединений I в области 2191–2210  $\text{см}^{-1}$  присутствуют сильные полосы поглощения, характерные для ацетиленового фрагмента, а у соединений II имеются слабые полосы в области 1661–1681  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям групп CO в  $\alpha$ -дикетонных фрагментах. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений I все протоны дают сигналы в ароматической области в интервалах 7.2–8.7 и 7.1–7.7 м.д. В протонных спектрах соединений II благодаря индуктивному эффекту электроноакцепторных групп CO–CO сигналы сдвинуты в более слабое поле по отношению к диэтильным промежуточным продуктам и проявляются в диапазоне 7.39–8.82 м.д. Отнесение сигналов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  было сделано по соотношению интегральных интенсивностей сигналов и на основе величин констант спин-спинового взаимодействия.

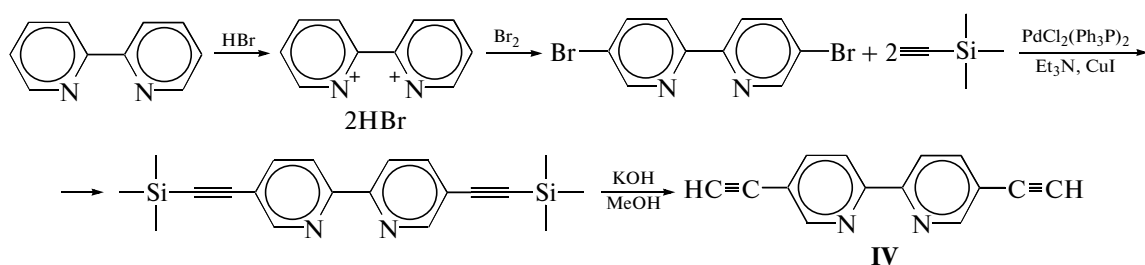
В углеродных спектрах соединений I в области  $\delta = 80$ –90 м.д. во всех случаях обнаруживаются

два интенсивных сигнала, соответствующие ацетиленовым фрагментам. Кроме перечисленных характерных сигналов между 100 и 160 м.д., присутствуют также интенсивные сигналы, соответствующие разным типам ароматических атомов углерода, которые хорошо согласуются с предлагаемой структурой.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений II в целом отвечают предложенным структурам. Характерной особенностью спектров является наличие слабых сигналов в области 190–200 м.д., свойственных двум различным карбонильным группам  $\alpha$ -дикетонного фрагмента. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  бис-циклонов III достаточно сложны. Ароматические протоны проявляются в слабом поле в виде мультиплетов в интервале 6.80–7.50 м.д. Более информативными в этом случае являются спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Во всех случаях в углеродных спектрах соединений III в области  $\sim 200$  м.д. присутствует сигнал, относящийся к группе CO циклопентадиенового фрагмента, а число характеристических сигналов между 110 и 160 м.д. соответствует четвертичным атомам углерода. В КР-спектрах всех бис-циклонов в области  $\sim 1710 \text{ см}^{-1}$

присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы циклопентадиенового фрагмента.

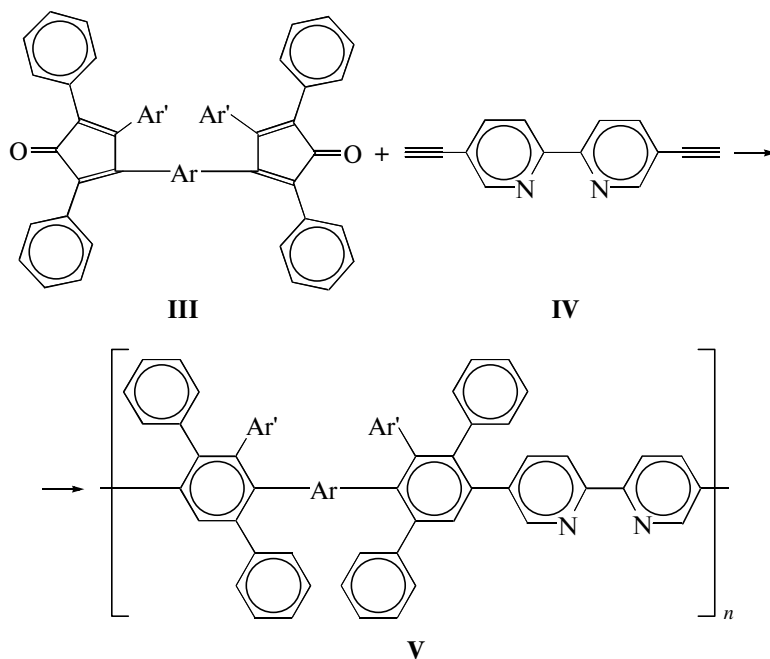
Для получения фенилзамещенных полифениленов был использован диэтинил-2,2'-дипиридил IV, синтезируемый из 2,2'-дипиридила по схеме



Строение промежуточных соединений и соединения IV подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ , а также КР-спектроскопии. В протонных спектрах соединения IV в слабopольной области присутствуют три дуплета, относящиеся к ароматическим протонам бипиридильного кольца при  $\delta = 8.77$  (д, 2H), 8.38 (д, 2H) и 7.88 м.д. (дд, 2H); этинильный протон дает сигнал в области  $\delta = 3.30$  м.д. (с, 2H). В спектрах ЯМР $^{13}\text{C}$  проявляются два резонансных пика, соответствующие этинильным

углеводородам при  $\delta = 82.17$  и 80.20 м.д., а в КР-спектрах обнаруживается сильный пик при  $2105\text{ см}^{-1}$ , характерный для ацетиленового фрагмента.

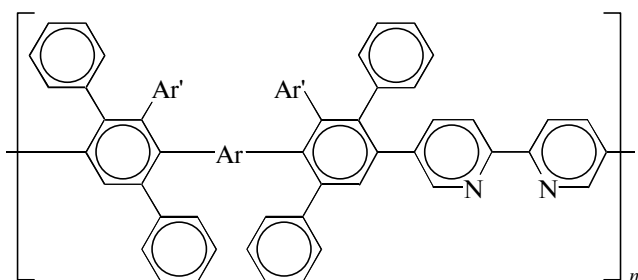
Синтез дипиридилсодержащих фенилзамещенных полифениленов V осуществлен взаимодействием соединения IV с различными бис-циклонами III в условиях реакции Дильса–Альдера в соответствии со схемой



Бипиридилсодержащие фенилзамещенные полифенилены были получены в 1,2,4-трихлорбензоле при  $150^\circ\text{C}$  в течение 40 ч. По ходу реакции бурно выделялась окись углерода и менялся цвет реакционной массы от красного, характерного для циклопентадиенона, до желтого, что свидетельствует об окончании реакции. Все реак-

ции протекали гомогенно с выходом, близким к количественному, и приводили к образованию фенилзамещенных полифениленов, обладающих высокими вязкостными характеристиками, лежащими в интервале 0.72–0.92 дл/г (табл. 3). Их строение подтверждено данными ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В ИК-спек-

Таблица 3. Некоторые характеристики фенилзамещенных полифениленов общей формулы



Полимер	Ar	Ar'	$\eta_{\text{пр}}(25^\circ\text{C}, \text{ДМФА}), \text{дл/г}$	$T_{\text{размягч}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}^*, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{р}}, \text{МПа}$	$\varepsilon_{\text{р}}, \%$
Va			0.92	330	$\frac{610}{530}$	710	40
Vб			0.81	320	$\frac{600}{530}$	680	30
Vв			0.75	350	$\frac{590}{480}$	660	25
Vг			0.72	340	$\frac{580}{450}$	640	20

\* Температура 10%-ной потери массы при нагревании в аргоне (числитель) и на воздухе (знаменатель) со скоростью 20 град/мин.

трах полимеров отсутствуют группы  $\text{CO}$  ( $1705 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $2210 \text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к цикlopентадиеновому и этинильному фрагментам соответственно. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  также отсутствуют сигналы в области  $\delta = 200$  и  $80$  м.д., свойственные цикlopентадиеновой и терминальной ацетиленовой группам. В отличие от большинства ароматических конденсированных полимеров фенилзамещенные полифенилены быстро растворяются при комнатной температуре в обычных органических растворителях: N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМСО, м-крезоле, толуоле и хлороформе. Видимо, это обусловлено наличием большого числа боковых фенильных заместителей и различных изомерных структур, образующихся в результате поликонденсации по Дильсу–Альдеру, которые затрудняют регулярную упаковку макромолекул. Хорошая растворимость в хлороформе позволила получить на основе некоторых фенилзамещенных полифениленов пленки, механические свойства которых приведены в табл. 3. Видно, что пленки обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами: прочность при разрыве находится в пределах 64–71 МПа, а удлинение составляет 20–40%. Фенилзамещенные полифенилены имеют высокие зна-

чения температур размягчения, которые лежат в интервале  $320\text{--}350^\circ\text{C}$ . Термо- и термоокислительная стабильность полимеров оценена методом ТГА. Как следует из табл. 3, все фенилза-

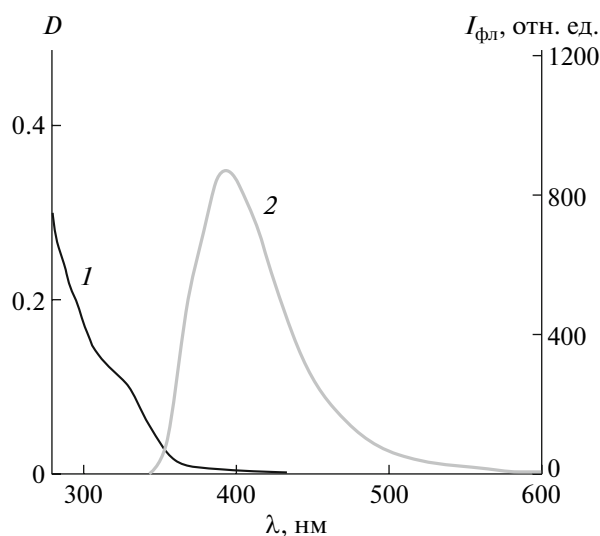


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) для полимера Vб в толуоле ( $c = 2 \times 10^{-5}$  моль/л) при возбуждении светом с длиной волны 320 нм.

**Таблица 4.** Спектральные характеристики фенилзамещенных полифениленов и их комплексов с ионами металлов

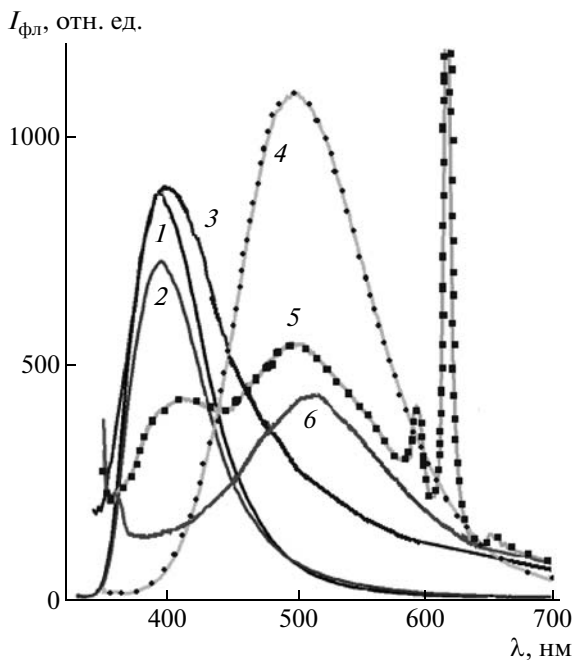
Полимер	Ион металла	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\Delta\lambda_{\text{погл}}$ , нм	$\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$\Delta\lambda_{\text{фл}}$ , нм	$D_{\text{возб}}$	$I_{\text{фл}}$ , отн. ед.
Va	—	319	—	394	—	0.2	52
	Pb <sup>2+</sup>	319	—	404	10	0.2	19
	Tb <sup>3+</sup>	340	21	450	56	0.1	24
	Eu <sup>3+</sup>	338	18	452	58	0.1	12
	—	—	—	616	—	0.1	3
	Ag <sup>+</sup>	331	12	454	60	0.1	3
	Mg <sup>2+</sup>	340	21	454	60	0.1	219
Vб	—	320	—	394	—	0.1	875
	Pb <sup>2+</sup>	321	1	394	0	0.1	734
	Ag <sup>+</sup>	320	—	396	2	0.1	18
	Eu <sup>3+</sup>	338	18	412	18	0.1	9
	—	—	—	496	102	0.1	11
	—	—	—	616	—	0,1	27
	Tb <sup>3+</sup>	340	20	498	104	0.1	8
	Mg <sup>2+</sup>	340	20	500	106	0.1	220
Vв	—	331	—	422	—	0.1	92
	Ag <sup>+</sup>	332	1	426	4	0.03	6
	Pb <sup>2+</sup>	331	0	428	6	0.06	59
	Eu <sup>3+</sup>	343	12	432	10	0.03	5
	—	—	—	616	—	0.1	7
	Tb <sup>3+</sup>	346	15	498	76	0.03	4
	Mg <sup>2+</sup>	345	14	506	84	0.03	41
Vг	—	331	—	400	—	0.1	366
	Pb <sup>2+</sup>	333	2	396	—4	0.1	404
	Eu <sup>3+</sup>	340	9	410	10	0.1	15
	—	—	—	616	—	0.1	15
	Ag <sup>+</sup>	335	24	418	18	0.1	14
	Tb <sup>3+</sup>	344	13	490	90	0.1	5
	Mg <sup>2+</sup>	344	13	506	106	0.1	60

Примечание.  $\lambda_{\text{погл}}$  и  $\lambda_{\text{фл}}$  — длина волн максимумов полос поглощения и флуоресценции;  $\Delta\lambda_{\text{погл}}$  и  $\Delta\lambda_{\text{фл}}$  — смещение максимумов полос поглощения и флуоресценции в присутствии ионов металлов в растворе,  $D_{\text{возб}}$  — оптическая плотность на длине волны возбуждения,  $I_{\text{фл}}$  — интенсивность флуоресценции.

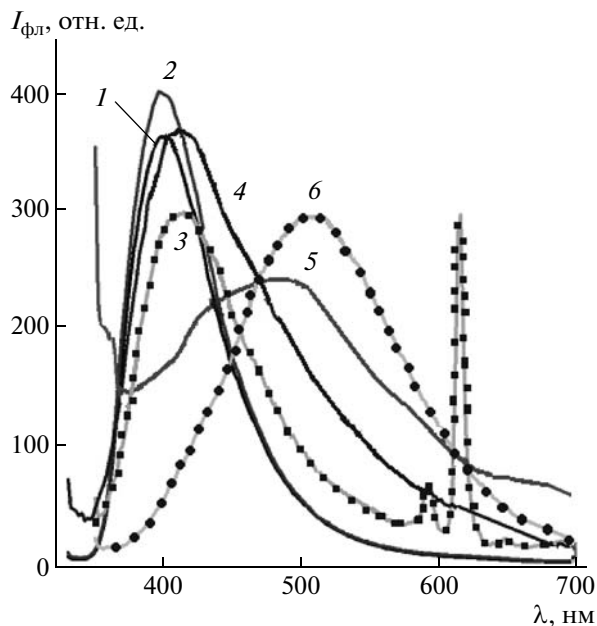
щенные полифенилены обнаруживают высокую термостабильность: температура 10%-ной потери массы на воздухе и в аргоне находится в пределах 450–530 и 580–610°С соответственно.

На рис. 1 представлены спектры поглощения и флуоресценции для полимера Vб, которые типичны для остальных синтезированных полимеров. Различия наблюдаются только в положении максимумов полос поглощения и флуоресценции (табл. 4), а также в интенсивности флуоресценции. Установлено, что интенсивность флуорес-

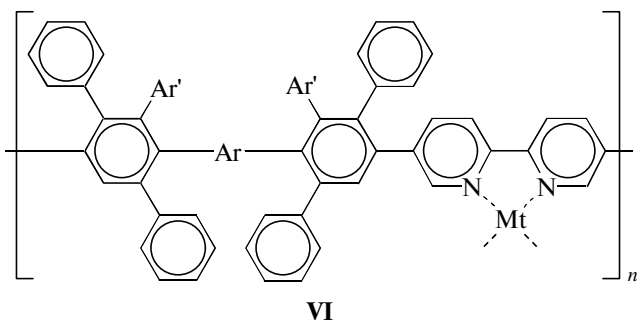
ценции полимеров понижается в ряду Vб–Vг–Vв–Va. Наименьшую интенсивность флуоресценции проявляет полимер, содержащий карбонильную группу, что, вероятно, обусловлено высокой скоростью интеркомбинационной конверсии возбужденных состояний. Введение ионов металлов в растворы фенилзамещенных полифениленов, как правило, приводит к тушению флуоресценции полимеров V и появлению менее интенсивных полос флуоресценции их комплексов VI с металлами (табл. 4)



**Рис. 2.** Спектры флуоресценции полимера I в толуоле (1), в смеси толуол–ацетонитрил в присутствии ионов  $Pb^{2+}$  (2),  $Ag^+$  (3),  $Mg^{2+}$  (4),  $Eu^{3+}$  (5) и  $Tb^{3+}$  (6). Интенсивность флуоресценции увеличена в 50 (3, 5, 6) и в 5 раз (4).



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции полимера III в толуоле (1), в смеси толуол–ацетонитрил в присутствии ионов  $Pb^{2+}$  (2),  $Eu^{3+}$  (3),  $Ag^+$  (4),  $Tb^{3+}$  (5) и  $Mg^{2+}$  (6). Интенсивность флуоресценции увеличена в 20 (3), 25 (4), 50 (5) и 5 раз (6).



На рис. 2 приведены спектры флуоресценции раствора полимера Vб в толуоле после добавления растворов ионов металлов в ацетонитриле. Видно, что полосы флуоресценции испытывают, как правило, bathochromное смещение, величина которого зависит от природы ионов металлов. Так, длинноволновая интенсивная полоса флуоресценции, наблюдаемая для растворов полимера Vб в присутствии ионов  $Eu^{3+}$ , обусловлена этими ионами. Как видно, исключение представляют ионы  $Pb^{2+}$ , введение которых не вызывает смещения полосы флуоресценции (табл. 4). Исходя из незначительных спектральных сдвигов и высокой интенсивности флуоресценции, сравнимой с интенсивностью флуоресценции полимера, можно предположить, что ионы  $Pb^{2+}$  практически не участвуют в комплексообразовании.

Одновременно со смещением полос флуоресценции наблюдается, как правило, bathochromное смещение полос поглощения (табл. 4). Однако величина спектральных сдвигов для полос флуоресценции значительно больше, чем для полос поглощения. Особенно сильное bathochromное смещение полос поглощения (18–20 нм) и флуоресценции (100–106 нм) наблюдалось после введения ионов  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Mg^{2+}$  (табл. 4). Все исследованные ионы металлов по селективности взаимодействия можно разделить на две группы: слабое взаимодействие ( $Pb^{2+}$  и  $Ag^+$ ) и сильное взаимодействие ( $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Mg^{2+}$ ).

Подобные спектральные сдвиги наблюдаются и для других полимеров (табл. 4). Однако в случае полимера Va сдвиги менее значительны по сравнению с полимером Vб. Кроме того, судя по величине сдвигов полос флуоресценции, взаимодействие между полимерами и ионами металлов проявляется в меньшей степени, чем в случае полимера Va. Селективность спектральных сдвигов еще менее значительна, поскольку ионы  $Ag^+$  переместились во вторую группу.

Наибольшую селективность проявляют полимеры Vг и Vв (табл. 4). Как видно, практически каждый ион металла может быть охарактеризован определенным расположением полосы флуоресценции (рис. 3).



Таким образом, эффективность и селективность комплексообразования бипиридилсодержащих фенилзамещенных полифениленов зависят от их структуры и природы металлов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра "Perkin-Elmer 1720-X". Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений записывали на спектрометре "Bruker AMX-400" (рабочая частота 400.13 и 100.62 МГц соответственно). Для исследования влияния комплексообразования на спектральные свойства полимеров использовали ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ .

Для приготовления растворов полимеров применяли толуол квалификации ч.д.а., а для солей металлов — ацетонитрил фирмы "Aldrich". Концентрация полимеров в толуоле составляла  $2 \times 10^{-4}$  моль/л, а ионов металлов в ацетонитриле —  $4 \times 10^{-3}$  моль/л. Для спектрофотометрических и люминесцентных исследований готовые растворы полимера разбавляли в 10 раз, поскольку их спектры поглощения характеризовались высокой оптической плотностью и интенсивностью флуоресценции. В связи с этим использовали и разбавленные в 10 раз растворы полимеров ( $c = 2 \times 10^{-5}$  моль/л). Перед регистрацией спектров смешивали равнообъемные растворы полимера и металла. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре "Cary 50Bio-Varian" в кварцевой кювете толщиной 2 мм, люминесценцию измеряли на спектрофлуориметре "Cary Eclipse-Varian" в той же кювете, расположенной под углом  $45^\circ$  к возбуждающему лучу и углом по вертикали около  $60^\circ$  к приемнику для исключения попадания отраженного света на приемник. Базовая линия была прописана с использованием смеси растворителей толуола и ацетонитрила.

Для фотовозбуждения флуоресценции использовали УФ-излучение HgXe-лампы фирмы "Hamamatsu" на длине волн 320 и 340 нм, выделяемое с помощью светофильтров.

**1,4-Бис-(2-этинилтиофен)бензол (Ia).** К раствору 0.6308 г (5 ммоль) 1,4-диэтинилбензола и 1.6303 г (10 ммоль) 2-бромтиофена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоль)  $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ , 0.013 г (0.05 ммоль)  $\text{Ph}_3\text{P}$ , 0.019 г (0.01 ммоль)  $\text{CuI}$ . Реакционную массу кипятили 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали последовательно 10%-ным раствором  $\text{HCl}$  (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме.

**1,4-Бис-(2-глиоксалилтиофен)бензол (IIa).** В трехгорлую колбу загружали 1.7425 г (6 ммоль)

соединения I, 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г  $\text{KMnO}_4$  и кипятили реакционную массу 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровывали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединяли и упаривали на роторном испарителе. Оставшийся осадок промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из бутанола. Тетракетон в виде лимонно-желтого порошка получили с выходом 2.65 г (90%).

**1,4-Бис-(2-этинилбензотиофен)бензол (Iб).** К раствору 0.6308 г (5 ммоль) 1,4-диэтинилбензола и 2.1308 г (10 ммоль) бромбензотиофена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоль)  $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ , 0.013 г (0.05 ммоль)  $\text{Ph}_3\text{P}$ , 0.019 г (0.01 ммоль)  $\text{CuI}$ . Реакционную массу кипятили 10 ч, охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали последовательно 10%-ным раствором  $\text{HCl}$  (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Полученный продукт белого цвета сушили в вакууме, выход 1.85 г (95%).

**1,4-Бис-(2-глиоксалилбензотиофен)бензол (IIб).** В трехгорлую колбу загружали 2.3429 г (6 ммоль) соединения Iб, 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г  $\text{KMnO}_4$  и кипятили реакционную массу 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровывали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединяли и упаривали на роторном испарителе. Оставшийся осадок промывали водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из бутанола. Тетракетон в виде лимонно-желтого порошка получили с выходом 2.43 г (89%).

**3,3'-(1,4-Фенилен)-бис-[2,5-дифенил-4-(2-тиенил)циклопентадиенон] IIIa.** В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную холодильником и капельной воронкой, загружали 4.6073 г (13 ммоль) соединения IIa и 5.45 г (26 ммоль) 1,3-дифенилацетона в 350 мл абсолютного этанола. Затем в реакционную массу при кипении добавляли по каплям 0.5 г  $\text{KOH}$  в 20 мл абсолютного этанола в течение 5 мин и кипятили 1 ч, после чего охлаждали ледяной водой. Выпавший осадок темно-фиолетового цвета отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме при  $100^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Полученный продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента смесь толуола с эфиром (10 : 1 по объему). Выход 6.42 г (70.2%).

**Бромистоводородная соль 2,2'-дипиридила.** Соль получали пропусканием газообразного  $\text{HBr}$  через раствор 2,2'-бипиридила в течение 40 мин.

Затем осадок отфильтровывали и сушили на вакууме. Выход 97%.

**5,5'-Дибром-2,2'-дипиридил.** Реакционную смесь брома (6.0 г, 37.6 ммоль) и бромистоводородной соли 2,2'-дипиридила (6 г, 18.9 ммоль) нагревали до 180°C в запаянной трубке в течение 72 ч. Затем смесь охлаждали и растирали до пудры вместе с Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> для удаления непрореагировавшего брома. Полученный водный раствор экстрагировали хлористым метиленом и хроматографировали на силикагеле (элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Выход 2.47 г.

**5,5'-Бис-(триметилсилилэтинил)-2,2'-бипиридил.** Реакционную смесь 5,5'-дибром-2,2'-дипиридила (1.0 г, 3.18 ммоль), PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub> (178 г, 0.25 ммоль) и CuI (0.048 г, 0.25 ммоль) в 20 мл триэтиламина и 20 мл ДМФА нагревали до 50°C, после чего прибавляли 0.625 г (6.36 ммоль) триметилсилилацетилена и кипятили в течение 1 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 100 мл хлороформа и промывали водой. Органическую фазу отделяли и сушили сульфатом магния. Растворитель удаляли под вакуумом и раствор хроматографировали в силикагеле (элюент гексан : этилацетат = 4 : 1, по объему). Выход 0.80 г (72%), T<sub>пл</sub> = 176–178°C; ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 8.72 (д, 2H), 8.34 (д, 2H), 7.84 (дд, 2H), 0.28 (с, 18H, SiCH<sub>3</sub>).

Найдено, %: C 68.87; H 6.83; N 8.01.

Для C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

вычислено, %: C 68.91; H 6.94; N 8.04.

**5,5'-Диэтинил-2,2'-бипиридил.** В одnogорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали 0.7500 г (2.15 ммоль) 5,5'-бис-(триметилсилилэтинил)-2,2'-бипиридила и 40 мл сухого ТГФ. К этому раствору по каплям добавляли раствор 20 мл метанола и 13 мл 20%-ного водного раствора КОН, после чего реакционную массу перемешивали 2 ч, затем фильтровали и фильтрат дважды промывали дистиллированной водой (по 50 мл). Органическую фазу сушили сульфатом магния, растворитель отгоняли и получали слегка окрашенный кристаллический продукт (0.324 г, 73.7%), который при хранении темнеет. T<sub>пл</sub> = 130–132°C; ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 8.77 (д, 2H), 8.38 (д, 2H), 7.88 (дд, 2H), 3.30 (с, 2H, CH).

Найдено, %: C 80.23; H 3.75; N 13.17.

Для C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>

вычислено, %: C 82.33; H 3.94; N 13.71.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prodi L., Bolletta F., Montalti, M., Zaccheroni N. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 205. № 1. P. 59.
2. Valeur B., Leray I. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 205. № 1. P. 3.
3. Брень В.А. // *Успехи химии.* 2001. Т. 12. № 10. С. 1152.
4. McQuade D.T., Pullen A.E., Swager T.M. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 7. P. 2537.
5. Lee D., Swager T. M. // *Synlett.* 2004. № 1. P. 149.
6. Na Y., Kim J., Park W.H., Lee T.S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 10. P. 2444.
7. Liu Y., Zhang Sh., Miao Q., Zheng L., Zong L., Cheng Y. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 14. P. 4839.
8. Liu B., Yu W.L., Pei J., Liu Sh.Y., Lai Y.H., Huang W. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 23. P. 7932.
9. Yu S.Ch., Gong X., Chan W.K. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 7. P. 5639.
10. Yu S.Ch., Hou S., Chan W.K. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 9. P. 3259.
11. Koki A., Yao P., Weder Ch. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 9. P. 3800.
12. Chen C.H., Shi J. // *Coord. Chem. Rev.* 1998. V. 171. № 3. P. 161.
13. Welter S., Salluce N., Belser P., Groeneveld M., Cola L. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 14. P. 1360.
14. Chou P., Chi Y. // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. № 2. P. 380.
15. Cui Y., Zhang X., Jenekhe S. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 11. P. 3824.
16. Kido J., Shionoya H., Nagai K. // *Appl. Phys. Lett.* 1955. V. 67. P. 2281.
17. Stille J.K. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1969. V. 3. № 6. P. 1043.
18. Stille J.K. // *Makromol. Chem.* 1972. B. 154. S. 49.
19. Русанов А.Л., Кеутов М.Л., Кеутова С.В., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Кириллов А.А., Киреев В.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1998. № 2. С. 325.
20. Русанов А.Л., Кеутов М.Л., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кеутова С.В., Благодатских И.В., Микитаев А.К. // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 6. С. 902.
21. Oglaruso M.A., Romanelli M.G., Becker E.I. // *Chem. Rev.* 1965. V. 65. P. 261.
22. Sonogashira K., Tohda Y., Hagiwara N. // *Tetrahedron Lett.* 1975. № 50. P. 4467.
23. Кеутов М.Л., Русанов А.Л., Кеутова С.В., Петровский П.В., Меньшов В.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 1. С. 20.
24. Sanechika K., Yamamoto T., Yamamoto A. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984. V. 7. P. 752.

УДК 541.64:542.954

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. Л. М. Голенева, А. А. Аскадский

Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

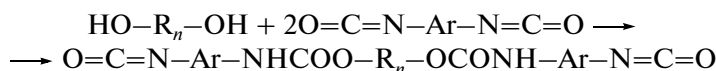
Методом ИК-спектроскопии исследована кинетика образования полимеров уретанизоциануратной структуры при взаимодействии 2,4-толуилендиизоцианата и сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена в присутствии селективного катализатора полициклотримеризации. Определены условия образования сетчатых полиуретанизоциануратных полимеров. Разработанный способ одностадийного синтеза предлагается использовать вместо традиционной двухстадийной технологии получения градиентных материалов на основе полиуретанизоциануратных полимеров, в которых модуль упругости можно произвольно регулировать в непрерывном интервале 3–2000 МПа. Исследованы упруго-деформационные свойства полученных полимеров и показано, что при любом значении модуля упругости при переходе от стекла к резине они сохраняют упругое поведение, свойственное полимерным стеклам.

На основе сетчатых полиуретанизоциануратных полимеров синтезирован новый тип полимерных конструкционных материалов, обладающих комплексом уникальных физико-механических свойств. Особенностью этих материалов является возможность получать из них изделия различной формы, которые в разных зонах могут иметь сильно различающийся модуль упругости  $E$ , т.е. плавно переходить от мягкой резины к жесткому пластику. Модуль упругости можно изменять плавно и непрерывно или по любой произвольной программе без применения традиционных способов соединения разнородных деталей: склейки, сварки, спайки и т.д.

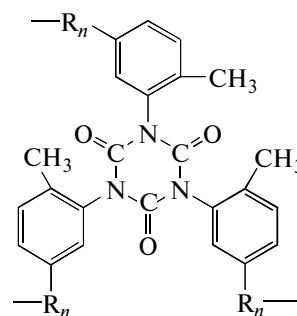
Разработанные технологии позволяют синтезировать такие материалы, названные градиентными, методом реакционного формования в виде монолитных блоков, композитов, перерабатываемых в изделия методом прессования, или в виде

пленок с градиентом модуля по толщине. При необходимости можно получать и одномодульные материалы, обладающие любым значением модуля упругости  $E$  в диапазоне между 2–3 и 2000 МПа. Наиболее важно, что при любой величине модуля, даже при значениях, характерных для переходной области из стеклообразного состояния в высокоэластическое в обычных полимерах, материалы проявляют упругое, а не вязкоупругое поведение при  $-60...+140^\circ\text{C}$ . Подробно теоретические основы и экспериментальные пути синтеза градиентных материалов обобщены в работах [1–3].

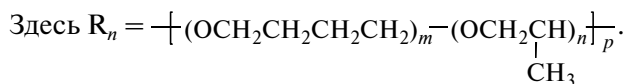
Общепринятым методом синтеза градиентных полиизоциануратных материалов является двухстадийный процесс [4–7]. На первой стадии взаимодействием олигомерного диола с ароматическим диизоцианатом по реакции уретанообразования получают форполимер – олигомерный уретандиизоцианат (ОДИ):



В результате последующей реакции полициклотримеризации олигомерного диизоцианата или его сополициклотримеризации с произвольно добавляемым количеством диизоцианата, проводимой в присутствии селективного комплексного эпоксиаминного катализатора, образуются сетчатые полимеры, где узлами сшивки служат изоциануратные циклы:



E-mail: lidiaa@bk.ru (Голенева Лидия Михайловна).



Химическая структура и длина связывающих узлы олигомерных цепочек  $R_n$  определяют их гибкость, а изменением количественного соотношения гибких и жестких фрагментов регулируются упруго-деформационные свойства полимеров.

Двухстадийный метод синтеза полиуретанизоциануратных полимеров хорошо изучен и позволяет получать материалы с воспроизводимыми и стабильными свойствами. Недостатки этого метода связаны с тем, что продукт реакции уретанообразования – ОДИ имеет существенно более высокую вязкость по сравнению с исходными компонентами, и это затрудняет проведение последующих технологических операций: дегазацию ОДИ, смешение его с диизоцианатом и катализатором циклотримеризации, заливку композиции в полимеризационную форму при блочном методе синтеза полимеров. При получении композиционных пресс-материалов следует использовать растворный метод пропитки носителей, что усложняет процесс и создает дополнительные проблемы, связанные с необходимостью обезвоживать применяемый растворитель и удалять его из материалов перед их прессованием [5, 8].

Цель настоящей работы – исследование возможности синтеза сетчатых полиуретанизоциануратных полимеров в одну стадию, когда в реакционную смесь, содержащую в необходимых пропорциях олигодиол и диизоцианат, сразу вводят комплексный катализатор, после чего композицию подвергают термическому воздействию до полной конверсии изоцианатных групп.

Подобный способ применяется в производстве полиуретанов [9], для получения полиизоциануратов он используется впервые.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными продуктами служили: сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена (**ПФ-ОП-15**) с  $M = 1.7 \times 10^3$ , содержанием ОН-групп 2.7%.  $\rho^{30} = 0.99 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{30} = 1.4578$  и 2,4-толуилendiизоцианат (**ТДИ**) с  $M = 174$ ,  $T_{\text{кип}} = 121^\circ\text{C}/10 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $\rho^{20} = 1.218 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{30} = 1.5632$ , содержанием изоцианатных групп 48.2 мас. %, что соответствует литературным данным [10].

Реакцию полициклотримеризации проводили в присутствии двухкомпонентного катализатора, состоящего из диметилбензиламина (**ДМБА**) и эпоксидианового олигомера (**ЭД-22**). ДМБА имел  $T_{\text{кип}} = 67^\circ\text{C}/18 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{30} = 1.4985$ ,  $\rho^{20} = 0.824 \text{ г/см}^3$ , что соответствует литературным данным [11]; ЭД-22 с  $M = 400$ , содержанием эпок-

сидных групп 22.0 мас. %,  $n_D^{30} = 1.5678$ ,  $\rho^{20} = 1.0 \text{ г/см}^3$ . Катализатор готовили непосредственно перед введением в реакционный состав смешением при комнатной температуре ДМБА и ЭД-22 в соотношении 1 : 20 (мас. ч.) в виде 50%-ного раствора в обезвоженном ацетоне.

В работах [12–14] были исследованы механизм и кинетика реакции тримеризации изоцианатов под влиянием смеси ДМБА с фенилглицидиловым эфиром (**ФГЭ**). По результатам наблюдения за изменением ее электропроводности во времени было высказано предположение, что данный каталитический комплекс представляет собой ионную пару, образующуюся менее чем за 10 мин после сливания компонентов за счет частичного перераспределения зарядов без раскрытия эпоксидного кольца, и процесс тримеризации изоцианатов – это особый случай ионной полимеризации. В каталитическом комплексе ДМБА является собственно катализатором, а ФГЭ – сокатализатором, усиливающим действие амина и повышающим его селективность. В работе [15] показано, что применение двойной каталитической системы (причем отмечено, что ФГЭ может быть заменен на эпоксидиановый олигомер ЭД-20 или ЭД-22) позволило не только снизить концентрацию аминного катализатора и конечные температуры реакции с достижением практически полной конверсии функциональных групп, но и подавить нежелательные побочные процессы. Дальнейшие исследования по синтезу сетчатых полиуретанизоциануратных полимеров и материалов на их основе показали надежность и эффективность этого катализатора [4–8].

Реакционную композицию получали, смешивая при 40–50°C в необходимых пропорциях сополимер ПФ-ОП-15 и ТДИ, затем добавляли катализатор. Количество вводимого катализатора рассчитывали как массовое отношение ДМБА к ТДИ.

Полученную реакционную композицию дегазировали вакуумированием в течение 5–10 мин при 40–50°C и без затруднений заливали в полимеризационную форму, обработанную в парах диметилдихлорсилана или смазанную кремнийорганическим вазелином КВ-3 в качестве адгезива.

Для исследования кинетики протекающих процессов методом ИК-спектроскопии пробу композиции помещали между тефлоновыми пленками, чтобы исключить влияние оптических NaCl-окон [5], и зажимали в измерительной кювете. В ходе температурного отверждения на спектрофотометре UR-20 регистрировали ИК-спектры композиции при постоянной толщине поглощающего слоя через определенные интервалы времени. Обработку ИК-спектров проводили по методу базовой линии [16]. Изменение содержания изоцианатных групп оценива-

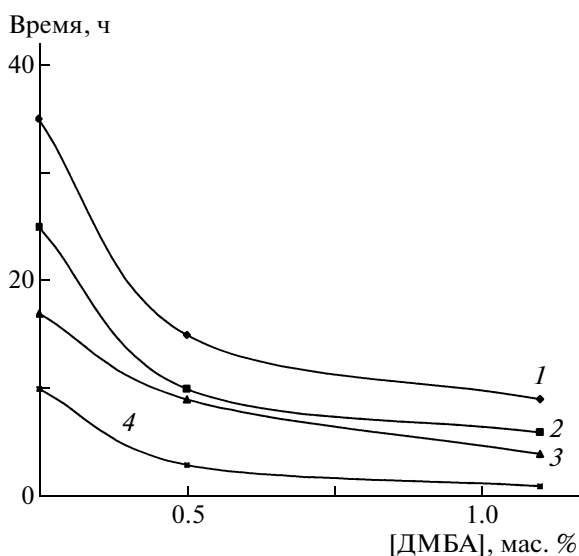


Рис. 1. Зависимость продолжительности гелеобразования в реакционных композициях при 80°C от количества введенного ДМБА по отношению к ТДИ при содержании ТДИ 18 (1), 23 (2), 50 (3) и 100 мас. % (4).

ли по уменьшению оптической плотности полосы валентных колебаний группы  $N=C=O$  при  $2280\text{ см}^{-1}$  ( $D_{2280}$ ) [17]. Для повышения точности измерения использовали отношение  $D_{2280}$  к оптической плотности полосы сравнения, в качестве которой была выбрана полоса алкильных групп при  $2870\text{ см}^{-1}$ , не участвующих в исследуемой реакции ( $D = D_{2280}/D_{2870}$ ). Такую относительную плотность поглощения в каждый замеряемый момент времени  $D_i$  сравнивали с относительной плотностью поглощения для исходной композиции  $D_0$ . За ходом реакции и конверсией изоцианатных групп наблюдали по количественному изменению  $D_i$  по сравнению с  $D_0$ , выраженному в процентах.

После того, как кривая изменения отношения  $D_i/D_0$  при заданной температуре приближалась к горизонтали, что свидетельствовало о замедлении и прекращении взаимодействия, температуру повышали на  $20^\circ\text{C}$  и продолжали регистрацию ИК-спектров. Таким образом, осуществляли ступенчатый подъем температуры, и наблюдение заканчивали при полном исчезновении полосы поглощения изоцианатных групп.

Из зависимости относительной плотности поглощения  $D_i/D_0$  от продолжительности нагревания  $\tau$  (ч) рассчитывали скорость изменения  $\Delta(D_i/D_0)/\Delta\tau$  как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой через короткие, произвольно выбранные в соответствии с наклоном кривой интервалы времени.

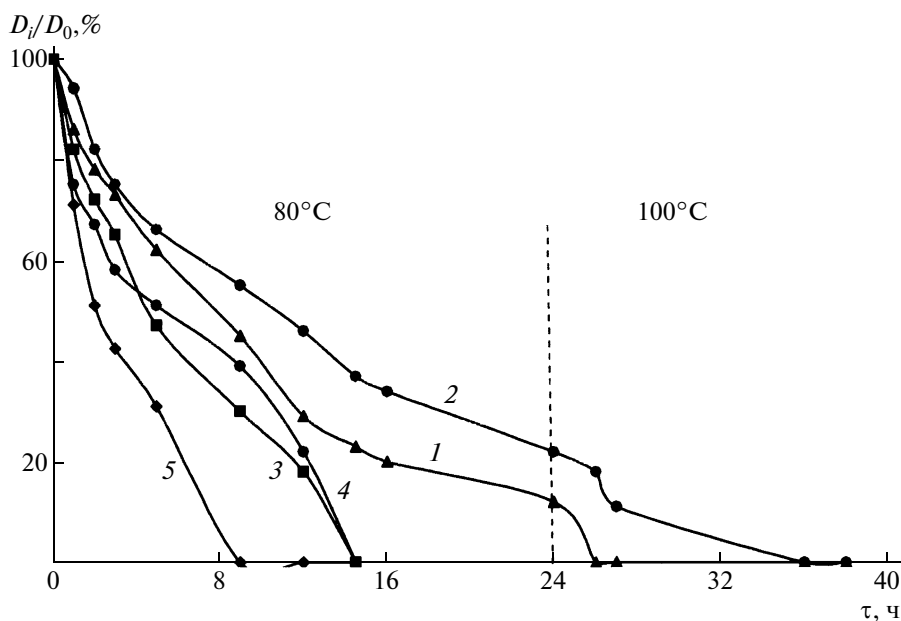
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и любой другой процесс образования сетчатых полимеров, реакция полициклотримеризации протекает через стадию гелеобразования, продолжительность которой зависит от соотношения реагирующих компонентов, количества введенного катализатора и температуры.

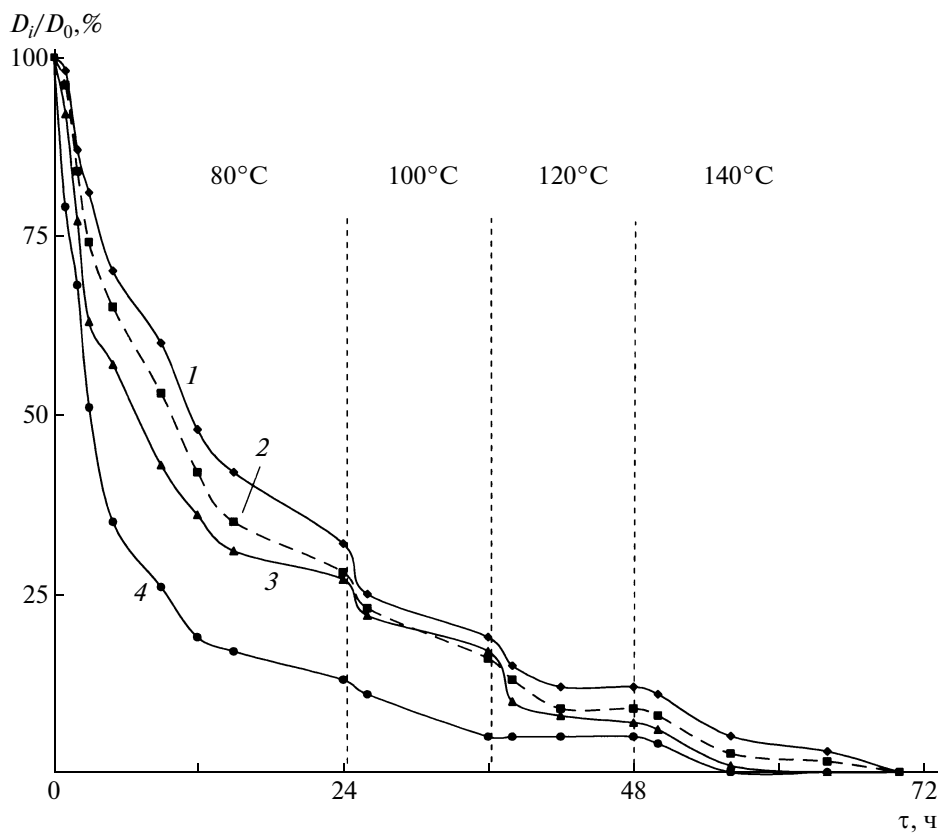
Было установлено, что при комнатной температуре процесс гелеобразования протекает очень медленно: гель образовывался через 5–2 суток при изменении содержания вводимого катализатора в диапазоне 0.2–0.5 мас. % по отношению к ТДИ. С повышением начальной температуры реакции скорость гелеобразования возрастала. При определении оптимальных температурных условий отверждения необходимо учитывать, что реакция полициклотримеризации является экзотермической [5], и величина тепловыделения пропорциональна объему полимеризующейся массы. Путем предварительных исследований на опытных образцах установлено, что при начальной температуре, равной  $80^\circ\text{C}$ , процесс отверждения протекает с достаточно хорошей скоростью.

На рис. 1 видно, что во всех изученных композициях с повышением количества вводимого ДМБА время перехода их в состояние геля сокращается. Это особенно заметно при увеличении содержания ДМБА от 0.25 до 0.5 мас. % по отношению к ТДИ. Видно также, что скорость реакционного процесса, характеризуемая наклоном соответствующих кривых, зависит и от соотношения реагирующих компонентов. При равных количествах ДМБА наиболее медленно формирование нерастворимого геля протекало в композиции, содержащей минимальное количество ТДИ (рис. 1, кривая 1), из которой получается самый эластичный полиуретанизоциануратный полимер. С повышением содержания ТДИ по отношению к олигодиолу продолжительность гелеобразования сокращалась, и самый быстрый процесс наблюдался при полимеризации чистого диизоцианата (рис. 1, кривая 4).

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2 и 3), процессы химического превращения начинались сразу после смешения компонентов без индукционного периода. Наиболее интенсивно содержание изоцианатных групп уменьшалось в начальные моменты реакции, пока композиции находились в вязкотекучем состоянии. При переходе композиций в гелеобразное состояние снижалась подвижность образующихся макромолекул, и реакционные процессы замедлялись. Для увеличения скорости реакции и достижения полной конверсии изоцианатных групп потребовалось дальнейшее повышение температуры. Помимо температурного воздействия скорость реакции можно регулировать, изменяя содержание ДМБА. Однако с ростом содержания ДМБА сверх



**Рис. 2.** Изменение относительной плотности поглощения групп NCO  $D_i/D_0$  в процессе термического отверждения композиций, содержащих 18 (1, 3, 5) и 36 мас. % (2, 4) ТДИ, при переменном количестве ДМБА, равном 0.25 (1, 2), 0.44 (3, 4) и 1.1 мас. % (5), по отношению к ТДИ. Продолжительность гелеобразования при 80°C составляет 36 (1), 25 (2), 15 (3), 13 (4) и 8 ч (5).



**Рис. 3.** Изменение относительной плотности поглощения групп NCO  $D_i/D_0$  при термическом отверждении композиции, содержащей 50 мас. % ТДИ при количестве ДМБА 0.25 (1), 0.44 (2), 0.64 (3) и 1.1 мас. % (4) по отношению к ТДИ. Продолжительность гелеобразования при 80°C равна 17 (1), 10 (2), 7 (3) и 4 ч (4).

Величина конверсии изоцианатных групп, достигнутая через 10 ч проведения реакции при 80°C в зависимости от количества введенного ДМБА

Содержание ТДИ, мас. %	Конверсия групп NCO (%) при содержании ДМБА, мас. %		
	0.25	0.44	1.10
18	60	74	100
30	48	66	—
50	45	51	77

оптимальной концентрации (0.5–0.7 мас. %) возникает опасность протекания неуправляемого процесса отверждения.

При одинаковом содержании ДМБА по отношению к ТДИ скорость уменьшения содержания изоцианатных групп зависит от количественного соотношения олигодиола и ТДИ. Из величины наклона кривых 1 и 2 на рис. 2 и кривой 1 на рис. 3, а также кривых 3 и 4 на рис. 2 и кривой 2 на рис. 3 и данных по конверсии групп NCO (таблица) следует, что с наибольшей скоростью реакция протекает в низкомолекулярной композиции. С повышением содержания ТДИ реакционные процессы замедляются, в результате чего величина конверсии снижается при одинаковом количестве катализатора и в одних и тех же температурных условиях.

Это связано с увеличением доли жестких изоциануратных циклов в формирующейся сетке, в

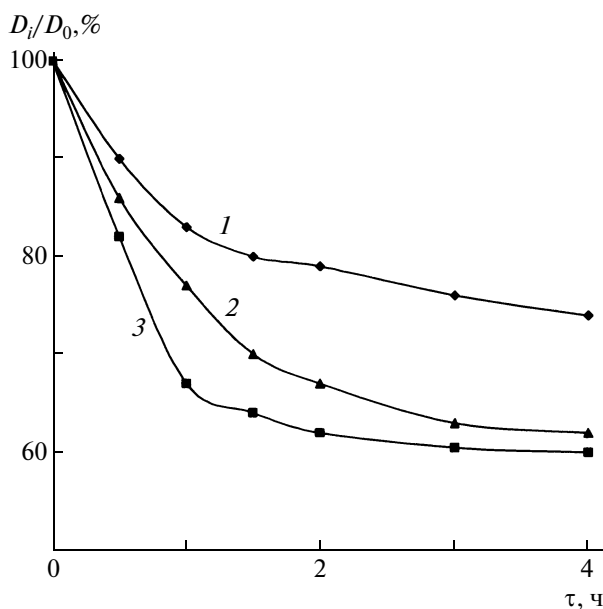


Рис. 4. Изменение относительной плотности поглощения групп NCO  $D_i/D_0$  в ходе реакции уретанообразования при взаимодействии сополимера ПФ-ОП-15 и ТДИ при 60 (1), 80 (2) и 100°C (3).

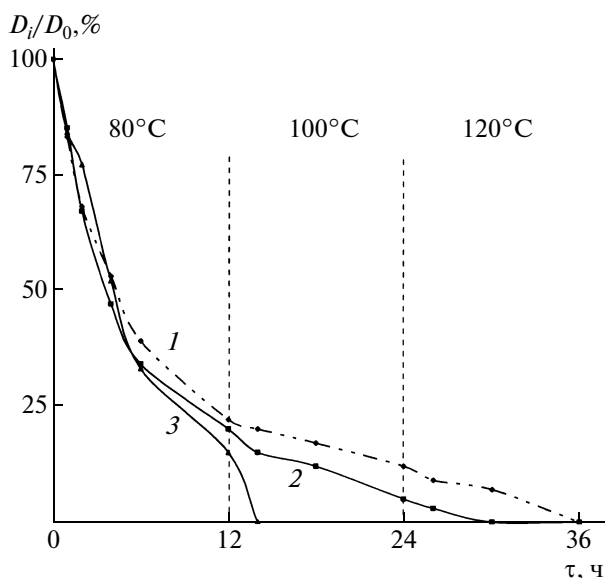
результате чего температура стеклования образующегося полимера постепенно возрастает и приближается к температуре проведения реакции, уменьшается сегментальная подвижность макромолекул и возможность контакта между реагирующими группами. Поэтому, если при отверждении так называемых “низкомолекулярных” композиций с низким содержанием ТДИ изоцианатные группы полностью исчезают при 100–120°C, то для продолжения реакции в “высокомолекулярных” композициях необходимо расстекловывать полимер и для этого повышать температуру до 140–160–180°C.

Свойства полимеров, получаемых по одностадийной схеме, будут идентичны упруго-деформационным свойствам градиентных полимеров, получаемых в две стадии, при условии, если в композиции, содержащей одновременно реагирующие компоненты и эпоксиаминный катализатор, сохранится обычный порядок прохождения реакций взаимодействия. Это значит, что и в данном случае сначала должна осуществиться реакция уретанообразования между олигодиолом и стехиометрическим количеством диизоцианата. Затем уже под воздействием селективного катализатора полициклотримеризация привела бы к образованию сетчатого полимера с изоциануратными циклами в качестве узлов сетки. Такое возможно при условии, если скорость реакции уретанообразования будет превышать скорость полициклотримеризации.

Из рис. 2 и 3 также следует, что во всех изученных композициях определяющей оказалась начальная стадия процесса, проводимая при 80°C, поскольку именно в этот период прореагировала наибольшая доля изоцианатных групп, и произошло основное формирование химической структуры.

Чтобы провести сравнительный анализ скоростей двух конкурирующих реакций в условиях одностадийного синтеза, мы исследовали влияние температурных условий на взаимодействие сополимера ПФ-ОП-15 и ТДИ, протекающее в отсутствие эпоксиаминного катализатора с образованием ОДИ.

Как видно на рис. 4, наиболее интенсивно конверсия изоцианатных групп происходит в первые 60 мин, после чего реакция замедляется. При 60°C процесс протекает очень медленно, через 2 ч практически останавливается при конверсии изоцианатных групп 21%, и по окончании следующих 2 ч нагрева конверсия достигла всего 27%. Повышение температуры реакции до 80 и 100°C заметно ускоряет процесс на начальной стадии, как это видно при сравнении кривых 3, 2 и 1 на рис. 4. Через 4 ч при конверсии, близкой к расчетной (55%), реакцию можно считать завершённой.

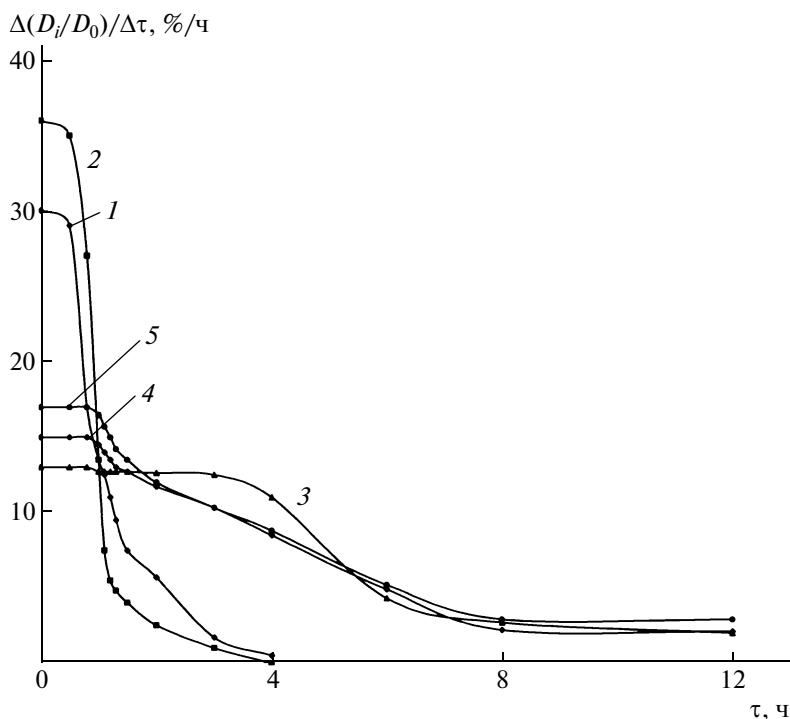


**Рис. 5.** Изменение относительной плотности поглощения групп NCO  $D_i/D_0$  в процессе отверждения ОДИ в присутствии 0.2 (1), 0.35(2) и 0.5 мас. % ДМБА (3) по отношению к ТДИ.

Отверждение ОДИ происходит по конечным изоцианатным группам, которые в присутствии эпоксиаминного катализатора по механизму реакции полициклотримеризации образуют изоци-

ануратные циклы, замыкающие линейные макромолекулы в сетку. Анализ ИК-спектров показал, что и при отверждении ОДИ с наибольшей скоростью превращение изоцианатных групп наблюдается в первые часы выдержки при 80°C. Затем реакция постепенно замедляется (рис. 5). Величина конверсии изоцианатных групп зависит от количества введенного ДМБА. При содержании ДМБА 0.5 мас. % (кривая 3 на рис. 5) реакция протекает с наибольшей скоростью, и для ее завершения достаточно прогреть систему при 100°C в течение 2 ч. При более низком содержании катализатора (кривые 1 и 2 на рис. 5) процесс протекает существенно медленнее, и для его завершения необходимо увеличить температуру отверждения и продолжительность реакции.

На рис. 6 представлены результаты расчета скоростей изменения отношения оптической плотности  $\Delta(D_i/D_0)/\Delta\tau$  в ходе реакции уретанообразования и полициклотримеризации по изоцианатным группам, проведенного с использованием зависимостей на рис. 4 и 5. Видно, что величина  $\Delta(D_i/D_0)/\Delta\tau$ , характеризующая скорость превращения изоцианатных групп при взаимодействии сополимера ПФ-ОП-15 и ТДИ (кривые 1 и 2), в начальный период реакции существенно превышала скорость превращения изоцианатных групп в процессе отверждения ОДИ. Таким образом, можно сделать вывод, что при



**Рис. 6.** Зависимость скорости изменения относительной плотности поглощения групп NCO  $\Delta(D_i/D_0)/\Delta\tau$  от времени выдержки при 80°C в ходе реакции образования и последующего отверждения ОДИ в присутствии катализатора. Кривые 1, 2 соответствуют кривым 2, 3 на рис. 4, кривые 3, 5 – кривым на рис. 5.



взаимодействии сополимера ПФ-ОП-15 и ТДИ в присутствии эпоксиаминного катализатора из двух конкурирующих реакций на начальном этапе превалирует реакция взаимодействия гидроксильных групп олигодиола с изоцианатными группами диизоцианата с образованием олигодиизоцианата ОДИ. После исчерпания гидроксильных групп под влиянием присутствующего катализатора и повышающейся температуры протекает в основном реакция полициклотримеризации, приводящая к образованию полиизоциануратной сетки.

Сравнительный анализ ИК-спектров исследуемых композиций в ходе химических превращений позволил проследить, как изменяется химическая структура при переходе их в полимерное состояние. При этом необходимо заметить, что характер ИК-спектров видоизменяется в зависимости от исходного соотношения олигодиола и диизоцианата. При эквимольном соотношении ПФ-ОП-15 и ТДИ в композиции ход реакции уретанообразования на первой температурной стадии процесса, т.е. при 80°C, прослеживается не только по уменьшению содержания изоцианатных групп при 2280 см<sup>-1</sup>, но и по ослаблению и затем исчезновению поглощения гидроксильных групп в области 3500–3600 см<sup>-1</sup> и образованию уретановых групп, поглощающих в области 3300–3400 см<sup>-1</sup> [17, 18]: оптическая плотность на указанных частотах, достигнув максимума, в ходе дальнейших превращений уже не изменяется. Следовательно, на этой стадии при 80°C протекает и завершается реакция уретанообразования как более быстрая. В результате продолжающегося нагревания изоцианатные группы полностью исчезают. Из-за низкой концентрации изоциануратных циклов в низкомолекулярных полимерах полосы, соответствующие их поглощению при 760 и 1420 см<sup>-1</sup> [17, 19], проявляются слабо.

С увеличением содержания ТДИ в исходной композиции и соответственно с ростом концентрации образующихся изоциануратных циклов по мере повышения температуры интенсивность полос поглощения при 1420 и 760 см<sup>-1</sup> постепенно возрастает при одновременном уменьшении поглощения изоцианатных групп до полного завершения реакции. Усиливается также поглощение карбонильной группы (1740–1745 см<sup>-1</sup>) вследствие наложения полосы С=О в образующемся изоциануратном цикле на полосу С=О уретановой группы [17, 18].

ИК-спектры этих полимеров идентичны ИК-спектрам аналогичных полимеров, синтезированных по двустадийной схеме. Идентифицировано поглощение уретановых групп при отсутствии аллофанатных структур при 1280 и 1310 см<sup>-1</sup> [18], свидетельствующее о том, что уретановые группы не взаимодействуют с изоцианатными.

В спектрах также не наблюдается полос поглощения димерных структур (1380 и 1780 см<sup>-1</sup>), линейной амидной структуры (1660 см<sup>-1</sup>), карбодимидных (в области 2115–2145 см<sup>-1</sup>) и мочевиновых (1550 см<sup>-1</sup>) групп [17, 18], образование которых возможно при контакте с влагой воздуха.

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать вывод, что в системе, содержащей ТДИ и олигомерный полиэфирдиол, в присутствии эпоксиаминного катализатора на начальной стадии процесса доминирует реакция уретанообразования. После полного расходования гидроксильных групп оставшиеся изоцианатные группы под воздействием селективного катализатора полициклотримеризации реагируют между собой, соединяясь в изоциануратные циклы с образованием сетчатой полиизоциануратной структуры.

Данные ТМА полученных полиуретанизоциануратов показали, что они проявляют довольно высокую, типичную для этого типа материалов деформационную устойчивость при нагревании. У самого эластичного низкомолекулярного образца (рис. 7, кривая 1) величина деформации, постепенно возрастающая, не превышает 1.5% до температуры 150°C. Этот полимер содержит в наибольшей концентрации полиуретановые связи, обладающие самой низкой термоустойчивостью по сравнению с остальными, содержащимися в полимерной сетке. При температурах, превышающих 140–150°C, постепенно начинают происходить процессы, вызывающие разрыв уретановых связей, нарушается структурная целостность полимерной сетки и полимер начинает “размягчаться”. Поэтому ТМА-кривая показывает самую низкую температуру перехода к деформационному подъему (190°C). С повышением содержания диизоцианата в реакционной композиции, с переходом от эластика к твердым полимерам последовательно возрастает не только плотность сшивки образующейся полимерной сетки, но и изменяется соотношение структурных фрагментов в сторону увеличения концентрации более термоустойчивых полиизоциануратных циклов. Как следствие, повышается устойчивость более высокомолекулярных полимеров к термической деформации под нагрузкой, на что указывает постепенный сдвиг деформационного подъема на ТМА-кривых в область более высоких температур (до 310°C у образца 5, который является полиизоциануратом ТДИ, и полиуретановые группы в нем отсутствуют).

На приведенных ТМА-кривых обращает на себя внимание отсутствие переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое, которая у обычных сетчатых полимеров (например, у отвержденных эпоксидных компаундов) занимает интервал в 20...40°C. Высокотемпера-

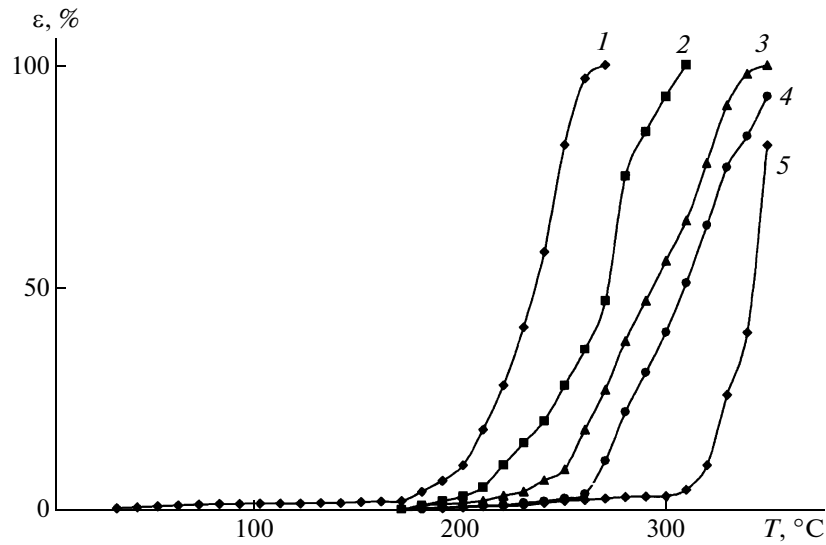


Рис. 7. Термомеханические кривые для одномодульных полиуретанизоциануратных полимеров, полученных при содержании ТДИ в композиции 18 (1), 23 (2), 36 (3), 50 (4) и 100 мас. % (5).

турные переходы на рис. 7 не связаны с плавлением полимеров, поскольку по данным горячей экстракции в среде ацетона, бензола и хлороформа содержание золь-фракции во всех образцах не превышало 3–5%. Мы объясняем этот переход влиянием трех факторов: расстекловыванием стеклообразной фазы, связанным с ним повышением коэффициента объемного термического расширения и начинающимися окислительно-деструктивными процессами.

При переходе к одностадийному процессу (рис. 8) сохранилась обычная для градиентных

полиизоциануратных полимеров зависимость величины модуля упругости (кривая 1) и плотности полимеров (кривая 3) от химического строения образующей сетки. На рис. 8 (кривая 2) для сравнения приведена зависимость величины модуля упругости в аналогичных полимерах, полученных по двустадийному способу [5]. Видно, что различие в величине модуля при правильно проведенном режиме отверждения не превышает 5–10% и находится в пределах ошибки измерения.

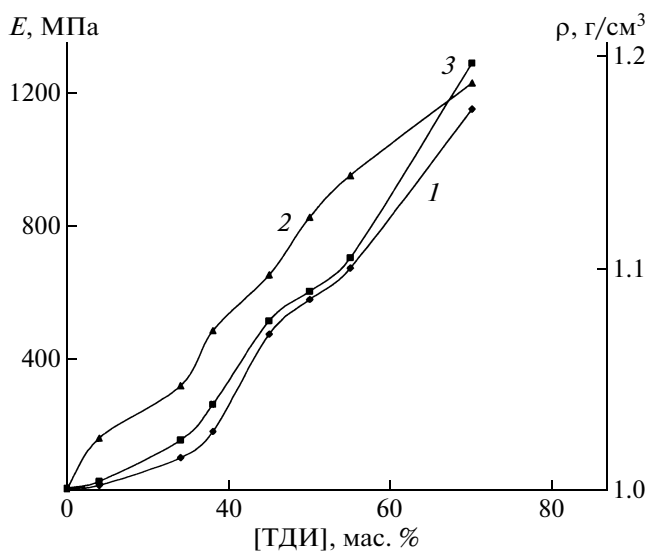


Рис. 8. Изменение модуля упругости  $E$  (1, 2) и плотности  $\rho$  (3) в зависимости от содержания ТДИ по длине градиентных образцов, полученных в одну (1, 3) и две (2) стадии синтеза полиизоциануратов.

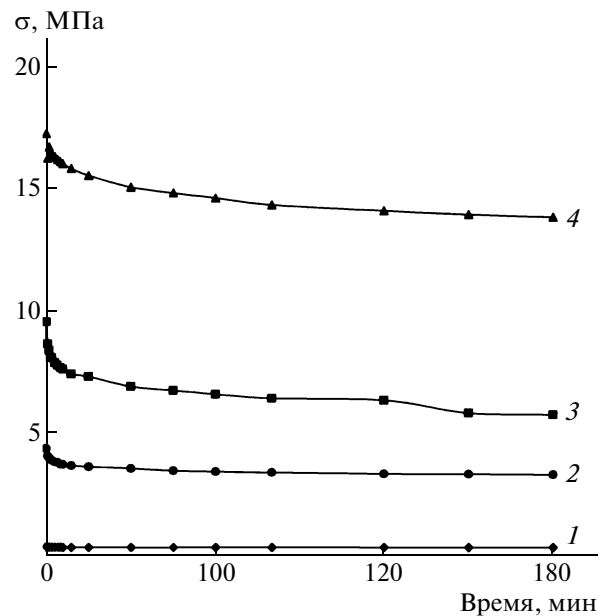
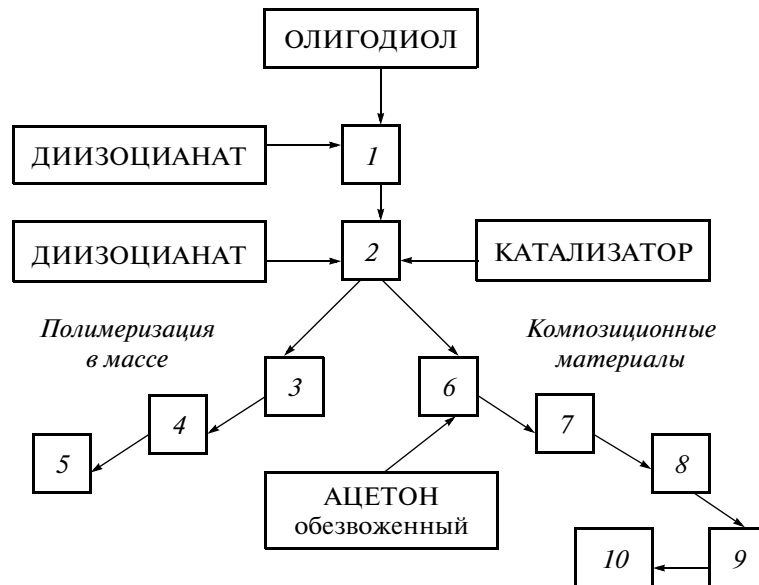
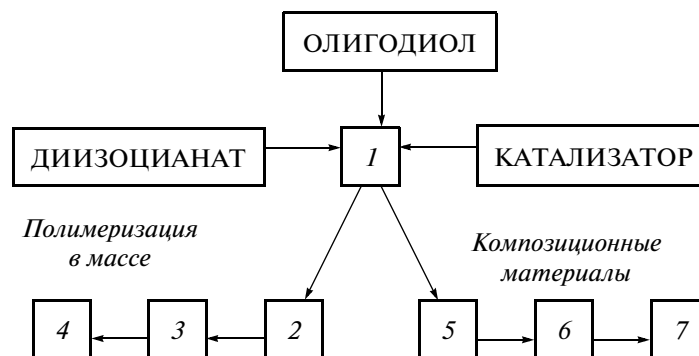


Рис. 9. Кривые релаксации напряжения для одномодульных полиуретанизоциануратных полимеров, полученных в результате одностадийного взаимодействия сополимера ПФ-ОП-15 и ТДИ при содержании последнего 22 (1), 31 (2), 50 (3) и 82 мас. % (4).



**Рис. 10.** Алгоритм двухстадийного синтеза сетчатых полиуретанизоциануратных полимеров: 1 – синтез ОДИ при 80°C в течение 3–4 ч, 2 – введение в ОДИ катализатора и избыточного количества диизоцианата, 3 – дегазация композиции вакуумированием при 60–80°C в течение 30–60 мин, 4 – заливка в полимеризационные формы, 5 – отверждение постепенным нагреванием от 40 до 140–180°C, 6 – приготовление раствора композиции, 7 – пропитка носителей, 8 – удаление растворителя из препрега высушиванием при 40°C, 9 – форполимеризация препрега при 80°C, 10 – прессование при 150–170°C.



**Рис. 11.** Алгоритм одностадийного синтеза сетчатых полиуретанизоциануратных полимеров: 1 – смешение компонентов при 40–50°C, 2 – дегазация композиции вакуумированием при 40–50°C не более 10 мин, 3 – заливка в полимеризационные формы, 4 – отверждение постепенным нагреванием от 40 до 140–180°C, 5 – пропитка носителей, 6 – форполимеризация препрега при 80°C, 7 – прессование при 150–170°C.

Анализ механического поведения полученных полимеров по релаксации напряжения в образце под постоянной нагрузкой показал, что релаксационные кривые (рис. 9) имеют характер, типичный для полимерных стекол. В образцах с любым значением модуля упругости, даже соответствующим переходной зоне (кривые 2 и 3), в условиях постоянной деформации при 20°C в начальный короткий промежуток времени (5–15 мин) напряжение релаксирует на небольшую величину, после чего скорость релаксации заметно снижается до достижения равновесия. Наименьшее релаксирующее напряжение показал образец 1,

имеющий минимальный модуль упругости (3.7 МПа). С повышением модуля упругости увеличивается нагрузка, которую необходимо приложить, чтобы создать заданную для испытания деформацию (5%). Соответственно возрастает величина начального и релаксирующего напряжения. Последняя, однако, составляет не менее 70% от начальной величины, вследствие чего полиизоциануратные полимеры, как и все стеклообразные полимеры, относят к условно упругим материалам.

Из полученных данных следует, что полимерная сетка, образующаяся в условиях одностадий-

ного процесса, по химическому строению и упруго-деформационным свойствам идентична сетке, получаемой традиционным двустадийным методом.

При сравнении рис. 10 и 11 видно, что одностадийный способ синтеза сетчатых полиуретанизоциануратов позволяет сократить количество технологических операций и снизить их температурно-временные параметры. Это важно не только с точки зрения улучшения технико-экономических и экологических показателей процесса. С сокращением временных контактов диизоцианатов с влагой окружающей среды и уменьшением температурных параметров снижается вероятность протекания побочных реакций и улучшаются условия для образования более совершенной изоциануратной сетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
2. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2003.
3. *Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А., Афоничева О.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1209.
4. *Аскадский А.А., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Шворак А.Е., Голенева Л.М., Бычко К.А.* Пат. 2061708 Россия // Б. И. 1996. № 16. С. 21.
5. *Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 829.
6. *Askadskii A.A., Goleneva L.M., Konstantinov K.V., Bychko K.A.* // Russian Polymer News. 2001. V. 6. № 2. P. 6.
7. *Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 569.
8. *Аскадский А.А., Голенева Л.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1846.
9. *Райт П. Камминг А.* Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973.
10. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1963. Т. 2.
11. Словарь органических соединений / Под ред. И. Хельбронна, Г. М. Бенбери. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1. С. 894.
12. *Beitchman B.D.* // Industr. Eng Chem. Product. Res. Dev. 1966. № 5. P. 35.
13. *Narracott E.S.* // Brit. Plastics. 1953. V. 26. P. 120.
14. *Петров Г.И., Раннопорт Л.Я., Коган Ф.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 11. С. 828.
15. *Виноградова С.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Ларина Л.Ф., Комарова Л.И., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1238.
16. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* // Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976.
17. *Merten von Dr.R., Braun Dr.G., Laurer Dr.D.* // Kunststoffe. 1965. V. 55. S. 249.
18. *Копусов Л.И., Жарков В.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. № 5. С. 125.
19. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 590.

УДК 541.64:542.954

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ С БОКОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Н. Рябев, К. И. Донецкий, С. Н. Салазкин, В. В. Шапошникова, Л. И. Комарова, В. В. Казанцева, К. А. Бычко, А. А. Аскадский, А. С. Ткаченко

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Исследованы условия проведения химических превращений полиариленэфиркетон, содержащих боковые карбоксильные и фталимидиновые функциональные группы. Установлены причины образования в отдельных случаях нерастворимых продуктов при химической модификации полиариленэфиркетон с боковыми хлорангидридными группами. Химическими превращениями ранее синтезированных полимеров с боковыми карбоксильными, гидроксильными (спиртовыми) и фталимидиновыми группами синтезированы ионогенные, а также гребнеобразные полиариленэфиркетон с гидрофобными фрагментами в боковых ответвлениях. Показана возможность варьировать свойства полиариленэфиркетон в широком диапазоне с помощью проведения химических реакций по боковым реакционноспособным группам.

Разработанные еще в 60–70-х годах XX века полиариленэфиркетон (ПАЭК) занимают видное место среди конструкционных термопластов, а некоторые из них (в частности, полиэфиркетон, полиэфирэфиркетон и кардовый полиэфиркетон) производятся в промышленном масштабе во многих странах мира [1–8].

Существуют три основных подхода к регулированию свойств ПАЭК путем изменения их химического строения: синтез новых мономеров и их дальнейшее использование в реакциях поликонденсации; синтез сополимеров на основе как уже изученных, так и новых мономеров; химические превращения синтезированных гомо- и сополимеров.

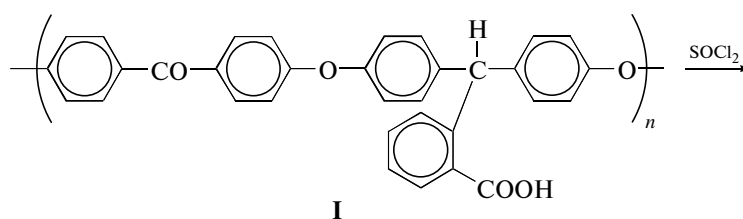
Условия синтеза и свойства гомо- и сополимеров, содержащих карбоксильную, фталимидиновую и гидроксильную (спиртовую) группы в боковых заместителях, подробно изучены и описаны ранее [9–12]. Были найдены условия образования высокомолекулярных несшитых полимеров (в том числе с боковыми спиртовыми гидроксильными группами), показано суще-

ственное увеличение теплостойкости и прочности пленок ПАЭК с боковыми функциональными группами по сравнению с полимерами, не содержащими таких групп, и изучена возможность в значительной степени варьировать свойства полимеров путем синтеза со-ПАЭК, с боковыми реакционноспособными группами.

В целях дальнейшего развития указанного направления в химии ПАЭК было предпринято исследование возможности проведения химических превращений ранее синтезированных полимеров, содержащих боковые карбоксильные, фталимидиновые и гидроксильные (спиртовые) реакционноспособные группы.

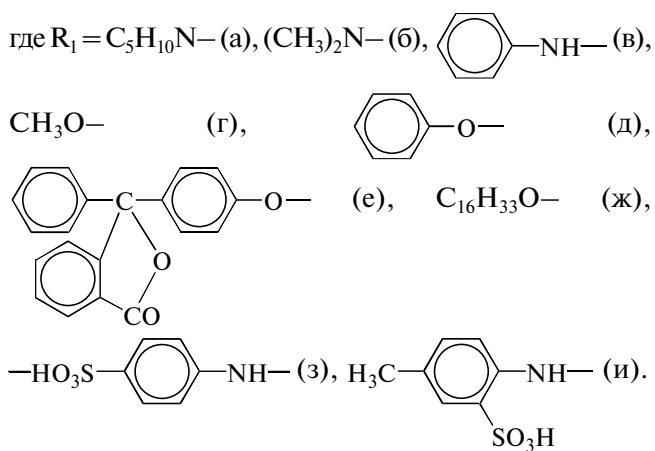
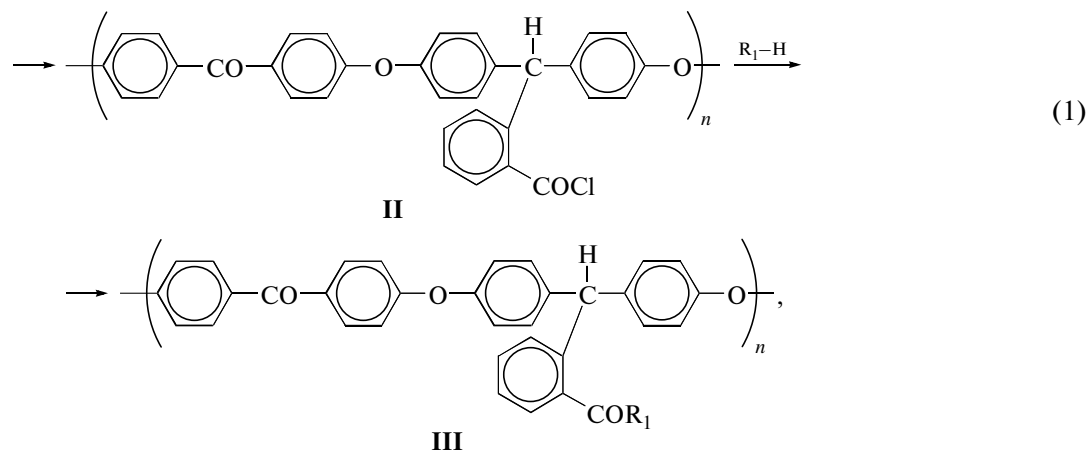
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химические превращения ПАЭК I (схема (1)) проводили через получение на первой стадии промежуточного продукта с хлорангидридными группами в боковых заместителях. Синтез полимера II осуществляли в кипящем хлористом тиониле, играющем роль и реагента, и растворителя:



<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00121) и Президиума РАН (проект 8П).

E-mail: ryabev@ineos.ac.ru (Рябев Андрей Николаевич).



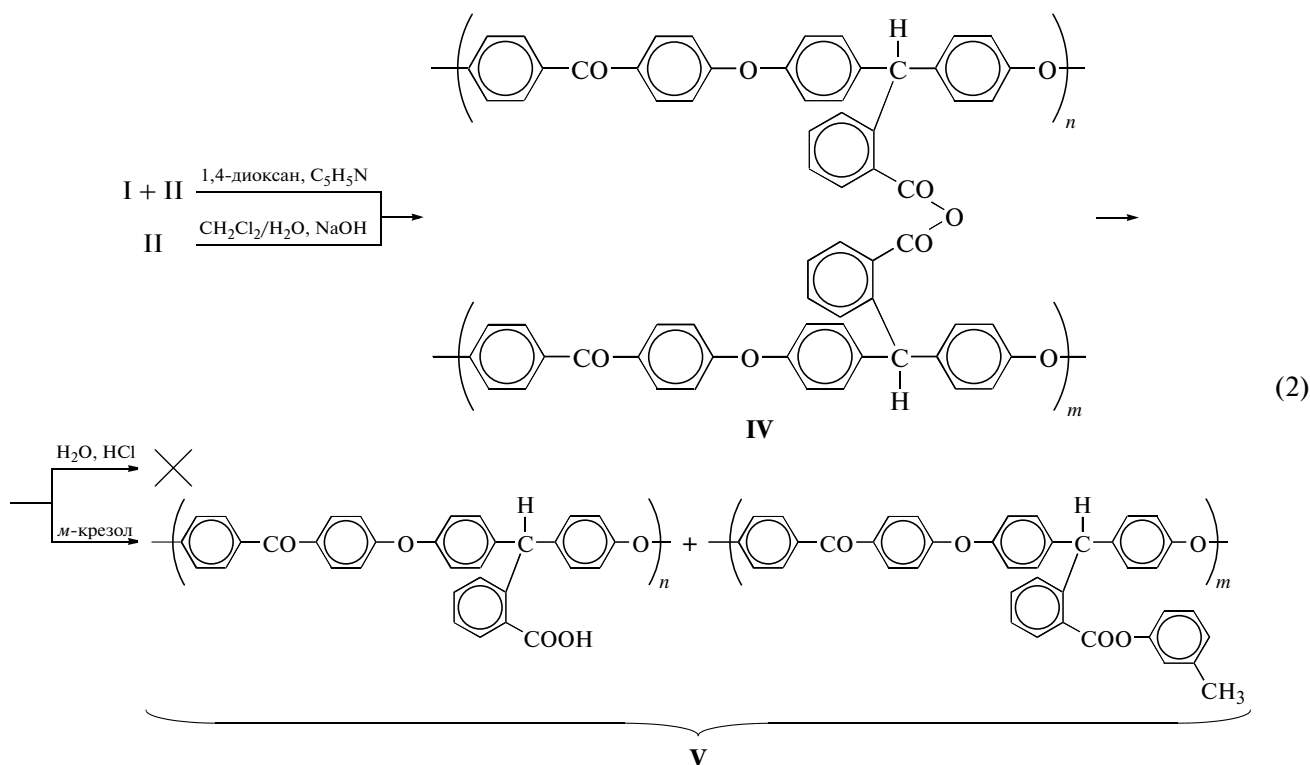
(сульфоаминокислоты) не растворимы в хлорированных органических растворителях (хлористый метилен, хлороформ, ДХ, хлорбензол), ПАЭК такого строения были получены акцепторно-каталитической конденсацией с ДМАА в качестве растворителя и акцептора HCl. Для улучшения растворимости аминов в ДМАА использовали значительные количества безводного LiCl.

Полимер II, содержащий хлорангидридные группы, вводили в реакцию с низкомолекулярными нуклеофилами и получали модифицированные ПАЭК III с боковыми заместителями разного строения (табл. 1, опыты 1–13). ПАЭК IIIа был синтезирован путем межфазной конденсации с применением NaOH для нейтрализации HCl, при этом для растворения полимера использовали хлористый метилен, а для растворения низкомолекулярных реагентов – воду. При попытке получить в тех же условиях соединение IIIб происходило образование нерастворимого геля, поэтому для синтеза растворимых ПАЭК IIIб и ПАЭК IIIв использовали значительный избыток щелочи и соответствующих аминов (опыты 3, 4). Поскольку мы наблюдали образование нерастворимых продуктов и при синтезе полимера IIIд межфазным методом, соединения IIIг–IIIж были получены акцепторно-каталитической конденсацией в отсутствие воды, акцептором служил пиридин, а растворителем – ДХ.

Строение модифицированных ПАЭК было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (табл. 2). Основным критерием степени протекания реакции модификации для ПАЭК IIIа является смещение полосы валентных колебаний  $\nu_{C=O}$  в замещенной карбоксильной группе и исчезновение широкой полосы в области  $3000-3200\text{ см}^{-1}$ , связанное с отсутствием группы COOH в модифицированных полимерах, а также появление новых полос  $\nu_{C=O}$  (например, полосы  $1772\text{ см}^{-1}$ , соответствующей наличию фталидного цикла в модифицированном полимере IIIе).

Применение межфазного метода для синтеза сульфосодержащих полимеров IIIз и IIIи также приводило к образованию только нерастворимых продуктов. Поскольку исходные соединения

В ряде случаев причиной образования нерастворимых продуктов при проведении химических превращений ПАЭК II (табл. 1, опыты 2, 5, 7, 11) может быть побочная реакция гидролиза хлорангидридных групп в полимере II. В результате появляются кислотные группы, которые в свою очередь способны образовывать ангидридные связи при взаимодействии с оставшимися хлорангидридными группами. Этот процесс может приводить к формированию сильно разветвленных или сшитых структур. Для проверки данного предположения был проведен ряд реакций химической модификации по схеме



При использовании акцепторно-каталитического метода для синтеза соединения структуры IV из реакционной массы были выделены два продукта. Первый продукт (IVa) оказался растворим в реакционной среде и ДМАА. На его ИК-спектре наряду с полосами, соответствующими карбоксильной группе ( $\nu_{C=O} = 1720 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{O-H} = 3000\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ ), присутствовала и слабая полоса  $\nu_{C=O} = 1775 \text{ см}^{-1}$ , наличие которой может быть обусловлено появлением в указанном полимере ангидридных связей. Модифицированный ПАЭК IVa обладал большей ММ по сравнению с исходным полимером ( $\eta_{пр}$ , измеренная в ДМАА при  $25^\circ\text{C}$ , составила 0.79 и 0.46 дл/г для ПАЭК IVa и ПАЭК I соответственно).

Второй продукт (IVб) осаждали из реакционной среды в виде нитей, которые набухали при нагревании в ДМАА и 1,4-диоксане. Данный полимер удалось растворить только в *m*-крезоле при кипении.

При синтезе соединения предполагаемой структуры IV межфазным методом с использованием воды в качестве нуклеофила был получен продукт IVб, также растворимый только в кипящем *m*-крезоле. Соединения IVб и IVв имели идентичные ИК-спектры, на которых присутствовали две полосы  $\nu_{C=O} = 1775$  и  $1720 \text{ см}^{-1}$ , при-

надлежащие замещенной и незамещенной карбоксильным группам.

Ввиду незначительной интенсивности полосы поглощения  $\nu_{C=O} = 1775 \text{ см}^{-1}$  в модифицированных ПАЭК IV, для дополнительной проверки предложенной схемы образования нерастворимых структур ПАЭК IVв был подвергнут гидролизу в кипящей 5%-ной соляной кислоте и химической модификации в кипящем *m*-крезоле. При кипячении в кислоте конечный продукт остается не растворимым в ДМАА и 1,4-диоксане, а его ИК-спектр аналогичен спектру ПАЭК IVв (возможно, процесс гидролиза не протекает или идет с незначительной степенью превращения из-за проведения реакции межфазным методом — порошок полимера в водном растворе кислоты). При кипячении в *m*-крезоле в течение 24 ч получается соединение Va, растворимое в 1,4-диоксане, ДМАА, набухающее в  $\text{CHCl}_3$  и обладающее  $\eta_{пр} = 0.38$  дл/г при  $\eta_{пр} = 0.40$  дл/г у исходного полимера I (оба в ДМАА). При проведении модификации ПАЭК IVв в *m*-крезоле в течение 40 ч образуется полимер Vв с тем же значением  $\eta_{пр}$ , что и в предыдущем случае, но растворимый в  $\text{CHCl}_3$ . Полоса поглощения ангидридной группы  $\nu_{C=O} = 1775 \text{ см}^{-1}$  в полимере Vб имеет более слабую интенсивность, чем в полимере Va, однако полностью не исчезает.

**Таблица 1.** Условия проведения химических превращений ПАЭК, содержащих боковые хлорангидридную, гидроксильную и фталимидиновую группы, по общей схеме  $A + B \xrightarrow{C} D$ , где *A* – исходный полимер, *B* – модифицирующий агент, *C* – акцептор HCl, *D* – конечный ПАЭК

Опыт, №	Метод синтеза	Исходные соединения			Мольное соотношение A : B : C	Продолжительность синтеза, ч	Конечный продукт D
		A	B	C			
1	Межфазная конденсация	II	Пиперидин	NaOH	1 : 1.5 : 1.1	0.5	IIIa
2	То же	II	Диметиламин	NaOH	1 : 1.5 : 1.1	0.5	IIIб*
3	»	II	Диметиламин	NaOH	1 : 3 : 1.5	1	IIIб
4	»	II	Анилин	NaOH	1 : 3 : 1.5	1	IIIв
5	»	II	Фенол	NaOH	1 : 2 : 1.1	1	IIIд*
6	Акцепторно-каталитическая конденсация	II	Метанол	Пиридин	1 : 2 : 1.1	2**	IIIг
7	То же	II	Фенол	Пиридин	1 : 2 : 1.1	2**	IIIд*
8	»	II	Фенол	Пиридин	1 : 2.5 : 1.3	3**	IIIд
9	»	II	3-Фенил-3-(4'-гидрокси-фенил)фталид	Пиридин	1 : 2 : 1.3	7**	IIIе
10	»	II	Цетиловый спирт	Пиридин	1 : 2.5 : 1.5	7	IIIж
11	Межфазная конденсация	II	Сульфаниловая кислота	NaOH	1 : 3 : 4.5	3	IIIз*
12	Акцепторно-каталитическая конденсация	II	Сульфаниловая кислота	LiCl***	1 : 1.3 : 2.6	3	IIIз
13	То же	II	6-Амино- <i>m</i> -толуолсульфоновая кислота	LiCl***	1 : 1.3 : 1.3	5	IIIи
14	Высокотемпературная конденсация	VI	Хлористый бензоил	–	1 : 1.5	7	VIIa****
15	То же	VI	Хлористый бензоил	–	1 : 3	12	VIIa
16	»	VI	Хлорангидрид стеариновой кислоты	–	1 : 3	16	VIIб
17	Акцепторно-каталитическая конденсация	VIII	Хлористый бензоил	Пиридин	1 : 2 : 1.5	7**	IXa
18	То же	VIII	Хлорангидрид стеариновой кислоты	Пиридин	1 : 2.5 : 1.5	10**	IXб

\* Образуется нерастворимый продукт.

\*\* При 50°C в бане.

\*\*\* Акцептором HCl является растворитель, а LiCl добавляли для улучшения растворимости амина в ДМАА.

\*\*\*\* Степень превращения 30%.

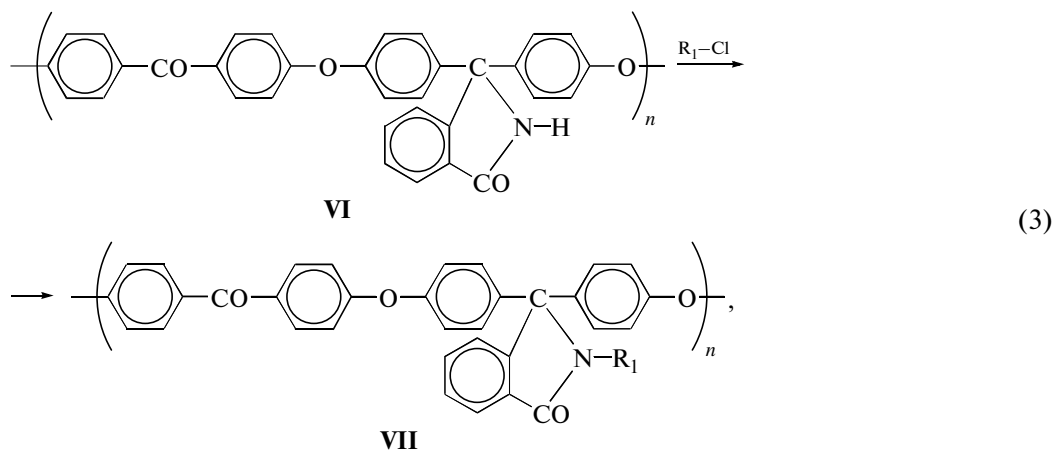


**Таблица 2.** Характеристические частоты валентных колебаний  $\nu(\text{CO})$ ,  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH})$ ,  $\nu(\text{CN})$  в ИК-спектрах исходных полимеров и ПАЭК, полученных путем химических превращений

ПАЭК	Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$
I	Карбоксильная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1720$ и $1693$ , $\nu_{\text{O-H}} = 3000-3200$
II	Хлорангидридная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1775$
IIIa	Амидная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1629$
IIIб	Амидная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1638$
IIIв	Амидная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1676$ , $\nu_{\text{N-H}} = 3306$
IIIг	Сложноэфирная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1722$
IIIд	Сложноэфирная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1739$
IIIе	Сложноэфирная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1742$ , фталидный цикл $\nu_{\text{C=O}} = 1772$
IIIж	Сложноэфирная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1717$ , алифатическая боковая группа $\nu_{\text{C-H}} = 2853$ и $2924$
IIIз	Амидная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1632$ и $\nu_{\text{N-H}} = 3246$ , сульфокислотная группа $\nu_{\text{O-H}} = 3443$
IIIи	Амидная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1636$ и $\nu_{\text{N-H}} = 3295$ , сульфокислотная группа $\nu_{\text{O-H}} = 3435$
IVa-IVв	Карбоксильная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1723$ , ангидридная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1775$
Va-Vб	Карбоксильная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1720$ и $\nu_{\text{O-H}} = 3000-3200$ , ангидридная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1774$
VI	Фталимидиновая группа $\nu_{\text{C=O}} = 1710$ и $1698$ , $\nu_{\text{C-N}} = 694$ , $\nu_{\text{N-H}} = 3267$
VIIa	Фталимидиновая группа $\nu_{\text{C=O}} = 1739$ , амидная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1686$
VIIб	Фталимидиновая группа $\nu_{\text{C=O}} = 1735$ , амидная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1701$ , алифатическая боковая группа $\nu_{\text{C-H}} = 2853$ и $2924$
VIII	Замещенная фталимидиновая группа $\nu_{\text{C=O}} = 1695$ и $1676$ , $\nu_{\text{C-N}} = 694$ , $\nu_{\text{O-H}} = 3434$
IXa	Замещенная фталимидиновая группа $\nu_{\text{C=O}} = 1699$ , сложноэфирная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1719$
IXб	Замещенная фталимидиновая группа $\nu_{\text{C=O}} = 1701$ , сложноэфирная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1736$ , алифатическая боковая группа $\nu_{\text{C-H}} = 2853$ и $2924$
X	Фталидный цикл $\nu_{\text{C=O}} = 1772$ , карбоксильная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1720$ и $1693$ , $\nu_{\text{O-H}} = 3000-3200$
XIIIa	Фталидный цикл $\nu_{\text{C=O}} = 1772$ , сложноэфирная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1741$
XIIIб	Фталидный цикл $\nu_{\text{C=O}} = 1771$ , амидная группа $\nu_{\text{C=O}} = 1636$ и $\nu_{\text{N-H}} = 3265$ , сульфогруппа $\nu_{\text{O-H}} = 3435$

На основании полученных результатов с достаточной долей уверенности сделанные ранее предположения о причинах образования нерастворимых продуктов при химических превращениях ПАЭК II можно принять как верные.

ПАЭК VII были синтезированы в ТХЭ в отсутствие акцептора HCl с использованием высокой температуры ( $170^\circ\text{C}$ ), большого избытка хлорангидридов и длительного времени синтеза для достижения высоких степеней превращения:

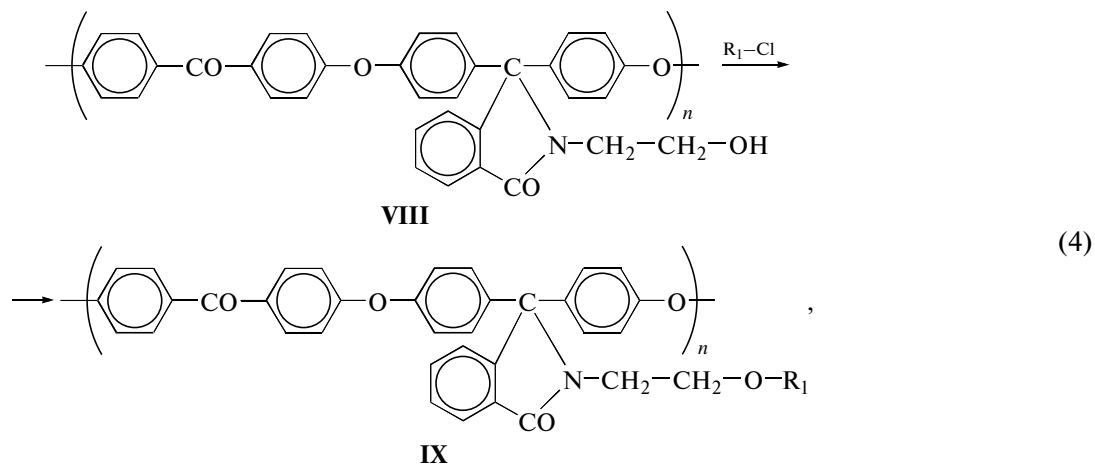


где  $R_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-$  (а),  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$  (б).

На ИК-спектре модифицированных полимеров VII по сравнению с исходным ПАЭК VI отсутствует полоса  $\nu_{\text{N-H}} = 3267 \text{ см}^{-1}$ , полоса колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  фталимидиновой группы смещается в коротковолновую область ( $1710$  и  $1796 \text{ см}^{-1}$  у ис-

ходного ПАЭК VI,  $1739$  и  $1735 \text{ см}^{-1}$  у модифицированных ПАЭК VIIа и ПАЭК VIIб) и появляются полосы, соответствующие  $\nu_{\text{C=O}}$  амидных групп ( $1686 \text{ см}^{-1}$  у ПАЭК VIIа и  $1701 \text{ см}^{-1}$  у ПАЭК VIIб).

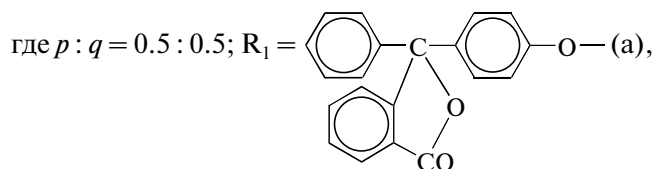
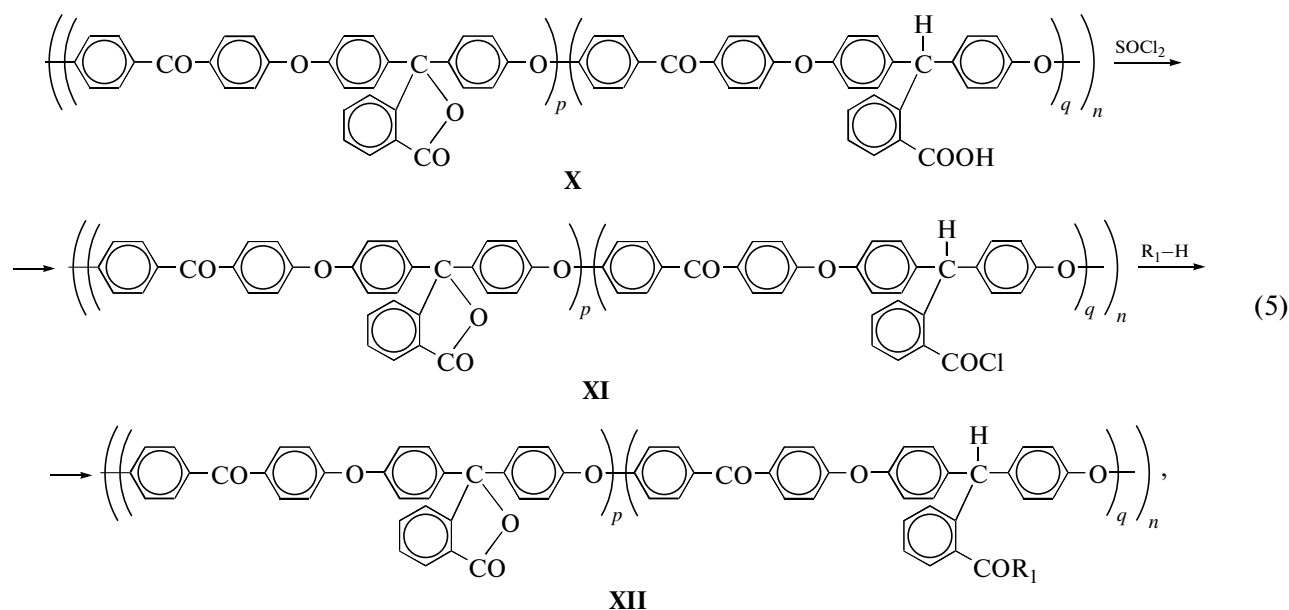
ПАЭК IX синтезировали акцепторно-каталитическим методом с использованием растворителя ТХЭ и пиридина в качестве акцептора HCl:



где  $R_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-$  (а),  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$  (б).

В сравнении со спектрами исходного полимера с боковой гидроксильной (спиртовой) группой, на ИК-спектрах полимеров IX нет широких полос поглощения в области  $3100\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), но присутствуют новые полосы  $1695$  и  $1699 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие сложноэфирным связям.

Путем проведения химических превращений со-ПАЭК X, содержащего в соотношении 1 : 1 карбовые фталидные фрагменты в основной цепи макромолекулы и реакционноспособные карбоксильные группы в боковых ответвлениях, были получены перспективные для дальнейшего исследования модифицированные со-ПАЭК XII:



Свойства всех полимеров, синтезированных с помощью химических превращений, представлены в табл. 3–6.

В большинстве случаев модифицированные ПАЭК (табл. 4) имеют температуру начала размягчения  $T_{\text{н.размягч}}$  ниже, чем  $T_{\text{н.размягч}}$  исходных полимеров, что, видимо, связано с исчезновением межмолекулярных водородных связей в результате замещения атомов водорода в боковых реакционноспособных группах при проведении

химических превращений.  $T_{\text{н.размягч}}$  гребнеобразных полимеров ШЖ (75°C), VIIб (80°C) и IXб (75°C) очень близка к  $T_{\text{пл}}$  низкомолекулярных соединений, родственных боковым ответвлениям: цетилового спирта ( $T_{\text{пл}} = 50^\circ\text{C}$ ) в случае полимера ШЖ и стеариновой кислоты ( $T_{\text{пл}} = 70^\circ\text{C}$ ) в случае полимеров VIIб и IXб. Модифицированные соединения IIIз, IIIи и XIIб обладают более высокими значениями  $T_{\text{н.размягч}}$ , чем исходные полимеры (например, для ПАЭК IIIз  $T_{\text{н.размягч}} = 240^\circ\text{C}$ , а для исходного ПАЭК I –  $210^\circ\text{C}$ ). По данным термомеханических испытаний, начавшееся течение полимеров IIIз, IIIи и XIIб прекращается при деформации 65–75%, что может быть обусловлено сшиванием молекул в образце при  $T > 280^\circ\text{C}$ .

Аналогичная тенденция наблюдается при исследовании пленок ПАЭК: прочность пленки на разрыв  $\sigma_p$  у исходных гомо- и сополимеров

**Таблица 3.** ММ исходных ПАЭК и полимеров, полученных путем химических превращений

ПАЭК	$\eta_{\text{пр}} (25^\circ\text{C}, \text{ДМАА}),$ дл/г	$M_w^* \times 10^{-3}$ (растворитель)	$\eta_{\text{пр}} (25^\circ\text{C}, \text{CHCl}_3),$ дл/г	$M_w^* \times 10^{-3}$ (растворитель)
	исходный ПАЭК		модифицированный ПАЭК	
ШЖ	0.30	17 (ДМАА)	0.34	27 (ДМАА) 31 (CHCl <sub>3</sub> )
IIIз	0.56	40.7 (ТГФ)	1.65**	179 (ДМАА)
VIIб	0.54	87.5 (ДМАА)	0.48	120 (ДМАА) 58.7 (CHCl <sub>3</sub> )
IXа	0.58	88.5 (CHCl <sub>3</sub> )	0.54	102 (CHCl <sub>3</sub> )
IXб	0.58	88.5 (CHCl <sub>3</sub> )	0.64	211 (CHCl <sub>3</sub> )

\* Определена методом светорассеяния.

\*\* Измерена в ДМАА.

**Таблица 4.** Физико-механические свойства пленок гомо- и со-ПАЭК, полученных путем химических превращений

ПАЭК	$\eta_{\text{пр}}$ модифицированного ПАЭК (25°C, $\text{CHCl}_3$ ), дл/г	$\eta_{\text{пр}}$ исходного ПАЭК (25°C, ДМАА), дл/г	$T_{\text{н. размягч.}}$ , °C	$\bar{\sigma}_p$ , МПа	$\bar{\epsilon}_p$ , %	$\bar{E} \times 10^{-3}$ , МПа
I	—	0.45	210	100	12	1.9
IIIa	0.48	0.54	190	82	6	1.7
IIIб	0.49	0.54	180	81	8	1.9
IIIв	0.51	0.54	190	83	5	2.0
IIIг	0.58	0.61	170	73	7	1.8
IIIд	0.61	0.61	185	80	7	1.7
IIIе	0.49	0.46	190	88	7	2.2
IIIж	0.54	0.56	75	28	5	2.0
IIIз	1.65*	0.56	240	87	9	2.1
				60**	122	1.7
IIIи	1.47*	0.56	260	61	38	2.1
VI	—	0.54	260	97	10	2.0
VIIa	0.46	0.54	230	102	7	1.8
VIIб	0.48	0.54	80	71	10	2.1
VIII	—	0.58	230	96	9	1.8
IXa	0.54	0.58	190	97	6	1.9
IXб	0.60	0.58	75	55	5	1.5
X	—	0.78	225	112	25	2.2
XIIa	0.80	0.78	210	79	210	2.3
XIIб	1.22*	0.70	260	77	135	1.8

\* Вязкость измерена в ДМАА.

\*\* Пленка полимера была получена из смеси растворителей хлороформ–метанол при содержании метанола 30 об. %

**Таблица 5.** Качественная растворимость гомо- и со-ПАЭК, содержащих боковую карбоксильную группу, и модифицированных полимеров, полученных на их основе

Растворитель	Растворимость ПАЭК									
	I	IIIa	IIIб	IIIв	IIIг	IIIд	IIIе	IIIж	X	XIIa
Этанол	н	—	—	—	—	—	—	н	—	—
Серный эфир	н	—	—	—	—	—	—	н	—	—
Ацетон	н	—	н	н	н	—	н	н	—	н
Бензол	н	н	н	н	+	+	н	+	н	н
Хлорбензол	н	+	рнв	рнв	+	+	рнв	+	н	рн
1,2,4-Трихлорбензол	н	рн	рнв	рнв	рн	+	+	+	н	+
Нитробензол	рнв	+	+	+	+	+	+	+	рнв	+
ДМФА	+	+	+	+	+	рн	+	рнв	+	+
ДМСО	+	рнв	рнв	рнв	рнв	рнв	рнв	рнв	рнв	рнв
Пиперидин	н	рнв	рнв	+	рнв	+	рнв	+	н	н
Хлористый метилен	н	+	+	н	+	+	+	+	н	+
Хлороформ	н	+	+	+	+	+	+	+	н	+
ДХ	н	+	+	рнв	+	+	+	+	н	+
$\text{CCl}_4$	—	—	—	—	н	н	—	н	—	—

Примечание. Здесь и в табл. 6: плюс — растворяется, минус — не растворяется, рн — растворяется при нагревании, н — набухает, рнв — растворяется при нагревании, но выпадает при охлаждении, рв — растворяется с добавлением воды (5–7%).

**Таблица 6.** Качественная растворимость ПАЭК, содержащих боковые фталимидиновую и спиртовую гидроксильную группы, и модифицированных полимеров, полученных на их основе

Растворитель	Растворимость ПАЭК					
	VI	VIIa	VIIб	VIII	IXa	IXб
Бензол	—	н	+	н	н	+
Хлорбензол	н	рнв	+	н	рнв	+
1,2,4-Трихлорбензол	н	рнв	+	н	+	+
Нитробензол	рнв	+	+	рнв	+	+
Толуол	—	н	+	н	н	+
ДМФА	+	+	рнв	+	+	рнв
ДМСО	+	рнв	рнв	+	рнв	рнв
Пиперидин	н	н	+	+	рнв	+
ТГФ	н	+	+	рнв	+	+
1,4-Диоксан	рв	+	+	+	+	+
Циклогексанон	рв	+	+	+	+	+
Хлористый метилен	н	+	+	рнв	+	+
Хлороформ	н	+	+	+	+	+
ДХ	н	+	+	н	+	+

оказывается выше аналогичного показателя для соединений, полученных путем химических превращений (например, для ПАЭК I параметр  $\bar{\sigma}_p = 100$  МПа, а у модифицированных полимеров IIIa–IIIи, синтезированных на его основе,  $\bar{\sigma}_p$  колеблется в диапазоне 28–88 МПа). У пленок гомо- и сополимеров с боковыми сульфокислотными группами, а также сополимера, содержащего фталидные циклы как в основной, так и в боковой цепях, увеличивается показатель относительного удлинения при разрыве  $\bar{\epsilon}_p$  по сравнению с исходными полимерами (так, для исходного ПАЭК с боковой карбоксильной группой  $\bar{\epsilon}_p = 12\%$ , у модифицированного ПАЭК IIIз  $\bar{\epsilon}_p = 122\%$ ). В случае со-ПАЭК XIIa значение показателя  $\bar{\epsilon}_p$  (210%) сравнимо с аналогичной величиной у гомополимеров, синтезированных на основе 4,4'-дифторбензофенона с фенолфталеином (190% при  $\eta_{пр} = 0.7$  дл/г [13]) и на основе 4,4'-дифторбензофенона с бисфенолом А (240% при  $\eta_{пр} = 0.75$  дл/г [14]).

При проверке качественной растворимости установлено, что ПАЭК, содержащие боковые сульфокислотные группы, растворимы только в органических растворителях, способных образовывать сильные водородные связи с молекулами полимера (ДМАА, ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидон (МП), пиридин, м-крезол и бензиловый спирт), а также в ТГФ, 1,4-диоксане и циклогексаноне при добавлении 7–10% воды. Кроме того, ПАЭК IIIи растворим в метаноле и этаноле. Ре-

зультаты исследования качественной растворимости остальных гомо- и со-ПАЭК, полученных путем химического превращения полимеров, содержащих боковые карбоксильные группы, приведены в табл. 5. Все эти соединения растворимы в ДМАА, МП, пиридине, м-крезоле, бензиловом спирте, ТГФ, 1,4-диоксане, циклогексаноне и все, кроме исходного полимера I, в ТХЭ. Гребнеобразный полимер IIIж, единственный среди данных соединений, растворим в толуоле и набухает в гексане.

Полимеры, представленные в табл. 6, растворимы в ДМАА, МП, пиридине, ТХЭ, бензиловом спирте, м-крезоле и не растворимы в гексане и спиртах. ПАЭК VIIб и ПАЭК IXб, как и гребнеобразный ПАЭК IIIж, набухают в  $CCl_4$ , серном эфире и ацетоне. Как и в случае соединений IIIa–IIIж, новые полимерные структуры, синтезированные путем химических превращений ПАЭК с боковыми реакционноспособными фталимидиновой и гидроксильной (спиртовой) группами, растворяются в большем количестве органических растворителей по сравнению с исходными структурами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомо- и со-ПАЭК, содержащие боковые карбоксильную, фталимидиновую и гидроксильную (спиртовую) реакционноспособные группы, получали по методикам, подробно описанным в работах [9–12].

Синтез ПАЭК II и ПАЭК XI, с боковыми хлорангидридными группами, проводили в трехгор-

лой колбе, помещенной в масляную баню и снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. В колбу загружали 2 г (0.004 моля) ПАЭК I с боковой карбоксильной группой и 20 мл хлористого тионила. Реакционную массу перемешивали в течение 12 ч при температуре в бане 100°C, после чего полученный раствор охлаждали, фильтровали на фильтре Шотта и упаривали досуха при 50°C и давлении 7 мм рт. ст. Затем полимер II сушили при 120°C и давлении 3–5 мм рт. ст. в течение 20 ч.

ПАЭК IIIа–ПАЭК IIIв синтезировали методом межфазной конденсации с использованием NaOH в качестве акцептора HCl (табл. 1, опыты 1–4). Для примера приведен синтез ПАЭК IIIа. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали предварительно приготовленные растворы 0.0044 моля NaOH и 0.006 моля пиперидина в 10 и 30 мл воды соответственно. При интенсивном перемешивании в колбу медленно добавляли 0.004 моля полимера II, растворенного в 40 мл хлористого метилена. Синтез осуществляли при 25°C в течение 30 мин, после чего реакционную массу высаждали в 200 мл метанола, отфильтрованный осадок растворяли в 60 мл 1,4-диоксана и высаждали из этого растворителя в метанол при соотношении раствор полимера : метанол = 1 : 6. Полученный порошок промывали 8 раз водой, 4 раза метанолом и сушили при постепенном нагревании от 60 до 120°C в течение 16 ч и при 140°C в течение 24 ч.

ПАЭК IIIг–ПАЭК IIIж синтезировали путем акцепторно-каталитической конденсации (табл. 1, опыты 6–10) с использованием пиридина в качестве акцептора HCl, реакционной среды ДХ в синтезе полимеров IIIг, IIIд, IIIж и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в синтезе ПАЭК IIIе. Для примера ниже приведен синтез полимера IIIг.

Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и помещенной на масляную баню. К раствору 0.004 моля соединения II в 40 мл ДХ при активном перемешивании медленно прикапывали сначала 0.008 моля метанола, смешанного с 20 мл ДХ, а затем раствор 0.0044 моля пиридина в 10 мл ДХ. Продолжительность синтеза составила 1 ч при комнатной температуре и 3 ч при 50°C (в бане). При синтезе полимера IIIж к раствору ПАЭК II при 50°C приливали подогретый раствор цетилового спирта и синтез проводили 4 ч при 50°C (в бане). После охлаждения реакционную массу высаждали в метанол при объемном соотношении раствор полимера : метанол = 1 : 6. Полученный порошок ПАЭК IIIг и ПАЭК IIIд промывали 8 раз водой, 2 раза метанолом и сушили при постепенном подъеме температуры от 60 до 120°C в течение 16 ч и при 140°C в течение 24 ч. Полимеры IIIе и IIIж после высаживания

10 раз очищали экстракцией с метанолом, затем продукт IIIе сушили по описанной выше схеме, а гребнеобразный продукт IIIж сушили 48 ч при 40°C и давлении 3–5 мм рт. ст.

Акцепторно-каталитической (низкотемпературной) конденсацией синтезировали ПАЭК IIIз и ПАЭК IIIи (табл. 1, опыты 12 и 13). Реакцию проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона и помещенной в баню, наполненную ацетоном и сухим льдом. Для примера дана методика синтеза соединения IIIз. В реакционную колбу, продуваемую аргоном и охлажденную до температуры –25°C, к гомогенному раствору 0.0052 моля амина и 0.0104 моля безводного LiCl в 30 мл ДМАА загружали 0.004 моля соединения II в виде порошка. Синтез продолжался 3 ч при –5°C (в бане). По окончании синтеза ПАЭК IIIз высаждали в ацетон, промывали 10 раз водой и 3 раза ацетоном. В свою очередь полимер IIIж выделяли из реакционной массы высаживанием в воду, после чего промывали 2 раза 5%-ным водным раствором LiCl и 10 раз водой. Оба полимера сушили 72 ч при 50°C и давлении 3–5 мм рт. ст.

Нерастворимый полимер IV получали двумя путями. В первом случае – акцепторно-каталитической конденсацией по методу, описанному подробно для ПАЭК IIIе. В реакционную колбу к раствору 0.004 моля полимера II в 15 мл 1,4-диоксана последовательно при активном перемешивании приливали растворы 0.004 моля полимера I и 0.0044 моля пиридина в 15 и 5 мл растворителя соответственно. Реакция продолжалась 3 ч при комнатной температуре. После отделения на фильтре Шота нерастворимого продукта IVб из реакционной массы высаждали в метанол растворимый полимер IVа. Во втором случае межфазной конденсацией по методу, описанному выше для ПАЭК IIIа, был получен нерастворимый ПАЭК IVв. В колбу к 0.006 моля NaOH, растворенного в 40 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , приливали при интенсивном перемешивании 0.004 моля полимера II в 20 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Продолжительность синтеза составила 5 ч при комнатной температуре, после чего образовавшийся продукт отфильтровывали от реакционной массы и промывали 1 раз метанолом на фильтре. Полученные образцы ПАЭК IV очищали экстракцией 8 раз водой, 4 раза метанолом и сушили при постепенном подъеме температуры от 60 до 120°C в течение 16 ч и при 140°C в течение 24 ч.

Гидролиз ПАЭК IV осуществляли в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и помещенной на масляную баню. В колбу загружали 0.001 моля измельченного полимера, 1.5 мл концентрированной HCl и 30 мл воды. Продолжительность синтеза составила 110 ч при температуре 150°C в бане. Конечный продукт фильтровали от водного раствора, про-

мывали и сушили по методике, описанной для исходного ПАЭК IV.

ПАЭК V синтезировали следующим образом. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и помещенную на масляную баню, загружали 0.001 моля полимера IVв и 5 мл *m*-крезола. Реакционную массу грели в течение 24 ч (Va) или 40 ч (Vб), поддерживая температуру бани 210–220°C. Продукт реакции высаждали в 50 мл метанола, дважды переосаждали из 10 мл 1,4-диоксана в метанол при объемном соотношении раствор полимера : метанол = 1 : 6. Полученный порошок 6 раз промывали метанолом и 2 раза серным эфиром. Затем полимер очищали экстракцией в аппарате Сокслета метанолом в течение 60 ч, серным эфиром в течение 40 ч и сушили согласно режиму, описанному в синтезе ПАЭК IV.

Химические превращения ПАЭК с боковой фталимидиновой группой (табл. 1, опыты 14–16) осуществляли высокотемпературной конденсацией. Для примера приведена методика синтеза соединения VIIб.

В помещенную в масляную баню четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для подачи аргона, капельной воронкой и обратным холодильником, предварительно продутую аргоном, загружали 0.004 моля полимера VI, 0.012 моля хлорангидрида стеариновой кислоты и 40 мл ТХЭ. Реакцию вели в токе аргона при кипении растворителя (170°C в бане). По окончании синтеза реакцию массу охлаждали и модифицированный полимер высаждали в 250 мл метанола. Осажденный ПАЭК VIIа промывали водой 8 раз, метанолом 4 раза, а затем сушили при постепенном подъеме температуры от 40 до 140°C в течение 16 ч и при 160°C в течение 24 ч. ПАЭК VIIб промывали 4 раза метанолом, 8 раз равнообъемной смесью этанол–серный эфир и сушили 72 ч при 60°C и давлении 3–5 мм рт. ст.

ПАЭК IX (опыты 17 и 18) получали методом, подробно описанным для соединения IXа. В четырехгорлую колбу, помещенную в масляную баню, снабженную мешалкой, трубкой для подачи аргона, капельной воронкой и обратным холодильником, предварительно продутую аргоном, загружали 0.004 моля полимера VIII и 30 мл ДХ. При интенсивном перемешивании в токе аргона прикапывали сначала раствор 0.008 моля хлористого бензоила, а затем раствор 0.006 моля пиридина в 5 мл растворителя каждый. Продолжительность синтеза составила 2 ч при комнатной температуре, затем 7 ч при 50°C (в бане). По окончании синтеза реакцию массу охлаждали и продукт реакции высаждали в метанол (объемное соотношение раствор полимера : метанол = 1 : 6). Осажденный ПАЭК IXа отфильтровывали, промывали и сушили по методу, описанному

выше для полимера VIIа, а ПАЭК IXб – по методу, приведенному для полимера VIIб.

Со-ПАЭК XII синтезировали по методикам, отработанным на родственных им гомополимерах IIIе и IIIз.

Значения приведенной вязкости  $\eta_{пр}$  измеряли в хлороформе или в ДМАА при 25°C и концентрации 0.05 г полимера в 10 мл растворителя в вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0.60 мм.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Magna-IR-750” (“Nicolet”) в области 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Спектры обрабатывали с использованием входящей в обеспечение прибора компьютерной программы OMNIC.

Величину  $M_w$  определяли методом рассеяния света на фотогониодиффузомере “Fica” при температуре 25°C и длине волны  $\lambda = 546$  нм в вертикально поляризованном свете, используя двойную экстраполяцию по Зимму (растворители ДМАА, ТГФ, хлороформ). Калибровку прибора осуществляли по бензолу. На рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой вычисляли  $dn/dc = 0.248$ .

Пленки полимера получали методом полива раствора 0.5 г полимера в 10 мл 1,4-диоксана на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленки сушили по режиму, приведенному в методиках синтеза соответствующих полимеров.

Теплостойкость полимеров оценивали термомеханическим методом по методике [15]. Скорость нагревания 1.5 град/мин, нагрузка 0.1 МПа.

Физико-механические исследования пленок осуществляли на динамометре типа “Поляни”. Использовали образцы размером 36 × 2.15 × × (0.08–0.10) мм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2375.
2. Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
3. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
4. McGrail P.T. // Polym. Int. 1996. V. 41. № 2. P. 103.
5. Goto Yoshihisa // Kogyo Zairyo, Eng Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
6. Zhang M., Mai K., Zeng H., He Y. // Macromol. Rapid Commun. 1994. V. 15. P. 285.
7. Милицкова Е.А., Артемов С.В. // Ароматические полисульфоны, полиэфир(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды. М.: НИИТЭХим, 1990.
8. Lakshmi M.R.T.S., Choudhary V., Varma I.K. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 629.

9. Донецкий К.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Афоничева О.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 33.
10. Рябев А.Н., Донецкий К.И., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 2. С. 315.
11. Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
12. Салазкин С.Н., Донецкий К.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 789.
13. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
14. Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Саморядов А.В., Краснов А.П., Бычко К.А., Казанцева В.В., Лиознов Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 713.
15. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.



УДК 541.64:537.5

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО ВЛИЯНИЯ НА ТРАНСПОРТ ЗАРЯДОВ ВО ФТАЛИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНАХ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Ф. Пономарев\*, А. В. Мошелев\*, В. Х. Ильясов\*, А. Н. Лачинов\*\*, С. Н. Салазкин\*\*\*, В. В. Шапошникова\*\*\*, Д. С. Шарипов\*\*\*, В. М. Корнилов\*\*

\*Бирская государственная социально-педагогическая академия  
452320 Бирск, ул. Интернациональная, 10

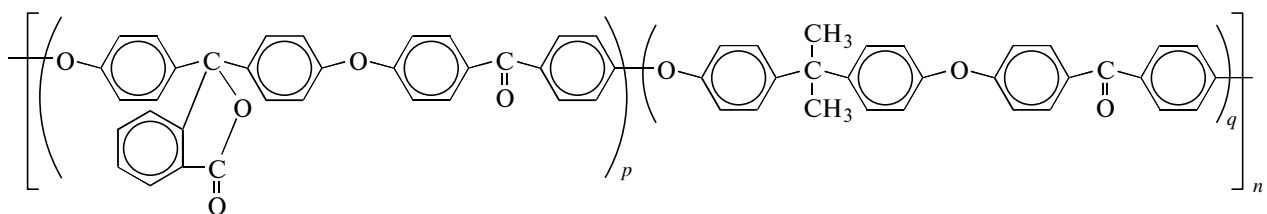
\*\*Учреждение Российской академии наук Институт физики молекул и кристаллов  
Уфимского научного центра РАН  
450075 Уфа, Проспект Октября, 151

\*\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Синтезированы статистические фталидсодержащие полиариленэфиркетоны. Методами термостимулированных токов и термостимулированной деполяризации изучены электрофизические свойства полимеров. Обнаружена экстремальная зависимость электрофизических свойств от содержания фталидных группировок в макромолекулах с максимумом при их содержании 10–15 мол. %. Для объяснения полученных зависимостей использована модель Свораковского с выделением роли энергии поляризуемости компонентов молекул, содержащих фталидный фрагмент. Обсуждена возможность направленного изменения электрофизических свойств несопряженных полимеров путем введения в их состав функциональных блоков.

Полиариленфталиды в последние годы привлекают все большее внимание своими необычными электрическими свойствами, которые наиболее подробно исследованы для полидифениленфталиды и обобщены в обзоре [1]. Синтезу этого ключевого полимера посвящена работа [2]. Показана зависимость таких необычных свойств

от химического строения полиариленфталидов [3]. Настоящее исследование предпринято с целью выяснения возможности влияния на электрические свойства полиариленфталидов путем использования сополимеров. Были синтезированы статистические фталидсодержащие сополиариленэфиркетоны (со-ПАЭК):



где  $p : q$  от 0.01 : 0.99 до 0.5 : 0.5.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез статистических со-ПАЭК осуществляли поликонденсацией по механизму реакции нуклеофильного замещения активированного галоида в арилгалогениде взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона с дикалиевыми фенолятами

бисфенолов аналогично получению гомополимеров, описанному в работах [4, 5]. Условия поликонденсации: концентрация мономеров 0.5 моля каждого из мономеров на 1 л растворителя, 30%-ный избыток  $K_2CO_3$ . Ниже в качестве примера приведена методика синтеза со-ПАЭК на основе 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропана, 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталиды и 4,4'-дифторбензофенона, соотношение  $p : q = 0.5 : 0.5$ .

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00121) и Президиума РАН (код проекта 8П).

В предварительно продутую аргонном четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для подачи аргона, насадкой для азеотропной отгонки воды, загружали 0.1 моля 4,4'-дифторбензофенона, по 0.05 моля 2,2-бис-(4'-гидроксифе-

E-mail: lachinov@anrb.ru (Лачинов Алексей Николаевич).

нил)пропана и 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталида, 0.13 моля предварительно измельченного и прокаленного  $K_2CO_3$ , 200 мл ДМАА и 100 мл хлорбензола. Колбу помещали в масляную баню, температуру в которой за ~0.5 ч увеличивали до 185°C. Продолжительность синтеза после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 7 ч. Затем реакционную массу охлаждали и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали от солей, многократно промывали водой при перемешивании. Полимер выделяли в виде пленки путем упаривания его раствора в хлороформе при 25°C и сушили при постепенном повышении температуры от 60 до 140°C в течение 18 ч, затем при 160°C в течение 25 ч.

Приведенную вязкость  $\eta_{пр}$  определяли в хлороформе при 25°C и концентрации 0.5 г полимера в 100 мл растворителя.

Все синтезированные со-ПАЭК, использованные для исследований, обладали высокими ММ ( $\eta_{пр} = 0.47–1.1$  дл/г), хорошо растворялись в широком круге растворителей (метилхлорид, хлороформ, *симм*-тетрахлорэтан, ТГФ, диоксан, циклогексанон, трикрезол, ДМФА, ДМАА и другие); при формовании из раствора полимеры образуют прозрачные прочные пленки (прочность при разрыве 77–87 МПа). Температура стеклования со-ПАЭК при  $p : q$  в диапазоне (0.01 : 0.99)–(0.5 : 0.5) составляет 160–195. Для сравнения исследовали один из ранее синтезированных нами блок-со-ПАЭК [6], в котором  $p = q = 10$  (при  $\eta_{пр} = 0.50$  дл/г, прочность пленки при разрыве 85 МПа).

Полимерные слои наносили на поверхность металлического электрода из раствора полимеров в циклогексаноне методом центрифугирования. Качество и однородность полимерной пленки контролировали методами оптической и зондовой сканирующей микроскопии аналогично работе [7].

Экспериментальный образец для испытания электрофизических свойств представлял собой многослойную структуру типа “сэндвич” металл–полимер–металл, выполненный по технологии, описанной в работе [8]. Температуру изменяли в диапазоне 100–500 К, а напряжение на образце – в интервале от 0 до  $\pm 25$  В. Металлические электроды изготавливали методом термодиффузионного напыления в вакууме: один электрод – на поверхности стеклянной полированной пластины, второй – на поверхности полимерной пленки. В качестве электродов применяли алюминий.

Такой выбор материала электродов и толщины полимерной пленки сделан потому, что в ранее проведенных исследованиях фталидсодержащего полимера (полидифениленфталида) при указан-

ных параметрах структуры образца наблюдался спектр термостимулированного тока без эффекта термостимулированного переключения и с минимальной инжекционной составляющей в термостимулированном токе [9]. Полимерную пленку формировали методом центрифугирования из раствора. Контроль толщины пленки осуществляли интерферометрическим методом с помощью интерферометра Линника МИИ-4. Типичная толщина образцов составляла 0.6–0.7 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

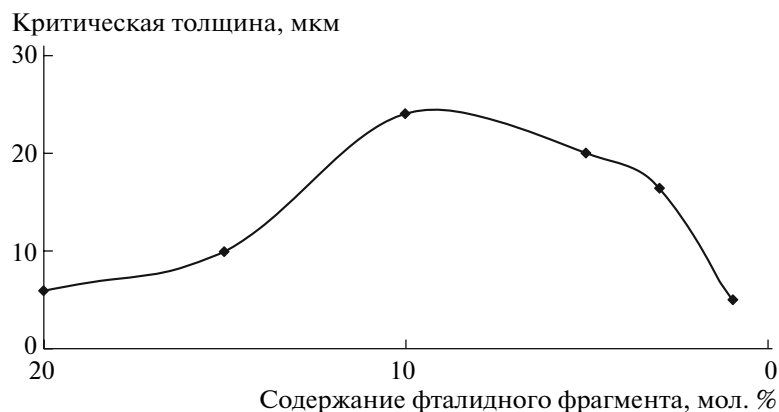
В работе были использованы два метода электронного переключения для сравнения электрофизических свойств полимеров: переключение, индуцированное одноосным давлением [10] и термоионизация ловушек полимера [11].

В первом случае определяли максимальную толщину полимерной пленки, выше которой эффект переключения по давлению не наблюдается.

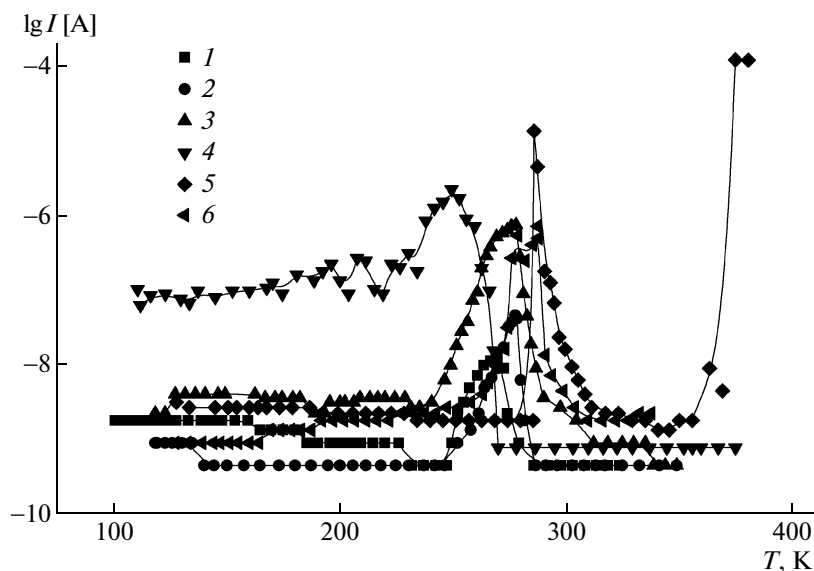
Второй метод применен для анализа взаимосвязи молекулярной структуры полимера и энергетических характеристик транспорта заряда через полимерную пленку, в частности, энергии активации ловушек заряда. Суть этого метода заключалась в том, что многослойный образец помещали в вакуумный криостат, охлаждали до температуры 100 К, а затем возбуждали УФ-излучением ртутной лампы, которое переводило ловушки в термодинамически неравновесное состояние. Затем на образец подавали постоянную разность потенциалов и нагревали с постоянной скоростью, регистрируя изменение проводимости, обусловленное переходом в состояние равновесия.

Результаты измерения пороговой толщины полимерных пленок для эффекта переключения по давлению представлены на рис. 1. Видно, что зависимость имеет экстремальный характер с максимумом толщины, соответствующим концентрации фталидного фрагмента около 10 мол. %. Причем различие в критической толщине от минимальной до максимальной довольно велико и составляло 5–25 мкм. Это довольно неожиданный результат, так как до сих пор основные результаты были получены с использованием полидифениленфталида, молекулярная структура которого характеризуется максимальным содержанием фталидных группировок – по одной на каждое повторяющееся звено полимера.

О сложности обнаруженного явления и о необходимости более всестороннего исследования влияния строения со-ПАЭК на пороговую толщину для эффекта переключения свидетельствуют также результаты, требующие отдельного изучения. Так, было найдено, что для статистического и блочного со-ПАЭК при одинаковом содержании фталидного фрагмента 50 мол. % ве-



**Рис. 1.** Зависимость критической толщины полимерной пленки в эффекте электронного переключения под давлением от концентрации фталидного фрагмента.



**Рис. 2.** Зависимость термостимулированных токов от температуры полимерных образцов со-ПАЭК с содержанием фталидного фрагмента 1 (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5) и 50% (6). Напряжение на образце 5 В, скорость нагревания 5 град/мин.

личина пороговой толщины полимерных пленок очень разная и равна 30–35 и 10 мкм соответственно.

Для выяснения особенностей электронной структуры синтезированных сополимеров были изучены спектры термостимулированных токов.

На рис. 2 приведены типичные для исследуемых образцов спектры термостимулированного тока. Для всех полимеров характерно наличие одного широкого пика в области 250–300 К. Однако существуют отличия в расположении максимума пика, а также вида самого пика, которые свидетельствуют о влиянии химической структуры на расположение и концентрацию ловушечных состояний.

Зависимость величины термостимулированного тока в максимуме пика от содержания фталидного фрагмента показана на рис. 3. Хорошо видно, что эта зависимость носит экстремальный характер, причем минимальные значения тока регистрируются как при минимальной концентрации фталидного фрагмента, так и при максимальной. Обращает на себя внимание схожесть поведения кривых на рис. 1 и 3. Экстремум на кривой рис. 3 наблюдается при концентрации фталидного фрагмента около 10 мол. %. Таким образом, интенсивность спектров (величина протекающего тока через образец) изменяется с повышением концентрации фталидного фрагмента в сополимере до максимума, а в дальней-

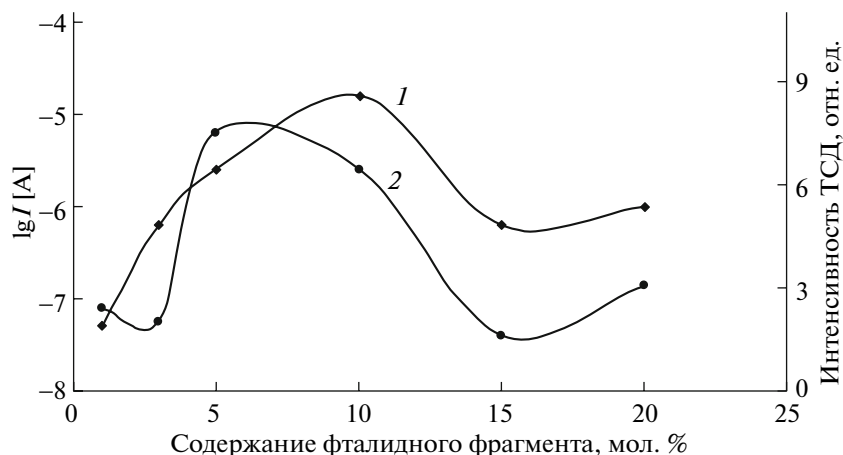


Рис. 3. Зависимость интенсивности пиков термостимулированного тока (1) и термостимулированной деполяризации (ТСД) (2) от содержания фталидного фрагмента в полимере.

шем происходит уменьшение термостимулированного тока.

При работе с данной серией сополимеров были отмечены следующие экспериментальные факты.

1. Ряд образцов с содержанием фталидного фрагмента 3–15 мол. % после изготовления находился в состоянии с высокой проводимостью. Перевести образец в диэлектрическое состояние удавалось путем многократной смены полярности подаваемого на образец напряжения. Для некоторых образцов эта процедура давала положительный результат лишь после предварительного охлаждения.

2. В спектрах образцов, которые перед испытанием приходилось переводить из высокопроводящего состояния в диэлектрическое, наблюдался эффект термостимулированного переключения. А на образцах, изначально находящихся в диэлектрическом состоянии, такого эффекта не наблюдалось (рис. 3).

3. Для образцов этой серии замечен “эффект старения”, т.е. от измерения к измерению получали спектры термостимулированного тока с меньшей интенсивностью. А в некоторых случаях спектры вообще не регистрировались.

4. Также на интенсивность спектров влияет продолжительность между изготовлением и испытанием образца. Чем “старше” образец, тем спектры меньшей интенсивности регистрируются на нем.

Из температурных зависимостей термостимулированного тока, представленных на рис. 4, следует, что форма полученных спектров схожа для различных образцов. Однако на спектре имеется отчетливое различие в расположении пика термостимулированного тока. Данный факт может

означать, что для каждого образца энергия активации принимает свое конкретное значение. Этот вывод следует из того, что энергия активация, определяемая по способу температурного положения пика, прямо пропорциональна температуре максимума кривой

$$E = AkT_m, \tag{1}$$

где  $T_m$  – температура максимума пика,  $k$  – постоянная Больцмана,  $A$  – параметр, зависящий от значений эффективного частотного фактора, скорости нагревания и от порядка кинетики релаксационного процесса. Значение указанного

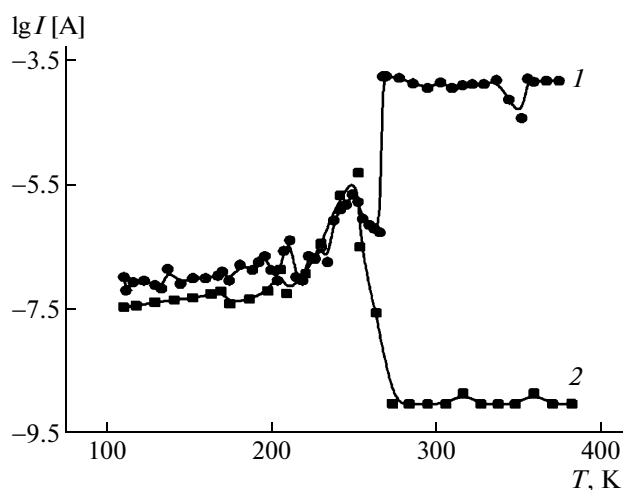


Рис. 4. Вид термостимулированных токов, полученных на полимерном образце с содержанием фталидного фрагмента 10 мол. %. Напряжение на образце 5 В, скорость нагревания 5 град./мин. 1 – спектр образца, изначально находившегося перед измерением в высокопроводящем состоянии, 2 – спектр образца, изначально находившегося в диэлектрическом состоянии.

параметра, как показывает оценка [12], может находиться в интервале 15–30. Следовательно, в зависимости от выбора параметров модели значение энергии активации электрически активных дефектов может отличаться вдвое. Таким образом, способ температурного положения пика может быть использован лишь для грубой оценки энергии активации. Поэтому в нашей работе для расчета глубины залегания ловушечных состоя-

ний мы применяли способ начального подъема кривой термостимулированного тока, известный в литературе как способ Гарлика–Гибсона [13]. Достоинствами данного метода являются его независимость от порядка кинетики релаксационного процесса и сравнительно небольшая погрешность (не более 2–3%). Значения энергии активации, полученные для каждого полимера, представлены ниже.

Содержание фталидного фрагмента, мол. %	1	3	5	10	15	20
Энергия активации, эВ	0.75	1.12	1.15	0.25	0.22	0.57

Энергия активации сильно зависит от концентрации фталидного фрагмента, причем при малых концентрациях она увеличивается, достигая максимума при 5%. Дальнейшее повышение содержания фталидного фрагмента приводит к уменьшению этого параметра. Необходимо отметить, что минимум энергии активации (рис. 5) совпадает с максимумом пиков термостимулированного тока (рис. 3) и максимумом критической толщины (рис. 1). Вероятно, такое поведение параметров можно объяснить на основе представлений о формировании примесных ловушечных состояний по принципу “гость–хозяин” в приближении не взаимодействующих между собой молекулярных компонентов статистического сополимера, используя результаты работы [14], согласно которой глубина электронной ловушки оценивается соотношением

$$\Delta E = \xi_G - \xi_H + E_p \quad (2)$$

Здесь  $\xi_G$  – энергия электронного сродства “гость–хозяин”,  $\xi_H$  – энергия электронного

сродства “хозяин–гость”,  $E_p$  – энергия поляризации. Величины энергии электронного сродства не могут зависеть от количественного содержания компонентов. Энергия поляризации  $E_p$  может зависеть от стереометрии молекулярных фрагментов и их поляризуемости, изменяющихся в определенных пределах. Если следовать логике соотношения (2), то при малых концентрациях фталидного фрагмента глубина ловушки увеличивается с ростом энергии поляризации, которая достигает насыщения при определенной концентрации фталидного фрагмента. Уменьшение  $\Delta E$  может быть связано с компенсацией  $E_p$  за счет специфического дипольного взаимного упорядочения фталидных группировок. Это означает, что при содержании фталидного фрагмента более 5 мол. % наше предположение о не взаимодействующих компонентах несправедливо.

Таким образом, установлено, что изменение состава полимера путем синтеза статистических сополимеров фталидсодержащих полиариленаэфиркетонов позволяет получить полимерные материалы с изменяемыми в широких пределах электрофизическими свойствами.



Рис. 5. Зависимость глубины электронной ловушки (энергии активации) от содержания фталидного фрагмента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
2. Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1244.
3. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399.
4. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакуц А.А., Павлова С.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526.
5. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХЭОС РАН, 1993.
6. Шапошникова В.В., Шаратов Д.С., Каибова И.А., Горлов В.В., Салазкин С.Н., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Казанцева В.В., Бычко К.А., Аскадский А.А., Ткаченко А.С., Никифорова Г.Г., Петров-

- ский П.В., Перегудов А.С. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 10. С. 1757.
7. Rasmusson J.R., Kugler Th., Erlandsson R., Lachinov A., Salaneck W.R. // Synth. Met. 1996. V. 76. P. 195.
8. Пономарев А.Ф., Красильников В.А., Васильев М.В., Лачинов А.Н. // Журн. техн. физики. 2003. Т. 73. № 11. С. 137.
9. Ильясов В.Х., Лачинов А.Н., Мошелев А.В., Пономарев А.Ф. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. №. 3. С. 547.
10. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 2. С. 742.
11. Zherebov A.Yu., Lachinov A.N. // Synth. Met. 1993. V. 55/1. P. 530.
12. Böer K.W., Oberländer S., Voigt J. // Ann. Phys. 1958. V. 2. № 3–4. P. 130.
13. Garlick G.F.J., Gibson A.F. // Proc. Phys. Soc. 1948. № 60. P. 574.
14. Sworakowski J. // Mol.Cryst. Liq. Cryst. 1970. № 11. P. 1.

УДК 541(14+64):547.1'128

## ФОТОХРОМНЫЕ СИЛИКОНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 1,2-ДИГЕТАРИЛЭТЕНОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. Б. А. Измайлов\*, В. А. Васнев\*, М. Л. Кештов\*, М. М. Краюшкин\*\*,  
Н. Г. Шимкина\*\*, В. А. Барачевский\*\*\*, А. А. Дунаев\*\*\*

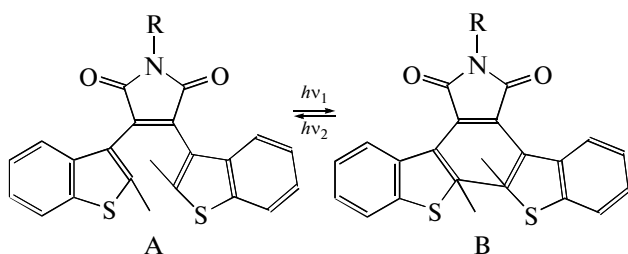
\* Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\* Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 47

\*\*\* Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН  
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а

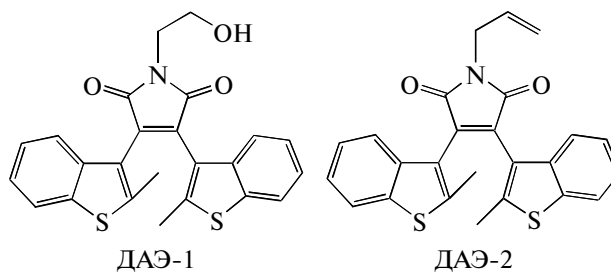
На основе 1,2-дигетарилэтенон с N-гидроксиэтильными и N-аллильными группами, полисилоксанов и полисилазанов синтезированы кремнийсодержащие трехмерные полимеры (покрытия), которые проявляют фотохромный эффект. При облучении полученных покрытий светом с длиной волны ~380 нм и >500 нм происходят фотоиндуцированные обратимые превращения между бесцветной открытой и окрашенной циклической формами. Эффективность фотохромных превращений в покрытиях понижается по сравнению с растворами исходных 1,2-дигетарилэтенон и зависит от структуры полимерной матрицы и содержания фотохромных фрагментов.

В настоящее время большое значение приобретает задача получения функциональных полимерных материалов, свойства которых можно регулировать световым излучением. С этой целью в макромолекулы вводят фотохромные фрагменты, которые позволяют изменять характеристики полимеров при световом облучении. В качестве фотохромных элементов представляют интерес 1,2-дигетарилэтенон (ДАЭ). Соединения такого типа испытывают под действием света обратимые фотопревращения между бесцветной открытой формой А и окрашенной циклической формой В, обусловленные валентной изомеризацией между ними [1–3]:



В настоящей работе впервые фрагменты ДАЭ вводили в структуру кремнийсодержащих полимеров – полисилоксанов и полисилазанов, которые под действием влаги воздуха образовывали прозрачные фотохромные полимерные покрытия на силикатном стекле.

Для получения фотохромных полимеров были синтезированы ДАЭ с N-гидроксиэтильной (ДАЭ-1) и N-аллильной (ДАЭ-2) группами, взаимодействие которых с функциональными группами исходных силиконов приводит к образованию фотохромных трехмерных полимерных структур:

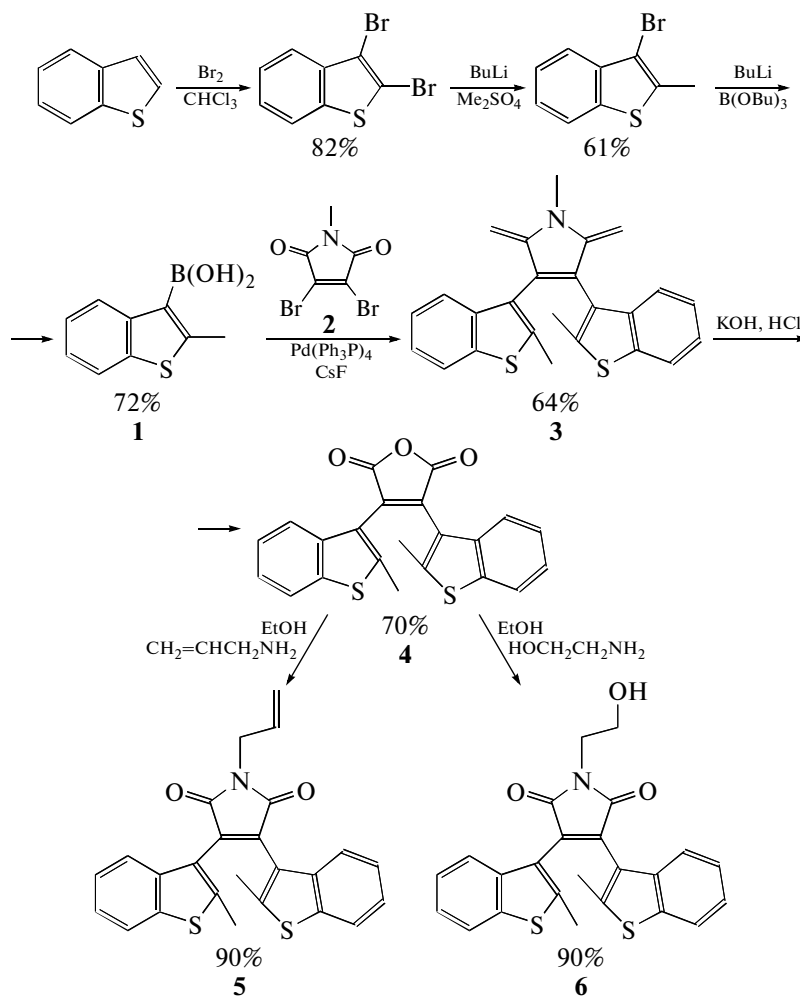


### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДАЭ-1 (соединение 6) и ДАЭ-2 (соединение 5) получали по методикам [4, 5] в соответствии со схемой

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00729).

E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович).



**Соединение 3.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, в атмосфере аргона помещали 4 г соединения 1 (0.0208 моля), 2.54 г (0.0095 моля) соединения 2, 0.44 г  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  и 7.22 г  $\text{CsF}$  в 400 мл диоксана. Реакционную смесь кипятили 4 ч в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании, выливали в воду, экстрагировали хлороформом, промывали водой, органический слой сушили сульфатом магния, упаривали. Продукт реакции выделили в виде оранжевых кристаллов после растирания с эфиром остатка, полученного при упаривании; продукт промывали холодным эфиром и сушили. Выделили 2.69 г (0.0066 моля) соединения 3 (64%) в виде порошка оранжевого цвета с  $T_{\text{пл}} = 245\text{--}247^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.05 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.28 (с, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.08 (т,  $1\text{H}_{\text{аром}}$ , J 9.1 Гц), 7.15–7.35 (м,  $4\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.50 (д,  $1\text{H}_{\text{аром}}$ , J 7.4 Гц), 7.65–7.75 (м,  $2\text{H}_{\text{аром}}$ ). Масс-спектр,  $m/z = 403 [\text{M}]^+$ .

Найдено, %: С 68.50; Н 4.21; N 3.40; S 15.70.

Для  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_2$

вычислено, %: С 68.46; Н 4.25; N 3.47; S 15.89.

**Соединение 4.** В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали раствор 2.69 г соединения 3 (0.0066 моля) в 113 мл диоксана и добавляли 350 мл 10%-ного водного  $\text{KOH}$ . Реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании в течение 4 ч, оставляли на ночь. Затем выливали в смесь 450 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 75 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , перемешивали 1.5 ч, экстрагировали хлороформом, промывали водой, сушили сульфатом магния, упаривали. Продукт реакции выделили в виде оранжевых кристаллов после растирания с эфиром остатка, полученного при упаривании; остаток промывали холодным эфиром и сушили. Выделили 1.80 г (0.0046 моля) соединения 4 (70%) в виде порошка оранжевого цвета с  $T_{\text{пл}} = 241\text{--}243^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.11 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.29 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.05–7.49 (м,  $6\text{H}_{\text{аром}}$ ), 7.61(д,  $2\text{H}_{\text{аром}}$ , J 9.1 Гц). Масс-спектр,  $m/z = 390 [\text{M}]^+$ .

Найдено, %: С 67.72; Н 3.46; S 16.50.

Для  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2$

вычислено, %: С 67.67; Н 3.61; S 16.42.



**Соединения 5 и 6 (общая методика).** В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещали раствор 0.5 г соединения 4 (0.00128 моля) и 0.00141 моля соответствующего амина в 30 мл этанола, прибавляли 25 мг *n*-TsOH и кипятили 1 ч. Затем реакционную смесь выливали в воду, экстрагировали хлороформом, промывали водой, сушили сульфатом магния, упаривали. Остаток очищали с помощью флэш-хроматографии на SiO<sub>2</sub> (петролейный эфир : этилацетат = 3 : 1).

**Соединение 5.** Выход 0.49 г (90%),  $T_{пл} = 148-150^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.08 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.0 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.39 (д, 2H, CH<sub>2</sub>, J 5.61 Гц), 5.32 (т, 2H, CH<sub>2</sub>, J 13.67 Гц), 6.00 (м, 1H, CH), 7.08 (т, 1H<sub>аром</sub>, J 7.43 Гц), 7.17–7.35 (м, 4H<sub>аром</sub>), 7.45 (д, 1H<sub>аром</sub>, J 7.4 Гц), 7.65–7.75 (м, 2H<sub>аром</sub>). Масс-спектр,  $m/z = 429 [M]^+$ .

Найдено, %: С 69.76; Н 4.55; N 3.30; S 14.70.

Для C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

вычислено, %: С 69.90; Н 4.46; N 3.26; S 14.93.

**Соединение 6.** Выход 0.49 г (90%),  $T_{пл} = 195-196^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 2.05 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.98 (с, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 7.08 (т, 1H<sub>аром</sub>, J 7.27 Гц), 7.17–7.32 (м, 4H<sub>аром</sub>), 7.48 (д, 1H<sub>аром</sub>, J 7.4 Гц), 7.63–7.72 (м, 2H<sub>аром</sub>). Масс-спектр,  $m/z = 433 [M]^+$ .

Найдено, %: С 66.56; Н 4.40; N 3.30; S 14.87.

Для C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

вычислено, %: С 66.49; Н 4.42; N 3.23; S 14.79.

Тетрадекаэтоксигексасилоксан (этилсиликат-40) фирмы “Пентасиликон” (Россия) с содержанием основного вещества 99.5% использовали без дополнительной очистки.

Полиизонилсилезан получали аммонолизом изонилхлорсилана по методике [6].

Поливинилдиметилсилезан синтезировали соаммонолизом 3 молей винилтрихлорсилана с 1 молею диметилдихлорсилана по методике [7].

Полимерные фотохромные покрытия на основе ДАЭ получали в процессе отверждения силиконов под действием влаги воздуха. В качестве примера приведена методика синтеза фотохромного полимерного покрытия из поливинилдиметилсилезана и ДАЭ-2.

В стакане при комнатной температуре смешивали раствор 0.1327 г ( $4.4 \times 10^{-4}$  осново-моль) поливинилдиметилсилезана в 2 мл смеси толуол-бутилацетат (1 : 1 по объему) с раствором 0.0946 г ( $2.2 \times 10^{-4}$  моля) ДАЭ-2 в 0.1 мл бутилацетата. Полученный раствор наносили на силикатное стекло и оставляли на 2 суток при комнатной температуре до удаления растворителя и образования полисилезанового покрытия, которое нагревали в течение 30 мин до 70°C и выдерживали 1 ч, затем в течение 1 ч поднимали температуру до 150°C и

выдерживали 3 ч до образования прозрачного прочного силиконового полимерного покрытия.

Толщина фотохромного полимерного слоя составляла около 50 мкм. Предварительно с целью получения сопоставимых спектрально-кинетических данных толщину образцов таких пленок уменьшали механическим способом до такой степени, чтобы оптическая плотность *D* в максимуме полосы поглощения открытой формы фотохромной пленки составляла около 1.0. Толщина таких пленок достигала 5 мкм. Для устранения светорассеяния на поверхность пленок наносили тонкий слой прозрачного силиконового герметика или прозрачный слой ПВС.

Для измерения спектров поглощения в диапазоне 190–800 нм и регистрации кинетических кривых фотопревращений использовали спектрофотометр “Varian Cary 50 Bio”. Спектры поглощения и кинетические кривые растворов ДАЭ в ДМФА снимали в кювете толщиной 1 мм.

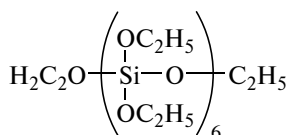
Источником возбуждающего излучения служила ксеноновая лампа L8253, входящая в состав блока излучателя с волоконно-оптическим выводом излучения “Hamamatsu LC-4” (Япония). Расстояние от оптического волновода до исследуемого объекта 5 см.

Фотоиндуцированное окрашивание осуществляли под действием УФ-света с длиной волны около 380 нм, выделяемого из излучения указанной лампы с помощью стеклянных светофильтров отечественного производства БС-8, СЗС-23, УФС-5 (освещенность  $E = 16$  мВт/см<sup>2</sup>). Фотоиндуцированное обесцвечивание достигалось при облучении видимым светом с длиной волны более 500 нм с использованием светофильтра ЖС-18 (освещенность  $E = 186$  мВт/см<sup>2</sup>). В тех случаях, когда необходимо было определить устойчивость объекта в условиях непрерывного облучения, фильтры не применяли. Во всех режимах мощность излучения лампы была максимальной.

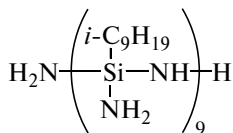
Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре “Bruker AC-300” (рабочая частота 300 МГц) в CDCl<sub>3</sub>. Масс-спектры записывали на приборе фирмы “Kratos” с прямым вводом образца в источник излучения с энергией ионизации 70 эВ и управляющим напряжением 1.75 кВ. Температуру плавления измеряли на нагревательном столике “Voetius” и не корректировали. Для синтеза ДАЭ использовали реактивы фирмы “Acros”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

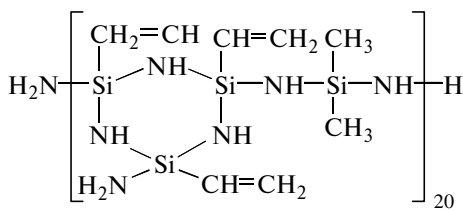
Строение исходных силиконов и ДАЭ представлено ниже.



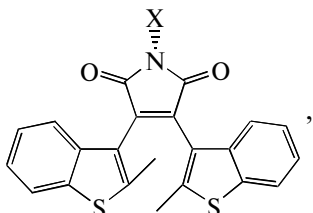
Этилсиликат-40



Полиизононилсилазан



Поливинилдиметилсилазан

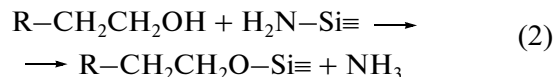
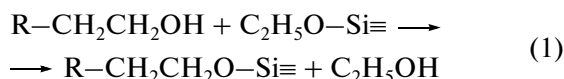


Дигетарилэтен

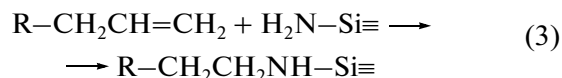
где X = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (ДАЭ-1) и -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (ДАЭ-2).

Фотохромные полимеры получали при взаимодействии указанных кремнийорганических соединений с ДАЭ на силикатном стекле.

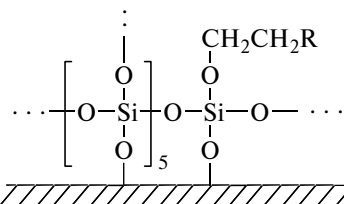
При взаимодействии ДАЭ-1 с этилсиликатом-40 или полиизононилсилазаном фотохромный фрагмент входит в структуру полимера за счет протекания реакций (1) и (2) соответственно:



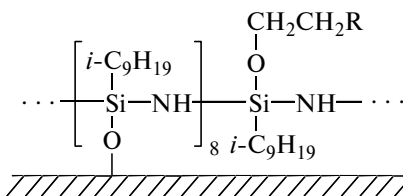
В случае поливинилдиметилсилазана аллильная группа ДАЭ-2, по-видимому, взаимодействует с аминогруппой силазана, что способствует присоединению фотохромных структур к макромолекулам по реакции



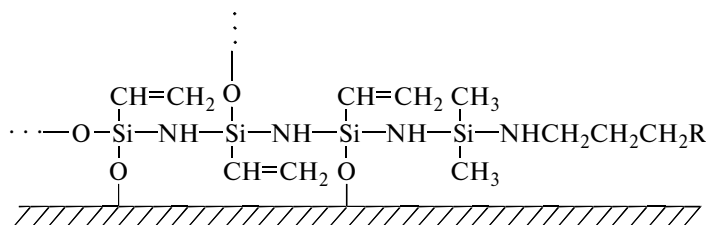
В свою очередь группы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O этилсиликата-40 и группы NH<sub>2</sub> полисилазанов реагируют с влажной воздухом и группами ≡Si-OH силикатного стекла, в результате чего формируются трехмерные силиконовые полимерные покрытия. Безусловно, процессы отверждения, приводящие к образованию полимерных фотохромных покрытий, в полной мере не описываются представленными уравнениями реакций (1)–(3) и требуют дальнейших исследований. Ниже показана структура полимерных покрытий, полученных на поверхности силикатного стекла на основе этилсиликата-40 и ДАЭ-1



полиизононилсилазана и ДАЭ-1



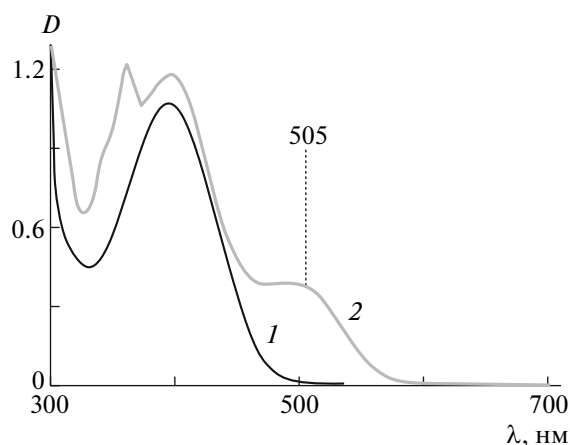
поливинилдиметилсилазана и ДАЭ-2



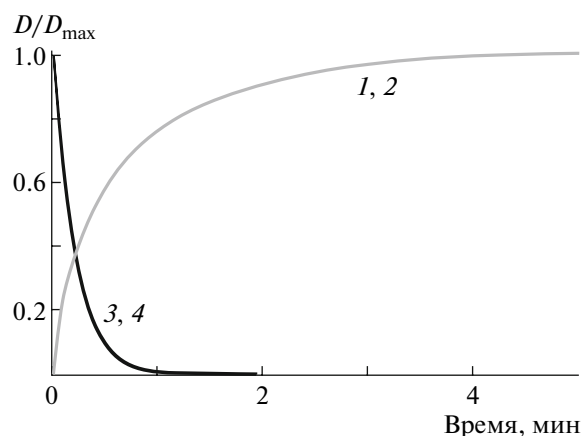
На рис. 1 приведены спектры поглощения открытой и циклической форм соединения ДАЭ-1 (раствор в ДМФА). Аналогичные спектральные характеристики для открытой и циклической форм были получены для соединения ДАЭ-2 (раствор в ДМФА).

Кинетические характеристики ДАЭ-1 и ДАЭ-2 также оказались идентичными (рис. 2).

При облучении растворов этих соединений в ДМФА нефильтрованным светом ксеноновой лампы обнаружена их аномально высокая устойчивость к фоторазложению, что свидетельствует о



**Рис. 1.** Спектры поглощения раствора соединения ДАЭ-1 в ДМФА до (1) и после (2) облучения УФ-светом с  $\lambda = 380$  нм.



**Рис. 2.** Кинетические кривые фотоиндуцированного окрашивания (1, 2) и фотоиндуцированного обесцвечивания (3, 4) соединений ДАЭ-1 (1, 3) и ДАЭ-2 (2, 4) в ДМФА. Регистрация в максимуме полосы поглощения циклической формы при 505 нм.

высоком ресурсе обратимых фотопревращений ДАЭ-1 и ДАЭ-2.

Сравнительный анализ данных, представленных в таблице, показывает, что наиболее эффективное фотоиндуцированное окрашивание проявляют растворы ДАЭ-1 и ДАЭ-2 в ДМФА. Наименее светочувствительным оказался фотохромный полимер на основе этилсиликата-40. Наиболее светочувствительный полимер был получен на основе полиизононилсилазана (таблица, рис. 3). Как видно из таблицы, светочувствительность поливинилдиметилсилазанов возрастает с увеличением содержания дигетарилэтиновых фрагментов в полимерной цепи. При введении фотохромных соединений в полимерную цепь максимумы полос поглощения как

открытой, так и циклической формы испытывают bathochromное смещение.

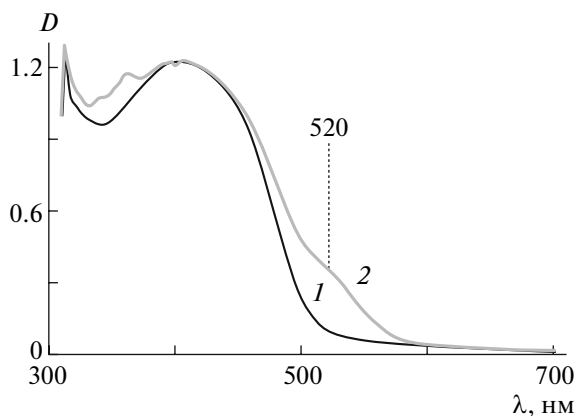
Судя по величине фотоиндуцированного изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы в видимой области спектра, эффективность фотопревращений фотохромных соединений изменяется в ряду полимерных матриц: этилсиликат-40 < поливинилдиметилсилазан < полиизононилсилазан (таблица).

Из анализа соотношения констант фотоокрашивания и фотообесцвечивания в сравнимых условиях фотовозбуждения следует, что в случае поливинилдиметилсилазановых покрытий эффективность процессов фотоокрашивания понижается, а в случае полиизононилсилазановых покрытий заметно возрастает по сравнению с рас-

Спектрально-кинетические характеристики покрытий фотохромных полимеров, полученных из ДАЭ и силиконов

Объекты исследования	Молярное соотношение звено полимера : ДАЭ	Спектрально-кинетические характеристики		
		$\lambda_{\text{макс}}^A$ , нм / $D_{\text{макс}}^A$	$\lambda_{\text{макс}}^B$ , нм / $\Delta D_{\text{макс}}^B$	$k_{A \rightarrow B} / k_{B \rightarrow A}$
Раствор ДАЭ-1 в ДМФА	—	390/1.0	505/0.35	0.80
Этилсиликат 40 + ДАЭ-1	6 : 1	409/1.0	520/0.03	0.77
Полиизононилсилазан + ДАЭ-1	36 : 1	409/1.2	520/0.21	2.15
Поливинилдиметилсилазан + ДАЭ-2	2 : 1	409/1.0	520/0.09	0.39
	2.5 : 1	409/1.0	520/0.15	0.69

Примечание.  $\lambda_{\text{макс}}^A / D_{\text{макс}}^A$  — положение максимума полосы поглощения/величина оптической плотности в максимуме открытой формы А до облучения;  $\lambda_{\text{макс}}^B / \Delta D_{\text{макс}}^B$  — положение максимума полосы поглощения/фотоиндуцированное изменение величины оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения циклической формы В после достижения фотостационарного состояния при УФ-облучении;  $k_{A \rightarrow B}$ ,  $k_{B \rightarrow A}$  — константы скоростей фотоиндуцированных процессов окрашивания и обесцвечивания.



**Рис. 3.** Спектры поглощения фотохромного силиконового покрытия на основе полиизононилсилазана и ДАЭ-1 до (1) и после (2) УФ-облучения светом с  $\lambda = 380$  нм.

творами исходных дигетарилэтенев, что, по-видимому, связано с влиянием структуры полимерной матрицы на конформацию открытой формы дигетарилэтенев.

Таким образом, все полученные силиконовые полимерные покрытия, содержащие в своей структуре фрагменты фотохромных ДАЭ, прояв-

ляют фотохромные свойства. Эффективность фотохромных превращений в покрытиях понижается по сравнению с растворами исходных ДАЭ и зависит от структуры полимерной матрицы и содержания фотохромных фрагментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Irie M.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 5. P. 1685.
2. *Краюшкин М.М.* // Химия гетероцикл. соед. 2001. № 1. С. 19.
3. *Varachevsky V.A., Strokach Yu.P., Puankov Yu.A., Krayushkin M.M.* // J. Phys. Org. Chem. 2007. V. 20. № 8. P. 1007.
4. *Шорунов С.В., Краюшкин М.М., Стоянович Ф.М., Ирие М.* // Журн. орган. химии. 2006. Т. 42. № 10. С. 1504.
5. *Scharf H.-D., Korte F.* // Chem. Ber. 1965. V. 98. № 2. P. 764.
6. *Хананашвили Л.М., Андрианов К.А.* Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983.
7. *Скорородов И.И., Дицент В.Е., Жинкин Д.Я., Левитанская Г.Н., Корнеева Г.К.* // Пласт. массы. 1967. № 10. С. 39.

УДК 541.64:547.39

## СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРДИМЕТАКРИЛАТА<sup>1</sup>

© 2009 г. Л. Л. Гурьева, А. И. Ткачук, Б. А. Комаров, Л. М. Богданова,  
Г. А. Эстрина, Н. Ф. Сурков, **Б. А. Розенберг**

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Конденсацией макромономера на основе  $\epsilon$ -капролактона и 2-гидроксиэтилметакрилата с дициклогексилметандиизоцианатом синтезирован полиэфирдиметакрилат. Радикальной сополимеризацией полиэфирдиметакрилата и N-изопропилакриламида или 2-гидроксиэтилметакрилата получены сетчатые сополимеры различного состава, способные к набуханию в воде, тетрагидрофуране и толуоле. Измерены константы скорости и равновесные степени набухания сетчатых сополимеров в указанных растворителях. Показано, что амфифильные свойства сетчатых сополимеров могут изменяться в широких пределах в зависимости от состава сополимеров и природы гидрофильного мономера. Установлено, что сополимеры полиэфирдиметакрилата с N-изопропилакриламидом обладают ярко выраженной термочувствительностью.

Амфифильные сетчатые полимеры являются относительно новым классом перспективных материалов, применяемых в нанотехнологии, технике и медицине [1–4]. Их цепи состоят из последовательностей гидрофильных и гидрофобных фрагментов, несовместимость которых приводит к микрофазовому разделению и образованию морфологии с доменами, имеющими наноразмеры [5–7]. Одной из ключевых особенностей амфифильных сетей является способность набухать как в водной, так и в органической среде без потери пространственной стабильности и без возникновения макроскопического фазового расщепления [8, 9].

Данная работа посвящена синтезу новых амфифильных сетчатых сополимеров на основе полиэфирди(мет)акрилата (ПЭДМА), синтез которого разработан нами ранее, и исследованию процесса их набухания в воде и в органических растворителях [10]. Для усиления гидрофобных свойств в ПЭДМА вводили полученный макрономер контролируемой длины на основе  $\epsilon$ -капролактона (КЛ) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) [11], содержащий в  $\alpha$ - и  $\omega$ -положениях двойную связь и гидроксильную группу соответственно. Отметим, однако, что гидрофобные свойства самого ПЭДМА существенно ниже, чем полидиенов, использованных в качестве гидро-

фобных компонентов в цитированных выше работах [3–9].

Ранее нами была изучена кинетика радикальной полимеризации акриламида, N-изопропилакриламида (ИПАА), а также ряда других водорастворимых акриламидных мономеров [12–14], которые можно использовать в качестве гидрофильных фрагментов амфифильных сополимеров.

В настоящей работе радикальной сополимеризацией полиэфирдиметакрилата с N-изопропилакриламидом или 2-гидроксиэтилметакрилатом синтезированы и охарактеризованы сетчатые сополимеры различного состава, способные к набуханию в воде, тетрагидрофуране и толуоле. Измерены константы скорости и равновесные степени набухания полученных сополимеров в указанных растворителях при 16°C.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

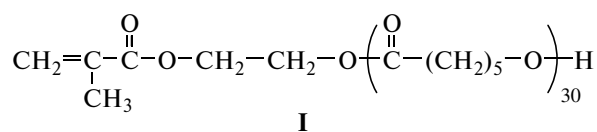
ИПАА фирмы “Aldrich” очищали от примесей перекристаллизацией из 14.6%-ного раствора в гексане. Перекись бензоила очищали перекристаллизацией из 5%-ного раствора в хлороформе. ТГФ осушали кипячением над КОН, затем над металлическим калием и перегоняли в токе аргона при атмосферном давлении. ГЭМА (Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом”, г. Дзержинск) перед использованием подвергали очистке путем вакуумной перегонки с абсолютированным бен-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект № 4).

E-mail: gurieva@icp.ac.ru (Гурьева Людмила Львовна).

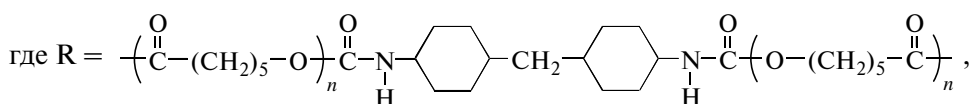
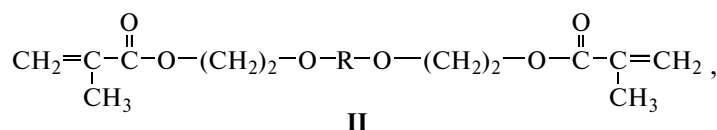
золом по методике, описанной в работе [11]. Однако при таком способе очистки в мономере ГЭМА остается до 3% примеси диметакрилата. Воду использовали в виде бидистиллата. КЛ (99%, "Aldrich"), обрабатывали метабисульфитом натрия для удаления перекисей, обезвоживали мелкодисперсным гидридом кальция в течение 12–14 ч и перегоняли в вакууме (~0.4 мм рт. ст.) над свежей порцией СаН<sub>2</sub> при 74°С. Дициклогексилметандиизоцианат фирмы "Bayer" и катализатор дибутилдилауринат олова (95%, "Aldrich") использовали без дополнительной очистки.

Макромonomер



получали координационно-анионной полимеризацией КЛ в присутствии ГЭМА под действием катализатора – дибутилдилаурината олова по методике [11].

Полиэфирди(мет)акрилат



синтезировали конденсацией макромonomера I с дициклогексилметандиизоцианатом [10]; по данным эксклюзионной хроматографии  $M_n = 10\ 100$  и  $M_w/M_n = 2$ .

Амфифильные сетчатые сополимеры синтезировали радикальной сополимеризацией мономеров ИПАА или ГЭМА с диметакрилатом ПЭДМА, варьируя массовую долю  $W_2$  последнего от 0.14 до 0.98 в растворе ТГФ под действием 1–2 мас. % пероксида бензоила в запаянной вакуумированной ампуле при 60°С. Гомополимеры ПЭДМА и ГЭМА получали в аналогичных условиях. Гомополимер ИПАА синтезировали по реакции радикальной полимеризации, как описано в работе [14].

Полученные сетчатые, набухающие в ТГФ, полимеры сначала сушили от растворителя в вакууме до постоянной массы, затем отмывали от непрореагировавших продуктов ТГФ в аппарате Сокслета и повторно высушивали, определяли массовую долю золь-фракции и степень превращения мономеров  $\alpha$  (табл. 1). Степень конверсии мономеров при радикальной гомополимеризации ИПАА, ГЭМА и ПЭДМА контролировали также по тепловыделению с помощью метода изотермической калориметрии на калориметре ДАК-1-1А при 60°С. Теплоту гомополимеризации мономеров рассчитывали по тепловыделению, отнесенному к молю прореагировавших двойных связей, содержание которых определяли бромид-броматным методом [15].

ММ исходного ПЭДМА и гомополимера ИПАА находили методом эксклюзионной хроматографии на жидкостном хроматографе фирмы "Waters" с рефрактометрическим детектором и

спектрофотометрическим детектором с фотодиодной матрицей. Регистрацию и обработку хроматограмм в режиме эксклюзионной хроматографии проводили с использованием программного обеспечения "Empower". Молекулярно-массовые характеристики ПЭДМА измеряли на колонке "Sepraplon SPH600 C18" (250 × 4 мм), элюент ТГФ, скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонки 35°С. Для определения молекулярно-массовых параметров ПЭДМА применяли универсальную калибровку [16], рассчитанную по длине ван-дер-ваальсовых связей с использованием ПС-стандартов [17]. Для олигомера ИПАА использовали колонку "REPROSIL 100 Phenyl" (250 × 4 мм), с линейной калибровкой в интервале  $M_n \sim 200-(5 \times 10^3)$  по ПС-стандартам, элюент смесь метанола с диоксаном в соотношении 50 : 50. Скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонки 35°С.

Чистоту исходных мономеров ГЭМА и ИПАА контролировали методом адсорбционной хроматографии, как описано в работах [11, 18].

$T_c$  и  $T_{пл}$  полимеров измеряли методом ДСК на приборе DSC 822° фирмы "Mettler-Toledo" в интервале температур –100...+300°С в атмосфере азота; скорость нагревания варьировали от 2.5 до 10 град/мин.

Кинетику набухания образцов сетчатых сополимеров в воде, толуоле и ТГФ изучали с помощью весового метода при 16°С, равновесную степень набухания  $S_\infty$  определяли в интервале 16–80°С, степень набухания  $S$  находили по формуле

$$S = (m - m_0)/m_0, \tag{1}$$

где  $m_0$  и  $m$  – соответственно масса сухого и набухшего за время  $t$  полимера.

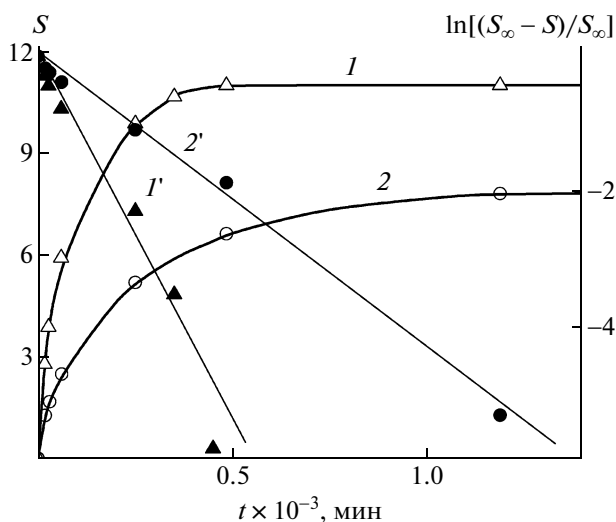
**Таблица 1.** Значения степени превращения мономеров  $\alpha$ , массовой доли золь-фракции, а также  $T_c$  и  $T_{пл}$  продуктов полимеризации

Мономеры	Массовая доля ПЭДМА $W_2$	Золь-фракция, %	$\alpha$ , %	$T_c$ , °C	$T_{пл}$ , °C
ПЭДМА	1.00	2.4	94.0	-46.8	41.4
ГЭМА	0	7.6	93.5	87.0	
ГЭМА–ПЭДМА	0.14	2.0	98.1	73.5	–
	0.20	4.2	94.0	81.6	
	0.34	4.2	92.9	41.0	
	0.48	8.8	89.9	41.4	
	0.89	6.9	91.2	-41.4	40.0
	0.98	2.0	98.1	-49.9	38.4
	ИПАА	0	–	100.0	100.0
ИПАА–ПЭДМА	0.26	11.9	87.0	92.0	–
	0.34	7.9	91.3	80.0	–
	0.48	2.3	97.7	43.2	–
	0.67	3.4	95.1	43.0	–
	0.80	2.7	94.6	-41.5	44.4

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез гомо- и сополимеров

Измеренные калориметрическим методом значения теплоты гомополимеризации ИПАА,



**Рис. 1.** Кинетические кривые набухания сетчатого гомополимера ПЭДМА (1, 2) и их полулогарифмические анаморфозы (1', 2') при 16°C: 1, 1' – ТГФ; 2, 2' – толуол.

ГЭМА и ПЭДМА близки к величинам энтальпий ( $-\Delta H$ ) полимеризации акриламида, метакриламида и метилметакрилата, опубликованным в литературе [14, 19, 20], и составляют соответственно 76.0, 55.3 и 54.2 кДж/моль.

Радикальную сополимеризацию мономеров ИПАА и ГЭМА с ПЭДМА проводили при варьировании массовой доли ПЭДМА  $W_2$  от 0.14 до 0.98. При этом образуются не растворимые в воде и в органических растворителях сополимеры.

Исследованные реакции проходят до предельной глубины превращения (значения степени конверсии мономеров  $\alpha$  оказались равными 0.9–0.98, величины золь-фракций находятся в согласии с выходом полимеров (табл. 1)), т.е. можно считать, что соотношения гидрофобных и гидрофильных компонентов в продуктах сополимеризации такие же, как в исходных системах.

При гомополимеризации ПЭДМА образуется сетчатый полимер, не растворимый в воде и в органических растворителях, с выходом золь-фракции 2.4%. Радикальная гомополимеризация ГЭМА, содержащего 3% примеси диметакрилата, приводит к образованию сетчатого полимера с выходом золь-фракции 7.6%. В результате радикальной гомополимеризации ИПАА, как было показано ранее, образуется линейный полимер с  $M_n = (1.5-4.5) \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 4.7-10.0$  [14], который полностью растворяется в ТГФ и в воде при 16°C и не растворяется в толуоле.

### Физико-химические свойства сетчатых сополимеров ПЭДМА–ИПАА

В табл. 1 представлены данные по температурам плавления и стеклования полученных полимеров. Сополимеры характеризуются одной температурой стеклования, промежуточной между температурами стеклования их гомополимеров, что свидетельствует о статистическом распределении звеньев в цепях сополимера. Эндотермические пики плавления на термограммах ДСК сополимеров с высоким содержанием ПЭДМА ( $W_2 = 0.8-1.0$ ) наблюдаются при температурах (табл. 1), близких к аналогичным величинам мономера и гомополимера ПЭДМА, очевидно, сохраняющих кристаллитную упаковку цепей исходного макромономера КЛ–ГЭМА ( $T_{пл} = 41.4^\circ\text{C}$ ) [11].

На рис. 1 приведены кинетические кривые набухания гомополимера ПЭДМА в ТГФ (кривая 1) и в толуоле (кривая 2). Полученные экспериментальные данные можно также представить в виде полулогарифмических анаморфоз

$$\ln(S_\infty - S) = \ln S_\infty - kt, \quad (2)$$

где  $k$  – константа скорости набухания,  $S$  и  $S_\infty$  – текущая (в момент времени  $t$ ) и равновесная сте-

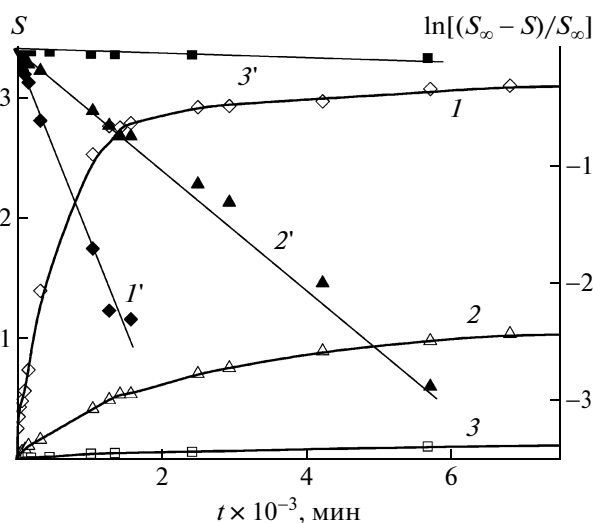
**Таблица 2.** Равновесная степень  $S_{\infty}$  набухания и константы скорости набухания  $k$  полимеров в различных растворителях при 16°C

Система мономеров	Массовая доля ПЭДМА $W_2$	$S_{\infty}$			$k \times 10^3, \text{мин}^{-1}$		
		вода	ТГФ	толуол	вода	ТГФ	толуол
ПЭДМА	1.0	0.02	11.00	7.90	—	10.3	7.0
ИПАА	0	p	p	0.01	p	p	—
ИПАА–ПЭДМА	0.17	2.60	—	0.20	8.3	—	—
	0.20	3.40	—	0.36	3.8	—	1.2
	0.26	2.00	—	0.30	1.9	—	1.5
	0.34	1.00	—	0.57	0.5	—	3.8
	0.48	0.10	8.80	0.90	0.1	2.2	2.4
	0.67	0.06	9.20	1.62	—	2.6	5.8
	0.80	0.02	14.40	4.10	—	10.8	3.1
	ГЭМА	0	0.70	0.50	0.07	11.4	1.8
ГЭМА–ПЭДМА	0.14	0.30	1.85	0.07	3.6	1.9	—
	0.20	0.30	2.60	0.10	3.3	3.1	1.0
	0.34	0.20	3.10	0.20	3.2	3.5	2.0
	0.48	0.20	3.70	0.70	3.1	5.1	—
	0.89	0.02	5.50	3.30	0	7.7	12.3
	0.98	0.02	5.00	3.10	0	10.3	—

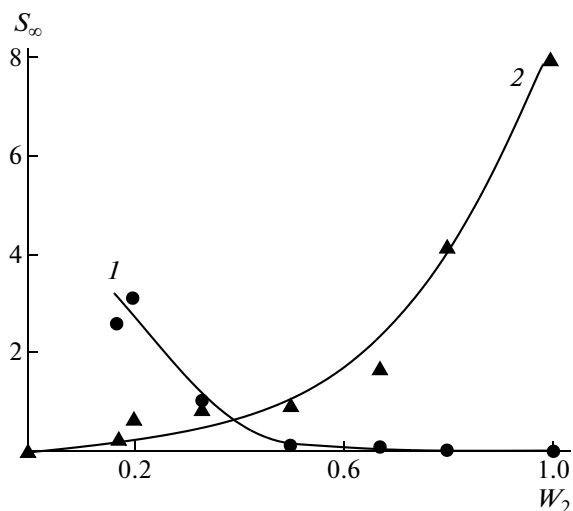
Примечание. p – растворяется полностью.

пени набухания полимера. Величины констант скорости и равновесной степени набухания гомополимера ПЭДМА даны в табл. 2. Видно, что в ТГФ полимер набухает лучше, чем в малополярном толуоле, а в воде набухание практически не происходит.

Кинетические кривые набухания сетчатых сополимеров ИПАА–ПЭДМА в воде и их полулогарифмические анаморфозы представлены на рис. 2. Значения равновесной степени набухания сополимеров и константы скорости процесса, как и следовало ожидать, зависят от состава сополи-



**Рис. 2.** Кинетические кривые набухания сополимеров ИПАА–ПЭДМА в воде (1–3) и их полулогарифмические анаморфозы (1'–3') при 16°C при массовой доле ПЭДМА 0.20 (1, 1'), 0.33 (2, 2') и 0.5 (3, 3').



**Рис. 3.** Зависимость равновесной степени набухания  $S_{\infty}$  сетчатых сополимеров ИПАА–ПЭДМА в воде (1) и в толуоле (2) от массовой доли ПЭДМА  $W_2$  при 16°C.



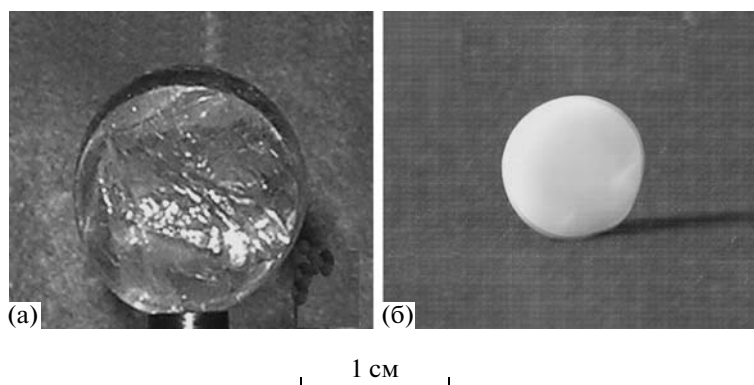


Рис. 4. Фотографии набухшего в воде образца сополимера ИПАА–ПЭДМА ( $W_2 = 0.33$ ) при 16 (а) и 40°C (б).

меров (табл. 2). Из приведенных на рис. 3 зависимостей и данных табл. 2 следует, что при увеличении массовой доли  $W_2$  гидрофобных фрагментов ПЭДМА значения равновесных степеней набухания и констант скорости набухания сополимеров в воде уменьшаются. Напротив, в толуоле с ростом  $W_2$  величина равновесной степени набухания повышается, однако при этом закономерности в изменении значений константы скорости набухания отсутствуют (табл. 2). Вероятно, такое поведение связано с тем, что рост  $W_2$  приводит к увеличению сродства к толуолу, однако при этом возрастает и плотность сшивки, вследствие чего снижается скорость набухания. Как и следовало ожидать, исходя из химической природы сополимеров, в ТГФ они имеют наибольшие значения равновесной степени набухания.

Нагревание набухших в воде при 16°C образцов сополимеров до  $T \geq 25^\circ\text{C}$  вызывает их коллапс и помутнение (рис. 4). Зависимость равновесной степени набухания  $S_\infty$  от температуры (рис. 5) для сополимеров ИПАА–ПЭДМА при  $W_2 = 0.33$  и 0.50 проходят через максимум, который наблюдается при 21°C. При большем содержании ИПАА в сополимере ( $W_2 = 0.33$ ) эта зависимость выражена ярче. Обнаруженное явление согласуется с приведенными в литературе данными о том, что ПИПАА обладает нижней критической температурой растворимости в воде при 26–37°C; это обусловлено возрастанием роли гидрофобных взаимодействий между цепями ПИПАА, приводящих к переходу клубок–глобула [14, 21–27]. Таким образом, синтезированные амфифильные сополимеры ИПАА–ПЭДМА также являются термочувствительными.

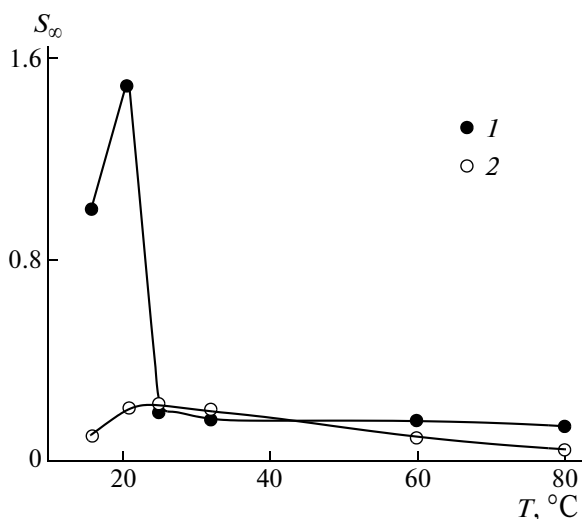


Рис. 5. Температурная зависимость равновесной степени набухания  $S_\infty$  сетчатых сополимеров ИПАА–ПЭДМА в воде при массовой доле ПЭДМА 0.33 (1) и 0.50 (2).

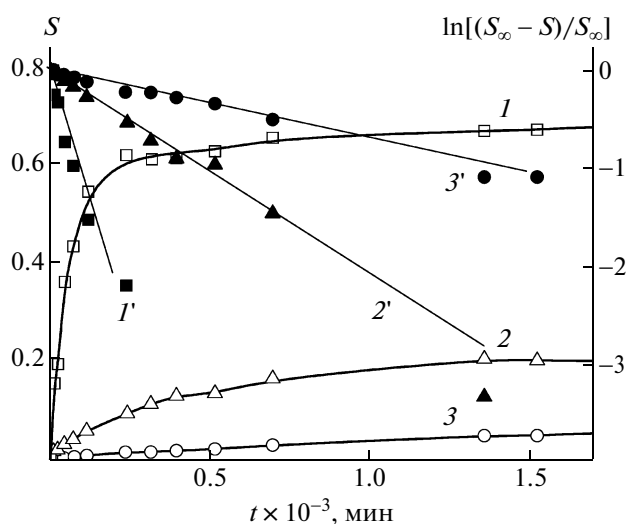
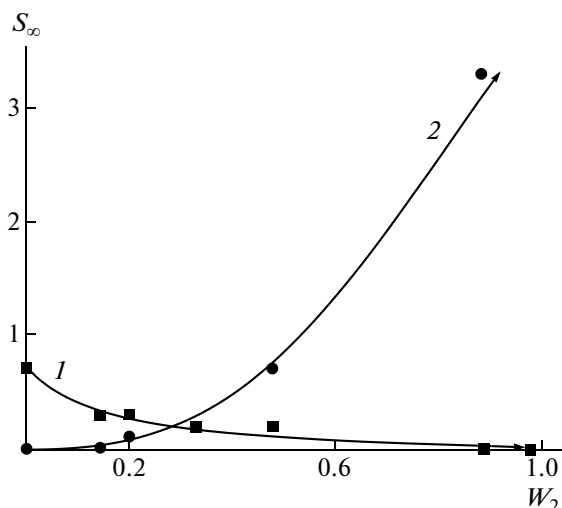
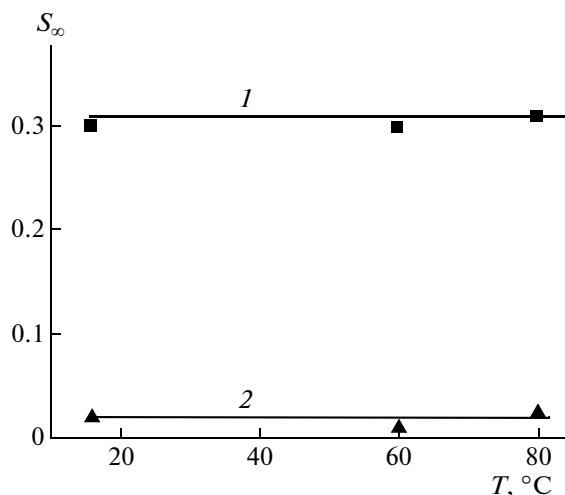


Рис. 6. Кинетические кривые набухания сополимеров ГЭМА–ПЭДМА в толуоле (1–3) и их полулогарифмические анаморфозы (1'–3') при 16°C и массовой доле ПЭДМА 0.48 (1, 1'), 0.34 (2, 2') и 0.20 (3, 3').



**Рис. 7.** Зависимость равновесной степени набухания  $S_{\infty}$  сетчатых сополимеров ГЭМА–ПЭДМА в воде (1) и в толуоле (2) от массовой доли ПЭДМА  $W_2$  при 16°C.



**Рис. 8.** Температурная зависимость равновесной степени набухания сетчатых сополимеров ГЭМА–ПЭДМА в воде при массовой доле ПЭДМА 0.20 (1) и 0.98 (2).

*Физико-химические свойства сетчатых сополимеров ГЭМА–ПЭДМА*

Аналогично сополимерам ИПАА–ПЭДМА сополимеры ГЭМА–ПЭДМА характеризуются одной температурой стеклования, промежуточной между температурами стеклования их гомополимеров (табл. 2).

Гомополимер ПГЭМА в воде набухает быстрее и до большего равновесного значения, чем в менее полярном ТГФ, а в малополярном толуоле набухания ПГЭМА не наблюдается совсем (табл. 2).

На рис. 6 приведены кинетические кривые набухания сетчатых сополимеров ГЭМА–ПЭДМА в толуоле и их полулогарифмические анаморфозы. При увеличении массовой доли  $W_2$  гидрофобного фрагмента ПЭДМА величины равновесной степени набухания сополимеров и константы скорости данного процесса увеличиваются (табл. 2), а в воде эти значения понижаются (рис. 7, табл. 2).

Равновесная степень набухания сополимеров ГЭМА–ПЭДМА в отличие от сополимеров ИПАА–ПЭДМА не изменяется в интервале 16–80°C (рис. 8).

Таким образом, предложенный метод синтеза новых сетчатых сополимеров на основе гидрофобного полиэфирди(мет)акрилата и гидрофильных(мет)акрилатных и акриламидных сомономеров позволяет варьировать их амфифильные свойства в широких пределах в зависимости от их состава и природы гидрофильного компонента. Использование ИПАА приводит к образованию

термочувствительных амфифильных сетчатых сополимеров, в то время как сополимеры ГЭМА–ПЭДМА термочувствительностью не обладают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rozenberg B.A. // Progr. Polym. Sci. 2007. V. 33. № 1. P. 40.
2. Bruns N., Tiller J. // Nano Lett. 2005. V. 5. P. 45.
3. Bruns N., Scherble J., Hartman L., Thomann R., Ivan B., Mühlaupt R., Tiller J.C. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 6. P. 2431.
4. Yildiz B., Iik B., Ki M. // React. Funct. Polym. 2002. V. 52. P. 3.
5. Scherble J., Thomann R., Ivan B., Mühlaupt R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. P. 1429.
6. Ivan B., Almdal K., Mortensen K., Johannsen I., Kops J. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 6. P. 1579.
7. Domján A., Erdodi G., Wilhelm M., Neidhoefer M., Landfester K., Ivan B., Spiess N.W. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 24. P. 9107.
8. Ivan B., Kennedy J., Mackey P. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1991. V. 469. P. 194.
9. Ivan B., Kennedy J., Mackey P. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 1991. V. 469. P. 203.
10. Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Сурков Н.Ф., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 952.
11. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 405.
12. Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1389.

13. *Эстрин Я.И., Комратова В.В., Эстрина Г.А., Лодыгина В.П., Розенберг Б.А.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 11. С. 140.
14. *Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Эстрин Я.И., Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Богданова Л.М., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 446.
15. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. Практическое руководство. М.: Химия, 1972.
16. *Кузаев А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.
17. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
18. *Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Сурков Н.Ф., Сулименков И.В., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1635.
19. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 3. С. 610.
20. *Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С.* Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
21. *Schild H.G.* // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 163.
22. *Chi Wu* // Polymer. 1998. V. 39. № 19. P. 4609.
23. *He Cheng, Lei Shen, Chi Wu.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 6. P. 2325.
24. *Jian Xu, Zhiyuan Zhu, Shizhong Luo, Chi Wu, Shiyong Liu.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 027802.
25. *Panda A., Manohar S.B., Sabharwal S., Bhardwaj Y.K., Majali A.B.* // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 58. P. 101.
26. *Taylor L.D., Cerankovski L.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 2551.
27. *Afroze F., Nies E., Bergmans H.* // J. Molec. Struct. 2000. V. 554. P. 55.

УДК 541.64:539.2

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИКАПРОАМИДА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2009 г. Я. С. Выгодский\*, Т. В. Волкова\*, О. Н. Забегаева\*\*, З. Ю. Чистякова\*, В. А. Шандицев\*, М. И. Бузин\*, Я. В. Зубавичус\*, О. В. Сеницына\*, Г. Г. Никифорова\*, А. П. Краснов\*, И. А. Гарбузова\*, Е. М. Белавцева\*

*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

*\*\*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9*

Анионной активированной полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама в массе в присутствии 0.1–5.0 мас. % многостенных углеродных нанотрубок с использованием низкомолекулярного монофункционального (N-ацетил- $\epsilon$ -капролактама) и макромолекулярных полифункциональных (ароматические полиимиды) активаторов синтезированы поликапроамидные композиты. Обнаружено влияние нанотрубок на полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама, возрастающее с увеличением их концентрации, а также на микроструктуру, фазовый состав, водопоглощение, теплофизические, механические и фрикционные свойства поликапроамида.

В связи с интенсивным развитием нанотехнологий задача создания полимерных нанокомпозитов, в том числе на основе поликапроамида, весьма актуальна. Уникальное сочетание механических, электрических и термических свойств углеродных нанотрубок делает их перспективными наполнителями таких многофункциональных нанокомпозитов [1, 2].

В литературе рассматривают два основных способа введения углеродных нанотрубок в поликапроамид: смешение нанотрубок с расплавом готового полимера [3–6] и полимеризация  $\epsilon$ -капролактама *in situ* в присутствии нанотрубок [7–9]. При этом для наполнения используют одно- и многостенные нанотрубки, как нефункционализированные, так и содержащие карбоксильные или аминогруппы. Полагают, что одностенные нанотрубки обладают большей склонностью к агрегации [2], а полярные группы на поверхности нанотрубок улучшают сцепление последних с полимерной матрицей [10]. При смешении в расплаве использовали также нанотрубки, закапсулированные в полибутилакрилат или в ПММА [5]. *In situ* полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама проводили в основном по катионному механизму. Известно, что поликапроамид, полученный по катионному механизму (температура полимеризации 250–270°C), обычно со-

держит до 11% мономера (который после синтеза полимера удаляют промывкой водой) и перерабатывают в изделия через стадию расплава. При этом надмолекулярная структура полимера, определяющая его свойства, формируется на стадии переработки (как и при смешении с расплавом). Анионная активированная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама позволяет существенно понизить температуру синтеза поликапроамида (в среднем на 100°) и открывает возможность получения изделий методом химического формования (минуя стадию переработки), при котором морфологическая структура полиамида закладывается в ходе его синтеза (ниже температуры его плавления). Таким образом, влияние углеродного нанонаполнителя на свойства поликапроамида может косвенно зависеть от механизма полимеризации  $\epsilon$ -капролактама. Кроме того, быстрое нарастание вязкости при анионной активированной полимеризации должно препятствовать агрегации диспергированных нанотрубок.

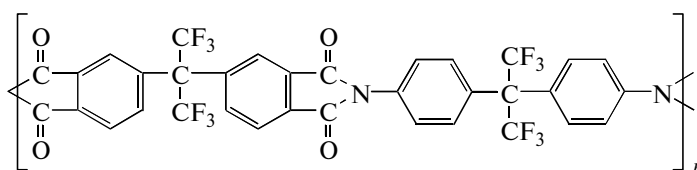
Цель настоящей работы – синтез композитов поликапроамида, содержащих 0.1–5.0 мас. % многостенных углеродных нанотрубок, анионной активированной *in situ* полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама в массе и изучение свойств указанных композитов.

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

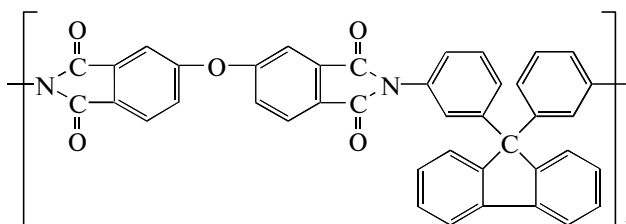
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анионную полимеризацию проводили при подъеме температуры от 150 до 180°C; катализа-

тором служил MgBr-ε-капролактam, активаторами – N-ацетил-ε-капролактam и ароматические ПИ I или ПИ II:



ПИ I ( $\eta_{\text{лог}}$  0.27 дл/г)



ПИ II ( $\eta_{\text{лог}}$  0.47 и 0.92 дл/г)

Использование монофункционального и полифункциональных активаторов приводит к образованию полиамида соответственно линейного и трехмерного строения. Последнее невозможно при других способах синтеза поликапроамидных композитов с нанотрубками.

Все известные способы синтеза углеродных нанотрубок дают смеси нанотрубок различной хиральности, диаметра и длины с разным количеством примесей и структурных дефектов [2]. Эти параметры заметно различаются для образцов, полученных в разных лабораториях и группах.

Многостенные углеродные нанотрубки, синтезированные дуговым и пиролизическим способами, были предоставлены Обществом с ограниченной ответственностью “Карбонлайт” (Россия) и использованы после сушки в вакууме при 200°C. На рис. 1 приведены микрофотографии этих нанотрубок, полученные просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). В отличие от дуговых (рис. 1а) пиролизические (рис. 1б) нанотрубки изогнуты и имеют менее ровную поверхность. На обеих микрофотографиях видны внутренние полости нанотрубок, диаметр которых равен 3–15 нм. На рис. 1а присутствуют мелкие графитоподобные частицы, пиролизические нанотрубки в этом отношении чище. В литературе [10] также отмечают, что многостенные углеродные нанотрубки, синтезированные дуговым методом, могут содержать многогранные графитовые частицы. Средний диаметр дуговых нанотрубок составляет 25 нм, длина 0.5–1.0 мкм, пиролизические нанотрубки имеют средний диаметр 50 нм и длину ~1 мкм. В ИК-спектре дуговых нанотрубок (рис. 2) на фоне сплошного межзонного (электронного) поглощения, обычно харак-

терного для полупроводников, видны слабые полосы в областях ~1091 (группы O=S=O), ~1623 и 3378 (H<sub>2</sub>O) и 1734 см<sup>-1</sup> (COOH), свидетельствующие о наличии в следовых количествах указанных групп, по-видимому, на поверхности нанотрубок. В ИК-спектре пиролизических нанотрубок (рис. 2) обнаружено только сплошное межзонное поглощение.

Бездефектная поверхность дуговых нанотрубок инертна; гидрофильные группы COOH на поверхности дуговых нанотрубок способствуют взаимодействию нанотрубок с поликапроамидом (содержащим полярные амидные фрагменты), равно как и дефекты на поверхности пиролизических нанотрубок [10].

Качество исходной дисперсии нанотрубок в растворителе, в данном случае в жидком мономере, влияет на качество их дисперсии в полимерной матрице и в конечном итоге – на свойства полимерных нанокомпозитов. Имеются сведения [2] об образовании устойчивых дисперсий нанотрубок в сильных основаниях Льюиса. В ряду таких соединений называют N-метилпирролидон, ДМФА, ε-капролактam. Отмечают также [7], что углеродные нанотрубки являются хорошими акцепторами электронов и могут диспергироваться в ароматических аминах [11] и N-метилпирролидоне [12], которые действуют как доноры электронов. ε-Капролактam также рассматривают как достаточно хороший донор электронов, и с этой точки зрения его молекулы потенциально могут образовывать с нанотрубками комплексы с переносом заряда [7].

Нами показано, что нанотрубки обоих типов очень быстро оседают на дно после их механического перемешивания как в N-метилпирролидо-

не, так и в расплаве  $\epsilon$ -капролактама. Известна [1] склонность нанотрубок образовывать сростки, пучки (вследствие их развитой поверхности и больших ван-дер-ваальсовых сил), которые разрушаются при воздействии ультразвука. Действительно, после УЗ-обработки наблюдалось образование устойчивых дисперсий многостенных нанотрубок в обоих растворителях, причем устойчивость пиролитических нанотрубок в N-метилпирролидоне была выше, чем дуговых (больше 1 месяца для первых и  $\sim 1$  суток для вторых). Устойчивость дисперсий обоих типов нанотрубок в расплаве  $\epsilon$ -капролактама во временных рамках, необходимых для проведения анионной активированной полимеризации, была одинаковой.

Температура УЗ-обработки реакционных систем зависит от типа активатора. При применении низкомолекулярного активатора УЗ-воздействию при  $90^\circ\text{C}$  подвергали расплав  $\epsilon$ -капролактама с нанотрубками. При использовании полимерных активаторов заметная вязкость расплава  $\epsilon$ -капролактама, содержащего растворенный ароматический ПИ, затрудняла диспергирование в нем нанотрубок (известно, что в вязкой среде мощность ультразвука гасится, и ухудшается подвижность нанотрубок [8]). Для уменьшения вязкости систем температура УЗ-обработки в данном случае была повышена до  $130^\circ\text{C}$ . Однако и при такой температуре при использовании полиимидных активаторов нанотрубки обнаруживаются на дне блоков, причем их количество возрастает с увеличением  $\eta_{\text{лог}}$  ПИ. Дальнейшее повышение температуры систем не представлялось возможным из-за интенсивной возгонки  $\epsilon$ -капролактама.

Под действием ультразвука полимеры могут деструктурировать, поэтому попутно была проведена оценка возможной деструкции ароматических ПИ. На рис. 3 прослеживается четкая тенденция уменьшения деструкции ПИ с ростом температуры УЗ-обработки (от 6 до  $40^\circ\text{C}$ ), что согласуется с данными для других полимеров [13]. При УЗ-воздействии в течение 4 ч при температуре  $40^\circ\text{C}$  молекулярная масса полимера остается неизменной. Поэтому можно полагать, что при УЗ-обработке ПИ в расплаве  $\epsilon$ -капролактама при  $130^\circ\text{C}$  в течение 1 ч ММ полимера не меняется.

В выбранном температурном режиме синтеза полиамидных нанокомпозитов полимеризация  $\epsilon$ -капролактама и кристаллизация образующегося поликапроамида протекают преимущественно последовательно. Из табл. 1 следует, что присутствие в полимеризующейся системе 1 мас. % нанотрубок слабо влияет на скорость полимеризации и время начала помутнения реакционной системы при использовании и низкомолекулярного, и полиимидных активаторов. Вместе с тем время завершения кристаллизации при

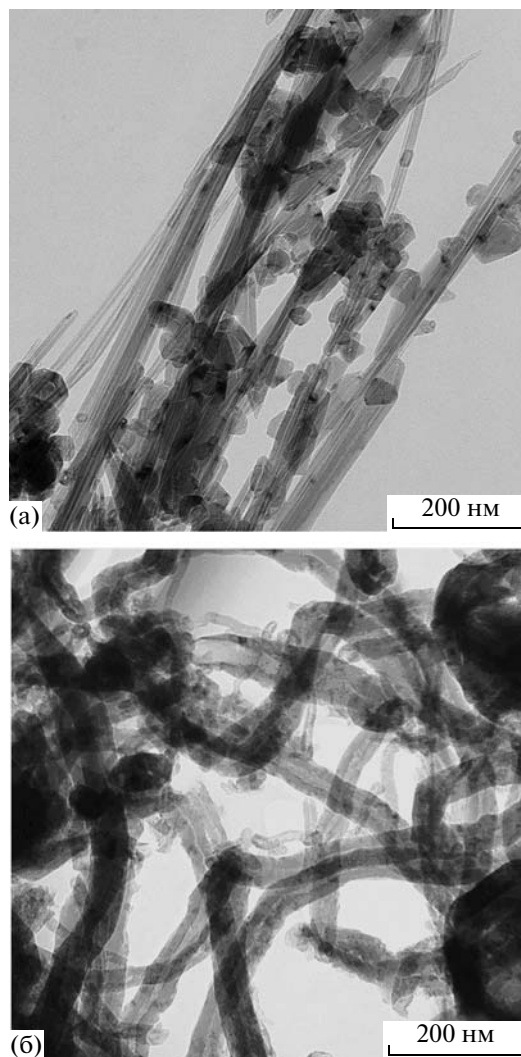
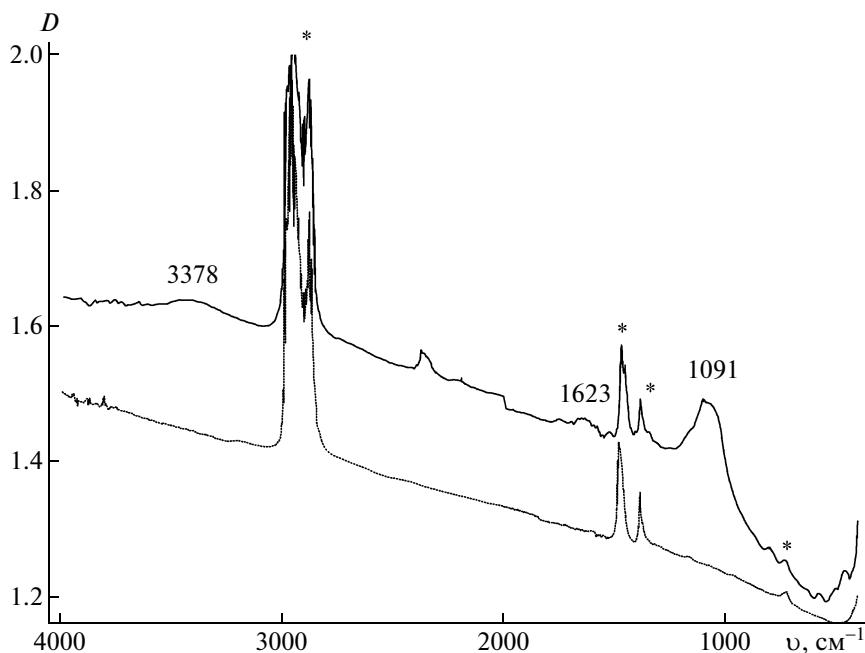


Рис. 1. ПЭМ-изображения дуговых (а) и пиролитических (б) нанотрубок.

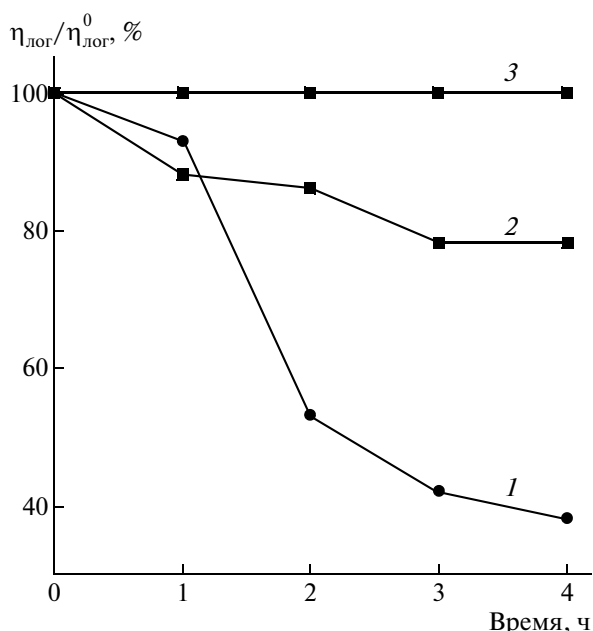
применении N-ацетил- $\epsilon$ -капролактама увеличивается. С полиимидными активаторами как при добавлении углеродных нанотрубок, так и без них кристаллизация завершается только при охлаждении блоков. Повышение концентрации пиролитических нанотрубок до 3 и 5 мас. % сопровождается существенным замедлением полимеризации  $\epsilon$ -капролактама и кристаллизации поликапроамида.

Образцы поликапроамида, наполненного нанотрубками, были исследованы методом рентгеновской дифракции. Полученные дифрактограммы и дифрактограмма немодифицированного полимера однотипны. Для примера на рис. 4 приведен профильный анализ дифрактограммы последнего. На дифрактограмме отчетливо видны два относительно узких пика на  $\sim 20^\circ$  (полуширина в интервале  $0.7^\circ \dots 0.9^\circ$ ) и  $24^\circ$  (полуширина в интервале  $1.0^\circ \dots 1.5^\circ$ ). Описание профиля ди-



**Рис. 2.** ИК-спектры нанотрубок, диспергированных в вазелиновом масле. Верхняя линия — спектр нанотрубок, полученных дуговым способом, нижняя — спектр нанотрубок, полученных пиролитическим способом. Звездочкой указаны полосы поглощения вазелинового масла.

фракционных кривых требует введения еще двух существенно более широких компонент на  $20^\circ$ – $21^\circ$  (полуширина в интервале  $11^\circ$ – $14^\circ$ ) и  $22^\circ$  (полуширина в интервале  $5.3^\circ$ – $5.6^\circ$ ).



**Рис. 3.** Изменение относительной логарифмической вязкости ( $\eta_{\text{лог}}/\eta_{\text{лог}}^0$ ) 0.5%-ного раствора ПИ I в хлороформе в зависимости от времени обработки его ультразвуком ( $f = 44$  кГц) при 6 (1), 20 (2) и  $40^\circ\text{C}$  (3).

Известно [14–16], что поликапроамид может кристаллизоваться в двух кристаллических формах: моноклинной  $\alpha$  и псевдогексагональной  $\gamma$ , а также образовывать аморфную фазу. Два характерных узких пика при  $20^\circ$  и  $24^\circ$  (рис. 4) относятся к  $\alpha$ -модификации. Соотношение интенсивностей этих пиков связано со средней ориентацией полимерных молекул в образце. Более широкий пик на  $22^\circ$  может быть отнесен к  $\gamma$ -фазе; он характеризуется низкой общей степенью упорядоченности. Аморфная компонента проявляется в виде широкого гало с центром около  $20^\circ$ .

Из табл. 2, в которой представлены результаты профильного анализа полученных дифрактограмм, следует, что наполнение поликапроамида нанотрубками обоих типов (0–5 мас. %) практически не влияет на содержание высокоупорядоченной  $\alpha$ -фазы, но способствует увеличению доли  $\gamma$ -фазы. При этом соотношение интенсивностей двух узких пиков меняется немонотонно. Поскольку  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы характеризуются существенно различающейся степенью упорядоченности, их суммирование с целью определения общей степени кристалличности представляется нецелесообразным.

Образцы поликапроамида (полученные в присутствии монофункционального активатора), модифицированного пиролитическими нанотрубками, были изучены методом ДСК. На полученных термограммах образцов модифицированного и немодифицированного поликапроамида (образцы непосредственно из синтеза) в области

**Таблица 1.** Анионная полимеризация ε-капролактама в присутствии ароматических полиимидов и углеродных нанотрубок ( $T = 150-180^{\circ}\text{C}$ , продолжительность нагревания 1.5 ч, каталитическая система 0.35 мол. % MgBr-ε-капролактама + 0.35 мол. % N-ацетил-ε-капролактама (опыты 1–3, 7, 8))

формула	ПИ		Концентрация нанотрубок, мас. %	Время загустевания, мин	Время помутнения, мин	Время отлипания от стенок, мин	Конверсия ε-капролактама, %
	[ПИ], мас. %	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/Г					
—	—	—	—	3.6	5.0	7	97
—	—	—	1 (П)	4.5	5.5	14	97
—	—	—	1 (Д)	4.5	6.5	9.6	97
I	5	0.27	1 (Д)	9.0 (8.4)	10.3 (11.0)	—*	96
II	5	0.47	1 (Д)	11.3 (11.0)	12.5 (11.3)	—*	96
II	5	0.92	1 (Д)	13.0 (12.1)	15.2 (15.0)	—*	96
—	—	—	3 (П)	13.0	16.5	21	97
—	—	—	5 (П)	18.0	24.0	>30	97

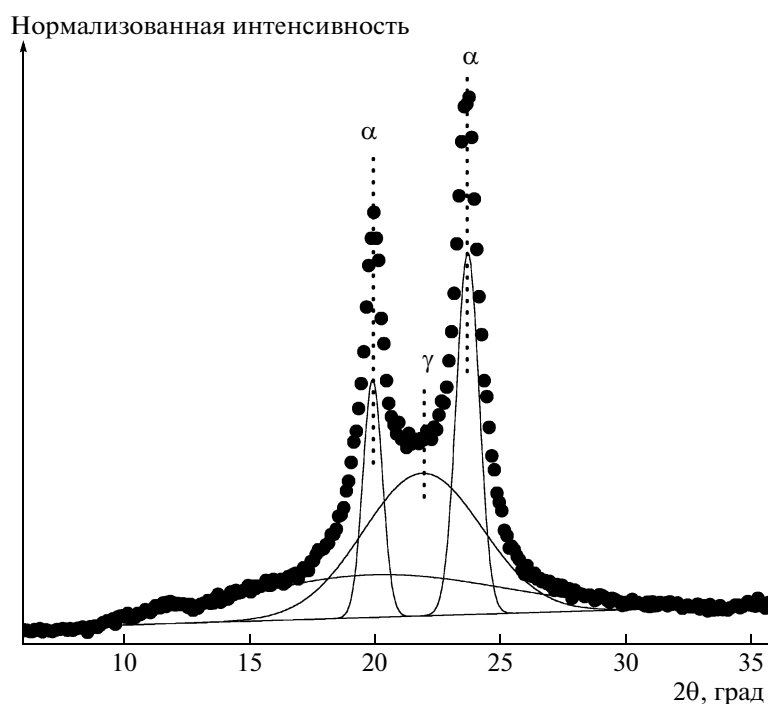
Примечание. В скобках указаны соответствующие параметры для систем, не содержащих нанотрубок. Здесь и в табл. 2–6: П – пиролитические нанотрубки, Д – дуговые нанотрубки.

\* Блок отлипал от стенок только при охлаждении.

стеклования поликапроамида ( $30-45^{\circ}\text{C}$ ) отсутствует четко выраженный скачок теплоемкости (рис. 5). У закаленных образцов изменение базовой линии на термограммах при температуре стеклования  $T_c$  становится несколько более заметным (рис. 5, кривая 2), однако последующая рекристаллизация аморфной фазы поликапроамида, сопровождающаяся экзотермическим эф-

фектом, проявляющимся в близкой к  $T_c$  области, затрудняет и в данном случае точное определение  $T_c$ . Поэтому, как показано ниже, для определения  $T_c$  был использован метод динамического механического анализа (ДМА).

Было обнаружено, что углеродные нанотрубки существенно влияют на кристаллизацию и фазовый состав поликапроамида. Так, температура



**Рис. 4.** Экспериментальная дифрактограмма (точки) немодифицированного поликапроамида и результаты ее профильного анализа (кривые).



**Таблица 2.** Фазовый состав поликапроамида, наполненного нанотрубками, по данным профильного анализа дифрактограмм\*

Содержание нанотрубок, %	Содержание, %		$I_1/I_2$
	$\alpha$ -фазы	$\gamma$ -фазы	
0	34	40	1.8
1 (Д)	32	45	2.7
1 (П)	32	44	2.2
3 (П)	28	46	1.7
5 (П)	30	53	1.9

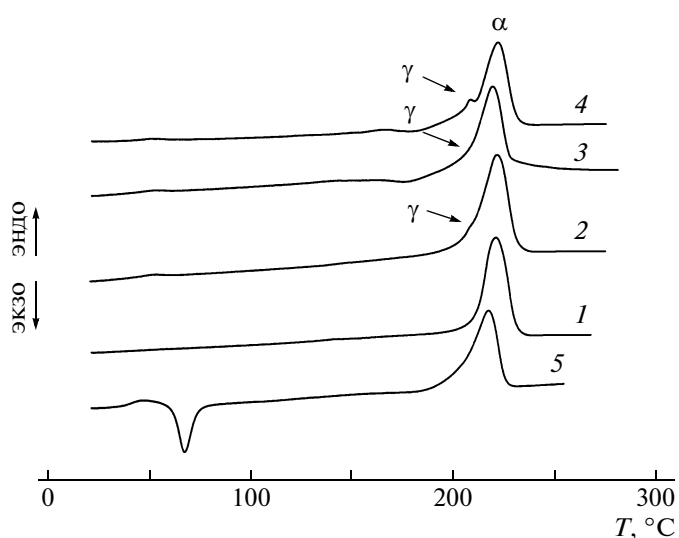
\* Точность приведенных значений не меньше  $\pm 5\%$ .

кристаллизации (рис. 6, кривая 1) и теплота плавления кристаллической фазы поликапроамида, модифицированного нанотрубками, всегда выше, чем немодифицированного (рис. 6, кривые 2 и 3). Заметное превышение температуры кристаллизации композитов над соответствующей температурой немодифицированного полимера, очевидно, связано с функцией углеродных нанотрубок как зародышей структурообразования, способствующих началу кристаллизации из расплава при более высокой температуре. Кроме того, на ДСК-термограммах при первом нагревании модифицированного поликапроамида, содержащего 1 и 3 мас. % углеродных нанотрубок, в левой части эндотермического пика с максимумом при  $\sim 220^\circ\text{C}$  (плавление кристаллической фазы) появляется плечо в области  $209^\circ\text{C}$ , которое при достижении 5%-ного наполнения преобразу-

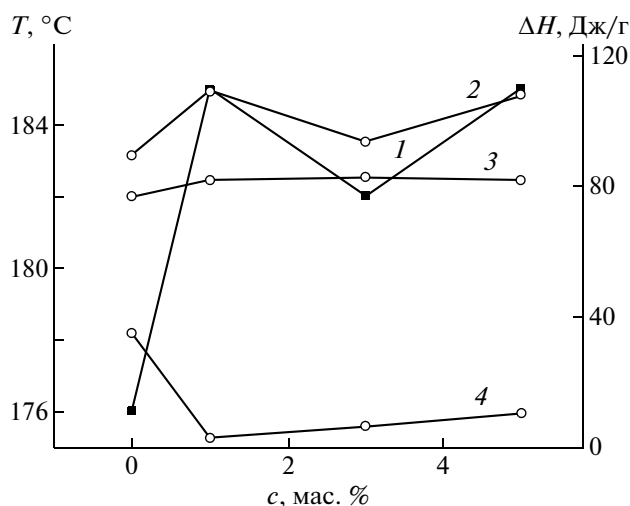
ется в дополнительный максимум. Согласно работе [17], при этой температуре наблюдается плавление  $\gamma$ -кристаллической фазы поликапроамида. Полученные результаты качественно согласуются с приведенными выше данными рентгенофазового анализа.

Результаты ДСК-исследования закаленных образцов косвенно также свидетельствуют о том, что нанотрубки способствуют образованию  $\gamma$ -фазы полимера. Как было упомянуто выше, на кривых ДСК этих образцов в области  $\sim 60^\circ\text{C}$  присутствуют экзотермические пики, отвечающие рекристаллизации аморфной фазы поликапроамида. Известно [18], что при рекристаллизации формируется  $\gamma$ -кристаллическая модификация поликапроамида, которая является термодинамически неравновесной и претерпевает превращение в  $\alpha$ -модификацию непосредственно перед окончательным плавлением в условиях ДСК-эксперимента. На рис. 6 (кривая 4) приведена зависимость теплоты рекристаллизации закаленных образцов полимера от содержания в них пиролитических нанотрубок. Видно, что теплота рекристаллизации образцов, содержащих 1–5 мас. % углеродных нанотрубок, существенно ниже, чем для немодифицированного полиамида, т.е., вероятно, углеродный нанонаполнитель, выступая в роли внешних зародышей кристаллизации, облегчает формирование  $\gamma$ -кристаллитов полимера.

Представляло интерес сопоставить механические характеристики поликапроамида и его композитов в области  $T_c$ . Методом ДМА были иссле-



**Рис. 5.** Кривые ДСК образцов поликапроамида непосредственно из синтеза, содержащих пиролитические нанотрубки в количестве 0 (1), 1 (2), 3 (3), 5 мас. % (4), и после закалки в жидком азоте (нулевое содержание нанотрубок) (5) при скорости нагрева 20 град/мин.



**Рис. 6.** Зависимость температуры кристаллизации (1), теплоты плавления при первом (2) и втором (3) нагревании, теплоты рекристаллизации закаленных образцов поликапроамида (4) от содержания  $c$  в них пиролитических нанотрубок.

дованы блочные образцы, полученные прессованием синтезированных полимеров. На рис. 7 представлена температурная зависимость модуля потерь  $\lg G''$  поликапроамида (кривая 1) и нанокомпозигов, содержащих 1–5 мас. % пиролитических нанотрубок (кривые 2–4). Как видно, для нанокомпозигов наблюдается тенденция смещения и расширения максимума  $\lg G''$  в области растекловывания аморфной фазы в сторону более низких температур по сравнению с немодифицированным полимером; это может быть обусловлено разрыхляющим действием поверхности пиролитических нанотрубок, которые входят в аморфную фазу поликапроамида. В ряду композигов величина сдвига максимума  $\lg G''$  коррелирует с увеличением количества нанотрубок в них. Величина  $T_c$ , определенная из значения максимума  $\lg G''$  в рассмотренной температурной области, при концентрации нанотрубок 0, 1, 3 и 5 мас. % составляет 40, 37, 33 и 31°C соответственно.

По данным ТГА с увеличением концентрации нанотрубок происходит повышение термостойкости композигов: при содержании нанотрубок 0.1, 1 и 5% температура потери 5% массы возрастает на 5, 48 и 55°C соответственно. При этом рост термостойкости полимеров при введении в них нанотрубок связывают с высокой температуропроводностью последних, способствующей рассеянию тепла в композигах [2].

В табл. 3 представлены механические свойства блочного поликапроамида, наполненного многостенными нанотрубками, в зависимости от активатора полимеризации, концентрации и способа получения нанотрубок. Видно, что при наполнении поликапроамида нанотрубками обоих типов

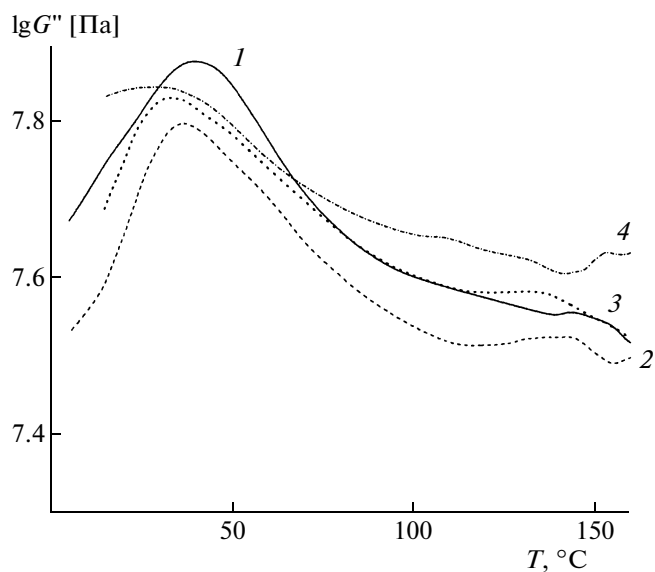


Рис. 7. Температурная зависимость модуля потерь  $\lg G''$  поликапроамида (1) и нанокомпозигов, содержащих пиролитические нанотрубки в количестве 1 (2), 3 (3) и 5 мас. % (4). Частота 1 Гц, скорость нагревания 1 град/мин.

он становится более жестким (так, при использовании N-ацетил-ε-капролактама при концентрации нанотрубок 1 мас. % модуль упругости при сжатии увеличивается на 35% для пиролитических и на 47% – для дуговых нанотрубок), но и более хрупким (ударная вязкость по Изоду уменьшается соответственно в 2.1 и 4.4 раза). Предел прочности при сжатии возрастает на ~25% для углеродных нанотрубок обоих типов. При концентрации нанотрубок 0.1 и 0.5 мас. % уменьшение ударной вязкости менее заметно. При увеличе-

Таблица 3. Механические свойства блоков поликапроамида, наполненного углеродными нанотрубками

Опыт, №	Концентрация нанотрубок мас, %	$\eta_{\text{лог}}$ ПИ, дл/г (в N-метилпирролидоне)	Сжатие		Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>
			$\sigma$ , МПа	$E \times 10^{-3}$ , МПа	
1	—	—	53.0	1.7	8.7
2	0.1 (П)	—	—	—	8.3
3	0.5 (П)	—	—	—	7.5
4	1 (П)	—	68.0	2.3	4.1
5	1 (Д)	—	70.0	2.5	2.0
6	1 (Д)	0.27	66 (49)*	2.2 (1.5)*	—
7	1 (Д)	0.47	—	—	7.7 (15)*
8	3 (П)	—	70	2.3	3.7
9	5 (П)	—	73	2.3	3.0

Примечание. В качестве каталитической системы полимеризации использованы 0.35 мол. % MgBг-ε-капролактама и 0.35 мол. % N-ацетил-ε-капролактама (опыты 1–5 и 8, 9), 1 мол. % MgBг-ε-капролактама и 5 мас. % ПИ I (опыт 6), 1 мол. % MgBг-ε-капролактама и 5 мас. % ПИ II (опыт 7).

\* Значения для блоков, не содержащих нанотрубок.

**Таблица 4.** Механические свойства пленок поликапроамида, наполненного углеродными нанотрубками

Опыт, №	Активатор* ( $\eta_{\text{лог}}$ , дл/г)	Содержание нанотрубок, %	Растяжение		
			$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E \times 10^{-3}$ , МПа
1	N-ацетил- $\epsilon$ -капролактam (0)	0	69.5	80	1.9
2	»	1 (П)	71.7	65	2.0
3	»	5 (П)	62.2	12	2.1
4	»	1 (Д)	69.1	43	2.1
5	ПИ I (0.27)	~1 (Д)	70.0	19	3.1
6	ПИ II (0.47)	0	54.8	100	1.3
7	»	~1 (Д)	78.0	45	2.7

Примечание. Разброс значений не более  $\pm 3\%$ .

\* Концентрация активатора 0.35 мол. % (опыты 1–4) и 5 мас. % (опыты 5–7).

нии концентрации пиролизических нанотрубок от 1 до 5 мас. % происходит дальнейшее уменьшение ударной вязкости и слабое повышение прочности при сжатии. Последнее, возможно, обусловлено образованием в системе агломератов нанотрубок при их большой концентрации. Прочность при изгибе для всех образцов больше 150 МПа. При использовании полиимидных активаторов проявляются те же закономерности изменения механических свойств композитов, что и для низкомолекулярного активатора.

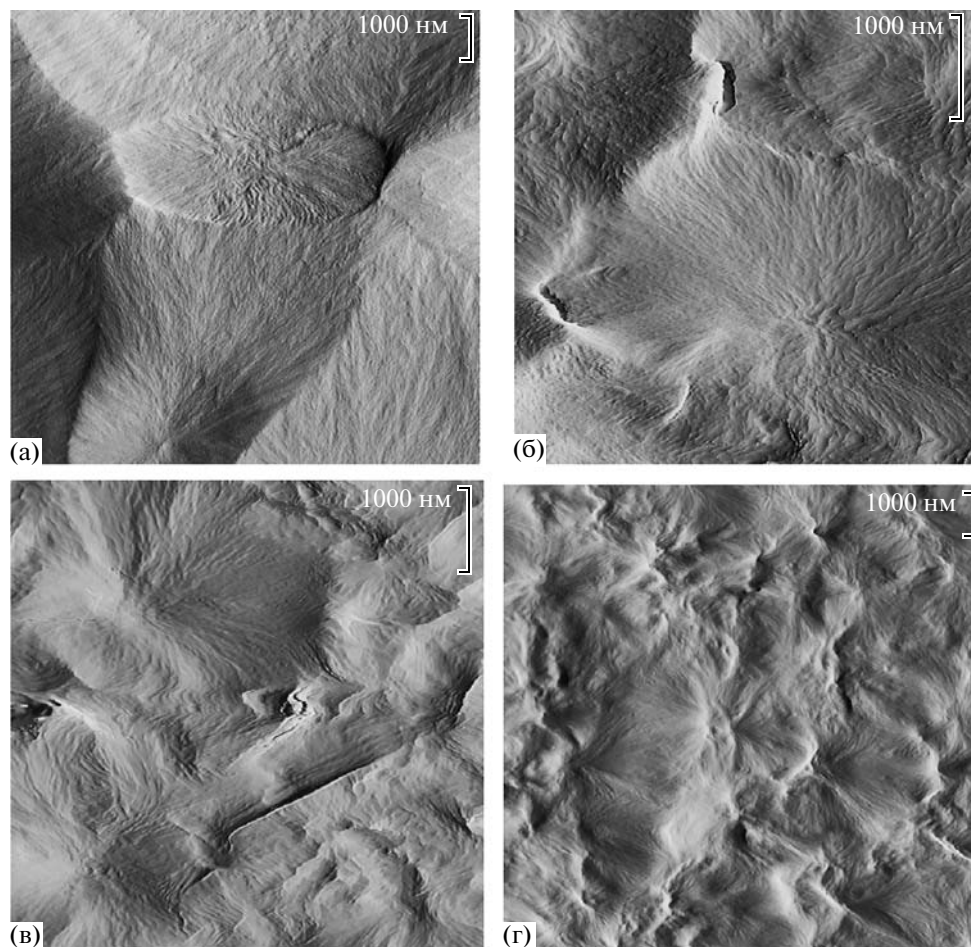
Поливом растворов наполненного поликапроамида в муравьиной кислоте на стеклянную подложку были сформованы пленки и изучены их свойства. Заметим, что поперечные шивки (алифатические имидные) в композитах, полученных с полиимидными активаторами, разрушаются под действием муравьиной кислоты [14], что делало возможным формирование пленок и в этих случаях. Для увеличения устойчивости дисперсий растворы дополнительно подвергали УЗ-обработке. Исследования показали (табл. 4), что при содержании нанотрубок 1% (активатор N-ацетил- $\epsilon$ -капролактam) в зависимости от способа их получения модуль упругости при растяжении возрастает на 5–10%, разрывное удлинение уменьшается на 20–45% (по сравнению с немодифицированными образцами). При увеличении концентрации нанотрубок от 1 до 5 мас. % пленка становится менее прочной и еще менее эластичной: предельная прочность и удлинение при разрыве равны соответственно 62.2 МПа и 12%. Заметим, что при содержании нанотрубок 5% в поликапроамидных пленках уже на визуальном уровне отмечается образование достаточно крупных агломератов.

Литературные данные по механическим свойствам композитов, полученных смешением многостенных углеродных нанотрубок с расплавом поликапроамида или катионной полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама в их присутствии, касаются пре-

имущественно воздействия на блоки и волокна растягивающих напряжений. Так, диапазон увеличения модуля упругости и предела прочности при растяжении при введении 0.5–1.0 мас. % нанотрубок составляет 8–87 и 0–69% [6, 7, 9] соответственно, и диапазон уменьшения разрывного удлинения – 1.2–9.3 раз [7, 9]. Одновременно отмечено уменьшение (до 32%) удельной ударной вязкости при содержании многостенных нанотрубок 0.3 мас. % [5, 19]. Таким образом, обнаруженные нами общие закономерности изменения механических свойств такие же, как и при использовании других способов получения композитов.

Микроструктура пленок была исследована методом АСМ. На полученных изображениях поверхности пленки немодифицированного поликапроамида отчетливо видны хорошо сформированные сферолиты, имеющие фибриллярную структуру (рис. 8а). Диаметр фибрилл, из которых состоят сферолиты, колеблется в диапазоне 30–80 нм.

При введении углеродных нанотрубок в полимер микроструктура поверхности пленок изменяется: диаметр сферолитов уменьшается, в большей степени с увеличением концентрации нанотрубок; сами сферолиты становятся менее совершенными (рис. 8б–8г). Параметры микроструктуры пленок исследованных композитов приведены в табл. 5. Уменьшение диаметра сферолитов сопровождается снижением их высоты и отклонения максимального и минимального значений их среднего диаметра. Уменьшение размеров сферолитов и увеличение их содержания с повышением концентрации нанотрубок свидетельствуют о том, что последние выступают в качестве внешних зародышей структурообразования. Это согласуется с результатами ДСК. Наблюдающееся понижение совершенства сферолитов может быть вызвано тем, что при большой концентрации нанотрубки препятствуют складыванию мак-



**Рис. 8.** АСМ-изображения поверхности пленки немодифицированного поликапроамида (а) и поликапроамида, наполненного 1 (б), 3 (в) и 5 мас. % многостенных углеродных нанотрубок (г).

ромолекул при кристаллизации, т.е. собственно росту кристаллов. Обращает на себя внимание влияние природы активатора на микроструктуру композитов. При переходе к полиимидным активаторам сферолиты становятся более плоскими

(табл. 5), увеличиваются размер глобул и занимаемая ими площадь.

Важной характеристикой поликапроамида является его водопоглощение, так как оно влияет на прочность и стабильность размеров изделий, осо-

**Таблица 5.** Микроструктура композитов из анионного поликапроамида и нанотрубок, по данным АСМ (активатор N-ацетил-ε-капролактам)

Концентрация нанотрубок, мас. %	Сферолиты			Глобулы	
	средний диаметр, нм	дисперсия	высота, нм	площадь, %	диаметр, нм
0	8000	4500	900–1820	2	60–90
1 (Д)	4700	1200	470–1600	2	80–90
1 (П)	4800	1300	440–1400	2	–
1 (Д)*	4000	1300	170–240	9	50–270
3 (П)	2600	600	270–800	1	30–110
5 (П)	2100	600	50–710	–	–

\* В качестве активатора использован ПИ I.

**Таблица 6.** Трибологические свойства поликапроамида, наполненного многостенными углеродными нанотрубками (П)

Концентрация нанотрубок, мас. %	Уменьшение температуры фрикционного контакта относительно немодифицированного поликапроамида*, °С		Износ полимерного образца, %	Коэффициент трения	
	первый час	второй час		первый час	второй час
0	0	0	100**	0.69	0.94
0.1	26	34	25	0.15	0.20
1.0	22	27	50	0.33	0.50

\* Температура фрикционного контакта немодифицированного поликапроамида 57 (первый час) и 70°С (второй час).

\*\* Износ образца  $8 \times 10^{-4}$  г.

бенно при их эксплуатации в средах с повышенной влажностью. Можно было полагать, что введение в поликапроамид углеродных нанотрубок, обладающих гидрофобными свойствами, будет способствовать уменьшению названного параметра. Действительно, как было нами установлено, при концентрации нанотрубок в полиамиде 0.1, 1 и 5 мас. % его водопоглощение понижается на 15, 45 и 85% соответственно.

Известно, что поликапроамид находит широкое применение в узлах трения [20]. Из результатов исследования, приведенных в табл. 6, следует, что введение углеродных нанотрубок в полиамид улучшает его трибологические характеристики: уменьшаются коэффициент трения, температура фрикционного контакта и износ полимерного образца. Отмеченные эффекты выражены сильнее при концентрации нанотрубок 0.1%. По-видимому, при малой концентрации нанотрубок вероятность образования их агломератов в системе уменьшается. Возможно, как и фуллерены [21], отдельные нанотрубки способны к образованию связей с полимерными радикалами, возникающими при механодеструкции, и таким образом, “залечивая” микротрещины, уменьшают износ полимера. Понижение температуры фрикционного контакта при введении многостенных углеродных нанотрубок, вероятно, связано с их высокой теплопроводностью. Подчеркнем, что в графитонаполненном полиамиде, обычно используемом для изготовления втулок, шестерен, подшипников и т.п., содержание наполнителя составляет ~10 мас. %, что сопровождается значительным ухудшением физико-механических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\epsilon$ -Капролактамы перекристаллизовывали из бензола, сушили и хранили в вакууме при 20°С/400 Па;  $T_{пл} = 68.5-69^\circ\text{C}$  (по лит. данным [22])  $T_{пл} = 69-70^\circ\text{C}$ ). MgBr- $\epsilon$ -капролактамы получали по методи-

ке [23], N-ацетил- $\epsilon$ -капролактамы – по методике [24]. Ароматические ПИ I и ПИ II синтезировали одностадийной полициклизацией в соответствии с работой [25].

Анионную полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама проводили в стеклянных пробирках на 70 мл, снабженных боковым отводом для ввода аргона (все операции проводили в токе аргона). Углеродные нанотрубки диспергировали в течение 1 ч в расплаве лактама (навеска ~10 г) либо в расплаве лактама, содержащем растворенные ПИ, с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН с максимальной выходной мощностью 300 Вт на частоте 44 кГц. Далее при 150°С вводили катализатор, перемешивали 10 мин, вводили активатор, перемешивали 30 с, либо при использовании ПИ добавляли только катализатор, перемешивали 30 с, и в обоих случаях осуществляли полимеризацию при подъеме температуры от 150 до 180°С (со скоростью ~3 град/мин) и последующем нагревании при 180°С (суммарная продолжительность нагревания 1.5 ч). Образующиеся полимерные блоки охлаждали от температуры реакции до комнатной со скоростью 2.5 град/мин. Конверсию лактамов определяли после экстракции стружки полимеров метанолом.

Качественную оценку скорости анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама проводили по времени загустевания реакционной системы [26], кристаллизацию поликапроамида характеризовали временем начала белого помутнения (начало кристаллизации [27]) и временем отлипания блока от стенок реакционного сосуда (завершение процесса).

ИК-спектры нанотрубок (в вазелиновом масле) снимали на ИК-фурье спектрометре фирмы “Nicolet” (США) “Magna IR-750” с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ .

Пленки для механических испытаний толщиной 25–50 мкм формовали поливом 10%-ных растворов полимеров в концентрированной муравьиной кислоте на стеклянную подложку

с последующей сушкой при 70°C сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме (1 мм рт. ст.).

Испытания полимерных блоков на сжатие выполняли на машине типа ПДМ-10, на удар и изгиб – на приборе типа “Динстат”. Механические свойства пленок испытывали на динамометре типа “Поляни”.

ДСК-исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре “DSC Mettler-822e” при скорости нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона на образцах массой ~10 мг. Закалку осуществляли в жидком азоте. После закалки чашечку с образцом помещали в измерительную ячейку калориметра, охлажденную до 10°C, для предотвращения рекристаллизации образца.

Кривые динамического ТГА снимали на воздухе на дериватографе Q1500 (фирма MOM, Венгрия) при скорости нагревания 10 град/мин.

Динамические механические характеристики определяли на приборе ДМА-983 фирмы “DuPont” при частоте 1 Гц и скорости нагревания 1 град/мин. Блочные образцы для испытаний получали прессованием стружки синтезированных полимеров при температуре 223–225°C и давлении 20 МПа и закаляли при температуре –180°C.

Дифрактограммы образцов наполненного и ненаполненного ПКА снимали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в геометрии Брега–Брентано (на отражение). Параметры съемки: излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), графитовый монохроматор на вторичном пучке, режим генератора 36 кВ  $\times$  20 мА, непрерывное сканирование  $\theta/2\theta$ , шаг по углу 0.1 град, скорость сканирования 1 град/мин. Образцы для исследования вытаскивали из полимерных блоков, сформованных непосредственно в процессе полимеризации.

Для исследования водопоглощения навеску тонкой стружки модифицированного ПКА ( $\delta = 0.3 \text{ мм}$ ) выдерживали в дистиллированной воде до насыщения, периодически взвешивая.

Микрофотографии углеродных нанотрубок получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LE 0912 АВ OMEGA. Каплю суспензии нанотрубок, приготовленной обработкой ультразвуком 1 мг сухого образца в 1 мл воды в течение 15 мин, помещали на сетку, покрытую полимерной пленкой, и высушивали.

Для исследования микроструктуры методом АСМ пленки формовали поливом растворов полимеров 2.5%-ной концентрации в муравьиной кислоте либо суспензии нанотрубок в N-метилпирролидоне (после диспергирования ультразвуком) на слюдяную подложку с последующей сушкой при 70°C сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме (1 мм рт. ст.) Для сканирования использовали атомно-силовой микроскоп “ФемтоСкан” (Россия). Изображения

обрабатывали на программном комплексе “ФемтоСкан Онлайн” (Россия).

Термофрикционные испытания осуществляли на машине торцевого трения типа А-47 по методике [28].

Авторы выражают благодарность Л.Д. Квачевой за исследование углеродных нанотрубок методом ПЭМ, В.В. Казанцевой за механические и О.В. Афоничевой за трибологические испытания полимерных образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2001. 70. № 10. С. 934.
2. Moniruzzaman M., Winey K.I. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 6. P. 5194.
3. Zhang W.D., Shen L., Phang I.Y., Liu T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 1. P. 256.
4. Meincke O., Kaempfer D., Weickman H., Friedrich C., Vathauer M., Wath H. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 3. P. 739.
5. Xia H., Wang Q., Qiu G. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 20. P. 3879.
6. Chen G.-X., Kim H.-S., Park B.H., Yoon J.-S. // *Polymer*. 2006. V. 47. № 13. P. 4760.
7. Zhao C., Hu G., Justice R., Shaefer D.W., Zhang S., Yang M., Han C.C. // *Polymer*. 2005. V. 46. № 14. P. 5125.
8. Gao J., Itkis M.E., Yu A., Bekyarova E., Zhao B., Haddon R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 16. P. 3847.
9. Saeed K., Park S.-J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 106. № 6. P. 3729.
10. Terrones M. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. № 2. P. 419.
11. Sun Y., Wilson S.R., Shuster D.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 22. P. 5348.
12. Ausman K.D., Piner R., Lourie O., Ruoff R.S., Korobov M. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 38. P. 8911.
13. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Андриянова Н.А., Пастухова Н.В., Зайцев С.Д. // *Высокомолек. соед. Б*. 2003. Т. 45. № 8. С. 1359.
14. Illers K.H., Haberkorn H. // *Makromol. Chem.* 1971. B. 142. S. 31.
15. Fu Q., Livengood B.P., Shen C.-C., Lin F., Harris F.W., Cheng S.Z.D., Hisao B.S., Yeh F. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 4. P. 1107.
16. Lin T., Fani I.Y., Shen L., Show S.Y., Zhong W.D. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 19. P. 7214.
17. Brucatto V., Grippa G., Piccarolo S., Titomanlio G. // *Polym. Eng Sci.* 1991. V. 31. № 4. P. 1411.
18. Khanna Y.P., Kuhn W. P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 16. P. 2219.
19. Kelar K., Jurowski B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. P. 3010.
20. Чичинадзе А.В. Полимеры в узлах трения машин и приборов. М.: Машиностроение, 1988.

21. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Точильников Д.Г., Туйчиев Ш., Шепельский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1483.
22. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
23. Захаркин Л.И., Фрунзе Т.М., Гавриленко В.В., Курашев В.В., Чекулаева Л.А., Котельников В.А., Данилевская Л.Б., Марков А.В., Юрьев В.П., Бояркин М.А., Жебаров О.Ж., Егоров А.М. А.с. 1641824 СССР // Б.И. 1991. № 14.
24. Venson R., Cairns T. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 6. P. 2115.
25. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
26. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Баталова Т.Л., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Чекулаева Л.А., Ломоносов А.М., Филатова А.Г. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1077.
27. Wittmer P., Gerrens H. // Makromol. Chem. 1965. B. 89. S. 27.
28. Выгодский Я.С., Краснов А.П., Федорова Л.С., Сахарова А.А., Афоничева О.В., Волков И.О. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 74.

УДК 541:64:547.244

## СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОСОЛЕЙ *m*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2009 г. М. А. Сурикова, Е. А. Барышникова, Н. И. Бекасова, Ю. Л. Словохотов,  
 И. С. Неретин, Л. И. Комарова, И. О. Волков

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Методами РСА, XAFS (X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy), порошковой дифрактометрии и ИК-спектроскопии изучены строение и термические свойства олигосолей *m*-карборандикарбонической кислоты. Установлено, что олигосоли *m*-карборандикарбонической кислоты и двухвалентных меди и цинка являются полимерами лестничного типа, в которых *m*-карборандикарбоническая кислота выступает как тетрадентантный мостиковый лиганд.

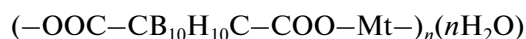
### ВВЕДЕНИЕ

Многообразие структурных функций дикарбоновых кислот определяется тем, что дикарбоксилатные фрагменты в них могут выступать в качестве моно-, би-, три- и тетрадентантных лигандов [1–4]. При этом возможно формирование и мономерных, и полимерных структур линейного, циклического, слоистого или каркасного строения. В работе [1], посвященной синтезу и структуре цепочечных и трехмерных координационных полимеров непердельных кислот, обнаружено, что в случае использования в синтезе фумаровой и итаконовой кислот (по-видимому, в связи со стерическими факторами) наблюдается тенденция образования линейных полимеров независимо от условий синтеза, тогда как применение малеиновой кислоты может привести как к моносольям, так и к полимерным структурам.

С целью выяснения типа координации часто используют данные ИК-спектроскопии. Полосы поглощения в области 1300–1400 и 1580–1670 см<sup>-1</sup> относят соответственно к симметричным ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) и асимметричным ( $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ) валентным колебаниям монодентантного карбоксилатного фрагмента, а полосы поглощения при 1400–1480 см<sup>-1</sup> ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) и 1530–1570 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ) отвечают валентным колебаниям карбоксилатного лиганда с бидентантным типом координации [5–7].

Рассматриваемая в настоящей работе *m*-карборандикарбоническая кислота (МК)  $\text{HOOC}-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}-\text{COOH}$  в отличие от *S,S'*-дифункциональных *o*-карборановых производных не склонна к образованию циклического ангидрида [8],

поэтому ее средние соли вследствие стерического эффекта должны обладать полимерным строением.



Ранее [9–14] нами были получены олигосоли МК и двухвалентных металлов (Cu, Cd, Zn, Mg, Ca, Ba, Pb, Sn, Mn, Co, Ni) и изучены восстановительные, электрофизические, некоторые термические и биологические свойства. Исследование свойств олигосолей МК показало, что им присущи свойства обычных солей (низкая растворимость в органических растворителях и хорошая растворимость в воде, высокая степень кристалличности, способность образовывать кристаллогидраты и сольваты, диссоциация в водных растворах) и свойства карборансодержащих полимеров (пленкообразование, набухание в органических растворителях, образование высоких коксовых остатков ~95–115%). Следует отметить, что коксы мономерных натриевой и калиевой солей МК после экспозиции в муфельной печи при 900°C в течение 10 мин составляют соответственно 9.6 и 7.9%.

Однако строение этих олигосолей до сих пор не установлено. В настоящей работе предпринята попытка определить структуру и изучить термические свойства Cu, Cd, Zn, Mg, Pb-олигосолей МК с разной степенью ионности солевой связи и, как следствие, с различной растворимостью в воде и полярных растворителях (Mg > Cd > Zn > Cu > Pb – нерастворим).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Некоторые характеристики и свойства олигосолей МК приведены в табл. 1 и 2.

В ИК-спектрах олигосолей содержатся полосы поглощения, характерные для связи В–Н карбо-

E-mail: snsal@ineos.ac.ru (Сурикова Милица Александровна).



**Таблица 1.** Некоторые характеристики олигосолей  $[-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{Mt}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

Mt	n	Элементный анализ, % (найденно/вычислено)				Содержание воды по Фишеру, % (найденно/вычислено)	$\eta_{\text{пр}}$ (МП, 25°C), дл/г	$M_x \times 10^{-2}$ (растворитель)	Выход, %
		C	H	B	Mt				
Cu	1	15.75	3.98	34.00	20.36	5.1	—	9 (вода)	88
		15.39	3.86	34.69	20.38	6.1			
Cd	1	13.58	3.63	29.95	26.64*	5.0	0.09	17 (МП)	87
		13.30	3.62	30.00	31.14	5.0			
Zn	1	15.50	3.98	33.65	21.12	6.2	—	—	88
		15.28	3.80	34.43	20.84	5.7			
Mg	2	17.49	4.64	37.94	7.09	12.0	0.11	91 (МП)	95
		16.40	4.80	36.90	8.36	12.4			
Pb	1	10.78	2.78	23.01	45.99	3.7	—	—	95
		10.55	2.64	23.72	45.51	4.0			

\* Определен по золе.

рановой группировки (2620  $\text{cm}^{-1}$ ) и карбоксилат-аниона  $\text{COO}^-$  (1590–1650 и 1370–1400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Отсутствие в ИК-спектрах олигосолей полос поглощения в области 1720  $\text{cm}^{-1}$ , присущих недиссоциированным карбоксильным группам МК, доказывает отсутствие концевых карбоксильных групп.

Степень поликонденсации Mg-олигосоли МК, исходя из данных табл. 1, равна 35. С помощью микроанализа показано [9], что при получении нерастворимой Pb-олигосоли МК обменной реакцией натриевой соли МК с нитратом свинца в олигосоли отсутствуют концевые группы  $-\text{NO}_3$ , что свидетельствует об образовании линейного полимера с концевыми группами  $-\text{OH}$ , в котором не менее 25–30 структурных звеньев в цепи.

Таким образом, на основании экспериментальных данных, представленных в табл. 1 и 2 (элементный анализ, ИК-спектры, молекулярно-массовые характеристики), можно предполо-

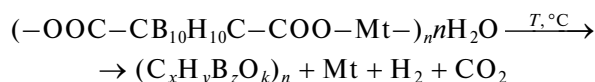
**Таблица 2.** Характеристические частоты в ИК-спектрах олигосолей *m*-карборандикарбоновой кислоты  $(-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{Mt}-)_n \cdot (n\text{H}_2\text{O})$ 

Mt	n	$\nu_s(\text{COO}^-)$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$ , $\text{cm}^{-1}$
Cu	1	1400 (с)	1650 (с)
Cd	1	1380 (ш. с)	1630 (ш. с)
Zn	1	1400 (с)	1640 (ш. с)
Mg	2	1400 (ш. с)	1640 (ш. с)
Pb	1	1390 (с)	1590 (с)

Примечание. с – сильная полоса, ш. с – широкая сильная полоса.

жить, что олигосоли МК имеют линейное строение цепей с концевыми гидроксильными группами.

В отличие от известных полимерных солей дикарбоновых кислот [1, 15–18] олигосоли МК в условиях термоллиза проявляют сильные восстановительные свойства. Выделение водорода при их термическом разложении по схеме



приводит к восстановлению собственного катиона металла до свободного металла.

**Таблица 3.** Температуры разложения и образования металлов (согласно рентгенофазовому анализу) при термоллизе на воздухе олигосолей МК и их полимерных композиций

Mt	T, °C (ДТА)	Температура обнаружения металла по РФА, °C		
		чистая олигосоли МК	30 мас. % олигосоли МК в полимере	
			СФ-010**	ПАИС***
Cu	250	260	180	180
Pb*	270	280	180	220
Sn	310	300	—	270
Cd	320	380	220	220

\* Также зафиксировано образование Pb в матрицах полиэтилена и полиоксиметилена соответственно при 220 и 160°C.

\*\* Новолак на основе фенола и формальдегида.

\*\*\* Полиаминоимидная смола на основе N,N'-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеимида и 1,1'-бис-(4-аминофенил)метана.

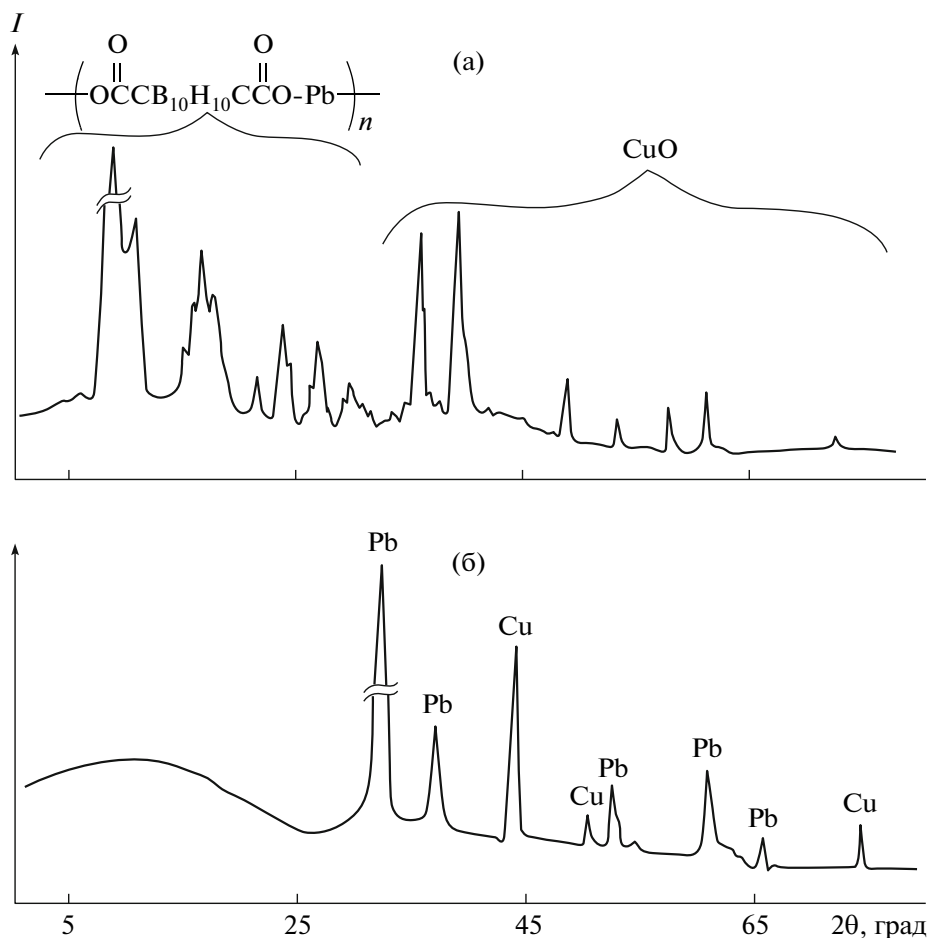


Рис. 1. Дифрактограммы исходной (а) и прогретой до 500°C смеси олигосоли МК с CuO (б).

Термолиз смесей олигосолей МК и оксидов металлов сопровождается также и восстановлением последних до свободного металла.

На рис. 1 приведена дифрактограмма продуктов восстановления CuO при термолизе Pb-олигосоли МК, подтверждающая образование металлического свинца и металлической меди.

Данные порошковой дифрактометрии и XAFS продуктов термолиза Zn- и Pb-олигосолей МК указывают на наличие частиц металла с диаметром менее 10 нм. В случае металлического Pb наблюдается бимодальное распределение наноразмерных частиц металла с максимумами в области 5–6 и ~2 нм [10].

Установлено, что введение олигосолей МК в различные полимеры понижает температуру разложения олигосолей (табл. 3), при этом происходит образование металла в неокисленном виде.

Синтезированные нами олигосоли МК и двухвалентных металлов могут служить исходными реагентами для получения путем их пиролиза наноразмерных частиц металла (5–30 нм), иммобилизованных в трехмерной сетке вторичной структуры

полимеров, обладающих в свою очередь рядом практически важных свойств: электропроводящих, магнитных, каталитических.

Результаты исследования влияния природы полимерной матрицы на термическую устойчи-

Таблица 4. Сравнительный газохроматографический анализ на водород продуктов терморазложения олигосолей в чистом виде и в полимерной матрице (вакуум, 1 ч, 220°C)

Полимер + 5 мас. % олигосоли	H <sub>2</sub> , моль/моль олигосолей металлов		
	Cu	Cd	Pb
Чистая олигосоль МК и металла	0.318	0.019	0.059
Полистирол	0.034	0.004	0.002
Полиарилен	0.076	0.026	0.054
Полиоксиамид	0.157	0.029	—
Полиэтилен	0.220	0.019	0.068
Эпоксидная смола ЭД-20	1.56	0.212	1.81

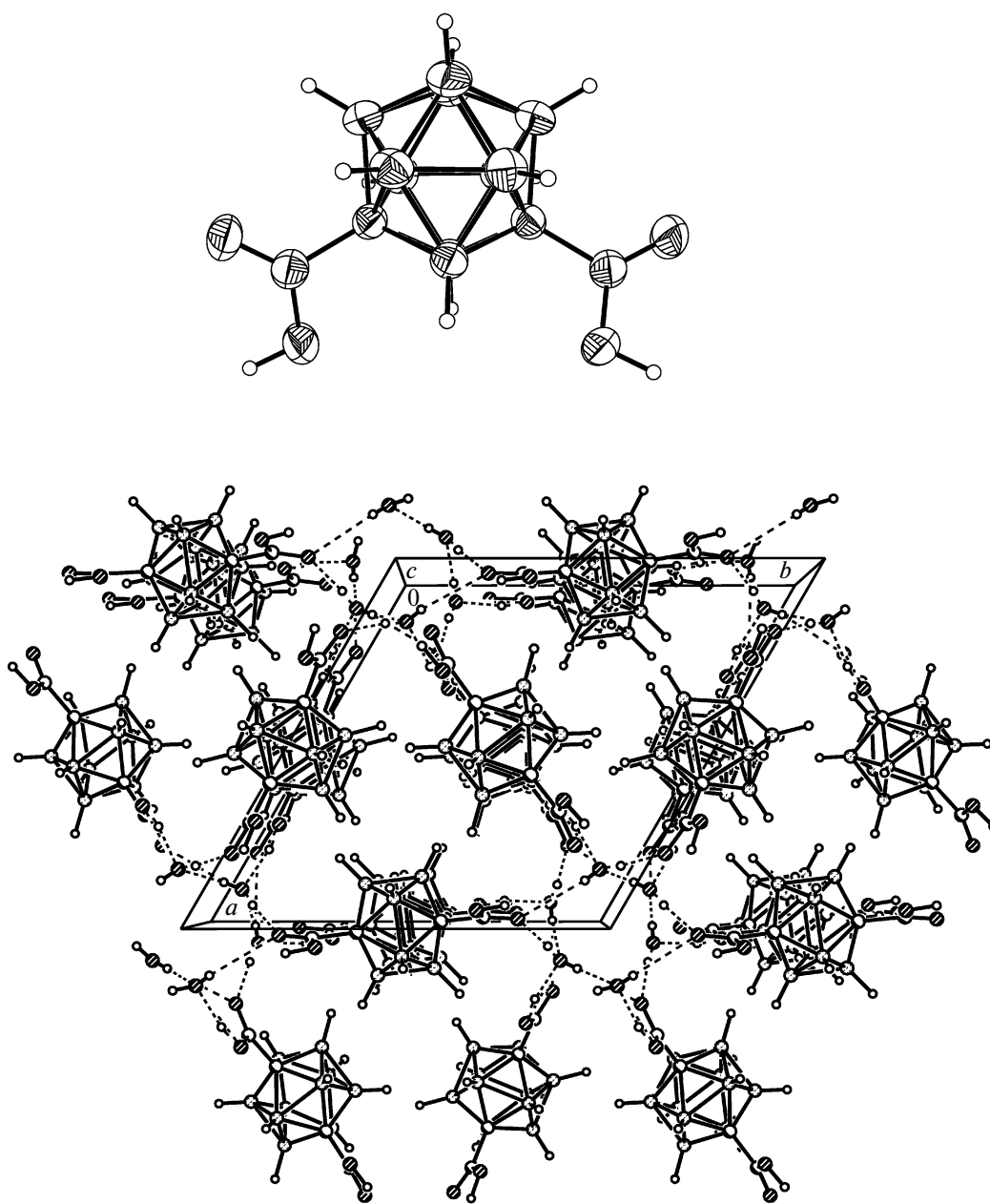
вость олигосолей МК методом газохроматографического анализа представлены в табл. 4. Видно, что выделение водорода из Cu, Cd и Pb-олигосолей МК в присутствии полимерных матриц либо уменьшается, либо увеличивается по сравнению с количеством водорода, выделяющегося из исходных олигосолей, хотя сами исследованные полимеры в указанных условиях водорода не выделяют.

Уменьшение количества выделившегося водорода обусловлено способностью олигосолей восстанавливать ароматические ядра в сравнительно мягких условиях. Это было подтверждено в опыте по восстановлению дифенила Cd-олигосолью МК (соотношение 1 : 1) при прогревании в тече-

ние 5 ч в запаянной ампуле в вакууме при 220–230°C. В ИК-спектре прогретой смеси были отчетливо видны полосы 2870 и 2940  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие колебания циклоалифалической группы  $\text{CH}_2$  [9].

Таким образом, добавки олигосолей МК в полимеры могут оказывать структурирующее воздействие на саму полимерную матрицу: восстанавливать ненасыщенные фрагменты и сшивать алифатические и ароматические фрагменты в композициях, что может привести в ряде случаев к улучшению термических и физико-механических свойств полимеров.

Показано [9], что при добавлении 10 мас. % Cd, Mg, Pb-олигосолей МК в новоллак СФ-010 по-



вышается термическая устойчивость композиций, при этом физико-механические характеристики практически не изменяются, а в случае введения Mg-олигосоли МК такие показатели, как удельная ударная вязкость и разрушающее напряжение при изгибе, возрастают в 1.5 раза.

Следовательно, использование олигосолей МК дает возможность получать металлонаполненные материалы со специфическими свойствами, присущими металлам, входящим в состав как солей, так и оксидов (например, проявлять свойства неклассических полупроводников с нулевым температурным коэффициентом проводимости) [10–13].

Несмотря на то, что сама МК известна относительно давно [2] и изучены свойства ее олигосолей, структура этих соединений до сих пор не была установлена.

С целью выяснения типа координации было проведено рентгеноструктурное исследование МК (I) и ее олигосолей Zn (II) и Cu (III), биядерные фрагменты с геометрией “фонарика” в изоструктурных кристаллах II [Zn–Zn 2.957(1) Å] и III [Cu–Cu 2.640(3) Å] которых, а также полимерные кристаллические структуры II и III (элементарная ячейка) приведены ниже.

Данные РСА показали, что МК кристаллизуется в виде дигидрата МК · 2H<sub>2</sub>O (I). Гексагональные кристаллы I содержат спиральные цепочки молекул МК, соединенные водородными связями.

Установлено, что кристаллы Zn (II) и Cu (III), выращенные из водного раствора, изоморфны, кристаллизуются в форме моногидрата и представляют собой линейные полимеры с бесконечными цепочками. В этих цепочках чередуются биядерные фрагменты [M<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] с геометрией “фонарика” и мета-карборанильные каркасы, ковалентно связанные с карбоксильными группами. Каждый остаток OOC–(m-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)–COO является тетраэдром с ли-

гандом, координирующим четыре катиона металла, а каждый атом металла, координированный четырьмя разными фрагментами COO и одной молекулой воды, находится в тетрагонально-пирамидальном окружении (см. выше). Кратчайшее расстояние между атомами цинка в структуре цинковой олигосоли равно 2.96 Å, что соответствует сокращенному ван-дер-ваальсову контакту, а расстояние Cu...Cu в медном аналоге составляет 2.64 Å, что свидетельствует о наличии слабого связывающего взаимодействия металл–металл.

Таким образом, олигосоли МК представляют собой линейные полимеры лестничного типа, родственные полимерным структурам дигидрата сукцината меди [20].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

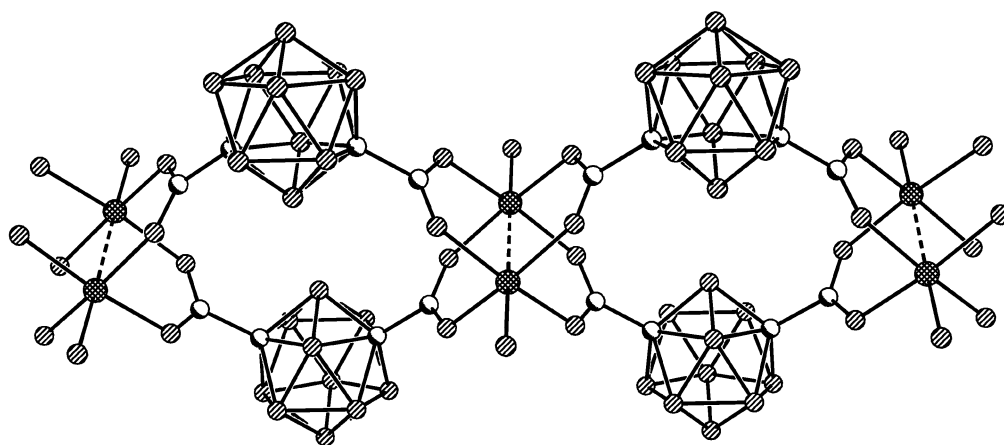
Олигомерные соли МК и двухвалентных металлов (Cu, Cd, Mg, Zn) получали по ранее описанным методикам [10–13] взаимодействием МК с оксидами двухвалентных металлов, взятых в эквивалентных соотношениях, в воде при перемешивании и температуре 60–80°C в течение 2–6 ч до полного или почти полного растворения оксидов металлов.

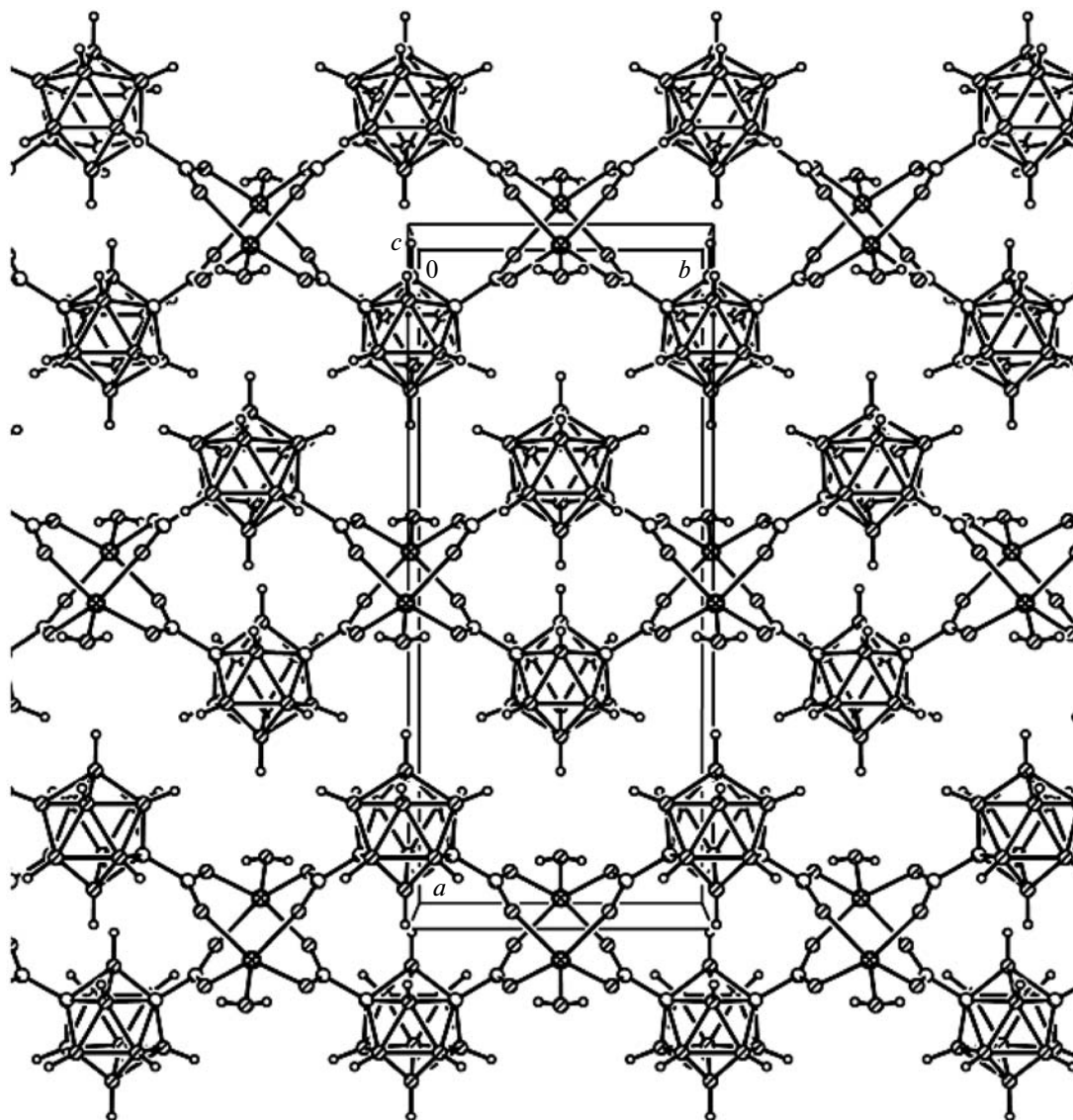
Pb-олигосоль МК синтезировали обменной реакцией натриевой соли МК с нитратом свинца в воде при 25°C и перемешивании в течение 1 ч (выход ~95%).

Олигосоли МК и двухвалентных металлов являются порошкообразными веществами белого цвета, за исключением олигосоли Cu, имеющей бирюзовую окраску.

Для целей РСА кристаллы солей выращивали непосредственно из реакционной среды (Cu и Zn), МК – из воды.

ИК-спектры олигомеров регистрировали на приборах UR-10 и UR-20 в области 400–4000 см<sup>-1</sup>; образцы готовили в виде таблеток с KBr.





Рентгенодифракционные данные для поликристаллических образцов получали на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-3: излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), режим генератора  $36 \text{ кВ} \times 20 \text{ мА}$ , графитовый монохроматор на вторичном пучке. Съемку проводили при комнатной температуре в геометрии Брега–Брентано в непрерывном режиме со скоростью сканирования  $1 \text{ град/мин}$ , шаг по углу составлял  $0.05 \text{ град}$ .

Данные PCA регистрировали при  $150 \text{ К}$  на дифрактометре “Bruker SMART” в Центре рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН. Структуры I–III расшифровывали прямым методом и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении по программам SHELXTL; атомы Н выявляли из разностного ряда и включали в уточнение с фиксированными

позиционными и изотропными тепловыми параметрами. Кристаллографические данные [19] и характеристики рентгеновского эксперимента представлены в табл. 5.

Значения приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$  определяли в N-метил-2-пирролидоне при  $25^\circ\text{C}$  ( $0.5 \text{ г}$  олигомера в  $100 \text{ мл}$  растворителя).  $M_n$  образцов рассчитывали из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [21]. Исследования проводили на аналитической центрифуге MOM-3180 (Венгрия) при  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$  и скорости вращения ротора  $5000 \text{ об/мин}$ . Были найдены “кажущиеся” ММ для четырех концентраций в диапазоне  $0.5\text{--}1.0 \text{ г/дл}$ . Экстраполяцией обратных значений “кажущихся” ММ, полученных для конечных концентраций, на нулевую концентрацию устанавливали истинное значение ММ. Параметр  $D_0$  рассчитывали в границеобразу-

Таблица 5. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного исследования для МК и олигосолей

Параметр	Данные параметров для МК и олигосолей		
	I	II	III
$a$ , Å	12.868(2)	20.417(3)	20.67(2)
$b$ , Å	12.868(2)	8.828(1)	8.736(8)
$c$ , Å	7.423(1)	6.9187(10)	6.967(7)
$\alpha$ , град	90	90	90
$\beta$ , град	90	91.13(1)	91.48(7)
$\gamma$ , град	120	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1065	1247	1257
Пространственная группа	$P6_2$	$C2/m$	$C2/m$
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.09	1.97	1.74
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1.255	1.671	1.647
Число отражений	674	1650	1826
Независимые отражения	525	1594	1772
Наблюдаемые отражения ( $F > 4\sigma$ )	523	1591	1669
Число варьируемых параметров в уточнении	100	128	128
$R$ -фактор ( $F > 4\sigma$ )	0.0347	0.0244	0.0761
$wR_2^*$	0.1265	0.0677	0.1984
$Goof^{**}$	1.504	1.117	1.061

\*  $wR_2$  – взвешенный  $R$ -фактор.\*\*  $Goof$  (Goodness of fit) – добротность подгонки.

ющей ячейке по методу максимальной ординаты [22] и экстраполяцией  $D_c$ , найденных для четырех концентраций в диапазоне 0.5–1.0 г/дл, на бесконечное разбавление. Гидродинамический радиус  $R_g$  рассчитывали по  $D_0$  с использованием уравнения Стокса [23].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поролло Н.П., Алиев З.Г., Джардималиева Г.Н., Ивлева Н.Н., Уфлянд Н.Е., Помогайло А.Д., Ованесян Н.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 2. С. 375.
2. Grafstein M.D., Dvorak J. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. P. 2295.
3. Herzog S., Kalies W. // Z. Chem. 1968. B. 8. S. 81.
4. Помогайло А.Д., Савостьянов В. С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
5. Maslowsky Edward, jr. Vibrational Spectra of Organometallic Compounds. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1977.
6. Bellamy L.J. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. London: Methuen and Co LTD; New York: Wiley, 1957.
7. Nakamoto K. Infra-Red and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley, 1986.
8. Grimes. R. Carboranes. New York; London: Acad. Press, 1970.
9. Барышникова Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХЭОС РАН, 2000.
10. Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Генин Я.В. // Пат. 2067984. Россия. 1996.
11. Сергеев В.А., Аскадский А.А., Сурикова М.А., Казанцева В.В., Бекасова Н.И., Барышникова Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 334.
12. Сурикова М.А., Бекасова Н.И., Барышникова Е.А., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Балькова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 60.
13. Сурикова М.А., Бекасова Н.И., Барышникова Е.А., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Бузин М.М., Колосова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 10.
14. Бекасова Н.И., Спрышкова Р.А., Колдаева Е.Ю., Барышникова Е.А., Сурикова М.А., Сергеев В.А., Борисов Г.И. // Хим.-фармацевт. журн. 1996. № 8. С. 7.

15. *Vancsone-Szmercsanyi I., Kallo A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 3. P. 639.
16. *Jbidapo T.A.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1480.
17. *Jbidapo T.A.* // Polym. Eng Sci. 1996. V. 36. № 14. P. 1920.
18. *Розенберг А.С., Александрова Е.И., Ивлева Н.П., Джардималиева Г.И., Раевский А.В., Колесова О.И., Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 265.
19. *Неретин И.С., Словохотов Ю.Л., Сурикова М.А., Бекасова Н.И., Барышникова Е.А.* Тез. докл. III Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004". М.: МГУ, 2004. Т. 1. С. 331.
20. *O'Connor B.H., Maslen E.N.* // Acta Crystallogr. 1966. V. 21. № 6. P. 824.
21. *Archibald W.J.* // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
22. *Elias H.G.* Ultrazentrifugen Methoden. Munchen: Verlag Beckman Instruments GmbH, 1961. S. 96.
23. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 394.

УДК 541.64:535.5

## ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ: ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2009 г. М. П. Цюрупа, М. А. Папков, В. А. Даванков

Учреждение Российской академии наук

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Поступила в редакцию 22.04.2008 г.

Принята в печать 25.11.2008 г.

Поляризационно-оптическим методом исследована сверхсшитая ПС-сетка, полученная сшиванием набухших в ДХ сферических гранул сополимера стирола с 0.5% дивинилбензола монохлордиметилэфиром до степени сшивания 100%. Удаление растворителя способствует уменьшению объема образца и появлению внутренних напряжений, проявляющихся в сильной оптической анизотропии сухих гранул. Напротив, набухание гранул в толуоле растягивает сетку и опять-таки вызывает ее анизотропию. Смена знака напряжений при набухании сухой сетки в любом термодинамически хорошем растворителе приводит к тому, что в какой-то момент она оказывается полностью свободной от внутренних напряжений. Такое состояние сетки следует рассматривать как  $\theta$ -состояние, в котором гранула оптически изотропна. Такое состояние также достигается при набухании сверхсшитого полимера в метаноле, который устраняет напряжения сжатия в сверхсшитой сетке путем увеличения ее объема, но не может растянуть сетку так, как толуол. Обычные гелевые сополимеры стирола с дивинилбензолом, полученные в отсутствие или в присутствии небольшого количества толуола, полностью изотропны только в сухом состоянии. Они инертны по отношению к метанолу, но набухают в гексане и циклогексане с возникновением внутренних напряжений.

### ВВЕДЕНИЕ

Деформация полимерного образца при сжатии, растяжении или изгибе сопровождается появлением внутренних напряжений в связи с изменением (по сравнению с равновесным) взаимного расположения атомов и групп и изменением конфигурации полимерных цепей материала. Часть изначально симметричных элементов структуры искажается до асимметричных и приобретает способность поворачивать плоскость поляризации проходящего света: в материале появляется локальная оптическая активность. Традиционное объяснение этого явления состоит в том, что под действием напряжений изначально оптически изотропный полимер становится анизотропным материалом и приобретает свойство ДЛП. Полагают, что поляризованный луч света в анизотропной среде распадается на два луча (“обыкновенный” и “необыкновенный”), которые распространяются вдоль линий напряжения и поперек этих линий с несколько различающейся скоростью и поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях. Пройдя анизотропный участок, эти лучи оказываются смещенными по фазе, что в итоге приводит к некоторому локальному повороту плоскости поляризации света. В любом случае изначально плоскополяризованный свет оказывается частично деполаризованным, причем

тем в большей степени, чем сильнее напряжены данные зоны образца.

На этом явлении базируется поляризационно-оптический метод (ПОМ) изучения напряжений в прозрачных материалах, например в моделях строительных конструкций и деталей машин.

В поляризационном оптическом микроскопе пластина поляризатора создает (пропускает) плоскополяризованный луч света. Он полностью погашается пластиной анализатора, если анализатор повернут под углом  $90^\circ$  по отношению к поляризатору. Если между скрещенными под этим углом поляризатором и анализатором помещают оптически изотропный прозрачный материал, то он остается невидимым на общем темном фоне. Однако если в материале появляются отдельные оптически активные зоны (обладающие свойством ДЛП), то происходит разупорядочение плоскости поляризации проходящего света, и свет уже не погашается анализатором полностью. На плоской напряженной пластине появляются темные и светлые полосы. По расстоянию между этими полосами можно даже рассчитать величину возникших при деформации локальных напряжений [1].

Оптическая анизотропия может быть также вызвана ориентированной упаковкой макромолекул, которая характерна, например, для полимерных сферолитов. Если рассматривать сферолит, образованный в тонком слое, через скрещенные

E-mail: mts@ineos.ac.ru (Цюрупа Мария Петровна).



поляроиды, то из-за радиальной анизотропии материала и схождения лучей в сферической структуре интерференционная картина представляет собой так называемый мальтийский крест, центр которого находится в центре сферолита [2]. ПОМ удобен для качественного обнаружения ЖК- или упорядоченного состояния полимерных цепей.

Прозрачные сферические изотропные образцы в поляризационном микроскопе при скрещенных поляризаторе и анализаторе выглядят светлыми объектами на черном фоне, так как отражение и преломление на сферических поверхностях частично деполяризуют проходящий плоскополяризованный свет. Крайне важно, что появление интерференционной картины в виде креста для таких сферических образцов однозначно свидетельствует либо о радиальной упорядоченности полимерных цепей (как в сферолитах), либо о радиальной напряженности их внутренней структуры. Действительно, если рассматривать в микроскопе со скрещенными поляроидами предельно набухшую в воде (т.е. подвергнутую растяжению) сферическую гранулу стирол-дивинилбензольного сульфокатионита, то виден четкий мальтийский крест. Ранее [3] мы наблюдали крест в сферической грануле сухой сверхсшитой ПС-сетке, возникновение которого тоже отнесли к наличию в этом материале значительных внутренних напряжений.

В данной работе мы воспользовались ПОМ для более детального исследования условий, при которых в сверхсшитой ПС-сетке возникают или, наоборот, полностью исчезают внутренние напряжения. В последнем случае можно утверждать, что сверхсшитая сетка находится в  $\theta$ -состоянии. Такое состояние для сеток постулировалось, но экспериментально не определялось.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все химические реагенты и органические растворители использовали без дополнительной очистки.

Сополимеризацию стирола с 0.5 мас. % дивинилбензола (ДВБ) и с 5 мас. % ДВБ в присутствии 30 об. % толуола проводили обычным суспензионным методом, иницируя полимеризацию 2 мас. % перекиси бензоила и используя ПВС в качестве стабилизатора суспензии. По прошествии 8 ч перемешивания реакционной смеси при 353 К гранулы полученного сополимера отфильтровывали, промывали горячей дистиллированной водой, ацетоном, холодной дистиллированной водой и высушивали при 373 К до постоянной массы.

Чтобы синтезировать сверхсшитую ПС-сетку со степенью сшивания 100%, 52 г (0.5 моля) гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ подвергали набуханию в смеси 20.12 г (0.25 моля) моно-

хлордиметилового эфира с температурой кипения 330–334 К и 420 мл безводного ДХ в течение 1 ч при комнатной температуре и перемешивании. Затем смесь охлаждали до 282–283 К и по каплям добавляли к ней 65.12 г (0.25 моля) хлорного олова так, чтобы температура смеси не превышала 288–293 К, после чего температуру смеси поднимали до 353 К и продолжали перемешивание при этой температуре в течение 10 ч. Сшитые гранулы отфильтровывали, промывали ацетоном, смесью ацетона с 0.5 N HCl, 0.5 N HCl и водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах. Полимер сушили при 353 К.

Объемное набухание определяли в градуированном цилиндре как соотношение объемов набухшего и сухого полимера.

Внутреннюю удельную поверхность полимеров определяли методом тепловой десорбции аргона.

Суммарный объем пор  $W_0$  рассчитывали из измеренного насыпного веса гранул полимера как  $W_0 = 0.62(V_{\text{пор}} - V_{\text{непор}}) \text{ см}^3/\text{г}$ , где  $V_{\text{пор}}$  и  $V_{\text{непор}}$  – объем, занимаемый одним граммом пористого и непористого полимера соответственно, 0.62 – коэффициент упаковки в цилиндре сферических гранул диаметром 0.3–0.5 мм.

Сухие или набухшие гранулы полимеров исследовали в поляризационном микроскопе МИН-8 (Россия) при 63-кратном увеличении. Одну или несколько гранул помещали в специальную кювету со стеклянным дном, плотно закрывали тонким покровным стеклом и просматривали гранулы в поляризованном свете (который дает практически такое же изображение, как и неполяризованный свет) или через скрещенные поляроиды. В ряде случаев, чтобы исключить неопределенность, вызванную возможным испарением растворителя, а также чтобы удостовериться в том, что наблюдаемая картина не является случайной, просматривали одновременно 20–30 гранул, помещенных на дно стеклянной кюветы, заполненной растворителем. Для каждого полимера исследовали большое число гранул, и наиболее типичные изображения снимали цифровой фотокамерой. Предварительными экспериментами было установлено, что размер изучаемых гранул не должен превышать 0.5–0.7 мм, иначе сильное рассеяние и деполяризация светового луча перекрывают эффект ДЛП.

Для изучения изменения объема полимера во времени сухую гранулу помещали в открытую кювету и смачивали ее одной каплей толуола. Наблюдение проводили непрерывно в течение 5–6 мин, изредка добавляя еще каплю растворителя.

Пористость и набухание полимеров гелевой, расширенной и сверхсшитой структуры

Тип сетки	$S^*$ , м <sup>2</sup> /г	$W_0$ , см <sup>3</sup> г	Объемное набухание			
			толуол	<i>n</i> -гексан	метанол	вода
ГП	нп	0	7.3	1.0	1.0	1.0
РП	нп	0	1.73	1.09	1.03	1.0
Сверхсшитый ПС	1300	0.20	1.91	1.72	1.65	1.25

\* Внутренняя удельная поверхность; нп – непористый полимер.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были исследованы три типа ПС-сеток: обычный гелевый сополимер стирола с 0.5% ДВБ (ГП), сверхсшитая ПС-сетка на его основе, полученная соединением практически каждого двух фенильных колец набухших в ДХ цепей ПС метиленовым мостиком (степень сшивания 100%), а также сополимер стирола с 5% ДВБ, синтезированный в присутствии 30 об. % толуола. Поскольку такой полимер сразу получается частично набухшим в толуоле, его структуру принято называть “расширенной” (от английского “expanded”). Мы будем сокращенно именовать данный сополимер РП. В таблице приведены основные характеристики этих полимеров. Как видно, ГП представляет собой непористый полимер, который набухает только в термодинамически хороших растворителях, в частности в толуоле. РП по своим свойствам очень близок к ГП, хотя в весьма незначительной степени он проявляет склонность набухать и в *n*-гексане. Сверхсшитый ПС является микропористым материалом, набухающим как в толуоле, так и в осадителях линейного ПС – метаноле и гексане. Для этого полимера различие в набухании в разных средах незначительно по сравнению с самими величинами набухания, однако как для сверхсшитого полимера, рассматриваемого в данной работе, так и для других сверхсшитых сеток на основе линейного ПС прослеживается единая тенденция к увеличению набухания в ряду вода < метанол < *n*-гексан < толуол.

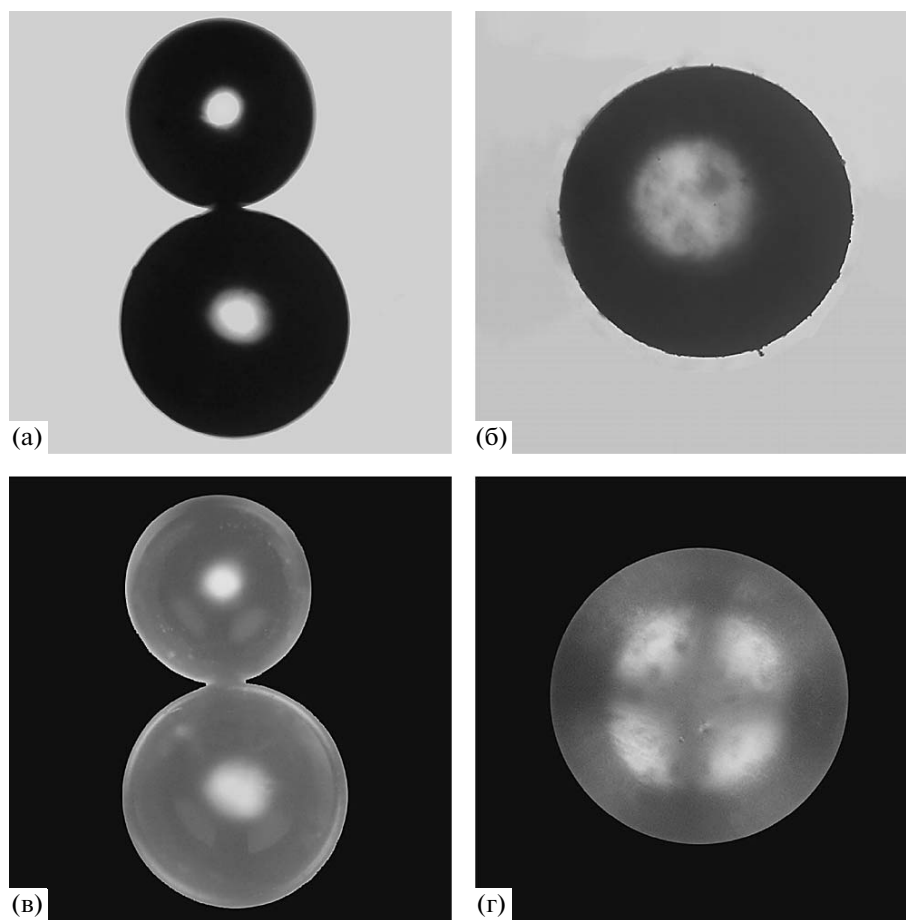
На рис. 1 приведены сделанные в поляризованном свете фотографии сухих гранул исходного гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ (рис. 1а) и сверхсшитой ПС-сетки со степенью сшивания 100% на его основе (рис. 1б). Хорошо видно, что гранулы обоих полимеров одинаково прозрачны, хотя сверхсшитый ПС является микропористым материалом со значительным свободным объемом и кажущейся внутренней удельной поверхностью 1300 м<sup>2</sup>/г. Прозрачность образца неоспоримо свидетельствует о том, что структура сверхсшитого ПС однофазна. (Как известно, макропористые сополимеры, пористая структура которых возникает за счет фазового расслоения в процессе формирования сетки, рассеивают видимые лучи и поэтому непрозрачны.) Если теперь скрестить поляроиды,

то видно, что сухой ГП изотропен, и его гранулы остаются такими же прозрачными, как и при нескрещенных поляроидах (рис. 1в). Напротив, сверхсшитый ПС является оптически анизотропным материалом, поскольку в его грануле появляется четкий крест (рис. 1г).

Чтобы понять причину оптической анизотропии сверхсшитого ПС, следует обратиться к условиям его синтеза. Сверхсшитый ПС получают интенсивным сшиванием сильно сольватированных ПС-цепей конформационно жесткими мостиками. Процесс сшивания цепей примерно в семикратном избытке термодинамически хорошей среды (ДХ) не сопровождается микрофазовым расслоением, а значит, не может приводить к получению гетерогенной сетки. До начала химической реакции ПС-цепи, сшивающий агент и катализатор равномерно распределены по объему набухшего в ДХ геля. Реакция начинается одновременно во многих точках, где цепи контактируют между собой, и протекает очень быстро. Сетка становится жесткой уже на ранних стадиях формирования, и полимерные цепи, оставаясь до конца реакции в сильно сольватированном состоянии, не имеют возможности образовать отдельную плотно упакованную фазу. Поэтому получающийся полимер является однофазным материалом. Образование в нем каких-либо упорядоченных структур также маловероятно, ведь этого не допускает ни конформация ПС-цепи в растворе [4, 5], ни статистический характер процесса в целом. В таком случае оптическая анизотропия освобожденного от ДХ сверхсшитого полимера связана с наличием в нем сильных внутренних напряжений.

В сверхсшитой сетке, полученной сшиванием набухшего гелевого сополимера, могут возникать напряжения двух типов – сжатия и растяжения.

Сверхсшитая сетка – жесткая, поэтому она стремится сохранить тот объем, в котором завершился процесс ее формирования. Однако значительное уменьшение объема сольватированной ДХ сверхсшитой сетки происходит при удалении растворителя. Сжатие сетки сопровождается кооперативной конформационной перестройкой циклов сетки, вызванной естественным притяжением между ее несольватированными фрагмента-



**Рис. 1.** Изображение сухих гранул гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ (а, в) и сверхсшитой ПС-сетки на его основе (б, г) в поляризованном свете (а, б) и в скрещенных поляроидах (в, г).

ми, чему все сильнее начинают противодействовать ограниченная конформационная подвижность сшивающих мостиков и общая высокая жесткость сетки. Поэтому в сетке появляются и нарастают внутренние напряжения сжатия, которые в конце концов уравнивают силы притяжения между цепями. Высушенный полимер имеет низкую плотность (высокую пористость) и сильно напряженную структуру. Внутренние напряжения сжатия сетки сохраняются в полимере в виде искаженных валентных углов и межатомных расстояний. Именно они ответственны за оптическую анизотропию сухой сверхсшитой сетки (рис. 1г). Напряжения сжатия устраняются только при расширении сетки, т.е. при ее набухании (но возникают вновь при высушивании).

Внутренние напряжения (сжатия) предопределяют способность сверхсшитого ПС набухать в любых жидких средах, поскольку они позволяют ей приблизиться к исходному “расправленному” состоянию. Поэтому сухие сверхсшитые полимеры поглощают почти равное количество любых органических растворителей (таблица).

Однако сильная сольватация сетки термодинамически хорошим растворителем может приводить к возникновению противоположных по знаку напряжений – ее растяжению. Такой средой, в частности, является толуол. Хорошо известно, что толуол вызывает заметное набухание клубков линейного ПС по сравнению с их невозмущенными размерами в  $\theta$ -состоянии. Если цепи связаны ковалентными мостиками, то набухание клубков в толуоле вызывает появление напряжений растяжения в узлах сетки. Именно эти напряжения препятствуют переходу цепей в свободное растворенное состояние. Иными словами, предельное набухание любой сетки, независимо от ее структуры и предыстории, в термодинамически хорошей среде должно сопровождаться появлением напряжений растяжения.

Действительно, напряжения растяжения придают оптическую анизотропию набухшим в толуоле гранулам всех изучаемых образцов, проявляющуюся в виде искаженного четырехугольника, из углов которого выходят лучи креста (рис. 2). При скрещенных поляроидах всегда виден хорошо сформированный крест, отличающийся по

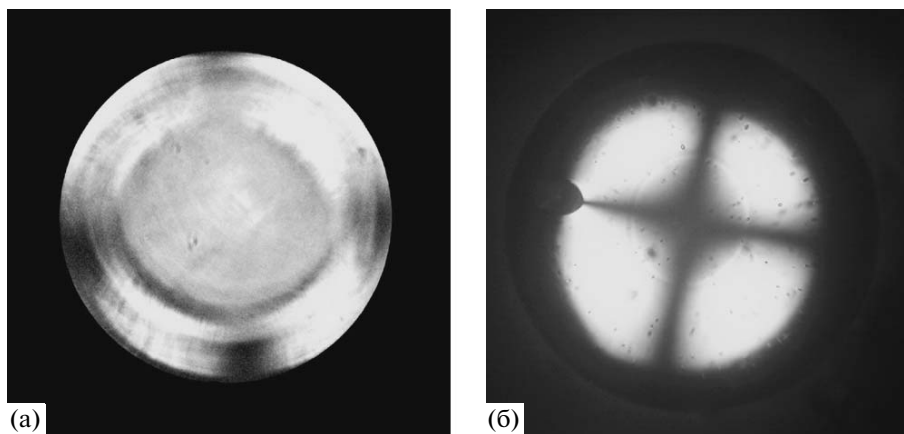


Рис. 2. Изображение набухших в толуоле гранул ГП (а) и сверхсшитого ПС (б) в скрещенных поляроидах.

форме от креста в сухой грануле сверхсшитого ПС, вызванного напряжениями сжатия (рис. 1г). Такая же интерференционная картина возникает и в том случае, когда любые сополимеры стирола набухают в других хороших растворителях — бензоле, хлороформе, диоксане и даже циклогексане.

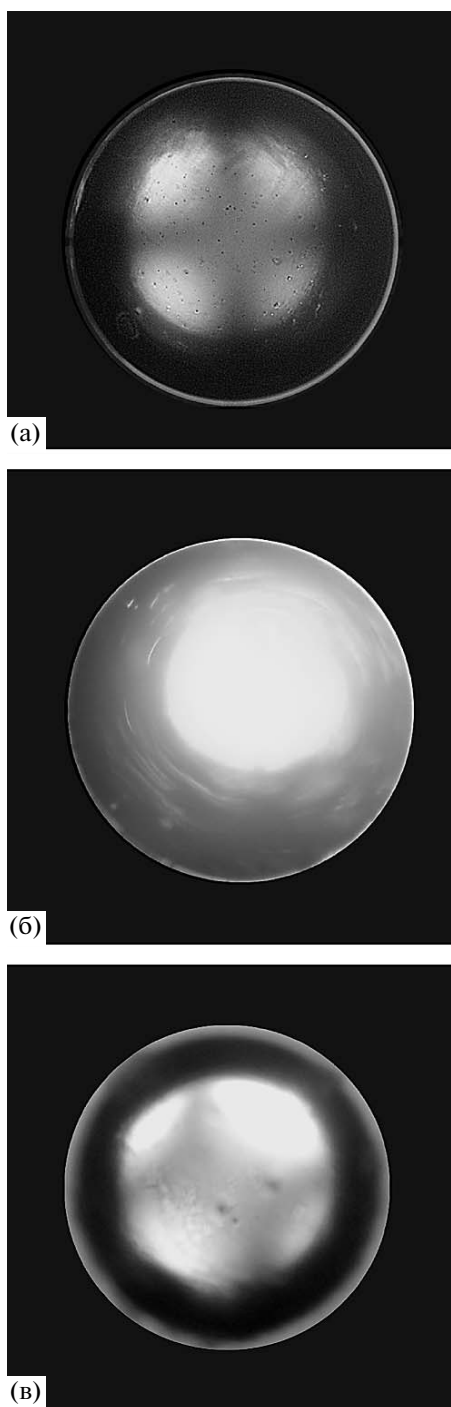
Из сказанного выше логично вытекает, что в процессе набухания сухой гранулы сверхсшитого ПС в толуоле напряжения сжатия неизбежно должны смениться напряжениями растяжения. Действительно, как только капля толуола попадает на сухую гранулу сверхсшитого ПС, она сразу начинает набухать. В микроскопе хорошо видно, как на фоне креста от периферии гранулы к ее центру двигается фронт растворителя. Вскоре после того, как толуол достигает центра гранулы, крест начинает размываться и на какое-то время полностью исчезает. Затем крест появляется снова, теперь в том виде, какой показан на рис. 2б. Здесь очень важно подчеркнуть, что переход из одного анизотропного состояния в другое осуществляется через промежуточную стадию изотропного состояния сверхсшитого полимера, по-видимому, отвечающего сетке, полностью свободной от каких-либо напряжений.

Тип растворителя, взятого для набухания сверхсшитого ПС, качественно влияет на ее оптическую анизотропию. Вода характеризуется наименьшим сродством к ароматическому полимеру. Объем воды, удерживаемый сверхсшитым ПС, существенно меньше, чем набухание этой сетки в органических растворителях, хотя и заметно превышает суммарный объем пор в сухом полимере (0.62 и 0.21 см<sup>3</sup>/г соответственно). В набухшей в воде сетке в значительной мере сохраняются те внутренние напряжения сжатия, которые существовали в сухой сетке. Они проявляются в виде такого же четкого креста, какой виден в сухом полимере (рис. 3а).

Метанол, хотя и не растворяет линейный ароматический полимер, вызывает значительное увеличение объема сверхсшитого ПС. Примечательно, что метанол превращает сухую анизотропную сетку в полностью изотропный набухший сверхсшитый материал, прозрачный в скрещенных поляроидах (рис. 3б). По-видимому, в сверхсшитой сетке, набухшей в метаноле, нет ни напряжений сжатия, ни напряжений растяжения сетки.

Гексан также не растворяет ПС, но его сродство к ароматическому полимеру выше, чем у метанола. Объем сверхсшитого ПС увеличивается в *n*-гексане в 1.72 раза, а в метаноле в 1.65 раз. Все же углеводород не может сольватировать ПС-цепи столь же эффективно, как толуол, в котором объемное набухание сверхсшитого ПС достигает величины 1.91. Поэтому в набухшей в гексане грануле видны лишь первые признаки появления внутренних напряжений растяжения (рис. 3в).

Итак, с помощью ПОМ удалось не только убедиться в существовании в сверхсшитом ПС внутренних напряжений сжатия или растяжения, но и впервые экспериментально показать, что сверхсшитый ПС может находиться в состоянии, полностью свободном от каких-либо напряжений. Теоретически такую возможность предсказывали К. Dušek и W. Prins [6]. В обзоре, посвященном эластичности некристаллических полимерных сеток, они писали, что должно существовать особое стандартное состояние сетчатого полимера (они назвали его “reference state”), когда полимерные цепи не оказывают никакого воздействия на узлы сетки. Иными словами, в этом состоянии сетка лишена каких-либо возмущающих напряжений сжатия или растяжения, и тогда по аналогии с невозмущенной полимерной цепью в разбавленном растворе можно говорить, что сетка находится в  $\theta$ -состоянии.



**Рис. 3.** Изображение гранул сшитого ПС, набухших в воде (а), метаноле (б) и *n*-гексане (в), в скрещенных поляроидах.

Очевидно, сшитые ПС-сетки всегда будут проходить ненапряженное  $\theta$ -состояние при набухании в любом термодинамически хорошем растворителе из-за смены знака напряжений в сетке. Метанол не относится к растворителям линейного ПС. Энергия взаимодействия метанола со звеньями ароматического полимера ниже

энергии взаимодействия данного полимера с толуолом, однако и этой энергии оказывается достаточно, чтобы за счет увеличения объема сшитого ПС полностью восстановить искаженные конформации циклов, перевести их в недеформированные, невозмущенные конформации. Метанол полностью устраняет напряжения сжатия сетки, но не может вызвать ее дополнительного растяжения. По-видимому, метанол в той же мере является  $\theta$ -средой для сшитой ПС-сетки, в какой циклогексан является  $\theta$ -растворителем для линейного ПС. (Сольватация линейного полимера вполне может измениться для сшитого и тем более сшитого полимера уже за счет некоторого различия в их химическом составе, так что гексан и циклогексан оказываются для последнего хорошими растворителями в отличие от линейного ПС.) Здесь уместно указать, что теплота предельного набухания сшитой ПС-сетки (со степенью сшивания 100%) в метаноле ниже теплоты его набухания в толуоле: эти значения составляют 100 и 130 кДж/г [7]. Избыточные 30 кДж/г сольватации сетки толуолом расходуются на то, чтобы вызвать ее дополнительное растяжение и тем самым перевести в напряженное состояние. Однако можно представить, что с помощью толуола или любого другого хорошего растворителя сшитую сетку можно перевести в  $\theta$ -состояние, если взять их в ограниченном количестве, равном равновесному набуханию сшитого ПС в метаноле.

Что касается  $\theta$ -температуры, то для линейной полимерной цепи ее можно найти экспериментальным путем, например, изучая раствор полимера методом светорассеяния. Вероятно, в уточнении температуры достижения  $\theta$ -состояния сеточным полимером полезным может оказаться все тот же ПОМ.

Стандартное состояние обычных гелевых сополимеров стирола с ДВБ, полученных в отсутствие разбавителя, скорее всего следует соотносить с их ненабухшим состоянием. Примечательно, что циклогексан вызывает набухание ГП и перевод его в напряженное состояние, хотя и не растворяет линейный ПС при комнатной температуре. Таким образом, по отношению к сшитой сетке циклогексан скорее относится к термодинамически хорошей среде.

Несколько иным оказывается поведение расширенной сетки сополимера стирола с 5% ДВБ, синтезированного в присутствии 30% толуола. В гранулах, полученных при промывке горячей водой (которая частично удаляет толуол), ацетоном и холодной водой, на каждой стадии промывки видны напряжения. Они, однако, исчезают при длительной сушке продукта при 80°C. Очевидно, при высушивании все напряжения релаксируют полностью, и гранулы сополимера становятся оптически изотропными. Тем не менее он отличает-

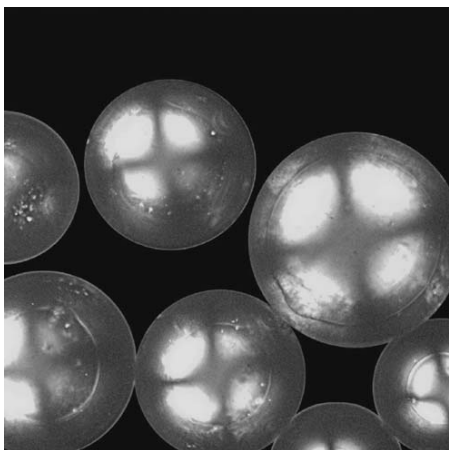


Рис. 4. Изображение гранул РП, набухших в *n*-гексане.

ся от гелевого продукта. Как степень сшивания РП, так и степень разбавления мономерной смеси толуолом недостаточны, чтобы этот сополимер приобрел типичные свойства сверхсшитого продукта. Погруженные в метанол гранулы РП не набухают и остаются прозрачными в скрещенных лучах. Однако гексан уже может проникать

внутри его гранул, вызывая деформацию ПС-сетки и обуславливая появление крестов (рис. 4). С этим согласуется слабое, но все же экспериментально определенное набухание РП в гексане (таблица).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров А.Я., Ахметзянов М.Х. Поляризационно-оптический метод в механике деформированного тела. М., 1973.
2. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Synthesis, Characterization and Theory of Polymeric Networks and Gels / Ed. by S.M. Aharoni. New York; London: Plenum Press, 1992. P. 179.
4. Yoon D.J., Sundararajan P.R., Flory P.J. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 776.
5. Николаев А.В., Яхин В.С., Юрьев Г.С., Богатырев В.Л. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 1978. № 12. С. 9.
6. Dušek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. P. 1.
7. Tsyurupa M.P., Volynskaya A.V., Belchich L.A., Davankov V.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 685.

УДК 541.64:547.565

## ТЕРМО- И ТЕПЛОСТОЙКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ БИСФЕНОЛОВ

© 2009 г. А. Л. Русанов, Н. М. Беломоина

Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Рассмотрены достижения последних лет в области синтеза простых полиэфиров на основе бисфенолов, содержащих различные гетероциклические (азольные, бензазольные, азиновые, бензазиновые, имидные и высококонденсированные группировки). Показано, что наилучшие результаты достигнуты при использовании для получения полиэфиров реакций ароматического нуклеофильного замещения, предполагающих применение в качестве сомономеров гетероциклических бисфенолов активированных карбоциклических дифторароматических соединений. Особое внимание уделено новым полимерообразующим реакциям сочетания с образованием связи N–C.

### ВВЕДЕНИЕ

Ароматические простые полиэферы (АППЭ) относятся к числу важнейших ароматических конденсационных полимеров [1–6], а такие их представители, как полиэфиркетоны [7, 8] и полиэфирсульфоны [9], давно являются многотоннажными промышленными полимерами. Основной метод синтеза АППЭ – реакция ароматического нуклеофильного полизамещения [3–12], которая в большинстве случаев сводится к взаимодействию бисфенолов с дигалоидариленами [3–10] (реже – динитроариленами [11, 12]), активированными электроноакцепторными группами. Наиболее часто в качестве активаторов электрофильных мономеров используют карбонильные [7, 8] и сульфоновые [9] группы, однако в последнее время появился ряд работ, обобщенных в обзоре [13], базирующихся на использовании в качестве таких групп различных ароматических гетероциклов (АГЦ). Введение АГЦ в макромолекулы АППЭ позволяет существенно увеличить теплостойкость и прочностные характеристики последних [13–15]. Альтернативным путем достижения тех же результатов является применение для поликонденсации бисфенолов, содержащих упомянутые выше АГЦ. Анализ основных результатов в этой области и посвящен настоящий обзор, в который не включены исследования, относящиеся к синтезу АППЭ на основе “кардовых” бисфенолов, поскольку подобные

системы были детально рассмотрены в работах [16–26].

### БИСФЕНОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

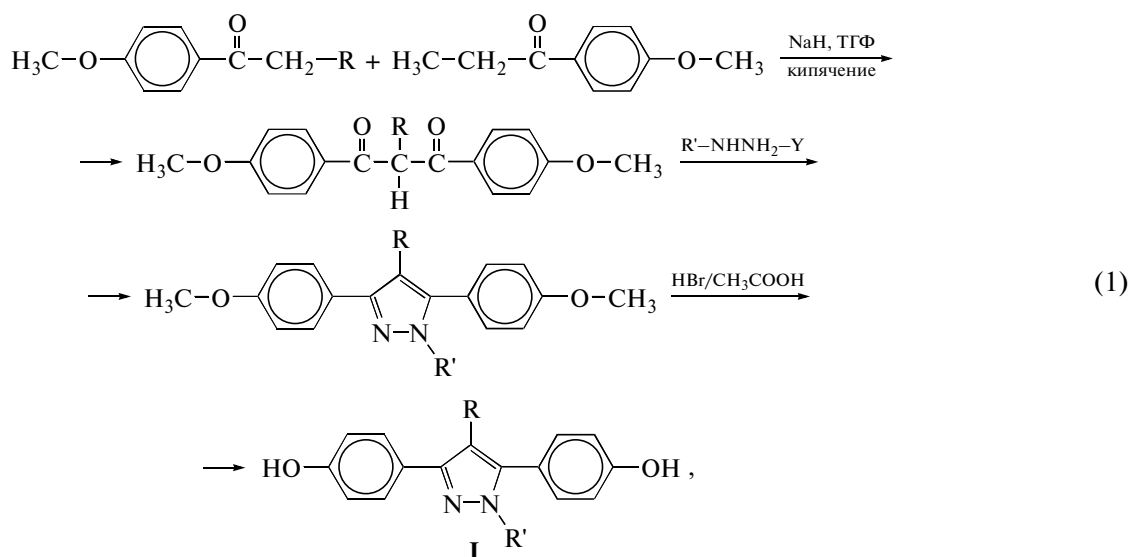
Большинство бисфенолов, содержащих гетероциклические фрагменты, можно подразделить на три группы: бисфенолы, содержащие азольные и бензазольные циклы; бисфенолы, содержащие азиновые и бензазиновые циклы; бисфенолы, содержащие имидные и высококонденсированные циклы.

#### *Бисфенолы, содержащие азольные и бензазольные циклы*

Ряд бисфенолов, содержащих пиразольные циклы, был получен в работах [27–32].

Бисфенолы общей формулы I, содержащие пиразольные циклы, были синтезированы в три стадии согласно схеме (1) [27–32], включающей образование 1,3-бис-(4-метоксифенил)-1,3-пропандиона [32, 33] и 1,3-бис-(4-метоксифенил)-2-фенил-1,3-пропандиона [33]. Обработкой последних гидразин-гидратом, фенилгидразином и 2,3,5,6-тетрафторфенилгидразином получены соответствующие 3,5-бис-(4-метоксифенил)пиразольные производные [29–34], деметилирование которых под действием смеси HBr и CH<sub>3</sub>COOH приводило к целевым бисфенолам I:

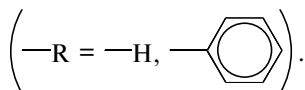
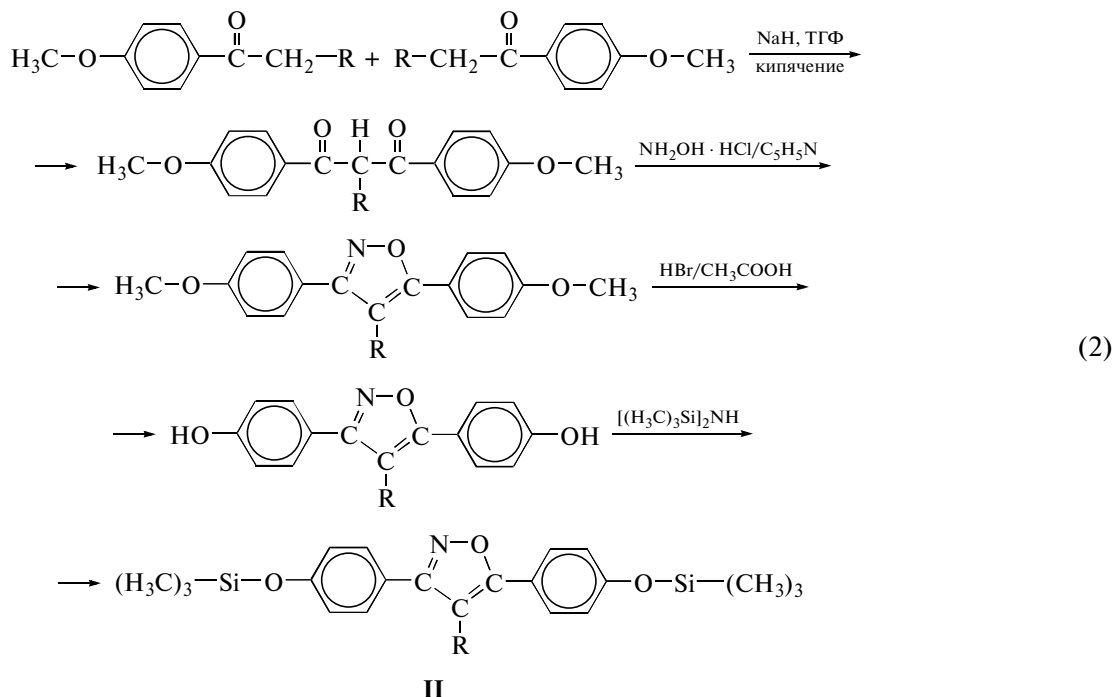
<sup>1</sup> E-mail: altrus@ineos.ac.ru (Русанов Александр Львович).



где  $-\text{R} = -\text{H}, -\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $-\text{R}' = -\text{H}, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ .

Синтез бисфенолов II, содержащих изоксазольные циклы 3,5-бис-(4-оксифенил)изоксазола и 3,5-бис-(4-оксифенил)-4-фенилизоксазола, а также их триметилсилильных производных, был осуществлен в соответствии со схемой (2) [27, 28, 36–38], включающей образование 1,3-бис-(4-

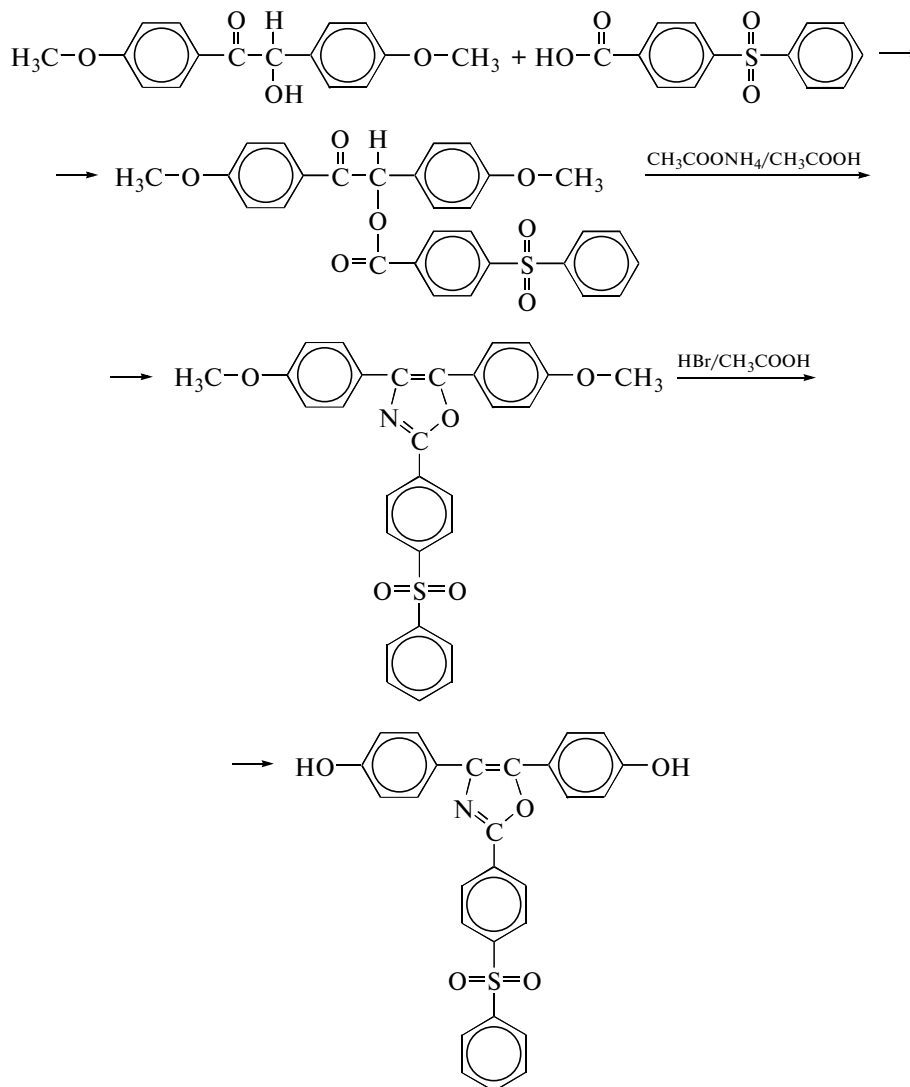
метоксифенил)-1,3-пропандиона, согласно [32, 33], и 1,3-бис-(4-метоксифенил)-2-фенил-1,3-пропандиона [35]; превращение центральных  $\beta$ -дикетонных фрагментов в изоксазольные циклы под действием солянокислого гидроксиламина [39, 40]; превращение метоксильных групп в гидроксильные; триметилсилилирование последних:



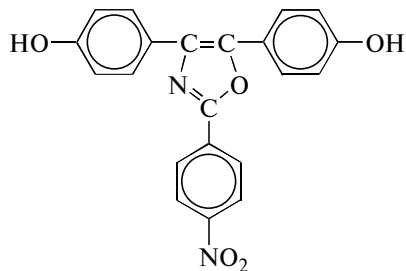


Бисфенол, содержащий оксазольный цикл 2-(4-фенилсульфонилфенил)-4,5-бис-(4-оксифе-

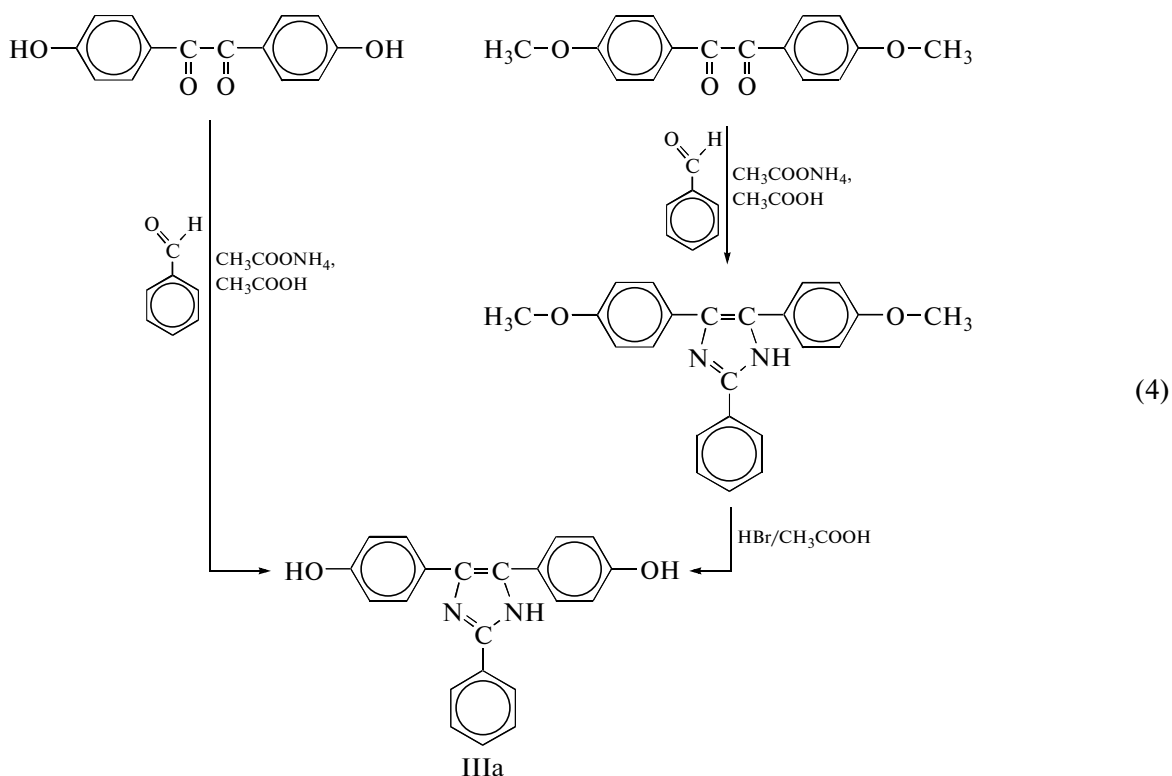
нил)оксазол, получен в соответствии со схемой [41, 42]



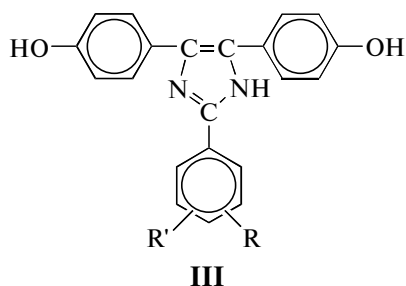
Эту схему использовали и для синтеза 2-(4-нитрофенил)-4,5-бис-(4-оксифенил)оксазола [43, 44]:



Простейший бисфенол, содержащий имидазольный цикл 2-фенил-4,5-бис-(4-оксифенил)имидазол (IIIa) [45–48], был получен двумя различными методами, один из которых базируется на одностадийном процессе, предполагающем использование в качестве исходного соединения 4,4'-дигидроксибензила, а второй – на двухстадийном процессе, предполагающем синтез 2-фенил-4,5-бис-(4'-метоксифенил)имидазола [49] и его последующее деметилирование:



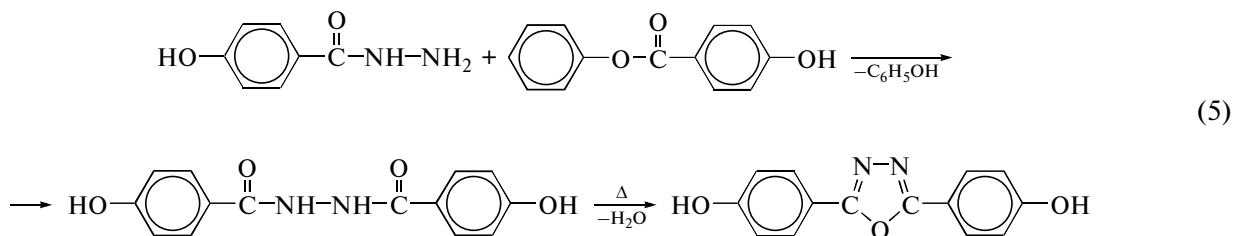
С использованием реакционной схемы (4) был осуществлен синтез ряда других имидазолсодержащих бисфенолов [50] общей формулы



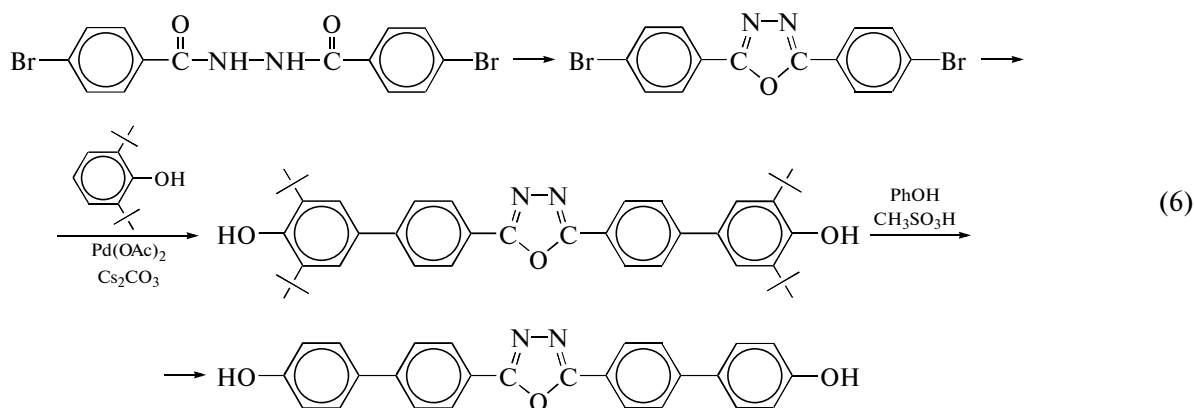
Здесь R = 3-CF<sub>3</sub>, R' = 4-CF<sub>3</sub> (IIIб); R = 4-CF<sub>3</sub>, R' = -H (IIIв); R = 4-CH<sub>3</sub>, R' = -H (IIIг); R =

4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = -H (IIIд); R = O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = -H (IIIе).

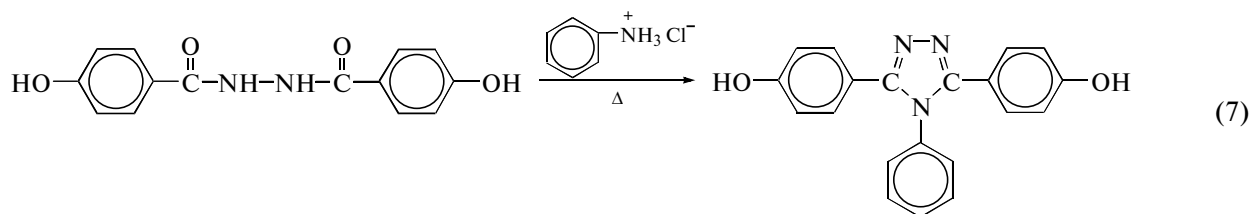
Бисфенол с 1,3,4-оксадиазольным циклом 2,5-бис-(4-оксифенил)-1,3,4-оксадиазол был получен из N,N'-бис-(4-оксифеноил)гидразина в соответствии со схемой [51, 52]



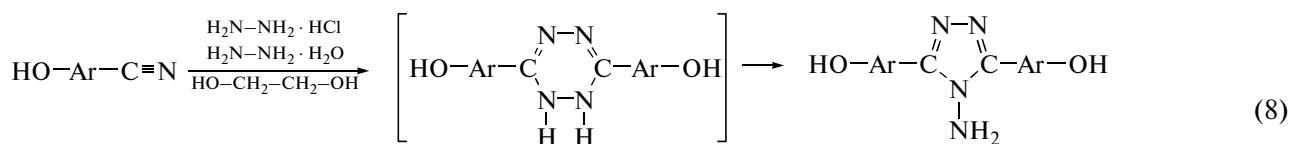
Бисфенол более сложного строения синтезирован согласно работе [53]:



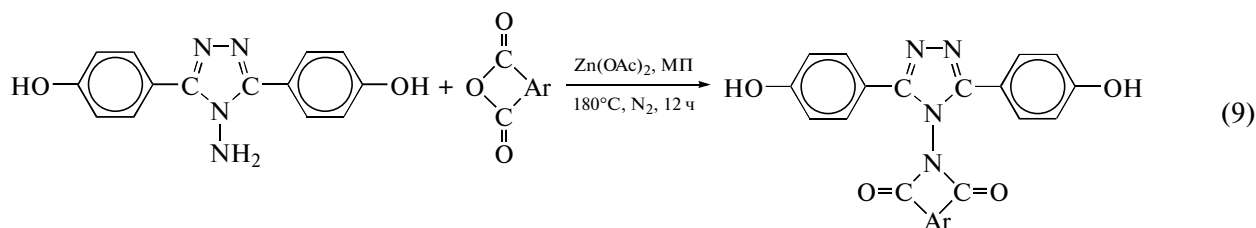
3,5-Бис-(4-оксифенил)-4-фенил-1,2,4-триазол получен обработкой N,N-бис-(4-оксифенил)гидразина солянокислым анилином по реакции [51, 52]

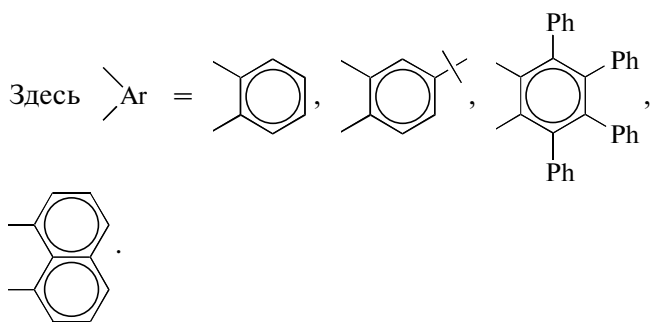


Изомерные 3,5-ди(оксифенил)-4-амино-1,2,4-триазолы синтезированы в результате взаимодействия нитрилов оксифенозных кислот с солянокислым или сернокислым гидразинами [54, 55]:



В ряду изомерных бисфенолов наибольший интерес представляет 3,5-ди(*n*-оксифенил)-4-амино-1,2,4-триазол, который был превращен в 4-(*N*-фталъимидо)-3,5-бис-(*n*-оксифенил)-1,2,4-триазол (Ar = *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Получены также в среде *N*-метил-2-пирролидона (МП) аналогичные бисфенолы с замещенными фталъимидными циклами и 4-(*N*-1,8-нафталъимидо)-3,5-бис-(*n*-оксифенил)-1,2,4-триазол [56]:

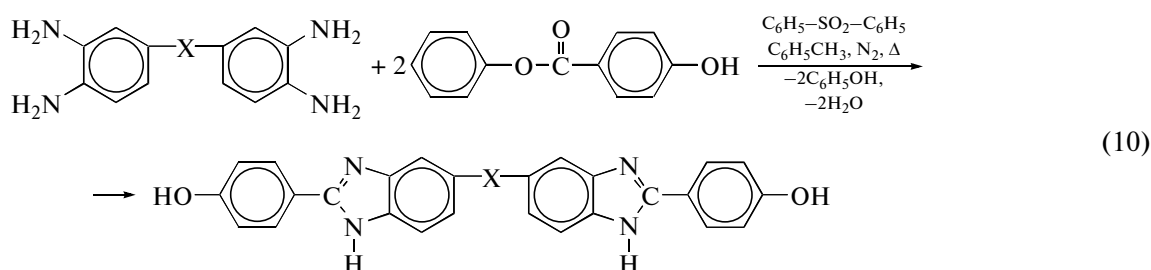




Отметим, что реакции, приведенные в схеме (9), осуществляли в присутствии ацетата цинка –

катализатора, эффективность которого была показана применительно к синтезу полиимидов из диангидридов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой и перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислот [57].

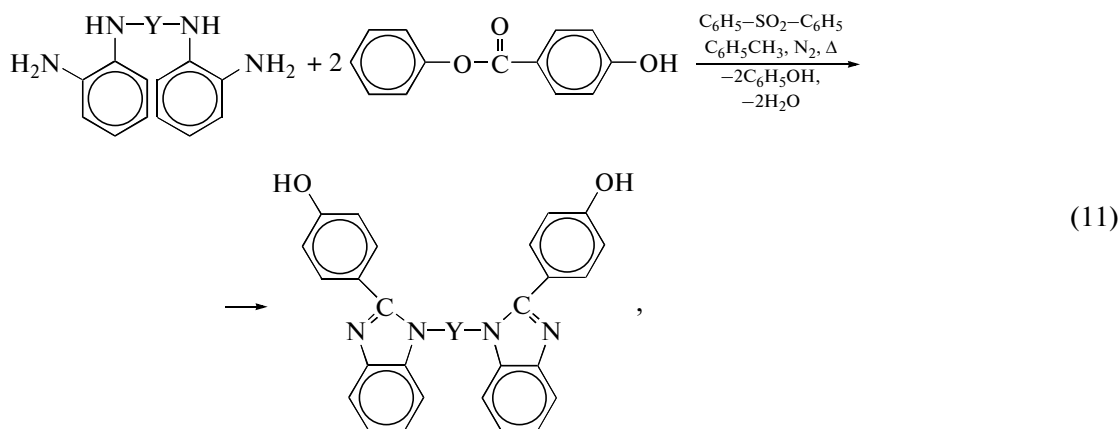
Наряду с бисфенолами, содержащими изолированные азольные циклы, значительное внимание исследователей привлекли бисфенолы, содержащие конденсированные бензольные системы. Так, бисфенолы с бензимидазольными циклами были получены взаимодействием *бис*-(*o*-фенилендиаминов) с фениловым эфиром 4-оксибензойной кислоты [58–62]:

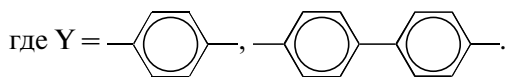


(-X- = -, -O-, -C(=O)-).

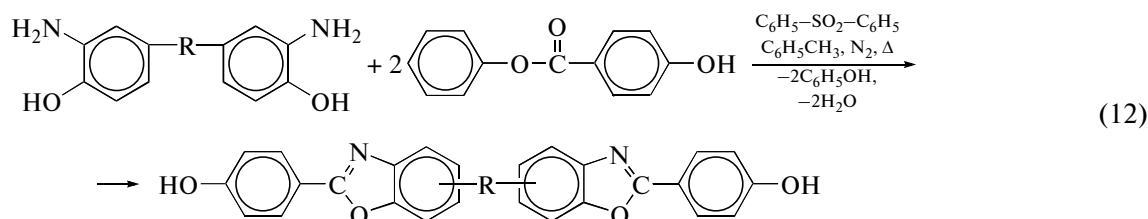
*Бис*-(гидроксифенил-*N*-арилбензимидазолы) [63, 64] синтезированы взаимодействием 1,4-

*бис*-(2-аминоанилино)дифенила [65] с фениловым эфиром 4-оксибензойной кислоты в дифенилсульфоне:



где Y = 

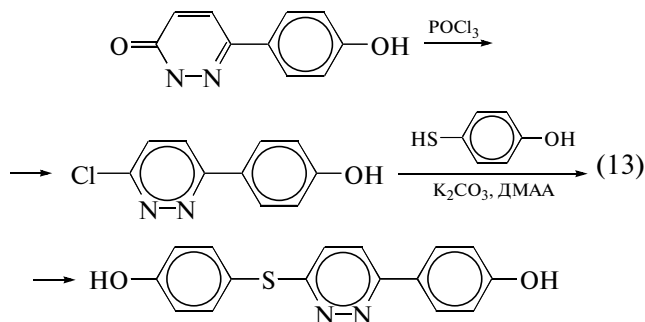
Бензоксазолсодержащие бисфенолы [66–69] по аналогии с бензимидазолсодержащими бисфенолами получены взаимодействием *бис*-(*o*-аминофенолов) с фениловым эфиром 4-оксибензойной кислоты:



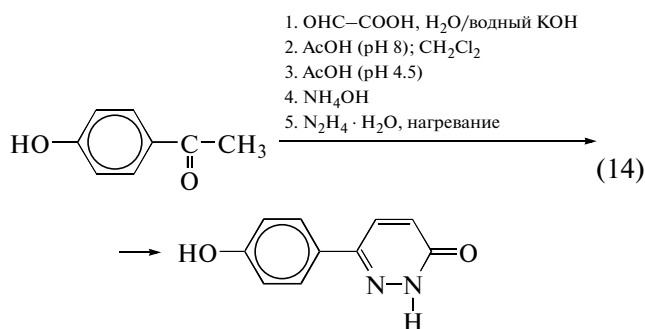
Здесь R = 6,6'-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или 5,5'-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

*Бисфенолы, содержащие  
азиновые и бензазиновые циклы*

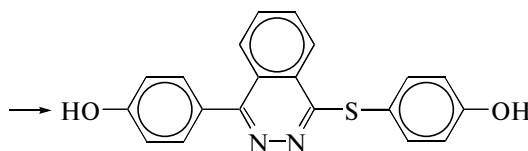
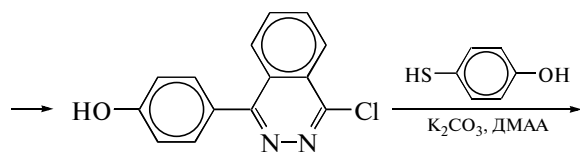
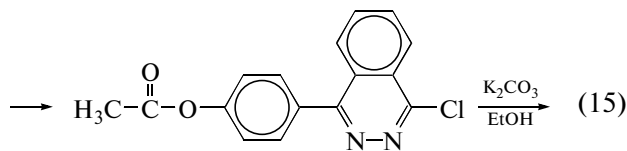
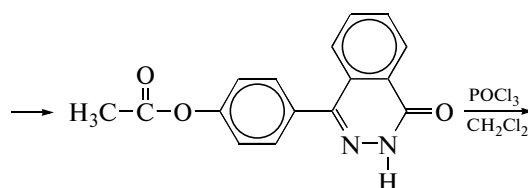
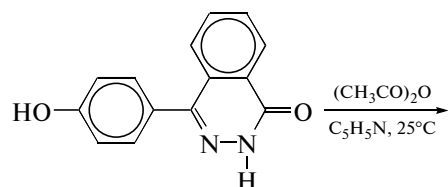
В ряду бисфенолов с азиновыми циклами наибольшее внимание исследователей было уделено мономерам с пиридазиновыми группами [70]. В частности, 3-(4-оксифенил)-6-(4-оксифенилтио)пиразин получен в соответствии со схемой



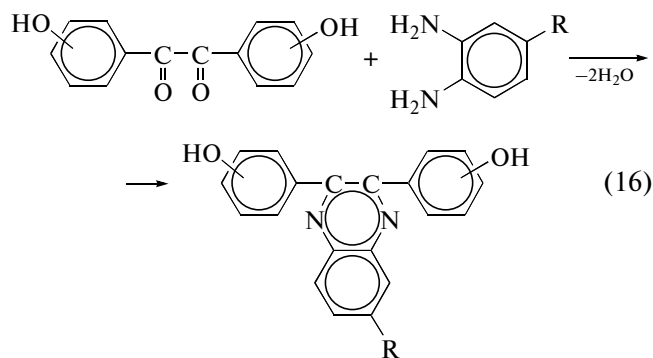
К бисфенолам, содержащим азиновые циклы, может быть причислен и 6-(4-оксифенил)пиридазин-3(2H)-он [71], синтезированный с 80%-ным выходом, согласно работе [70], из 4-оксиацетфенона и глиоксиловой кислоты:



В ряду бисфенолов, содержащих бензазиновые циклы, особое внимание было обращено на мономеры с фталазиновыми [70] и хиноксалиновыми циклами. 3-(4-Оксифенил)-6-(4-оксифенилтио)фталазин [70] синтезирован из 1,2-дигидро-4-(4-оксифенил)-(2H)-фталазин-1-она [72, 73] по схеме

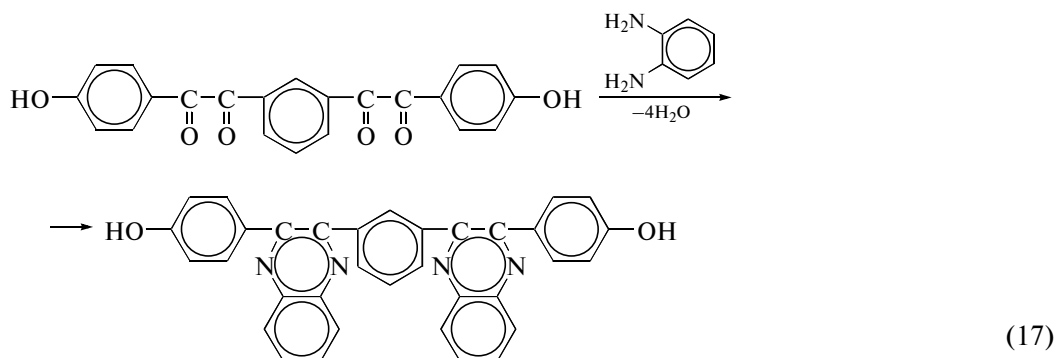


Синтез бисфенолов с хиноксалин-2,3-диильными циклами осуществлен взаимодействием 3,3'- и 4,4'-диоксибензила с незамещенными и замещенными *o*-фенилендиаминными следующим образом [44, 74–77]:

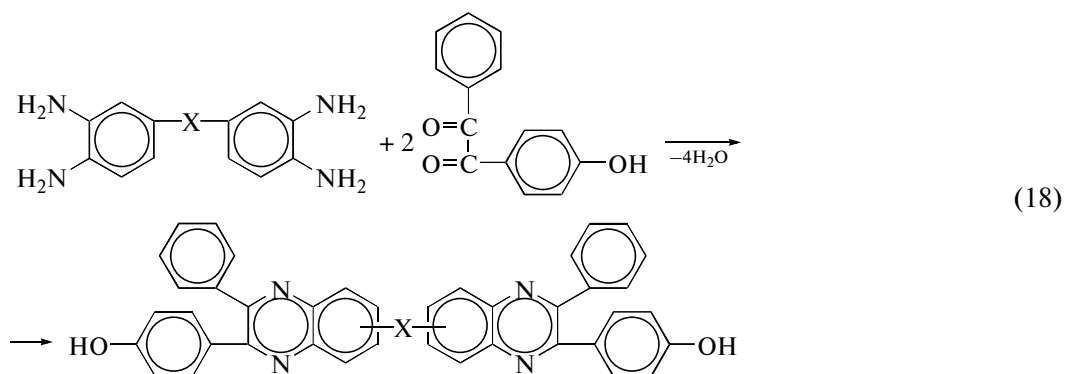


(R = H, NO<sub>2</sub>, F, CF<sub>3</sub>).

Бисфенол с двумя хиноксал-2,3-диильными группами получен взаимодействием 1,3-бис-(4-оксибензил)бензола с двумя молекулами *o*-фенилендиамин [76]:



Бисфенолы с фенилхиноксалиновыми циклами синтезируются в виде смесей изомеров [75, 76, 78–80] взаимодействием *бис*-(*o*-фенилендиаминов) с двукратными мольными количествами 4-оксибензола:

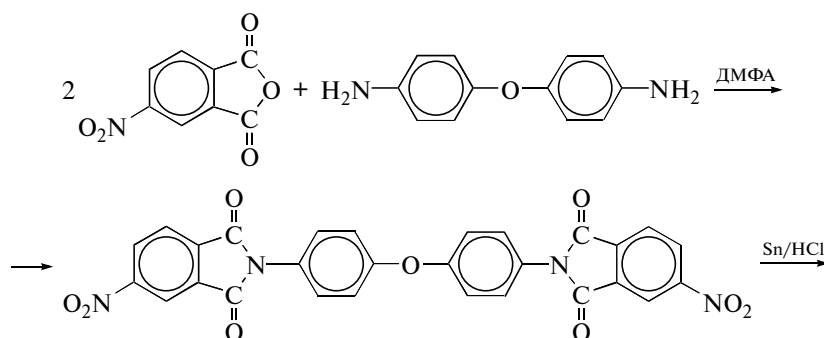


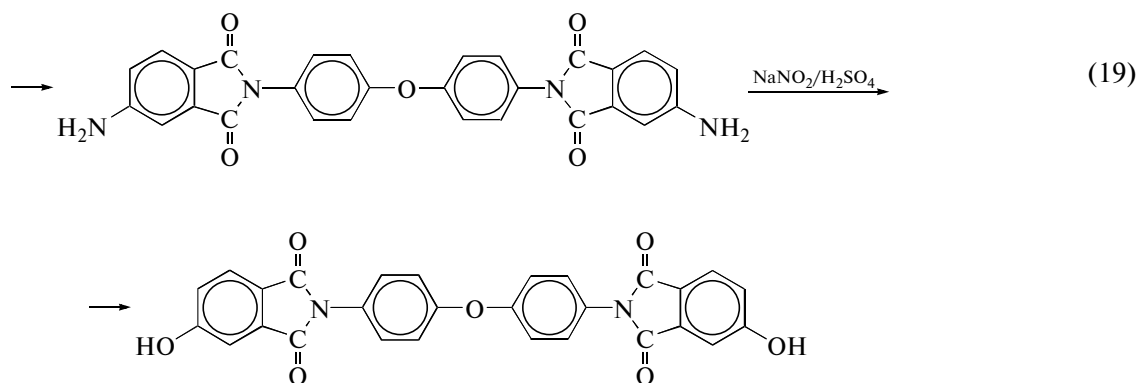
Здесь X = —, O, C(=O).

*Бисфенолы, содержащие имидные и высококонденсированные гетероциклы*

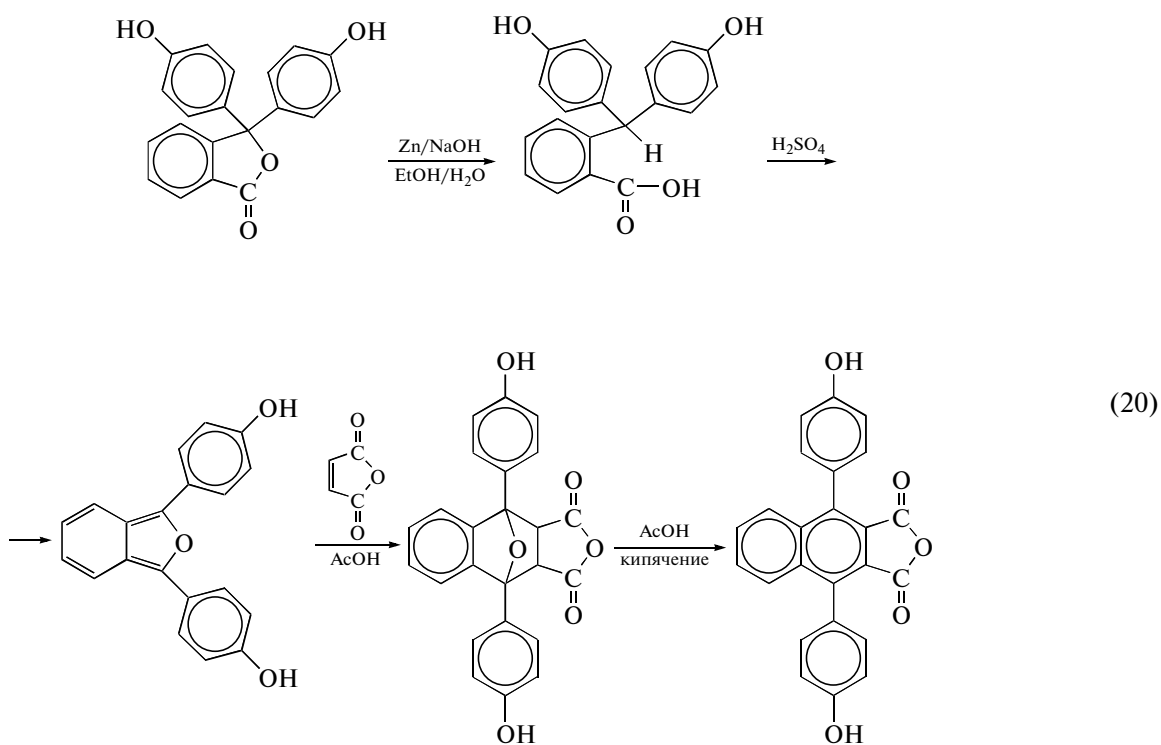
Первым бисфенолом, содержащим имидные циклы, является 4,4'-*бис*-(4-гидрокси-N-фталмидо)дифенилоксид, полученный в работе [81]

по приведенной ниже схеме, включающей взаимодействие 4,4'-диаминодифенилоксида с двукратным мольным количеством 4-нитрофталевого ангидрида, восстановление образовавшегося 4,4'-*бис*-(4-нитро-N-фталмидо)дифенилоксида [82] до 4,4'-*бис*-(4-амино-N-фталмидо)дифенилоксида с последующим превращением диамин в бисфенол:

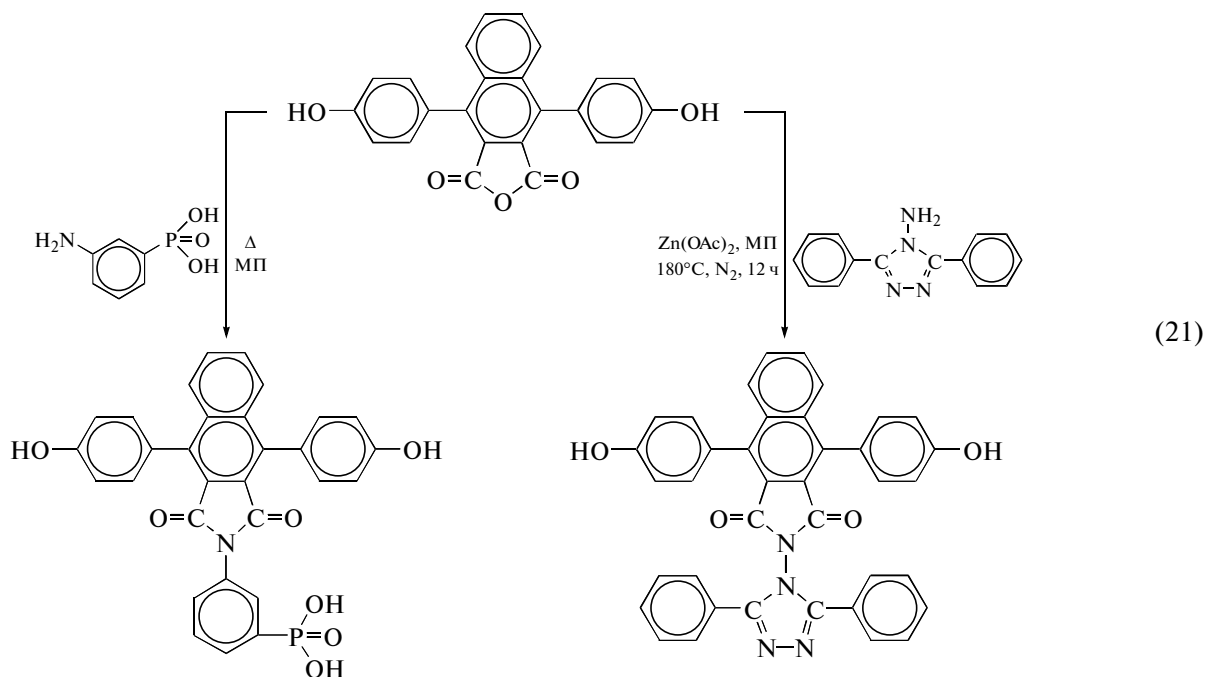




Более сложные по строению бисфенолы, содержащие нафальимидный цикл [83–87], были получены из 4,9-(4-оксифенил)бензоизобензофурано-1,3-диола, являющегося продуктом поэтапных превращений фенолфталеина:

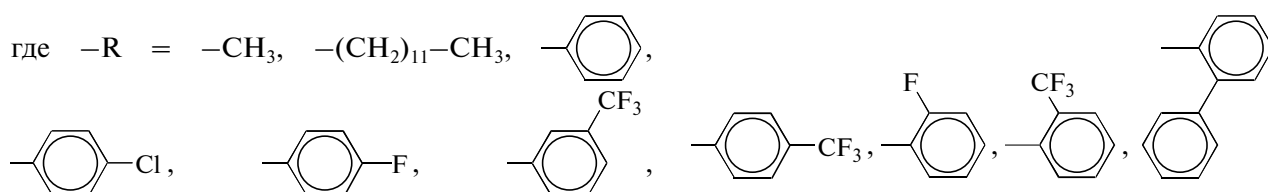
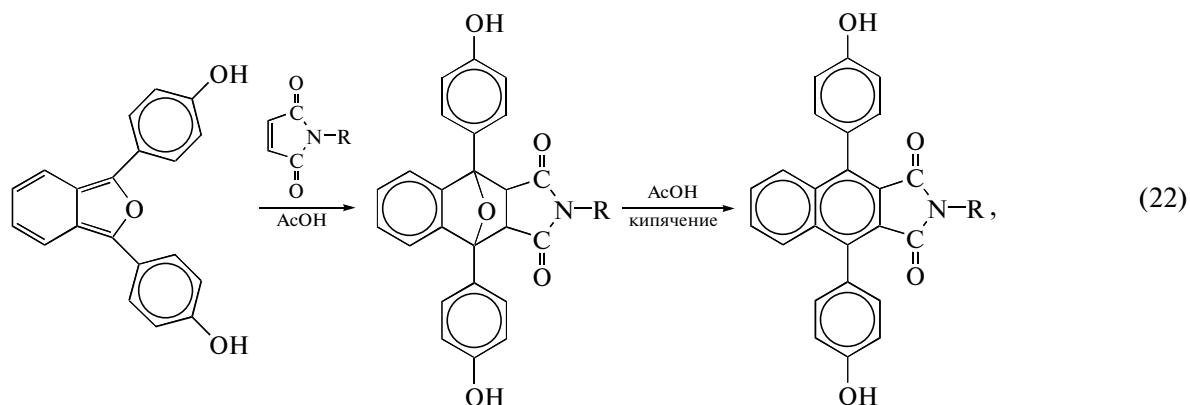


Взаимодействием этого соединения с аминами синтезированы соответствующие бисфенолы, содержащие нафальимидные группы [85]. В частности, при использовании в качестве амина *m*-аминофенилфосфоновой кислоты получен бисфенол, содержащий фосфорнокислотную группу [88], а при использовании в качестве амина 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазола — 3,8-бис-(4-оксифенил)-1,2-нафталымидо-4-(*N*-3,5-дифенил-1,2,4-триазол) [56]:



Альтернативные подходы к нафальимидосодержащим бисфенолам базируются на использовании малеимидов вместо малеинового ангидрида или реакциях трансимидирования.

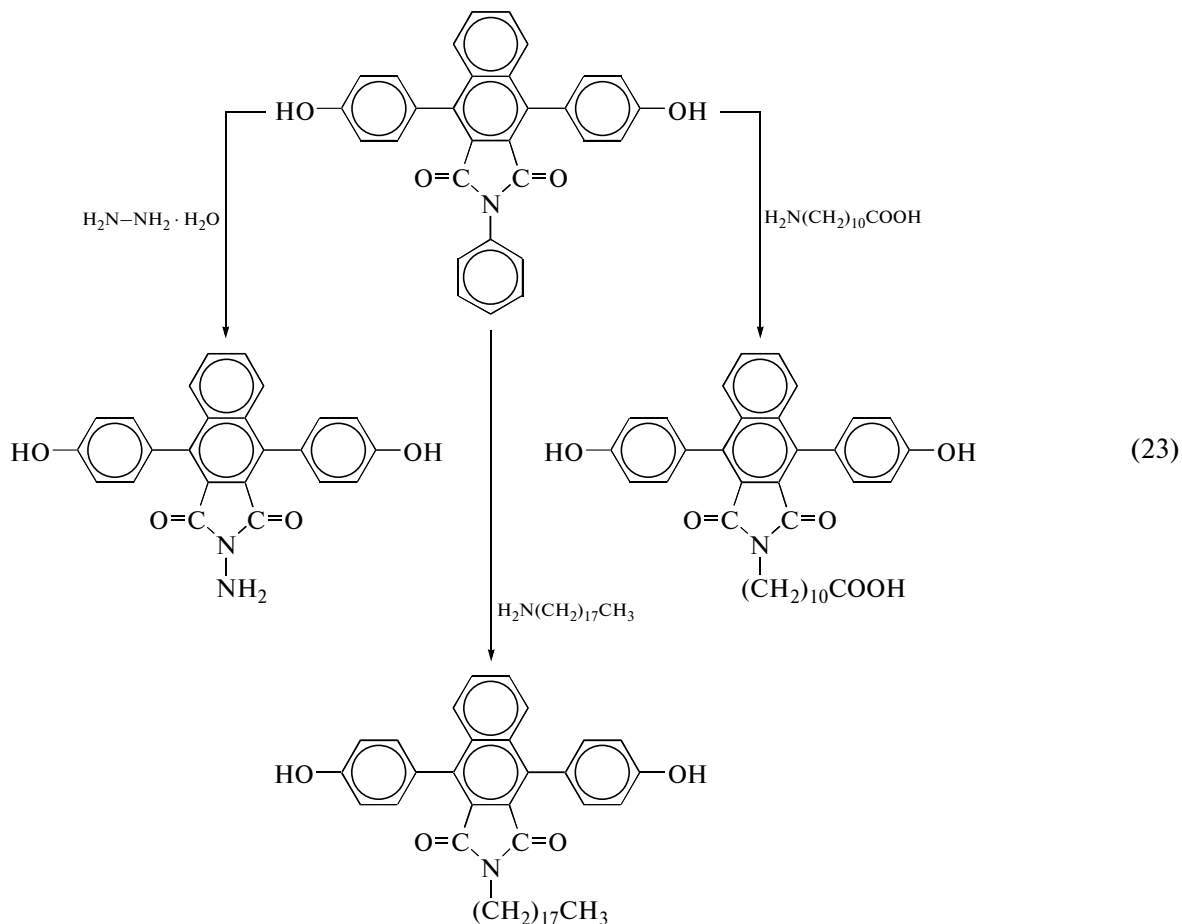
Так, использование в схеме (20) замещенных малеимидов вместо малеинового ангидрида привело к образованию ряда нафальимидзамещенных бисфенолов [83, 84]:





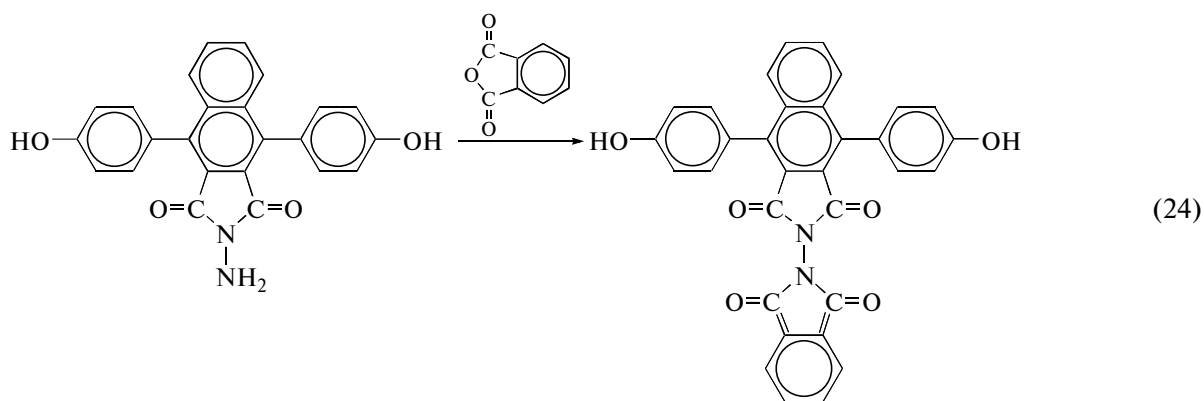
Трансимидированием 3,8-бис-(4-оксифенил)-N-фенил-1,2-нафталымид под действием гидразин-гидрата, стеариламина и 4-(1-аминоундекановой) кислоты получены 3,8-бис-(4-оксифе-

нил)-N-амино-1,2-нафталымид, 3,8-бис-(4-оксифенил)-N-стеарил-1,2-нафталымид и 3,8-бис-(4-оксифенил)-1,2-нафталымид-N-(*n*-декановая) кислота соответственно [88]:



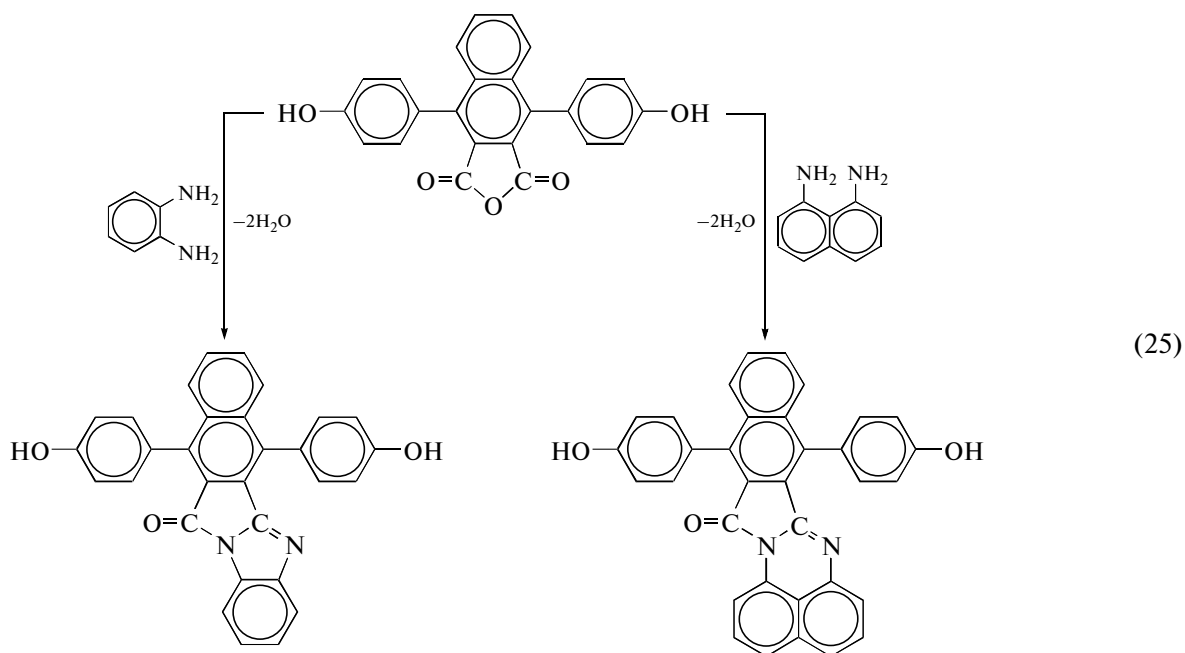
Взаимодействие 3,8-бис-(4-оксифенил)-N-амино-1,2-нафталымид с фталевым ангидри-

дом приводит к образованию 3,8-бис-(4-оксифенил)-N-фталымидо-1,2-нафталымид [88]:



Синтез бисфенолов, содержащих бензоил-бензимидазольные [89] и фталопериноновые фрагменты, был осуществлен взаимодей-

ствием бисфенола, содержащего ангидридную группу, с *o*-фенилендиамином и 1,8-нафтилендиамином:



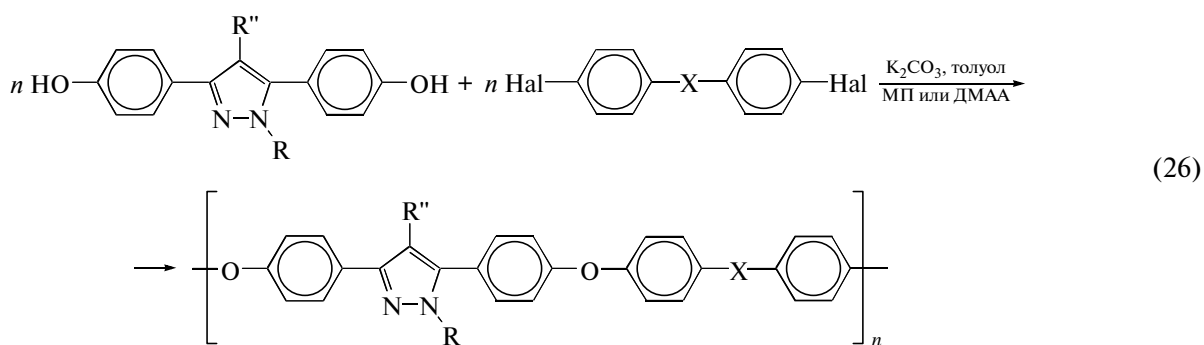
**АРОМАТИЧЕСКИЕ ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ**

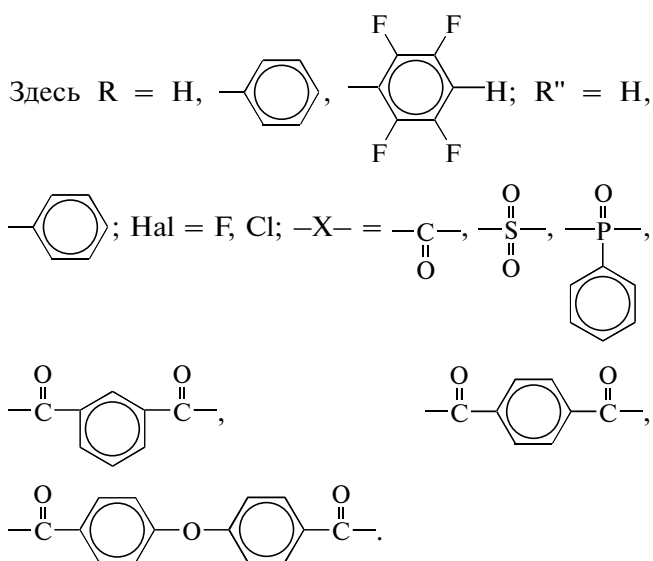
Большинство АППЭ на основе бисфенолов, содержащих АГЦ, было получено взаимодействием указанных выше бисфенолов с активированными дигалоидариленами в классических условиях проведения реакций ароматического нуклеофильного полизамещения [3–12] – в среде диполярных апротонных растворителей (МП, ДМАА) с использованием  $K_2CO_3$  и толуола в качестве азеотропобразующего соединения. Во избежание нежелательных побочных процессов иногда применяют более мягкие основания – триэтиламин или фториды калия и цезия [37, 38].

Наряду с бисфенолами для синтеза АППЭ были применены их *бис*-(триметилсилильные эфиры) [37, 38] и бикарбаматы [56].

*Ароматические простые полиэфиры на основе бисфенолов, содержащих азольные и бензазольные циклы*

АППЭ с замещенными пиразольными циклами [27–32] синтезированы взаимодействием бисфенолов, содержащих незамещенные и замещенные пиразольные циклы, с активированными дигалоидариленами – 4,4'-дифторбензофеноном, 4,4'-дифтордифенилсульфеном, 4,4'-дифтордифенилфосфиноксидом, а также 1,3- и 1,4-*бис*-(4-хлорбензоил)бензолами, 4,4'-*бис*-(4-хлорбензоил)дифенилоксидом и 4,4'-*бис*-(4-фторбензоил)дифенилоксидом [90]:





Наряду с перечисленными выше активированными дигалоидариленами в качестве электрофильных мономеров были использованы декафтордифенил [29] и 4,4'-бис-(4-нитробензоил)дифенилоксид [30].

Все реакции синтеза АППЭ на основе бисфенолов, содержащих незамещенные и замещенные пиразольные циклы, осуществляли взаимодействием эквимольных количеств сомономеров в диполярных апротонных растворителях с использованием  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и толуола.

Исследование влияния природы уходящих групп на эффективность протекания поликонденсационных процессов, осуществленное на примере взаимодействия 3,5-бис-(4-оксифенил)-1-фенилпиразола с 4,4'-бис-(4-X-бензоил)дифенилоксидом (X = Cl, F,  $\text{NO}_2$ ), показало, что использование дифторпроизводного приводит к образованию полимера с наибольшими вязкостными характеристиками ( $\eta_{\text{лог}} = 1.50$  дл/г) за самый короткий промежуток времени (4 ч). Наименее реакционноспособным является дихлорпроизводное: полученный на его основе полимер имеет ( $\eta_{\text{лог}} = 0.44$  дл/г) при длительности реакции 16 ч. Интересно отметить, что, согласно работам [91, 92], при использовании дихлорариленов реакции синтеза АППЭ относятся скорее к реакциям радикального мономолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_{\text{RN}}1$ ), нежели к процессам ароматического нуклеофильного замещения.

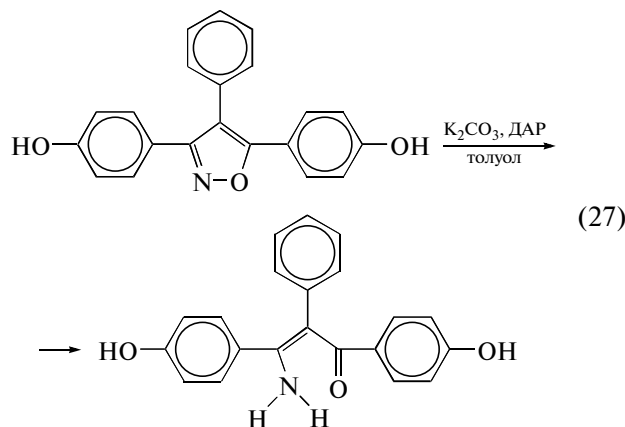
Все синтезированные пиразолсодержащие АППЭ, рассмотренные в работе [30], наиболее целесообразно подразделить на N-фенилпиразолсодержащие и NH-фенилпиразолсодержащие АППЭ. Первые из них были получены взаимодействием 3,5-бис-(4-оксифенил)-1-фенилпиразола с дифторариленами. Быстро протекающие реакции поликонденсации приводили к образо-

ванию АППЭ с  $\eta_{\text{лог}} = 0.44\text{--}1.97$  дл/г и  $T_c = 190\text{--}239^\circ\text{C}$  (табл. 1). Температура 10%-ной потери массы на воздухе и в гелии (ДТГА,  $\Delta T = 2.5$  град/мин) составляла 474–519 и 492–519 $^\circ\text{C}$  соответственно (табл. 1). Полимеры этого типа растворялись в диполярных апротонных растворителях и хлорированных углеводородах.

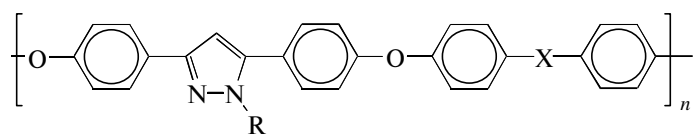
Полимеры второй группы были получены взаимодействием 3,5-бис-(4-оксифенил)пиразола с дихлорариленами, поскольку использование реакционноспособных дифторариленов сопровождалось образованием гелей, не растворимых в органических растворителях и в концентрированной серной кислоте. АППЭ этого типа растворялись в диполярных апротонных растворителях, но не растворялись в хлорированных углеводородах. Значения  $\eta_{\text{лог}}$  их растворов лежали в пределах 0.47–0.77 дл/г (табл. 1),  $T_c = 205\text{--}296^\circ\text{C}$ , а температура 10%-ной потери массы ( $T_{10\%}$ ) (ДТГА,  $\Delta T = 2.5$  град/мин) на воздухе и в гелии равна 457–493 и 482–511 $^\circ\text{C}$  соответственно (табл. 1).

Основные отличия двух рассмотренных классов АППЭ связывают с различиями в системе водородных связей в указанных полимерах. Этот же фактор определяет и значительно более высокие деформационно-прочностные характеристики неориентированных пленок на основе полимеров, полученных из 3,5-бис-(4-оксифенил)пиразола.

Использование в реакциях синтеза АППЭ изоксазолсодержащих бисфенолов 3,5-бис-(4-оксифенил)изоксазола и 3,5-бис-(4-оксифенил)-4-фенилизоксазола потребовало поиска нетрадиционных подходов к синтезу полимеров, поскольку, согласно работам [37, 38], в классических условиях проведения реакции ароматического нуклеофильного замещения изоксазольный цикл подвергается расщеплению с образованием енаминокетонного бисфенола – 3-амино-1,3-бис-(4-оксифенил)-2-фенил-2-пропен-1-она:



(ДАР – диполярные апротонные растворители).

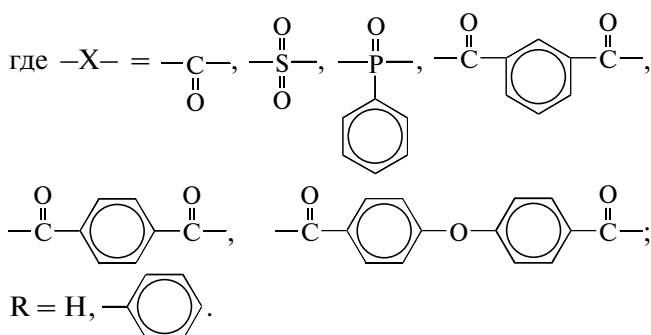
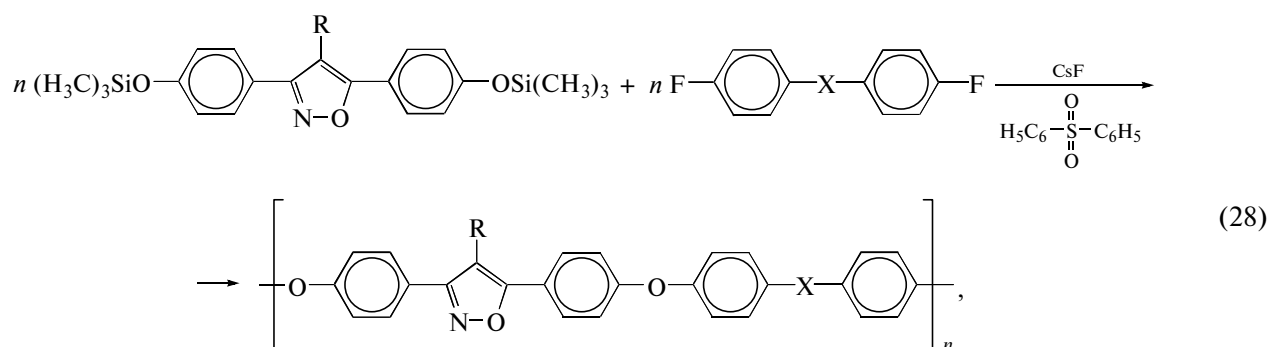
**Таблица 1.** Некоторые характеристики пиразолсодержащих АППЭ [30] общей формулы


R	-X-	$\eta_{\text{лог}}$ (МП, 25°C), дл/г	Температура, °C	
			стеклования	10%-ной потери массы*
		1.97	205	$\frac{474}{505}$
H		0.68	229	$\frac{485}{510}$
		0.44	235	$\frac{491}{492}$
H		0.77	260	$\frac{485}{482}$
		0.91	90	$\frac{501}{514}$
H		0.67	205	$\frac{457}{505}$
		1.24	205	$\frac{494}{508}$
H		0.47	235	$\frac{481}{488}$
		0.70	239	$\frac{519}{519}$
H		0.59	296	$\frac{493}{511}$

\* Здесь и в табл. 2, 8–10 и 15 в числителе – нагревание на воздухе, в знаменателе – в атмосфере гелия.

В среде дифенилсульфона и в присутствии в качестве основания CsF целевые АППЭ получе-

ны на основе бис-(триметилсилильных) эфиров изоксазолсодержащих бисфенолов [37, 38]:



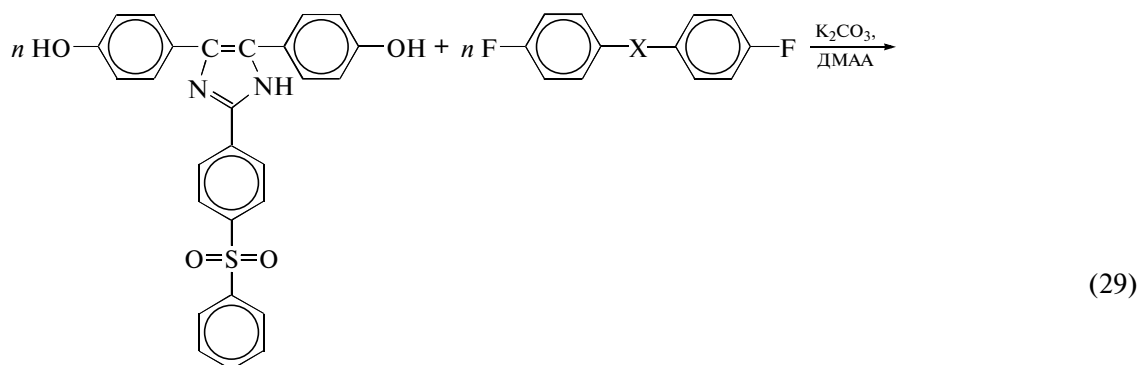
Некоторые характеристики этих АППЭ приведены в табл. 2.

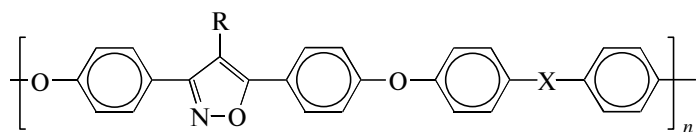
Отметим, что АППЭ, содержащие фенильные заместители, растворялись в диполярных апротонных растворителях, тогда как АППЭ, свободные от фенильных заместителей, не выпадали из дифенилсульфона в процессе полициклоконденсации, но после высаживания из реакционных растворов не растворялись в диполярных апротонных растворителях при комнатной температуре.

Как видно из табл. 2, АППЭ с фенильными заместителями имели  $\eta_{\text{лог}} = 0.50-0.87$  дл/г, их  $T_c = 182-225^\circ\text{C}$ , а  $T_{10\%} = 409-434$  и  $435-465^\circ\text{C}$  на воздухе и в гелии соответственно. АППЭ без фенильных заместителей обладали  $T_c = 170-214^\circ\text{C}$  и  $T_{10\%} = 400-428^\circ\text{C}$  как на воздухе, так и в гелии.

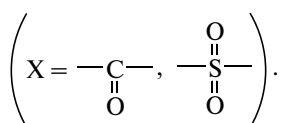
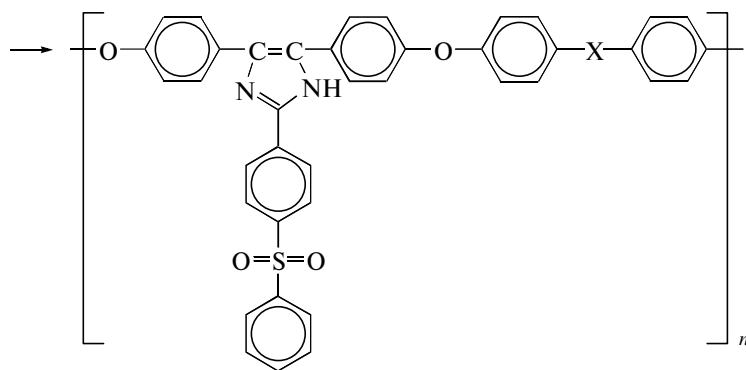
Если лучшая растворимость фенилзамещенных АППЭ по сравнению с их незамещенными аналогами является хорошо известным фактом, то более высокие температуры стеклования представляются весьма нетривиальным фактом. Объяснение такой аномалии может быть связано с реакциями "сшивания", имеющими место при использовании силилированных мономеров [37, 38]. По-видимому, это же обстоятельство препятствует получению из этих полимеров высококачественных пленок.

АППЭ с оксазольными циклами были синтезированы взаимодействием 2-(4-фенилсульфонил-фенил)-4,5-бис-(4-оксифенил)оксазола с эквивалентными количествами 4,4'-дифторбензофена и 4,4'-дифтордифенилсульфона [42]:



**Таблица 2.** Некоторые характеристики АППЭ [37, 38] общей формулы


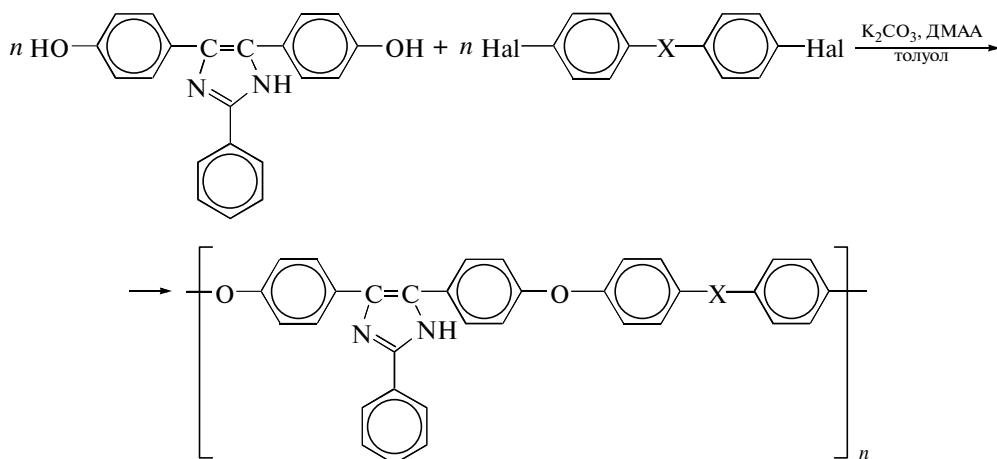
-R	-X-	$\eta_{\text{лог}}$ (МП, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C	$T_{10\%}$ , °C
-H		-	214	$\frac{428}{413}$
		-	191	$\frac{400}{404}$
		-	170	$\frac{418}{402}$
		-	183	$\frac{404}{400}$
		-	179	$\frac{418}{428}$
		0.59	224	$\frac{426}{455}$
		0.69	225	$\frac{425}{465}$
		0.50	182	$\frac{434}{454}$
		0.87	194	$\frac{423}{459}$
		0.60	200	$\frac{409}{435}$



Полученные АППЭ [42], как и исходный бисфенол [41], обладают нелинейными оптическими свойствами, сохраняющимися при повышенных температурах. Еще один оксазолсодержащий бисфенол 2-(4-нитрофенил)-4,5-бис-(4-оксифенил)оксазол [42, 44] является мономером типа

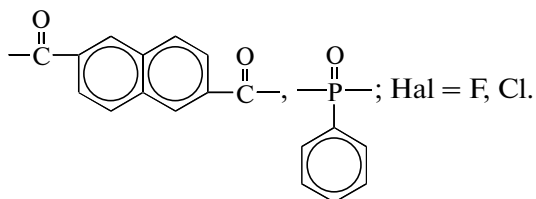
АБ<sub>2</sub>, потенциально применимым для синтеза сверхразветвленных полимеров [93–98], однако сведения о его использовании для этих целей в литературе отсутствуют.

АППЭ, содержащие имидазольные циклы, синтезированы взаимодействием 2-фенил-4,5-бис-(4-оксифенил)имидазола с различными активированными дигалоидариленами в соответствии со схемой [46, 48]:



(30)

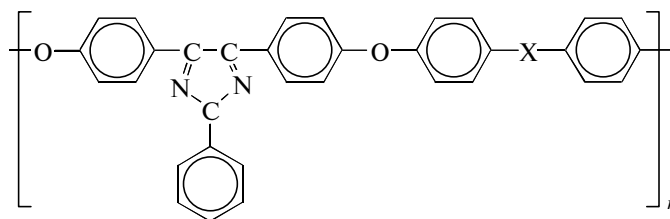
Здесь  $-X-$  =  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{Ar}-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$  (Ar =  $n\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}n$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(=\text{O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}n$ ),



Реакции синтеза имидазолсодержащих АППЭ осуществляли в классических условиях в ДМАА в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и толуола. Некоторые характеристики АППЭ приведены в табл. 3.

Полученные АППЭ – аморфные полимеры, хорошо растворимые в диполярных апротонных растворителях и *m*-крезоле. Их температуры стеклования составляли 230–318°C. Согласно данным ДТГА, полимеры не теряли массы до 300°C на воздухе и в азоте, потери 5%-ной массы наблюдались при ~400°C на воздухе и при ~500°C в азоте.

Таблица 3. Некоторые характеристики имидазолилсодержащих АППЭ [48] общей формулы



-X-	$\eta_{\text{лог}}$ (м-крезол, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C
	0.61	259
	0.41	277
	0.55*	239
	0.89**	248
	0.53***	258
	0.40	248
	0.49	239
	0.58	231
	0.64	230
	0.24	318

\*  $M_w = 183.0 \times 10^3$ ,  $M_n = 70.8 \times 10^3$ .

\*\*  $M_w = 25.0 \times 10^4$ ,  $M_n = 8.0 \times 10^4$ .

\*\*\*  $M_w = 11.6 \times 10^4$ ,  $M_n = 6.4 \times 10^4$ .



Таблица 4. Некоторые характеристики АППЭ [52] общей формулы

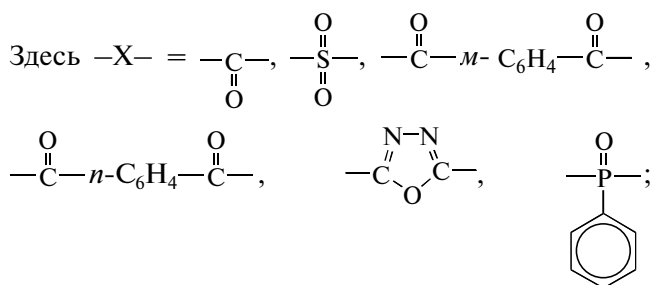
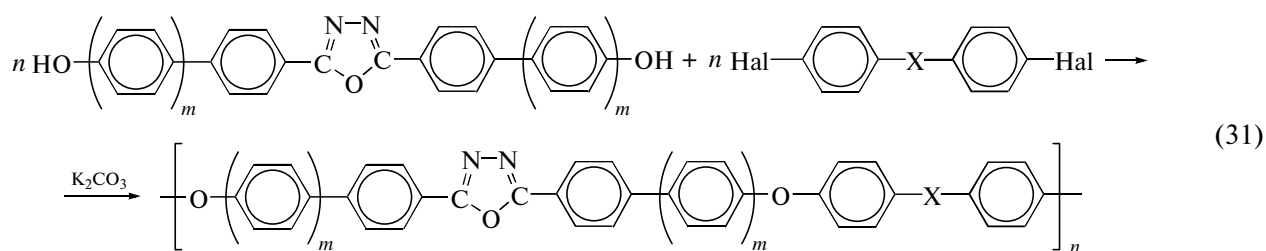
-X-	η <sub>лог</sub> ( <i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	T <sub>с</sub> , °C	T <sub>пл</sub> , °C
	1.57	205	325
	1.02	226	—
	1.38	242	—
	1.53	182	265
	1.71	201	390

На основе синтезированных АППЭ были получены пленки, углепластики и адгезивы, характеризующиеся высокими деформационно-прочностными характеристиками при 25°C и после изотермического старения при 200°C [48].

С целью нахождения оптимальных структур АППЭ, используемых для упрочнения эпоксидных смол [47, 99], был синтезирован ряд сополи-

меров из имидазолсодержащих бисфенолов и коммерческих бисфенолов [46, 47, 99].

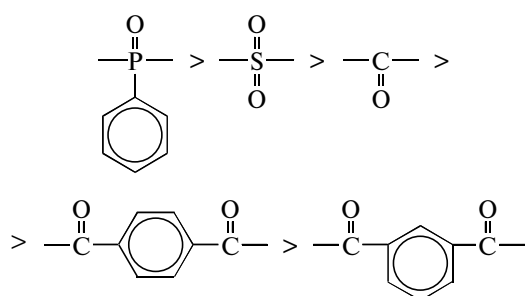
АППЭ с 1,3,4-оксадиазольными циклами получены взаимодействием 2,5-бис-(4-оксифенил)-1,3,4-оксадиазола [52] и 2,5-бис-(4-бифенилил)-1,3,4-оксадиазола [53] с активированными дигаллоидароматическими соединениями:



Hal = F, Cl;  $m = 0, 1$ .

Поликонденсацию проводили в дифенилсульфоне с использованием K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; максимальная температура реакции составляла 210°C, а продолжительность 16 ч. Полученные АППЭ растворялись в *m*-крезоле и(или) концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Некоторые их характеристики приведены в табл. 4.

Сравнение  $T_c$  синтезированных АППЭ показывает, что в зависимости от природы центральной группировки X они изменяются в ряду



Аналогичная зависимость  $T_c$  от строения мономеров найдена и для других АППЭ [100–104].

Согласно данным ДТГА, все полимеры не теряли массу до 300°C на воздухе и в азоте, а 5%-ная потеря массы на воздухе составляла ~440°C, в азоте ~500°C.

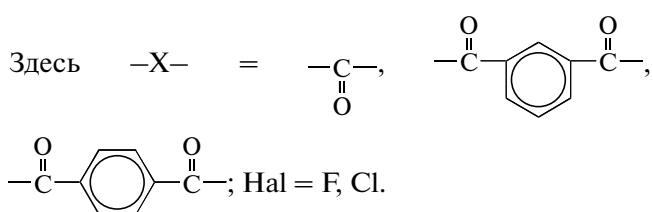
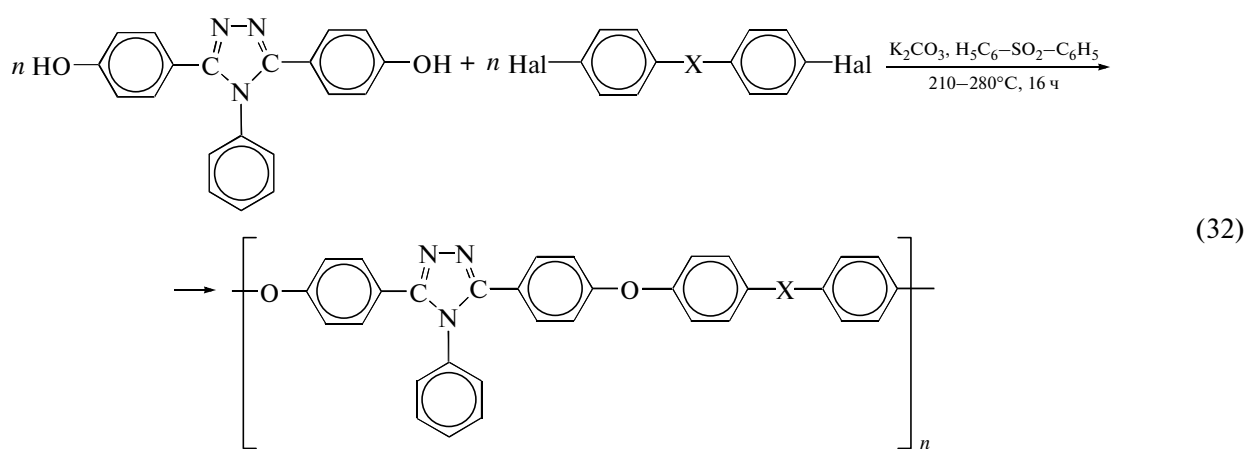
Из растворов АППЭ в *m*-крезоле были политы аморфные пленки, которые частично кристаллизовались при высокотемпературной вытяжке. На

основе АППЭ получены высокотемпературные пластики и адгезивы [52].

АППЭ на основе 2,5-*бис*-(4-оксибифенилил)-1,3,4-оксадиазола и активированных дигалоидариленов не растворялись в обычных органических растворителях [53], поэтому основное внимание было уделено синтезу сополимеров на основе оксадиазолсодержащего бисфенола в смеси с такими мономерами, как 4,4'-(9-флуоренилден)дифенол или 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-*бис*-(4-оксифенил)пропан [53]. Синтез сополимеров, осуществленный в дипольных апротонных растворителях с применением  $K_2CO_3$  и толуола, приводил к образованию высокомолекулярных ( $M_n = (26.1-49.7) \times 10^3$ ) органорастворимых продуктов с  $T_c = 215-253^\circ\text{C}$  и  $T_{5\%} = 501-546^\circ\text{C}$  (в среде азота).

Полученные полимеры обладают пленкообразующими свойствами и проявляют голубую эмиссию в растворах в хлороформе [53].

АППЭ, содержащие 4-фенил-1,2,4-триазольные циклы, синтезированы взаимодействием 3,5-*бис*-(4-оксифенил)-1,2,4-триазола с активированными дигалоидароматическими соединениями в соответствии со схемой [52]



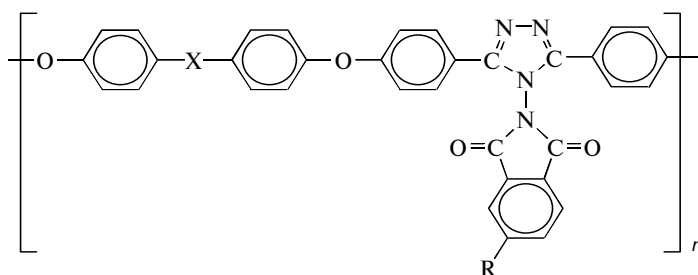
Все полученные полимеры растворялись в *m*-крезоле, а полимер на основе 1,3-*бис*-(4-фторбензоил)бензола и в хлороформе. Некоторые характеристики АППЭ, содержащие 4-фенил-1,2,4-триазольные циклы, приведены в табл. 5. Как

видно,  $T_c$  полимеров находятся в интервале 192–216°C; согласно данным ДТГА, полимеры не претерпевают потери массы до 300°C на воздухе и в азоте, но теряют 5% массы при ~410°C на воздухе и при ~475°C в азоте. Из растворов полимеров в *m*-крезоле были политы пленки, обладающие при комнатной температуре разрывной прочностью  $\sigma_p = 87.6-96.5$  МПа и разрывным удлинением  $\varepsilon_p = 6.9-8.1\%$ , а при 150°C  $\sigma_p = 46.9-55.1$  МПа и  $\varepsilon_p = 5.4-9.2\%$ .

АППЭ, содержащие 1,2,4-триазольные циклы с имидными заместителями, были получены следующим образом [56]:



Таблица 6. Некоторые характеристики АППЭ [56] общей формулы



-R	-X-	$\eta_{\text{лог}}$ (ДМФА, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C	$T_{5\%}$ (ДТГА, азот, $\Delta T = 20$ град/мин)
-H		0.64	266	437
		0.88	245	419
		0.42	283	438
		0.38	201	437
		0.65	250	411
		1.09	237	404
		0.34	270	423
		0.45	229	424

$K_2CO_3$ . Полученные при этом полимеры (табл. 6) обладали более высокими вязкостными характеристиками ( $\eta_{\text{лог}} = 0.34-1.09$  дл/г), лучшей растворимостью вследствие наличия в них дополнительных *трет*-бутильных групп, а температура 5%-ной потери массы была на 7–16°C ниже.

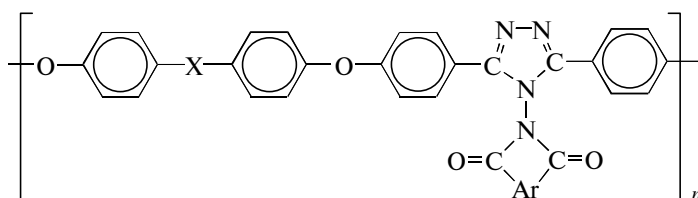
Поликонденсация бисфенолов, содержащих замещенные тетрафенил-N-фтальимидными и N-нафальимидными фрагментами триазольные циклы, с дифторароматическими соединениями привела к образованию лишь низкомолекулярных продуктов. Переход от бисфенолов к бискар-

батам ( $-R = -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_3\text{H}_7$  в схеме (33)), гораздо

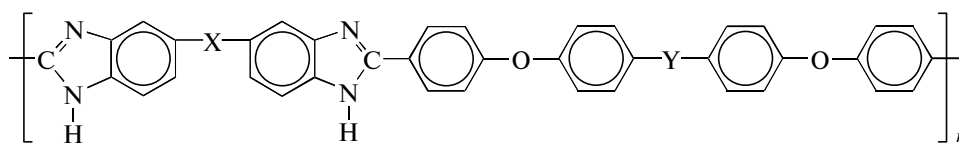
более реакционноспособных соединений [106, 107], и к использованию комбинации  $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ , являющейся, согласно работе [108], весьма эффективной в синтезе АППЭ, позволил получить целевые полимеры в виде высокомолекулярных соединений, основные характеристики которых приведены в табл. 7. Из растворов наиболее высокомолекулярных АППЭ этого типа в ДМФА были политы прочные прозрачные пленки.

АППЭ, содержащие бензольные циклы, синтезированы на основе бисфенолов с бензимидазольными, N-арилбензимидазольными и бензоксазольными циклами.

Таблица 7. Некоторые характеристики АППЭ [56] общей формулы



$-\text{Ar}$	$-\text{X}-$	$\eta_{\text{лог}}$ (ДМФА, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C	$T_{5\%}$ , °C
		0.90	268	404
		0.93	245	406
		0.50	—	—
		0.42	277	393
		0.27	255	389
		0.12	—	390

**Таблица 8.** Вязкостные и термические характеристики бензимидазолсодержащих АППЭ [58, 60]


-X-	-Y-	$\eta_{\text{лог}}$ (ДМАА, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C (ДСК)	$T_{5\%}$ , °C
-		1.85	352	$\frac{441}{456}$
-O-		1.42	322	$\frac{435}{451}$
		0.93	-	$\frac{422}{433}$
-		1.11	307	$\frac{466}{502}$
-O-		1.34	294	$\frac{442}{489}$
		0.93	-	$\frac{433}{451}$
-		1.19	295	$\frac{469}{520}$
-O-		1.23	282	$\frac{469}{490}$
		0.79	276	$\frac{444}{478}$
-		1.99	276	$\frac{476}{515}$
-O-		1.79	269	$\frac{454}{499}$
		1.93	264	$\frac{467}{489}$

АППЭ на основе бензимидазолсодержащих бисфенолов были получены в стандартных условиях в соответствии со схемой [58, 60]

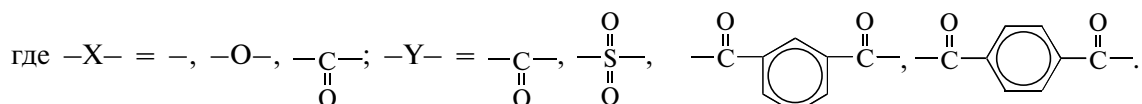
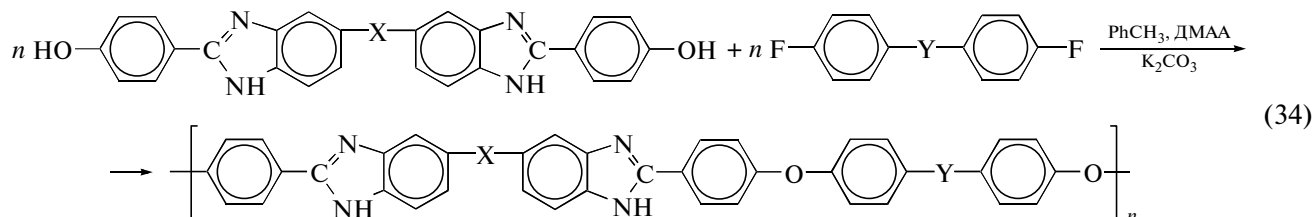
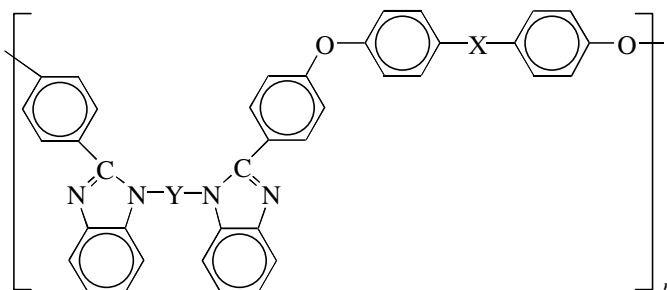


Таблица 9. Свойства поли[ариленоксид(N-арилбензимидазолов)] [58, 60]



-X-	-Y-	$\eta_{\text{лог}}$ (МП, 25°C), дл/г	Растворимость				$T_c, ^\circ\text{C}$ (ДСК)	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$
			<i>m</i> -крезол	МП	$\text{CHCl}_3$	DMAA		
$-\text{SO}_2-$	$n-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-n$	0.60	р	р	ч.р	р.н	289	$\frac{465}{493}$
	$n-\text{C}_6\text{H}_4$	0.72*	р	р.н	р.н	ч.р	270	$\frac{469}{467}$
$-\text{C}(=\text{O})-$	$n-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-n$	0.37	р.н	р	ч.р	ч.р	268	$\frac{463}{484}$
	$n-\text{C}_6\text{H}_4$	0.48*	р	р	р.н	р.н	242	$\frac{489}{522}$
$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$	$n-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-n$	0.62	р	р	р	р.н	259	$\frac{472}{510}$
	$n-\text{C}_6\text{H}_4$	0.86*	р	р.н	р.н	р.н	238	$\frac{487}{513}$
$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$	$n-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4-n$	0.59	р	р	р	ч.р	244	$\frac{468}{515}$
	$n-\text{C}_6\text{H}_4$	0.75	р	р	ч.р	р.н	219	$\frac{508}{513}$

Примечание. р – растворимы, р.н – растворимы при нагревании, ч.р – частично растворимы, н.р – не растворимы.

\* Вязкость измерена для 0.5%-ных растворов в *m*-крезоле при 25°C.

Полимеры имели  $\eta_{\text{лог}} = 0.79\text{--}1.99$  дл/г, растворялись в ДМАА и характеризовались  $T_c$ , равными  $264\text{--}352^\circ\text{C}$  (табл. 8).

Из растворов полимеров в ДМАА были политы эластичные пленки ( $\sigma_p = 121\text{--}157$  МПа, модуль упругости  $3.7\text{--}4.5$  МПа,  $\epsilon_p = 6\text{--}18\%$  при  $25^\circ\text{C}$ ), сохраняющие  $50\text{--}60\%$  деформационно-прочностных свойств при  $232^\circ\text{C}$ .

С целью улучшения перерабатываемости указанных АППЭ осуществлен контроль за их ММ при замене части (до 10%) бисфенолов на 2-(4-оксифенил)бензимидазол [59, 60, 62, 109, 110]. Формованные изделия, углепластики и адгезивы на основе подобных АППЭ характеризовались высокими прочностными характеристиками, со-

храняющимися в значительной степени при  $232^\circ\text{C}$ .

Наряду с монофункциональными бензимидазолами для контроля за молекулярной массой АППЭ и для сообщения им способности отверждаться при повышенных температурах были использованы 4-этинилбензоилхлорид и 4-фтор-4'-фенилэтинилбензофенон [62, 109, 110]. Отвержденные по этинильным и фенилэтиниленовым концевым группам полимеры обладали прекрасной устойчивостью к растворителям в сочетании с высокими деформационно-прочностными свойствами.

АППЭ с повышенными огнестойкостью, плазмостойкостью и устойчивостью к атомарному кислороду были получены взаимодействием

Таблица 10. Некоторые характеристики бензоксазолсодержащих АППЭ [66, 67] общей формулы

-R-	-X-	$\eta_{\text{лог}}$ ( $25^\circ\text{C}$ ), дл/г	$T_c$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}$ , $^\circ\text{C}$	$T_{5\%}$ , $^\circ\text{C}$
-		0.50*	239	415	$\frac{449}{505}$
		0.40*	237	-	$\frac{470}{477}$
		0.40*	227	395, 436	$\frac{446}{501}$
		1.04*	205	363	$\frac{475}{530}$
		0.67**	244	-	$\frac{499}{529}$
		0.86***	275	-	$\frac{500}{507}$
		0.92**	239	-	$\frac{489}{524}$
		0.40***	217	-	$\frac{492}{517}$
		0.72*	247	-	$\frac{494}{530}$

\* Вязкость измерена в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , \*\* ДМАА, \*\*\* МП.



Таблица 11. Некоторые характеристики бензимидазолсодержащих АППЭ [70]

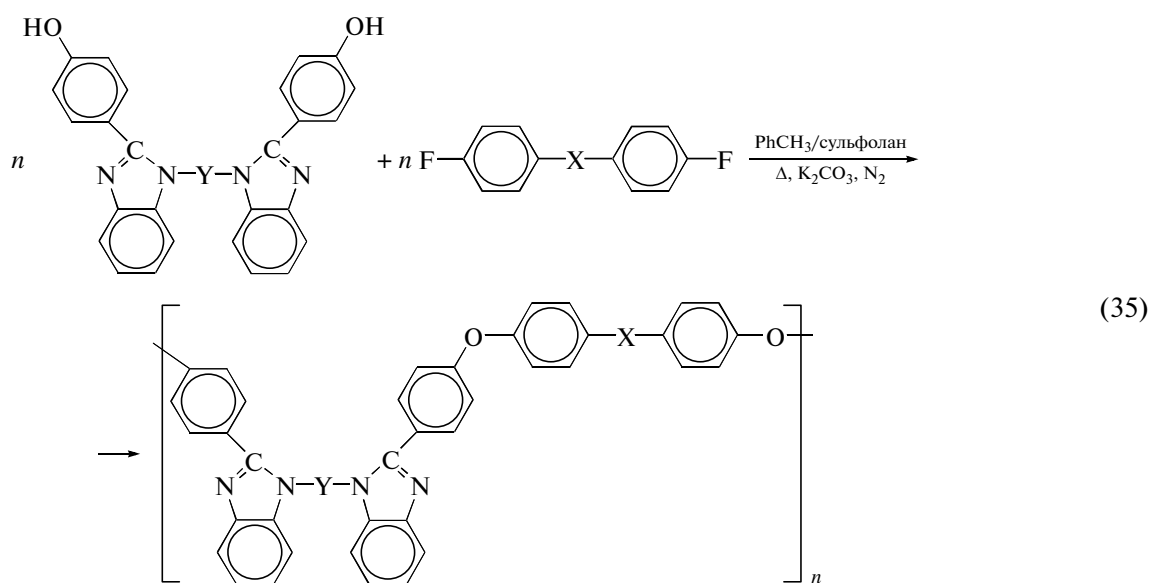
–Het–	–X–	$\eta_{\text{лог}}$ (25°C), дл/г	$M_n$	$M_w$	$T_c$ , °C	$T_{5\%}$ (ТГА, азот, $\Delta T = 20$ град/мин)
		0.34*	–	–	210	414
		0.38*	–	–	167	441
		0.43*	–	–	169	433
		0.92**	20200	55700	240	393
		0.50**	23400	67200	190	441
		0.48**	17200	54900	204	436

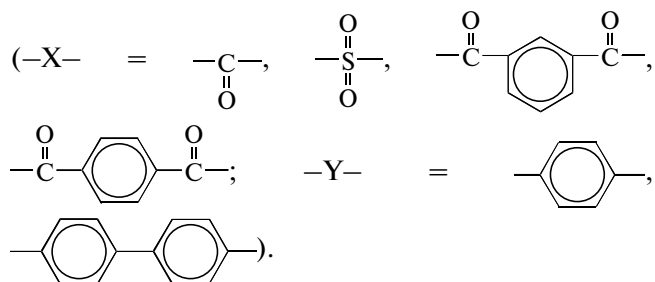
\* Вязкость измерена в МП и \*\* в хлороформе.

5,5'-бис-[2-(4-оксифенил)бензимидазола] с 2-(4-оксифенил)бензимидазолом и бис-(4-фторфенил)фенилфосфиноксидом [111].

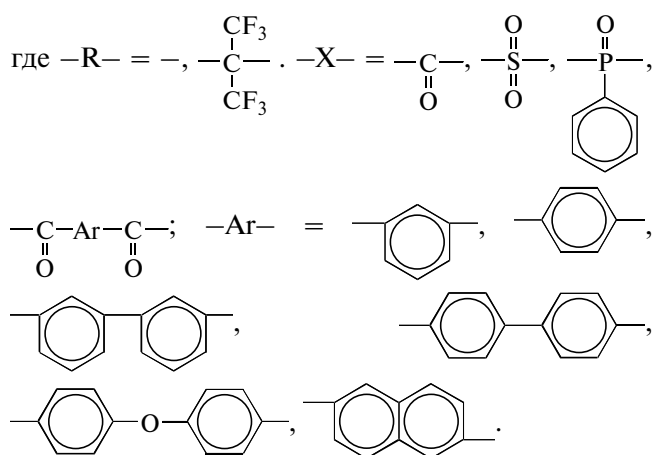
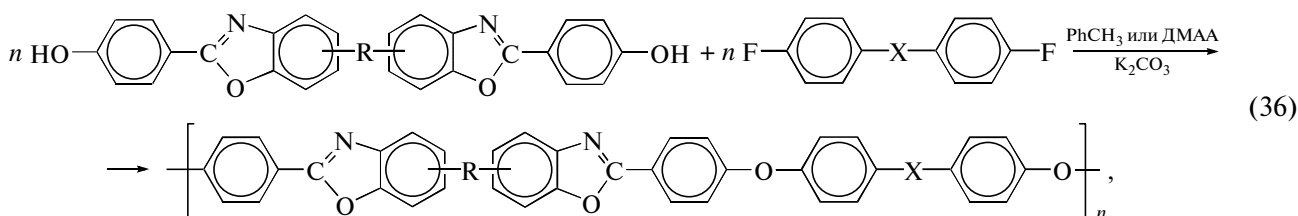
АППЭ с N-арилбензимидазольными группами синтезированы взаимодействием

1,1'-(1,4-фенилен)-бис-[2-(4-оксифенил)бензимидазола] и 1,1'-(1,4-бифенилен)-бис-[2-(4-оксифенил)бензимидазола] с активированными дифторароматическими соединениями [63, 64]:





Поскольку осуществление этих реакций в ДМАА, МП, N-циклогексилпирролидоне и дифенилсульфоне приводило к образованию полимеров с невысокими вязкостными характеристиками ( $\eta_{\text{лог}}$  в МП = 0.17–0.35 дл/г), в качестве растворителя был выбран сульфолан, в котором АППЭ получены с более высокими вязкостными характеристиками ( $\eta_{\text{лог}}$  в МП = 0.37–0.86 дл/г) (табл. 9).



Синтез этих полимеров осуществлялся в ДМАА при 155°C или, что предпочтительно (особенно при образовании частично кристаллических полимеров), в дифенилсульфоне при 210°C.

АППЭ на основе 6,6'-бис-[2-(4-оксифенил)бензоксазола] не растворялись или плохо растворялись в органических растворителях, что определило измерение их вязкостных характеристик в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (табл. 10).

Температура стеклования этих полимеров равна 205–239°C, а температура плавления 363–436°C; температура 5%-ной потери массы на воздухе составляла 449–470°C, а в азоте 477–530°C (табл. 10).

Температура стеклования этих АППЭ составляла 219–289°C; согласно данным ДТГА, полимеры теряли 5% исходной массы при 463–506°C на воздухе и при 467–522°C в азоте (табл. 9). Полимеры растворялись при комнатной температуре или при нагревании в м-крезоле и МП; их растворимость в хлороформе и ДМАА была значительно хуже.

Из растворов полимеров в МП были политы пленки с невысокими деформационно-прочностными (при 23°C) характеристиками, существенно уменьшающимися при 177°C.

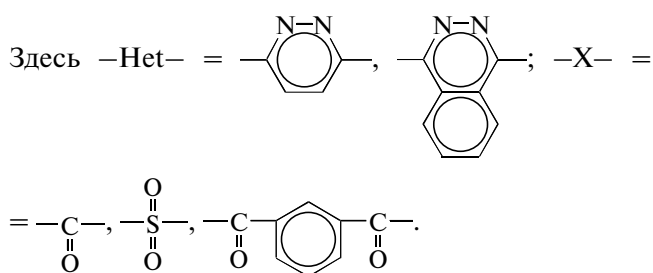
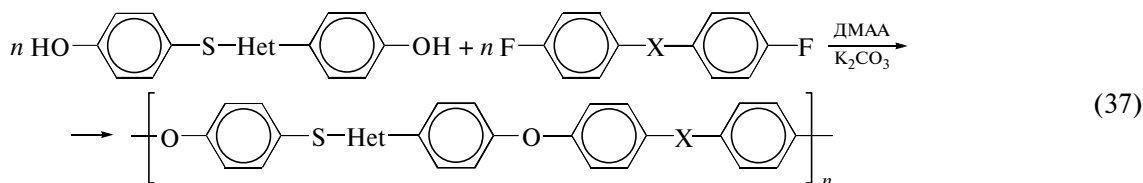
АППЭ, содержащие бензоксазольные циклы, синтезированы взаимодействием 6,6'-бис-[2-(4-оксифенил)бензоксазола] и 5,5'-гексафторизопротилдиил-бис-[2-(4-оксифенил)бензоксазола] с активированными дифторсоединениями [66–69]:

Полимеры на основе 5,5'-гексафторизопротилдиил-бис-[2-(4-оксифенил)бензоксазола] растворялись в МП при 25°C и ДМФА при нагревании. Из растворов АППЭ в диполярных протонных растворителях были политы эластичные ( $\epsilon_p > 15\%$ ) пленки.

Сравнение термических характеристик двух рядов синтезированных бензоксазолсодержащих АППЭ показало, что вопреки существующим представлениям о взаимосвязи химического строения и теплостойкости полимеров [2] АППЭ с гексафторизопротилдиленовыми группами имеют более высокую температуру стеклования, чем полимеры, свободные от этих групп. Аналогичное влияние гексафторизопротилдиленовых групп отмечено и применительно к температурам 5%-ной потери массы полимеров. По мнению авторов [67], наблюдаемые аномалии могут быть связаны с различной изомерией 5,5' и 6,6'-бензоксазольных циклов в АППЭ.

*Ароматические простые полиэфиры на основе бисфенолов, содержащих азиновые и бензазиновые циклы*

АППЭ, содержащие пиридазиновые и фталазиновые циклы, получены поликонденсацией соответствующих бисфенолов с активированными дифторароматическими соединениями [70]:



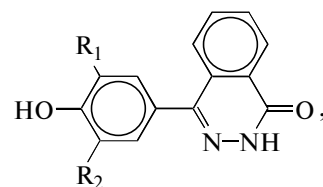
Синтез полимеров был осуществлен в среде ДМАА с использованием  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве основания и толуола в качестве азеотропобразующего соединения. Реакции, гомогенно протекающие при  $140-145^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, приводили к целевым АППЭ, отдельные характеристики которых отражены в табл. 11. Синтезированные аморфные полимеры, содержащие пиридазиновые циклы, растворялись в ДМФА, ДМАА и МП, тогда как полимеры с фталазиновыми циклами растворялись и в хлороформе, что позволило определить их ММ методом ГПХ. Из растворов полимеров были политы прозрачные прочные пленки.

Определение  $T_c$  полимеров методом ДСК показало, что, с одной стороны, в рядах однотипных (полученных из одного и того же бисфенола) АППЭ наибольшими  $T_c$  обладали полимеры на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона, а наименьшими — АППЭ на основе 4,4'-дифторбензофенона (табл. 11). С другой стороны, АППЭ, содержа-

щие более жесткие фталазиновые фрагменты, превосходят по  $T_c$  АППЭ, содержащие пиридазиновые фрагменты, на  $30 \pm 5^\circ\text{C}$  (табл. 11).

Потери 5%-ной массы полимеров, определенные методом ДТГА (азот, 20 град/мин), наблюдались при  $393-441^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о сравнительно высокой термостойкости рассматриваемых АППЭ.

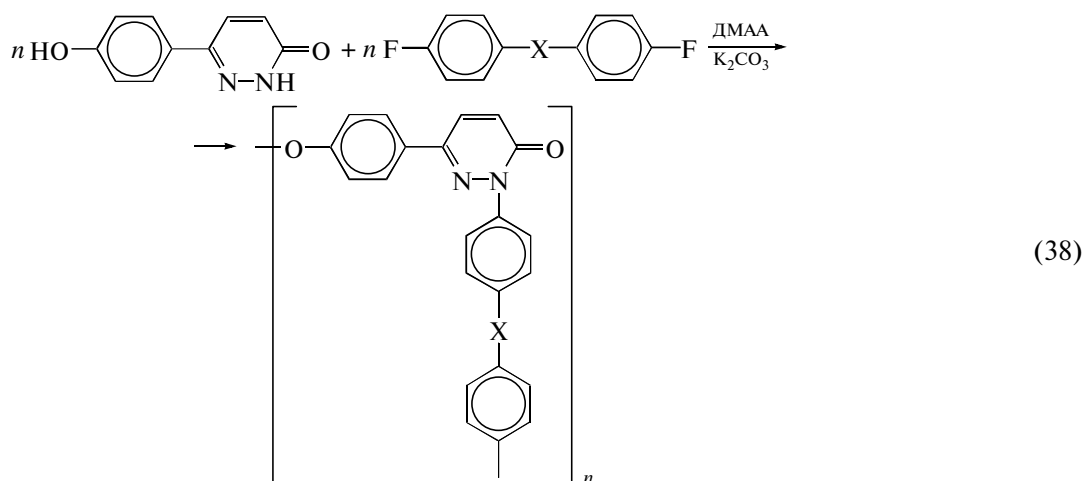
Ряд АППЭ был получен на основе фталазинов [24, 71, 112] общей формулы

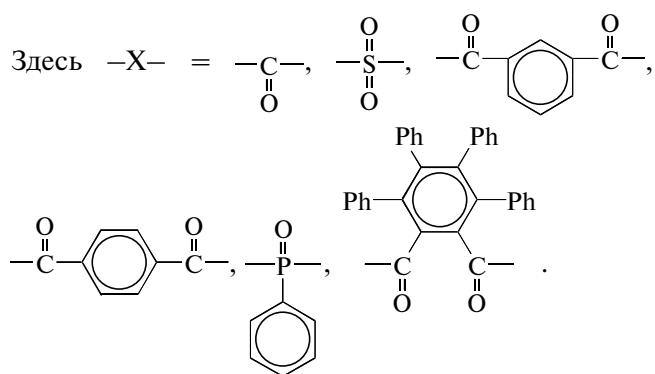


где  $-\text{R}_1$  и  $-\text{R}_2 = -\text{H}$  и  $-\text{C}_6\text{H}_5$ .

Эти соединения можно рассматривать как бисфенолы, поскольку группы  $\text{NH}$  фталазинового цикла ведут себя подобно фенольным группам.

В частности, взаимодействием 6-(4-оксифенил)пиридазин-3-(2H)-она с активированными дифторароматическими соединениями, осуществленным в соответствии со схемой (38), были получены высокомолекулярные полипиридазины [71]





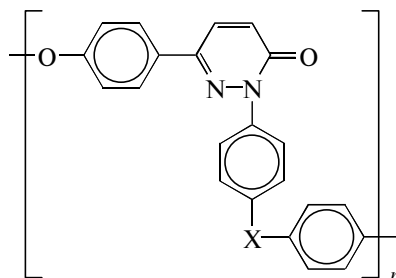
Реакции синтеза АППЭ, проведенные в обычных условиях синтеза подобных полимеров, при-

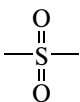

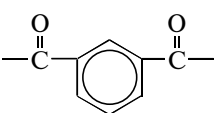
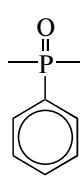
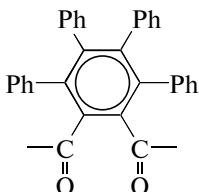
водили к образованию полимеров, основные характеристики которых представлены в табл. 12.

Рассматриваемая реакция синтеза полимеров является, согласно работе [71], новой реакцией сочетания с образованием связи N–C.

В ряду АППЭ, содержащих хиноксал-2,3-ди-ильные группы, наибольшее внимание привлекли полимеры на основе 2,3-бис-(3-оксифенил)хиноксалина и 2,3-бис-(4-оксифенил)хиноксалина, взаимодействие которых с активированными дифторароматическими соединениями осуществляли согласно схеме [75, 76]

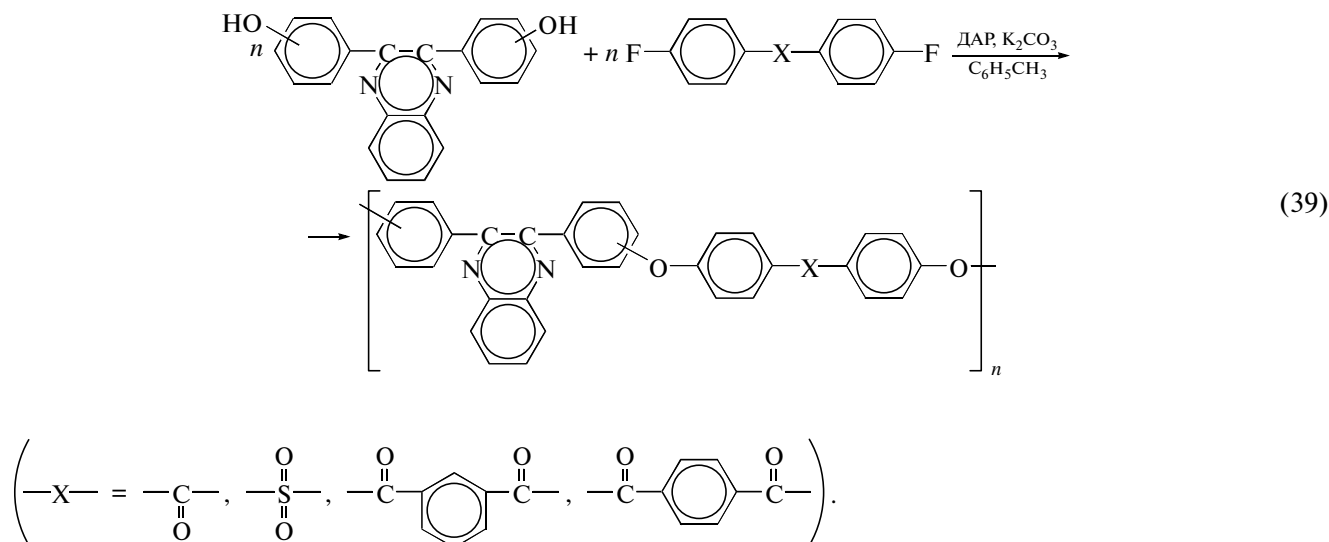
Таблица 12. Отдельные характеристики полипиридазинов [71] общей формулы



$-X-$	$\eta_{\text{лог}}$ (МП, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C (ДСК, азот, $\Delta T = 10$ град/мин)	$T_{5\%}$ (ТГА, азот, $\Delta T = 20$ град/мин)
	0.78	276	463
	0.52*	202	488
	0.48**	223	477
	0.20	289	509
	0.16	291	482

\* Вязкость измерена в хлороформе,  $M_w = 50.0 \times 10^3$ ,  $M_n = 23.9 \times 10^3$ .

\*\*  $M_w = 29.9 \times 10^3$ ,  $M_n = 15.3 \times 10^3$ .



Реакции, объединенные схемой (39), проводили в среде диполярных апротонных растворителей, в частности в ДМАА с применением  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве основания и толуола в качестве азеотропобразующего соединения. Все полимеры выпадали из растворов в ходе синтеза, что препятствовало достижению высоких вязкостных характеристик растворов (табл. 13).

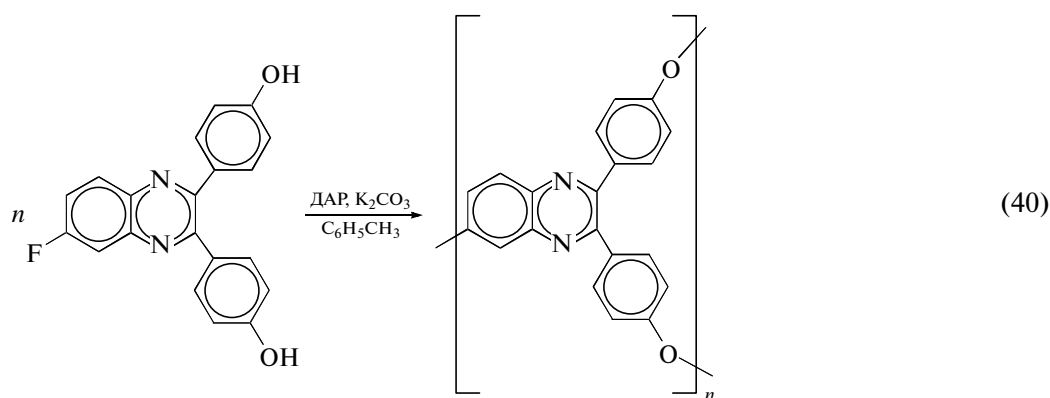
Полученные АППЭ растворялись в *m*-крезоле, но не растворялись в МП, 1,2-дихлорбензоле, сульфолане, дифенилсульфоне и 3-метиланизоле. Из растворов полимеров в *m*-крезоле были получены хрупкие пленки.

Взаимодействием 1,3-бис-(4-оксифенилхиноксал-2,3-диил)бензола с 4,4'-дифтордифенил-

сульфоном был получен лишь низкомолекулярный АППЭ (табл. 13).

Анализ термических характеристик АППЭ показал, что их  $T_c$ , определенная методом ДСК, составляла 179–240°C, а для некоторых полимеров были определены  $T_{пл}$ , лежащие в интервале 365–388°C.

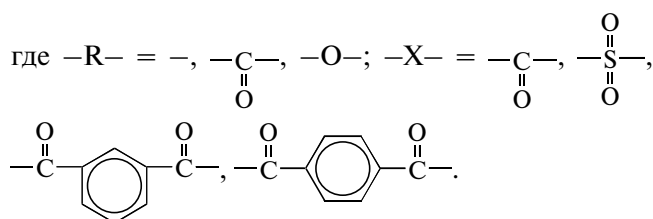
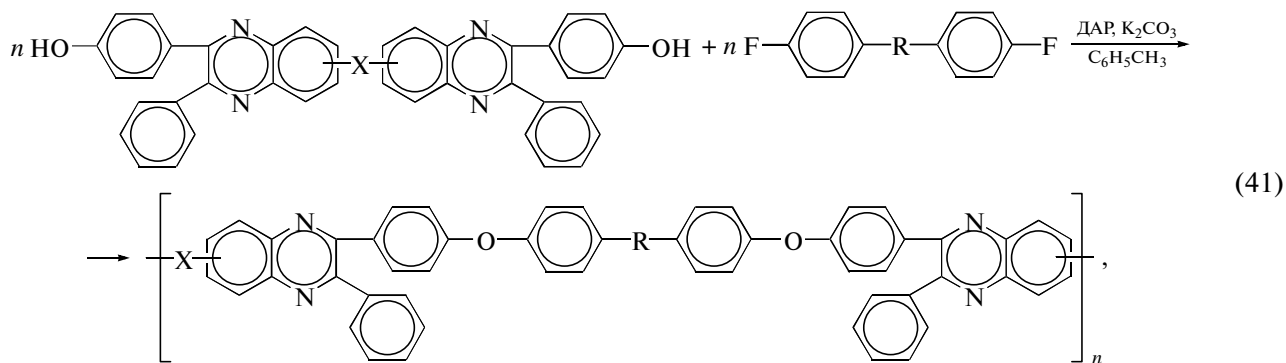
2,3-Бис-(4-оксифенилхиноксал)-6-фторхиноксалин [74], как и 2,3-бис-(4-оксифенилхиноксал)-6-нитрохиноксалин [44], являются мономерами типа  $A_2B$ , потенциально пригодными для синтеза высоковетвленных полимеров [93–98]. Первый из них в рамках работы [74] был подвергнут гомоконденсации, протекающей в соответствии со схемой



Продукты реакции не растворялись в обычных органических растворителях, что находится в согласии с результатами работы [113].

АППЭ, содержащие фенилхиноксалиновые циклы, синтезированы взаимодействием

бисфенолов с фенилхиноксалиновыми циклами (смеси изомеров) и активированных дифторароматических соединений [75, 76, 78, 79]:



Осуществление этих реакций в диполярных апротонных растворителях, в частности в ДМАА с использованием  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и толуола при  $160^\circ\text{C}$ , приводило к образованию целевых полимеров с довольно высокими вязкостными характеристиками растворов (табл. 14).

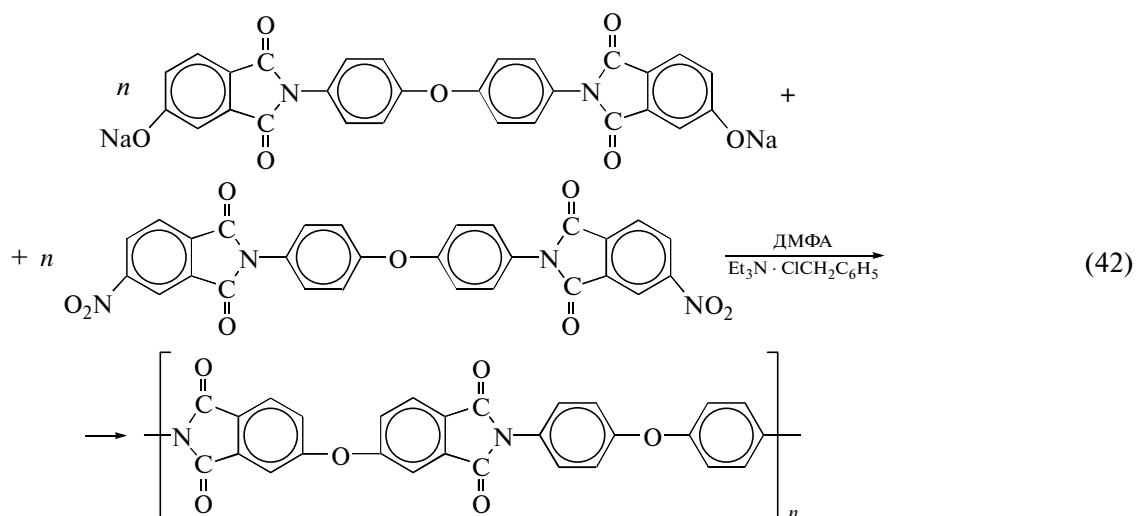
Значения  $T_g$  синтезированных полимеров находились в пределах  $213\text{--}283^\circ\text{C}$  и зависели от их строения, что согласуется с работой [2]. По данным ДТГА, полимеры теряли 5% исходной массы при  $\sim 480^\circ\text{C}$  на воздухе и  $\sim 500^\circ\text{C}$  в азоте.

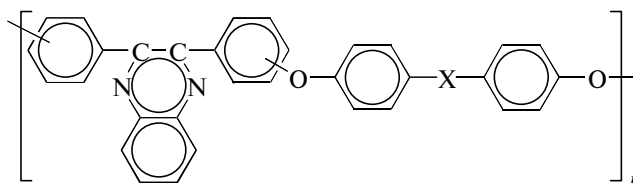
Интересно отметить, что фенилхиноксалин-содержащие АППЭ, полученные реакцией нуклеофильного ароматического замещения по схеме (41), растворялись в *m*-крезоле, но набухали в ДМАА и хлороформе. В то же время полимеры аналогичного строения, синтезированные обыч-

ной поликонденсацией *бис*-(*o*-фенилендиаминов) с *бис*-(фенилглиоксалил)ариленами, хорошо растворялись как в *m*-крезоле, так и в ДМАА и хлороформе [114]. По мнению авторов [76], наблюдаемые различия в растворимости являются следствием присутствия в АППЭ (схема (41)), небольшого количества “сшивок” или существенным различием в распределении конфигурационных изомеров в основных цепях макромолекул рассматриваемых систем.

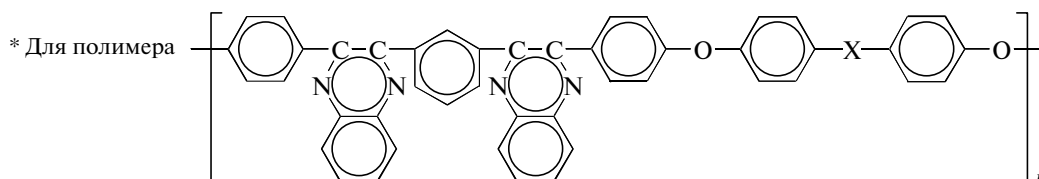
*Ароматические простые полиэфиры на основе бисфенолов, содержащих имидные и высококонденсированные циклы*

Первыми АППЭ, синтезированными реакцией ароматического нуклеофильного замещения с использованием бисфенолов, содержащих имидные циклы, стали продукты взаимодействия динатриевой соли 4,4'-*бис*-(4-окси-*N*-фтальимидо)дифенилоксида с 4,4'-*бис*-(4-нитро-*N*-фтальимидо)дифенилоксидом в ДМФА в присутствии следов хлорида триэтилбензиламмония [81]:



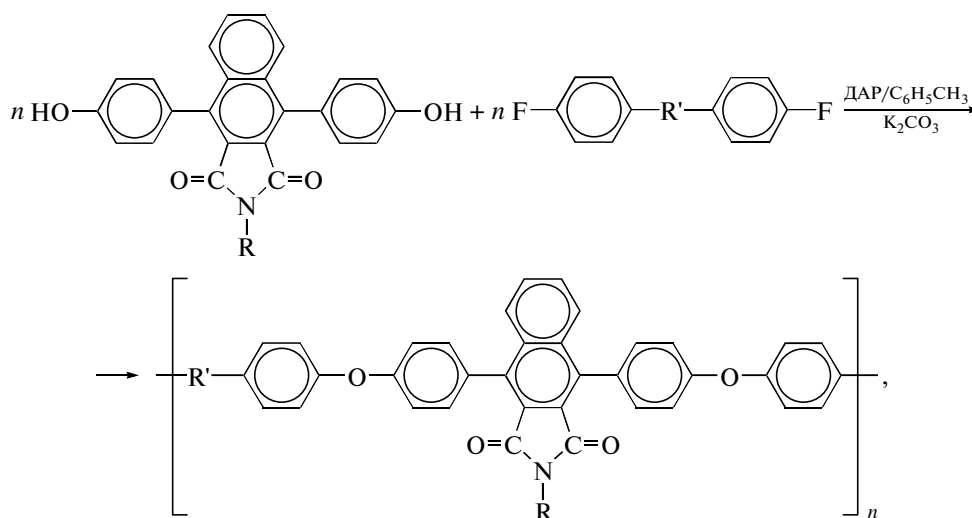
**Таблица 13.** Вязкость и термические характеристики АППЭ с хиноксал-2,3-диильными группами [76] общей формулы

Изомер	-X-	$\eta_{\text{лог}}$ (ДМАА, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C	$T_{\text{пл}}$ , °C
4,4'-	-SO <sub>2</sub> -	0.54	240	—
		0.58	209	—
		0.83	208	365
		0.50	179	—
3,3'-		0.52	179	—
	-SO <sub>2</sub> -*	0.25	235	388



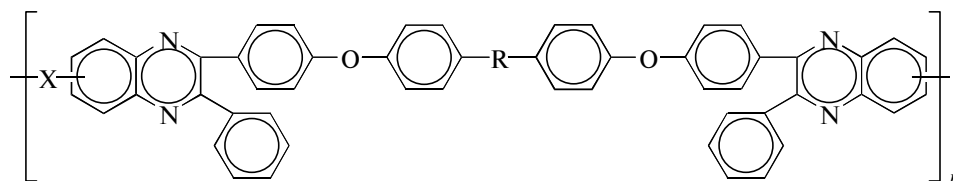
Полученные низкомолекулярные ( $\eta_{\text{лог}} = 0.19$  дл/г) полимеры растворялись в ДМФА, ДМАА, ДМСО и *m*-крезоле. При выдержке в течение 8 ч при 300°C в атмосфере азота полимеры теряли 11.4% массы.

Большой ряд АППЭ, содержащих нафальимидные циклы, синтезирован взаимодействием нафальимидзамещенных бисфенолов с активированными дифторароматическими соединениями [83–85, 87]:



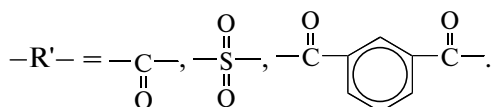
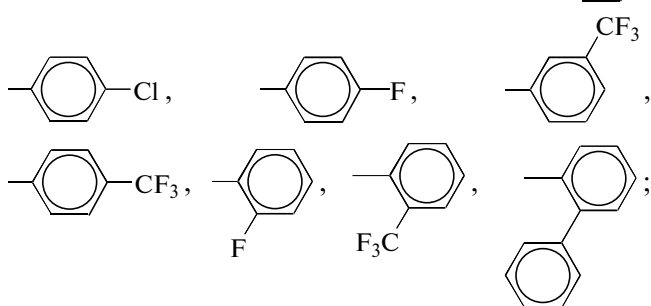
(43)

Таблица 14. Вязкость и температуры стеклования фенолхиноксалинсодержащих АППЭ [76] общей формулы



-R-	-X-	$\eta_{\text{лог}}$ (м-крезол, 25°C), дл/г	$T_g$ , °C
-	-SO <sub>2</sub> -	0.84	283
		0.80	252
		1.09	240
	-SO <sub>2</sub> -	0.69	268
		1.30	253
		0.61	235
		0.86	255
-O-	-SO <sub>2</sub> -	0.34	240
		0.46	213
		0.45	226

где -R = -CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CH<sub>3</sub>,



Все реакции схемы (43) были проведены в МП или ДМСО в присутствии избытка без-

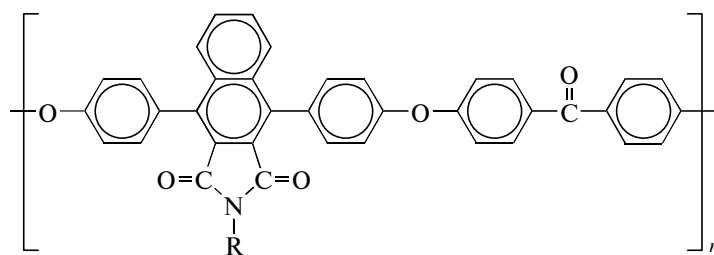
водного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; при этом были получены высокомолекулярные полимеры ( $\eta_{\text{лог}} = 0.45-1.07$  дл/г). Отдельные характеристики АППЭ на основе 4,4'-дифторбензофенона приведены в табл. 15.

Во всех рядах синтезированных АППЭ особенно привлекательными представляются полимеры, содержащие фенольные заместители у атомов азота нафальимидных групп, поскольку они характеризуются высокими термо- и теплостойкостью, сочетающимися с растворимостью в органических растворителях. Из растворов полимеров в СНCl<sub>3</sub> или симметричном С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> были политы прочные и эластичные пленки.

Для синтеза АППЭ использованы также нафальимидсодержащие бисфенолы с 3,5-дифенил-4-ил-триазольными [56] и фенолфосфорио-

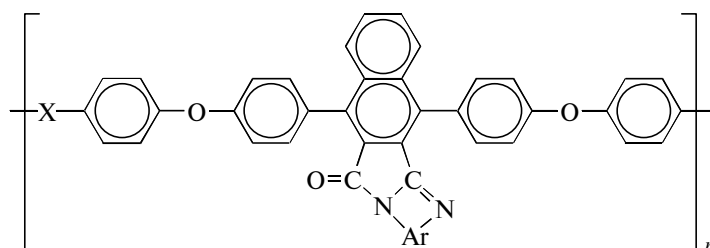


Таблица 15. Некоторые характеристики АППЭ [83–85, 87] общей формулы



-R	$\eta_{\text{лог}}$ (МП, 25°C), дл/г	$T_c$ , °C	$T_{10\%}$ , °C	Растворимость
-CH <sub>3</sub>	—	283	$\frac{525}{516}$	Сульфолан
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	—	147	$\frac{482}{491}$	—
	0.52	272	$\frac{551}{561}$	CHCl <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	0.71	272	$\frac{550}{564}$	CHCl <sub>3</sub>
	1.07	290	$\frac{561}{577}$	МП
	0.65	252	$\frac{561}{569}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
	0.84	260	$\frac{552}{573}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
	0.61	282	$\frac{560}{565}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
	0.59	260	$\frac{552}{573}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
	0.61	245	$\frac{558}{550}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Таблица 16. Некоторые характеристики АППЭ [89] общей формулы



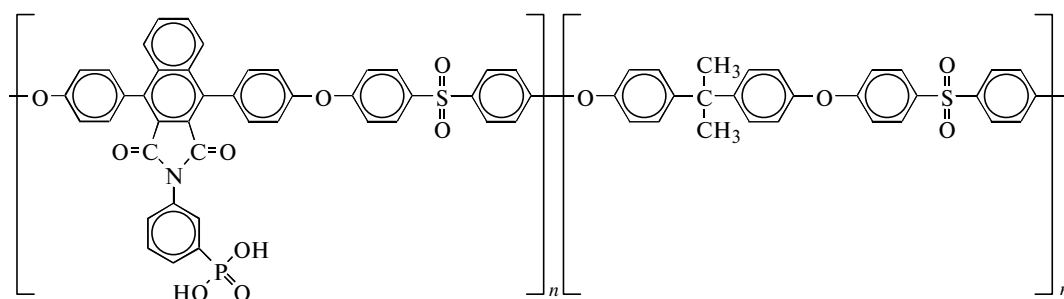
-Ar-	-X-	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$
	-SO <sub>2</sub> -	337	410
		264	559
		306	536
	-SO <sub>2</sub> -	352*	536
		263**	568
		343	581

\*  $M_n = 13.7 \times 10^3$ ,  $M_w = 58.4 \times 10^3$  (ГПХ).

\*\*  $M_n = 19.9 \times 10^3$ ,  $M_w = 135.3 \times 10^3$  (ГПХ).

кислотными заместителями [86]. АППЭ на основе последнего бисфенола и 4,4'-дифтордифенил-

сульфона и, особенно, его сополимеры с бисфенолом А, общей формулы

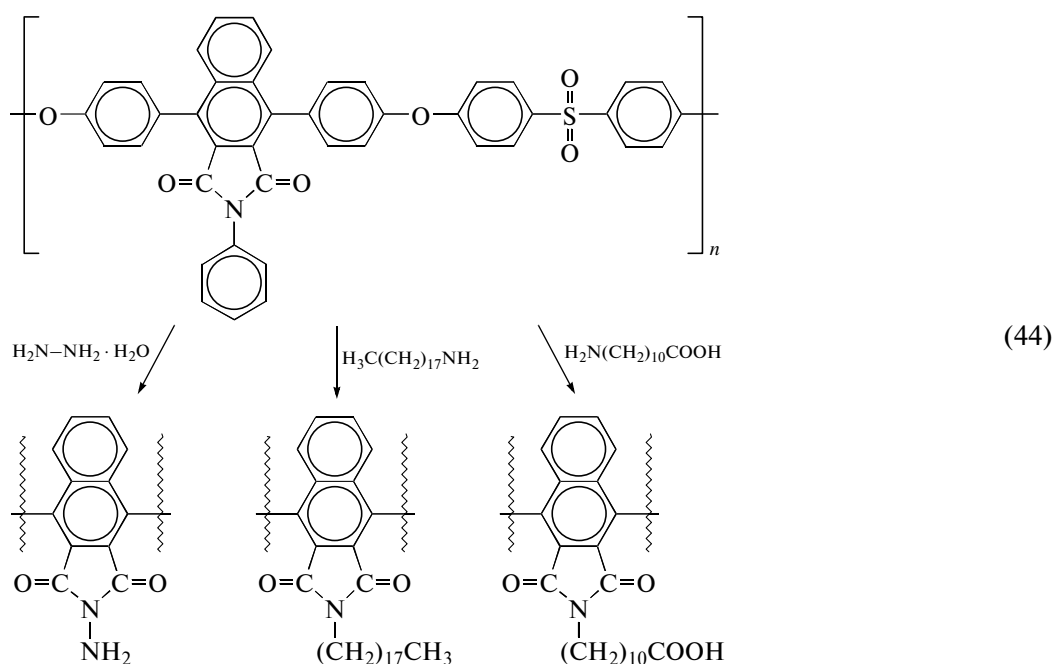


пригодны для изготовления мембран, которые характеризуются протонной проводимостью  $7.45 \times 10^{-6} - 3.21 \times 10^{-5}$  С/см [86]. Отме-

тим, что протонпроводящие мембраны с фосфориокислотными группами представляют интерес в связи с их повышенными термо- и

хемостойкостью по сравнению с мембранами, содержащими сульфокислотные группы [115–117].

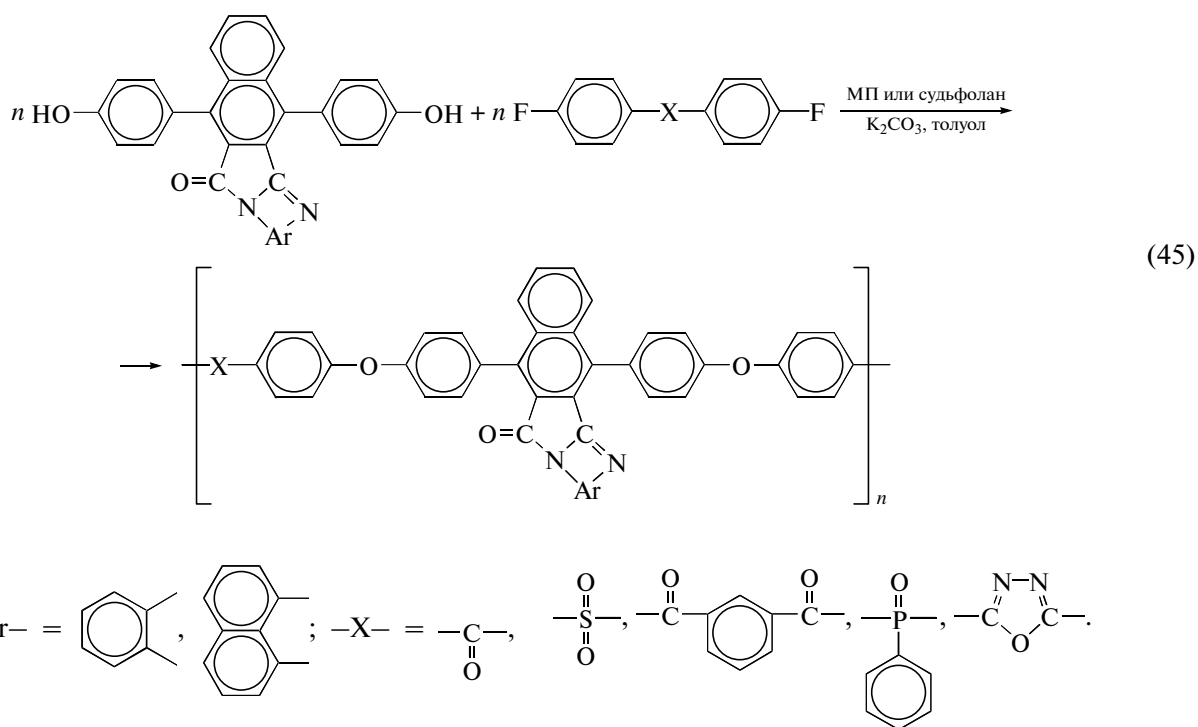
Альтернативным методом синтеза АППЭ с N-замещенными нафальимидными циклами является реакция трансимидирования [88]:



Реакции трансимидирования наиболее чисто протекали в кипящем ДМСО при одномольном избытке амина.

Наконец, АППЭ, содержащие конденсированные циклы, синтезированы взаимодействием

нафальимидзамещенных бисфенолов с ароилбензимидазольными и фталопериноновыми циклами с активированными дифторароматическими соединениями [89]:



Большинство полимеров, полученных по схеме (45), растворялись в МП, ДМСО и симметричном  $C_2H_2Cl_4$ . Из их растворов в МП были политы прочные и эластичные пленки.

Как видно из табл. 16, гомополимеры имеют  $T_c$  в интервале 263–343°C, причем в большинстве случаев АППЭ с фталопериноновыми циклами более терmostойкие по сравнению с их аналогами, содержащими бензоиленбензимидазольные циклы. Та же картина наблюдается и при сравнении терmostойких рассматриваемых систем; интересно отметить, что по  $T_{5\%}$  АППЭ с фталопериноновыми циклами превосходят практически все АППЭ на основе гетероциклических бисфенолов, рассмотренные в настоящем обзоре. Все синтезированные полимеры являются флуоресцентными материалами с эмиссией в области 400–750 нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из представленного обзора, за последние два десятилетия осуществлен большой цикл работ по синтезу и исследованию АППЭ на основе бисфенолов, содержащих азольные, бензасольные, азиновые, бензазиновые, имидные и высококонденсированные гетероциклы. Этот подход представляется более простым и экономичным по сравнению с синтезом таких же или близких по структуре полимеров, базирующихся на дифторароматических соединениях, активированных такими же гетероциклами. Многие из синтезированных таким образом полимеров демонстрируют привлекательные комбинации высоких ММ и растворимости в органических растворителях с прекрасными тепло- и терmostойкостью. В ряду синтезированных АППЭ наиболее привлекательными представляются полимеры на основе бензимидазолсодержащих бисфенолов, демонстрирующие уникальное сочетание термических, механических и адгезионных характеристик.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Терmostойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
2. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
3. Hay A.S. // Adv. Polym. Sci. 1967. № 4. P. 496.
4. Maiti S., Mandal B. // Prog. Polym. Sci. 1986. P. 111.
5. Rose J.B. // High Performance Polymers: Their Origin and Development / Ed. by R.B. Seymour, G.S. Kirschbaum. New York: Elsevier, 1986. P. 187.
6. Labadie J.W., Hedrick J.L., Ueda M. // Step-Growth Polymers for High Performance Materials / Ed. by J.L. Hedrick, J.W. Labadie. ACS Washington: ACS Symp. Ser. 624, 1996. P. 210.
7. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
8. Rao V.L. // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 35. № 4. P. 661.
9. Rao V.L. // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 39. № 4. P. 655.
10. Rose J.B. // Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization / Ed. by M. Fontanille, A. Guyot. Oxford: Pergamon, 1989. P. 413.
11. Takekoshi T. // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 191.
12. Русанов А.Л., Takekoshi T. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1449.
13. Русанов А.Л., Саркисян Г.Б., Кештов М.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 27.
14. Carter K.R., Jonsson H., Twieg R., Miller R.D., Hedrick J.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 388.
15. Hergenrother P.M. // Polyimides and Other High-Temperature Polymers / Ed. by M.J.M. Abadie, B. Sillion. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 1.
16. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 360.
17. Виноградова С.В., Коршак В.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2545.
18. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1972. Вып. 70. С. 185.
19. Аскадский А.А., Кочергин Ю.С., Рейтбурд Л.И., Салазкин С.Н., Семенова А.Э., Бычко К.А. // Пласт. массы. 1976. № 7. С. 50.
20. Gileva N.G., Zolotuchin M.G., Salazkin S.N., Sultanova V.N., Herhold H.H., Raabe D. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. № 8. S. 452.
21. Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Бычко К.А., Гилева Н.Г., Золотухин М.Г., Слонимский Г.Л., Рафииков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2667.
22. Shaposhnikova V.V., Donetskii K.I., Gorshkov G.V., Salazkin S.N. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 2. P. 253.
23. Донецкий К.И., Рябов А.Н., Шалошникова В.В., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Афоничева О.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 33.
24. Qipeng G., Jinyu H., Tianlu C. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 10. P. 148.
25. Priddy D.B., jr., Frank M., Konas M., Vrana M.A., Yoon T.H., McGrath J.E. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 310.
26. Berard N., Hay A.S. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 148.
27. Bass R.G., Srinivasan K.R. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 619.

28. Bass R.G., Srinivasan K.R., jr., Smith J.G. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 2. P. 160.
29. Bass R.G., Srinivasan K.R. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 441.
30. Srinivasan K.R., Bass R.G., Smith J.G., jr. // High Perform. Polym. 1996. V. 8. № 3. P. 381.
31. Pfender R., Wolf J.P., Kainmueller T., Kramer A., Hoffmann K., Stockinger F. Pat. 4230839 Germany. 1993.
32. Ohta K., Muroki H., Harada K., Takagi A., Ema H., Yamamoto I., Matsuzaki K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 140. P. 63.
33. Anselme J.P. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3716.
34. van Steems J. // Rec. Trav. Chim. 1947. V. 66. P. 29.
35. Anstead J.M., Altenbach R.J., Wilson S.R., Katznellenbogen J.A. // J. Med. Chem. 1988. V. 31. P. 1316.
36. Bass R.G., Srinivasan K.R. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 2. P. 443.
37. Herbert C.G., Bass R.G. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 383.
38. Herbert C.G., Bass R.G. // High Perform. Polym. 1994. V. 6. № 4. P. 303.
39. Сычкова Л.Д., Шабаров Я.С. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. № 2. С. 292.
40. Murthy M.S.R., Rao D.V., Rao E.V. // Indian J. Pharm. Sci. 1983. P. 131.
41. Moylan C.R., Miller R.D., Twieg R.G., Bennerton K.M., Lee V.Yu., Matray T.G., Nguyen C. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1499.
42. Carter K.R., Hedrick J.L., Twieg R.G., Matray T.A., Walsh C.A. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 529.
43. Walsh C.A., Burland D.M., Lee V.Yu., Miller R.D., Smith B.A., Twieg R.G., Volksen W. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 14. P. 3720.
44. Kulig J.B., Moore C.G., Brittain W.G. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 492.
45. Connell J.W., Hergenrother P.M. // High Perform. Polym. 1991. V. 2. № 4. P. 211.
46. Mc Daniel P.R., Orwoll R.A., Connell J.W. // High Perform. Polym. 1995. V. 7. № 1. P. 69.
47. Mc Daniel P.R., Connell J.W., Orwoll R.A. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 543.
48. Connell J.W., Hergenrother P.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 11. P. 1667.
49. White E.H., Harding M.C. // Photochem. Photobiol. 1965. V. 4. № 6. P. 1129.
50. Connell J.W., Croall C I. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 2. P. 162.
51. Connell J.W., Hergenrother P.M., Wolf P. // Polym. Matl. Sci. Eng. Proc. 1990. V. 63. P. 366.
52. Connell J.W., Hergenrother P.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 16. P. 3507.
53. Lu J., Miyatake K., Hill A.R., Hay A.S. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 17. P. 5860.
54. Bentiss F., Lagrenee M., Traisnel M., Mernary B., Elattari H. // J. Heterocycl. Chem. 1999. V. 36. № 1. P. 149.
55. Bentiss F., Lagrenee M., Traisnel M., Mernary B., Elattari H. // J. Appl. Electrochem. 1999. V. 29. P. 1073.
56. Shaikh A.A.G., Hill A.R., Shaikh P.A., Hay A.S. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 23. P. 8728.
57. Mackinnon S.M., Wang Z.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 10. P. 3467.
58. Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 3. P. 193.
59. Hergenrother P.M., Smith J.G., jr., Connell J.W. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 411.
60. Hergenrother P.M., Smith J.G., jr., Connell J.W. // Polymer. 1993. V. 34. № 4. P. 856.
61. Hergenrother P.M., Connell J.W., Smith J.G., jr. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. / Ed. by R.K. Eby. Pittsburg: Mater. Res. Soc., 1993. V. 305. P. 21.
62. Smith J.G., jr., Connell J.W., Sioishi E.J., Hergenrother P.M. // High Perform. Polym. 1995. V. 7. № 1. P. 41.
63. Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 1098.
64. Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 12. P. 3099.
65. Sayigh A.A., Tucker R.W., Ulrich H. Pat. 3708439 USA. 1973.
66. Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 646.
67. Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 8. P. 1742.
68. Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. № 12. P. 3099.
69. Connell J.W., Hergenrother P.M. // Polym. Matl. Sci. Eng. Proc. 1989. V. 60. P. 527.
70. Xu J., Meng Y.Z., Wang S.J., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 2. P. 262.
71. Xu J., Meng Y.Z., Wang S.J., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 10. P. 3328.
72. Berard N., Paventi M., Chan K.P., Hay A.S. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1994. V. 77. P. 379.
73. Berard N., Hay A.S. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 148.
74. Baek J.B., Harris F.W. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2000. V. 41. № 1. P. 157.
75. Connell J.W., Hergenrother P.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 172.
76. Connell J.W., Hergenrother P.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 17. P. 3739.

77. *Baek J.B., Chien L.-C.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 607.
78. *Hergenrother P.M., Connell J.W.* Pat. 4908426 USA. 1990.
79. *Hergenrother P.M., Connell J.W.* Pat. 5010197 USA. 1991.
80. *Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Бабич С.А., Раубах Х., Едлинский З., Паливода А.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 664.
81. *Mandal B.K., Maiti S.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1985. V. 23. № 6. P. 317.
82. *Maiti S., Das S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 957.
83. *Strukelj M., Hay A.S.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 2. P. 164.
84. *Meng Y.Z., Hill A. R., Hay A.S.* // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 206.
85. *Strukelj M., Hay A.S.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 26. P. 6870.
86. *Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S., Wang S.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 19. P. 3218.
87. *Strukelj M., Hay A.S.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4721.
88. *Herbert C.G., Ghassemi H., Hay A.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 6. P. 1095.
89. *Meng Y., Abu-Yousef I.A., Hill A.R., Hay A.S.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 25. P. 9185.
90. *Hergenrother P.M., Jensen B.J., Havens S.J.* // Polymer. 1988. V. 29. № 2. P. 358.
91. *Percec V., Clough R.S., Rinaldi P.L., Litman V.E.* // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 353.
92. *Percec V., Clough R.S., Rinaldi P.L., Litman V.E.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5889.
93. *Malmstrom E., Hult A.* // J. Macromol. Sci., Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 37. № 4. P. 555.
94. *Kim Y.H.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1685.
95. *Kim Y.H., Webster O.* // J. Macromol. Sci. C. 2002. V. 42. № 1. P. 55.
96. *Jikei M., Kakimoto M.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1233.
97. *Gao C., Yan D.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 183.
98. *Haussler M., Tang B.Z.* // Adv. Polym. Sci. 2007. V. 209. P. 1.
99. *McDaniel P.R., Orwoll R.A., Connell J.W.* // Polymer. 1997. V. 38. № 24. P. 6023.
100. *Connell J.W., Hergenrother P.M.* // Polym. Mater. Sci. Eng Proc. 1989. V. 60. P. 527.
101. *Connell J.W., Hergenrother P.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 11. P. 1667.
102. *Connell J.W., Hergenrother P.M.* // Soc. Adv. Mater. Proc. Eng Ser. 1990. V. 35. P. 432.
103. *Connell J.W., Hergenrother P.M.* // High Perform. Polym. 1990. V. 2. № 4. P. 211.
104. *Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 646.
105. *Lu J., Miyatake K., Hill A.R., Hay A.S.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 17. P. 5860.
106. *Wang Z.Y., Carvalho H.M.D., Hay A.S.* // Chem. Commun. 1991. № 17. P. 1221.
107. *Lu J., Hill A.R., Hay A.S., Maindrum T., Dodelet J.P., Lam J., D'Iorio M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 15. P. 2740.
108. *Martinez C.A., Hay A. S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 9. P. 1781.
109. *Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 431.
110. *Smith J.G., jr., Connell J.W., Hergenrother P.M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 875.
111. *Connell J.W., Smith J.G., jr., Hergenrother P.M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 525.
112. *Wang J., Gao Y., Hill A.R., Hay A.S.* // Macromolecules. 2008. V. 41. № 2. P. 298.
113. *Srinivasan S., Twieg R., Hedrick J.L., Hawker C.J.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 8543.
114. *Bass R.G., Waldbauer R.O., Jr., Hergenrother P.M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 292.
115. *Schuster M., Rager T., Noda A., Kreuer K.D., Maier J.* // Fuell Cells. 2005. V. 5. P. 355.
116. *Lafitte B., Jannasch P.* // Adv. Fuell Cells. 2007. V. 1. № 3. P. 119.
117. *Rusanov A.L., Kostoglodov P.V., Abadie M.J.M., Voytekunas V.Yu., Likhatchev D.Yu.* // Adv. Polym. Sci. 2008. V. 216. P. 125.

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ МЕТИЛИДЕНФТАЛИДА, ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕТИЛИДЕНФТАЛИДА

© 2009 г. С. Н. Салазкин\*, Г. Ш. Челидзе\*\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\* Институт кибернетики Академии наук Грузии  
380086 Тбилиси, ул. Сандро Эули, 5

Рассмотрены различные подходы к синтезу метилиденфталлида, который является перспективным мономером для получения полимеризационных термостойких полимеров и сополимеров. Установлены закономерности наиболее удачного варианта синтеза метилиденфталлида из *o*-ацетилбензойной кислоты при воздействии на нее в ДМФА хлористого тионила. Найденные оптимальные условия обеспечивают синтез метилиденфталлида с высокими выходами и чистотой. Использование для полимеризации высокочистого метилиденфталлида привело к образованию полиметилиденфталлида и его сополимеров в виде совершенно бесцветных оптически прозрачных термостойких стекол. Сополимеры метилиденфталлида со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и метилакрилатом обладают температурой стеклования до 220–260°C (при содержании звеньев метилиденфталлида ≥40 мол. %). Полиметилиденфталлид и сополимеры метилиденфталлида перспективны также в качестве полимеров для создания “умных” материалов.

### ВВЕДЕНИЕ

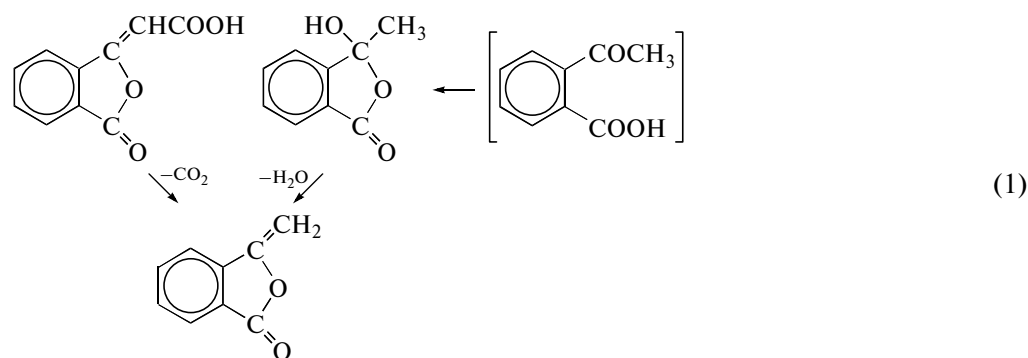
Полиметилиденфталлид (или полифталлиденметилен) [1–4] можно отнести к числу наиболее характерных представителей кардových полимеров. Впервые термин “кардовые полимеры”, предложенный Я.С. Выгодским, приведен в статье о сополимерах метилиденфталлида [5]. Среди известных кардových полимеров, которые достаточно подробно рассмотрены в ряде обзоров [6–9], полиметилиденфталлид содержит кардовые группы в наиболее “концентрированном” виде – в полимерной цепи кардовые фталлидные группы разделены между собой только одной метиленовой группой. Такая особенность химического строения приводит к высокой жесткости макромолекул полиметилиденфталлида, обеспечивающей высокую термостойкость полимера. Перспективность полиметилиденфталлида и сополимеров метилиденфталлида и интерес к их практическому использованию обусловлены не только такими их свойствами, как термостойкость и оптическая

прозрачность, важными для традиционных областей применения. В связи с результатами последних исследований свойств ряда фталлидсодержащих полимеров [10] можно предполагать, что полиметилиденфталлид и сополимеры метилиденфталлида могут обладать комплексом свойств, которые характерны для “умных” полимеров (например, эффект переключения электрического тока и(или) изменения оптических свойств в результате внешних воздействий).

Для дальнейшего совершенствования синтеза полимеров на основе метилиденфталлида и практического использования указанных полимеров решающее значение имеет эффективный синтез необходимого для этого мономера – метилиденфталлида, обладающего высокой чистотой.

К настоящему времени известны два пути синтеза метилиденфталлида: декарбоксилирование фталлиденуксусной кислоты и дегидратация *o*-ацетилбензойной кислоты.

E-mail: snsalsal@ineos.ac.ru (Салазкин Сергей Николаевич).



Первый путь, описанный в ранних работах [11, 12], приводит к низкому выходу (10% [11], а в [12] выход не указан) при плохом качестве мономера. Позднее [13] сочетанием в вакуумном сублиматоре процесса декарбоксилирования с одновременной возгонкой образующегося мономера нам удалось получить метилиденфталид с высоким выходом, при этом разработан и метод очистки мономера (выход до очистки 70–85%, после очистки – более 50–60%), одновременно усовершенствованы синтез и очистка фталилиденуксусной кислоты. Однако следует признать, что методы синтеза и очистки мономера остаются трудоемкими.

Второй путь [14, 15] заключается в дегидратации *o*-ацетилбензойной кислоты под действием химических реагентов (хлористый ацетил [14] и 50%-ная  $H_2SO_4$  [15]) и не обеспечивает высокого выхода (26% [14], а в [15] выход не указан) и удовлетворительного качества мономера. В дальнейшем [13] сочетанием в вакуумном сублиматоре процесса дегидратации с одновременной возгонкой образующегося мономера получен метилиденфталид с высоким выходом и большей чистотой, чем при синтезе первым путем при одновременном декарбоксилировании и возгонке мономера в вакуумном сублиматоре. Это позволило разработать более простой метод очистки мономера. В результате получение мономера вторым путем оказалось менее трудоемким и более эффективным (выход до очистки 60–70%, после очистки – более 50%).

Нами было впервые найдено [13], что метилиденфталид может быть получен при воздействии на *o*-ацетилбензойную кислоту системы хлористый тионил–ДМФА. В настоящей статье изложены результаты исследования этого метода синтеза метилиденфталид и полимеризации такого высококачественного мономера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

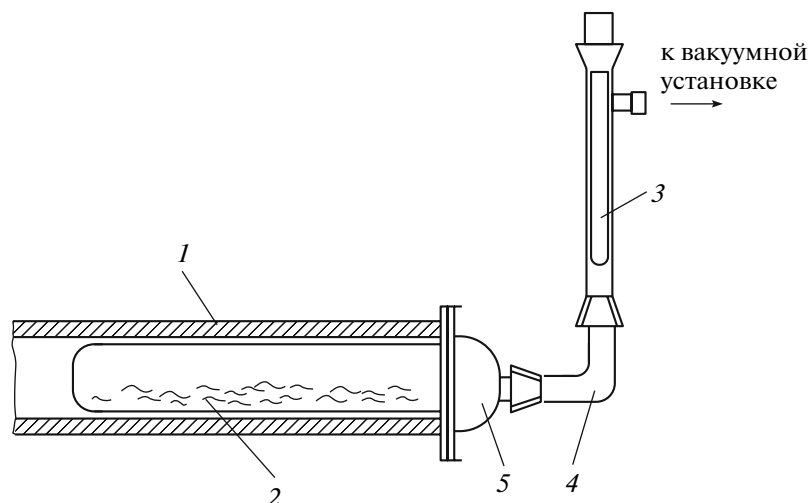
#### *Получение метилиденфталид из *o*-ацетилбензойной кислоты при воздействии хлористым тионилом в ДМФА*

В круглодонную колбу, снабженную водяным обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и мешалкой, загружали раствор 50 г (0.305 моля) *o*-ацетилбензойной кислоты (получена по методике [14]) в 190 мл (2.43 моля) сухого очищенного ДМФА, нагревали раствор до 60°C, добавляли 32.6 мл (0.46 моля) перрегнанного хлористого тионила при перемешивании (хлористый тионил вводили с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы была в пределах 60–62°C), выдерживали при 60°C в течение 1.5–2.0 ч и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Затем реакционную смесь небольшими порциями выливали при перемешивании в 4.25–5 кг смеси льда с водой (1 : 1, по массе). Выпавший метилиденфталид через 1–1.5 ч (после того, как растаял лед) отделяли на фильтре, промывали водой до нейтральной реакции и сушили при комнатной температуре в вакууме (<1 мм рт. ст.). Выход метилиденфталид 38.7 г (86% от теоретического). Окончательно метилиденфталид очищали возгонкой в вакууме (45°C/1 × 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.) в вакуум-сублиматоре (рис. 1). Выход чистого продукта (собран на крышке и в необогреваемой горизонтальной части сублиматора) 31.7 г (71% от теоретического).

Метилиденфталид–“сырец”, полученный по этому методу, содержит следы хлора (качественная реакция по Бельштейну). При возгонке метилиденфталид–“сырца” наблюдается четкое разделение продукта на несколько фракций: 1) чистый мономер, который собирается на крышке и в горизонтальной необогреваемой части вакуум-сублиматора (рис. 1); 2) смесь мономера с хлорсодержащими примесями – собирается на охлаждаемом (жидкий азот) “пальце” сублиматора (рис. 1); 3) полимерный остаток, который не возгоняется и содержит незначительное количество серы.

При повторной возгонке второй фракции (ее количество составляет всего лишь 1–2% от мети-





**Рис. 1.** Вакуум-сублиматор для высоковакуумной возгонки мономеров: 1 – печь, 2 – исходное вещество в обогреваемой части сублиматора, 3 – “палец”, охлаждаемый жидким азотом, 4 – горизонтальная необогреваемая часть, 5 – крышка сублиматора. Основная фракция мономера конденсируется на крышке сублиматора 5 и в меньшей степени в более удаленной части 4; на “пальце” 3, охлаждаемом жидким азотом, конденсируется незначительное количество мономера. При синтезе метилиденфталита обработкой *o*-ацетилбензойной кислоты  $\text{SOCl}_2$  в ДМФА конденсирующийся на пальце 3 метилиденфталит содержит хлорсодержащую примесь.

лиденфталита-“сырца”) можно собрать на “пальце” фракцию, обогащенную хлорсодержащей примесью, но и в данном случае содержание хлора в полученной смеси не превышает 1.5–2% (по элементному анализу).

#### Сушка и хранение метилиденфталита

Метилиденфталит на воздухе поглощает до 5–6 мас. % воды [16] (что соответствует до 0.5 моля воды на моль мономера), поэтому сразу после выгрузки метилиденфталита из вакуум-сублиматора его измельчали (порциями не более 10–15 г), помещали в вакуум-сублиматор над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , вакуумировали при комнатной температуре при 1 мм рт. ст. в течение 4–5 ч, заполняли эксикатор сухим аргоном, контейнер с мономером герметично закрывали и хранили при температуре от 0 до  $-5^\circ\text{C}$ . При таком хранении через 7–10 суток  $T_{\text{пл}}$  метилиденфталита не изменяется ( $58^\circ\text{C}$ ), он полностью растворяется в ацетоне, бензоле и ряде других растворителей, возгоняется со 100%-ным выходом, т.е. за такой промежуток времени мономер не претерпевает изменений. После более длительного хранения перед полимеризацией метилиденфталит следует возгонять в высоком вакууме, высушить, как описано выше, и только затем использовать.

#### Синтез метилиденфталита из хлорангидрида *o*-ацетилбензойной кислоты

Метилиденфталит получали из хлорангидрида *o*-ацетилбензойной кислоты (синтезирован по

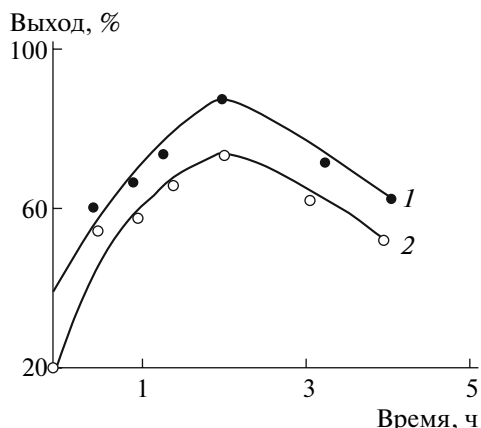
методике [17]) в растворе ДМФА по приведенной выше методике, только использовали 0.5 моля хлористого тионила на 1 моль хлорангидрида *o*-ацетилбензойной кислоты. Аналогично получали метилиденфталит и без добавления хлористого тионила. Выход “сырого” мономера составлял соответственно 69 и 34% (от теоретического). После очистки возгонкой в высоком вакууме метилиденфталит получен с выходом 70–75% (меньший выход из-за большого содержания в “сыром” продукте хлорсодержащих примесей).

ДМФА очищали по методике [18], модифицированной нами, т.е. после азеотропной отгонки с водой и бензолом примесей, перегонку очищенного ДМФА осуществляли дважды при  $25^\circ\text{C}/2$  мм рт. ст. (на специальной установке при охлаждении отгоняемого ДМФА смесью ацетон–сухой лед).

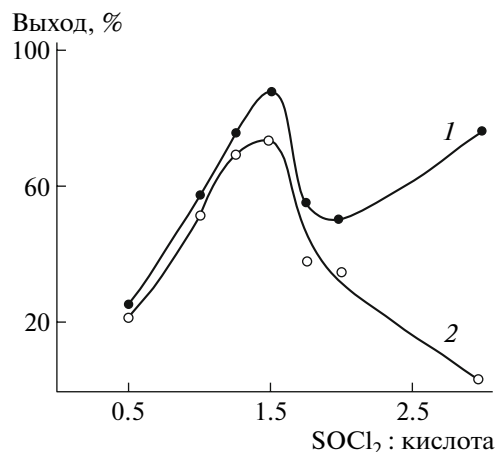
Полимеризацию и сополимеризацию метилиденфталита в растворе в ДМФА и в блоке осуществляли по описанным ранее методикам [2, 5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выше было отмечено, что нами был найден [13] наиболее эффективный метод синтеза метилиденфталита путем обработки *o*-ацетилбензойной кислоты хлористым тионилем в растворе ДМФА. Для этого способа выполнено всестороннее исследование с целью поиска оптимальных условий синтеза и очистки мономера и понимания особенностей превращения *o*-ацетилбензойной кислоты в метилиденфталит. Можно гипотетически предположить два пути протекания такого превращения: 1) дегидратация, при которой

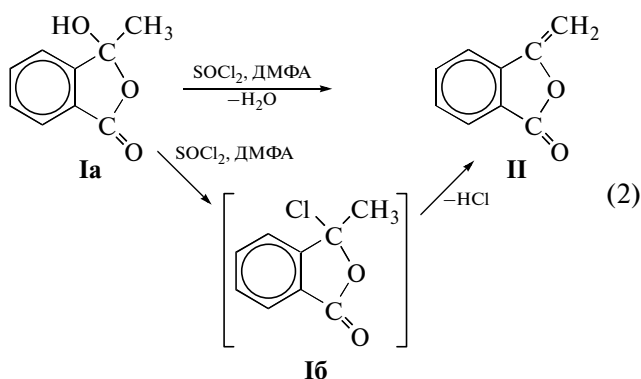


**Рис. 2.** Зависимость выхода метилиденфталида от продолжительности реакции. Здесь и на рис. 3–5: 1 – выход сырого продукта, 2 – выход чистого мономера.  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , мольное соотношение *o*-ацетилбензойная кислота :  $\text{SOCl}_2$  : ДМФА = 1.0 : 1.5 : 8.0. Продолжительность реакции отсчитывали после добавления  $\text{SOCl}_2$ ; в данных опытах  $\text{SOCl}_2$  добавляли 15 мин.



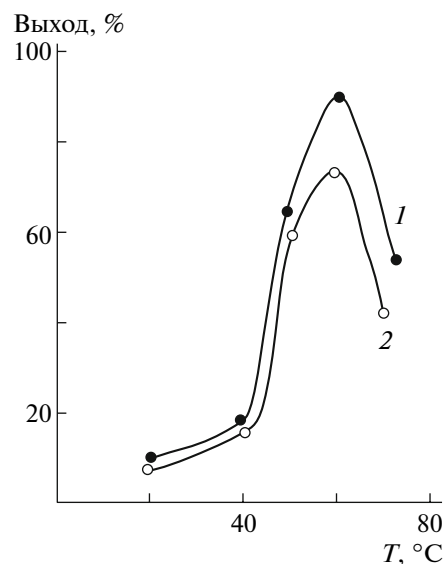
**Рис. 3.** Зависимость выхода метилиденфталида от мольного соотношения  $\text{SOCl}_2$  : *o*-ацетилбензойная кислота.  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , продолжительность 2 ч, ДМФА : *o*-ацетилбензойная кислота = 8.0 : 1.0 моль/моль.

хлористый тионил или его комплекс с ДМФА выполняют функцию дегидратирующего реагента; 2) образование промежуточного продукта – хлорангидрида *o*-ацетилбензойной кислоты<sup>1</sup> и его последующее дегидрохлорирование:



Исследовано влияние на выход как чистого метилиденфталида, так и метилиденфталида-“сырца” следующих параметров процесса: продолжительность, температура, соотношение  $\text{SOCl}_2$  : *o*-ацетилбензойная кислота, *o*-ацетилбензойная кислота : ДМФА (рис. 2–5 соответственно). Установлено, что максимальный выход мономера достигается при продолжительности реакции 2 ч. Увеличение количества  $\text{SOCl}_2$  с 0.75 до 1.50 молей на моль *o*-ацетилбензойной кислоты повышает выход мономера с 40 до 70%. Дальнейший рост количества  $\text{SOCl}_2$  существенно понижает выход чистого мономера из-за осмоления реакционной массы. Оптимальной температурой ре-

акции является температура  $60^{\circ}\text{C}$ . Поскольку реакция протекает экзотермично и резкое повышение температуры приводит к увеличению количества продуктов осмоления и к понижению выхода чистого мономера, необходимо регулировать скорость добавления хлористого тионила таким образом, чтобы температура реакционной массы была в пределах  $60\text{--}62^{\circ}\text{C}$ . Синтез мономера может быть эффективно реализован при достаточно высокой концентрации раствора (1 моль



**Рис. 4.** Зависимость выхода метилиденфталида от температуры реакции. Продолжительность 2 ч, мольное соотношение *o*-ацетилбензойная кислота :  $\text{SOCl}_2$  : ДМФА = 1.0 : 1.5 : 8.0.

<sup>1</sup> Хлорангидрид *o*-ацетилбензойной кислоты, как и *o*-ацетилбензойная кислота, существует в циклической форме (т.е. в псевдоформе).

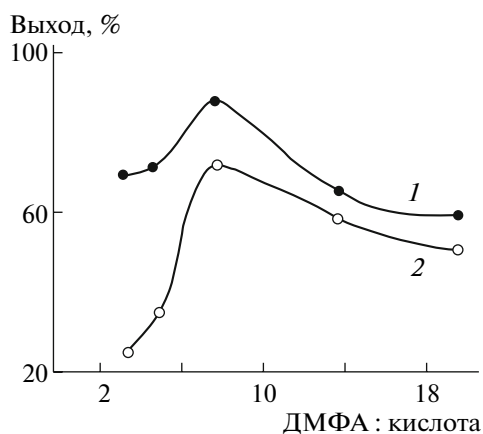


Рис. 5. Зависимость выхода метилиденфталита от соотношения *o*-ацетилбензойной кислоты и ДМФА.  $T = 60^\circ\text{C}$ , продолжительность 2 ч, мольное отношение *o*-ацетилбензойная кислота :  $\text{SOCl}_2 = 1.0 : 1.5$ .

исходной *o*-ацетилбензойной кислоты в 7–8 молях ДМФА).

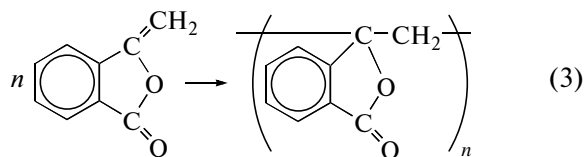
Для очистки полученного мономера достаточно возгонки в сублиматоре (рис. 1) в высоком вакууме при  $40\text{--}45^\circ\text{C}$ . При этом достигается четкое отделение чистого мономера от примесей: чистый мономер на крышке сублиматора и в горизонтальной необогреваемой части сублиматора; смесь мономера и примеси хлорсодержащего соединения (предположительно хлорангидрид *o*-ацетилбензойной кислоты) на охлаждаемом жидким азотом “пальце” сублиматора и нелетучий остаток в обогреваемой части сублиматора.

Наличие в продукте реакции примеси хлорсодержащего соединения позволяет предполагать, что это является косвенным свидетельством образования хлорангидрида *o*-ацетилбензойной кислоты (Iб), который можно представить промежуточным продуктом при получении мономера. Для проверки возможности такого варианта протекания реакции было исследовано превращение специально синтезированного хлорангидрида *o*-ацетилбензойной кислоты. Продукт Iб при  $60^\circ\text{C}$  в ДМФА претерпевает превращение с выходом 34% метилиденфталита-“сырца”, при введении в такую систему хлористого тионила в количестве 0.5 молей на 1 моль соединения Iб выход метилиденфталита-“сырца” увеличивается до 69%. Однако мономер, полученный из соединения Iб, загрязнен хлорсодержащей примесью в значительно большей степени, чем при синтезе из Ia. Это и является причиной более низкого выхода чистого мономера (не более 50%). С учетом экспериментальных данных можно предполагать, что при получении мономера из *o*-ацетилбензойной кислоты синтез мономера происходит не только путем дегидратации соединения Ia, но

и через образование соединения Iб с последующим его дегидрохлорированием.

Разработанный нами метод обеспечивает получение чистого метилиденфталита с выходом 60–65% (до 70%) и отличается от ранее известных наибольшей простотой и наилучшим качеством мономера.

Высокое качество получаемого мономера обеспечивает хорошие и воспроизводимые результаты при его полимеризации, приводящей к образованию полимера с высокой ММ и хорошими свойствами:



Для этого необходимо учитывать также и наши данные о влиянии воды на полимеризацию метилиденфталита, который легко присоединяет до 0.5 молей воды [16]. Мономер не должен содержать хлорсодержащих примесей, а содержание в нем воды допускается только в незначительном количестве ( $\ll 0.5\%$ ). В этом случае удастся успешно осуществить полимеризацию и сополимеризацию метилиденфталита как в массе, так и в растворе при иницировании термически и перекисями. В случае полимеризации метилиденфталита в растворе в ДМФА (концентрация 4 г мономера в 10 мл растворителя, иницирование 0.1% перекиси бензоила при  $60^\circ\text{C}$ ) получен полиметилиденфталид с  $\eta_{\text{пр}} = 0.86$  дл/г (ДМФА) и  $M_w = 1 \times 10^5$  (метод рассеяния света). Полимеризацией в растворе путем изменения условий легко получить полиметилиденфталид с  $\eta_{\text{пр}} > 1.1$  дл/г (ДМФА). При полимеризации в массе образуется полиметилиденфталид с  $\eta_{\text{пр}} = 0.8\text{--}2.5$  дл/г (ДМФА), в ряде случаев образуется и нерастворимый полимер.

Здесь целесообразно сопоставить по некоторым основным свойствам (прежде всего термо- и теплостойкость, растворимость) полиметилиденфталид и полидифениленфталид (подробно рассмотрен в обзоре [19]), в которых фталидные группы соединены наиболее простыми фрагментами — метиленовой группой или фрагментом дифенила. Такое сопоставление полезно и в связи с тем, что для полидифениленфталита очень подробно изучены свойства [20], которые позволяют относить его к “умным” полимерам.

Полиметилиденфталид хорошо растворим в сильно полярных протонных и апротонных растворителях: трифторуксусной кислоте, 85%-ной муравьиной кислоте, ДМСО, моногидрате 1,1,3,3-тетрафтор-1,3-дихлорацетона, гексафторизопропиловом спирте, трифторэтиловом спирте, сесквигидратах пентафтормонохлорацетона и

гексафторацетона, концентрированной серной кислоте, сульфолане, N-метилпирролидоне, ДМФА и трикрезоле (растворители расположены в примерном порядке убывания их растворяющей способности). Пожалуй, к хорошим растворителям можно отнести только трифторуксусную кислоту (по результатам оценки  $[\eta]$  и второму вириальному коэффициенту, см. рис. 6а–6в). Полиметилиденфталид не растворяется в бензоле, в котором прекрасно растворим полистирол (но полистирол не растворяется в трифторуксусной кислоте, 85%-ной муравьиной кислоте и ДМФА), и это отличие от полистирола по растворимости наглядно демонстрирует специфику влияния фталидной группы на растворимость. Полиметилиденфталид не растворяется также в хлороформе и *симм*-тетрахлорэтаноле, в которых прекрасно растворим полидифениленфталид.

Термическая устойчивость полиметилиденфталидов определяется его способностью к деполимеризации, которая характерна для полимеризационных полимеров. Деполимеризация в вакууме фиксируется начиная с 275°C, а интенсивный процесс наблюдается при 325°C. На воздухе этот процесс происходит при более низкой температуре (на 25°C ниже: начало деполимеризации фиксируется при 250°C, а интенсивный процесс развивается при 300°C). В этом отношении полидифениленфталид выгодно отличается от полиметилиденфталидов, поскольку он не претерпевает деполимеризации, и для него характерна температура начала потери массы около 440–460°C.

Ранее нами было показано [4], что температура стеклования полиметилиденфталидов должна составлять около 380–390°C (по некоторым оценкам 400–410°C), т.е. в этом отношении полиметилиденфталид должен быть сопоставим с полидифениленфталидом,  $T_g$  которого составляет 420°C. Однако данный потенциал полиметилиденфталидов по теплостойкости не удается реализовать из-за того, что его деполимеризация начинается при температуре, значительно более низкой (менее 300°C), чем его предполагаемая температура стеклования. Мономер, выделяющийся при деполимеризации (или содержащийся в полиметилиденфталиде при неполной полимеризации в массе), приводит к пластификации полимера, и  $T_g$  полиметилиденфталидов, наблюдаемая при его испытаниях, никогда не достигает 300°C (в зависимости от получения образцов – полимеризация в массе при разных режимах или формование полимера, выделенного после полимеризации и отмытого от мономера, –  $T_g = 215–240°C$ ). В связи с такой ситуацией, возможно, более удачным является использование метилиденфталидов в сополимеризации с обычными хорошо известными мономерами (стирол, метилметакрилат, метилакрилат, акрилонитрил). Так, получены сополимеры

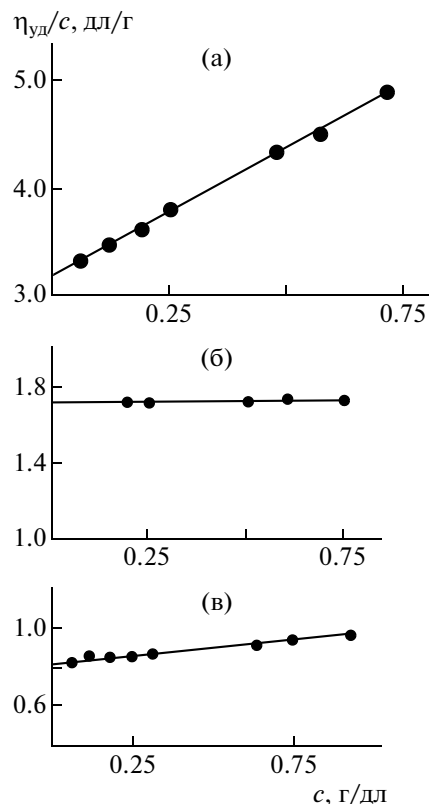


Рис. 6. Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов полиметилиденфталидов в трифторуксусной кислоте (а), в диметилсульфоксиде (б) и в ДМФА (в). Полимер получен в растворе ДМФА при 60°C, в присутствии 0.1 мас. % перекиси бензоила в течение 12 ч.

метилиденфталидов со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и метилакрилатом, имеющие  $T_g = 220–260°C$ . Для синтеза этих сополимеров с  $T_g > 200°C$  для сополимеров с первыми тремя сомономерами достаточно содержания звеньев метилиденфталидов 40 мол. %. Принципиальное значение имеет следующий факт. Сополимеры с очень небольшим содержанием стирола (10–20 мол. %), метилметакрилата (10 мол. %) и метилакрилата (10 мол. %) имеют  $T_g \geq 260°C$  (270°C для сополимеров стирола). Данный факт свидетельствует о том, что введение в состав сополимеров перечисленных сомономеров не только не понижает, а даже несколько увеличивает реальную температуру стеклования. Возможно, это обусловлено тем, что синтез сополимеров приводит к увеличению устойчивости к деполимеризации. На это указывают результаты исследования термостойкости ряда сополимеров. Прозрачность блоков, получаемых при сополимеризации в массе, достигается лишь при определенных соотношениях сомономеров. Прозрачность сополимеров метилиденфталидов обеспечивается при содержании стирола, метилметакрилата и мети-

лакрилата не более 30 мол. % и при содержании акрилонитрила не более 50 мол. %.

Полиметилиденфталид характеризуется низкой устойчивостью к ударной нагрузке (удельная ударная вязкость блока 1–2 кДж/м<sup>2</sup>); столь высокая хрупкость полиметилиденфталита, по-видимому, обусловлена очень высокой концентрацией фталидных групп в макромолекуле. В этом отношении полидифениленфталид обладает комплексом лучших свойств: прессованные образцы на его основе имеют удовлетворительную устойчивость к ударным нагрузкам (удельная ударная вязкость 7–8 кДж/м<sup>2</sup>), а пленки характеризуются не только высокой прочностью, но и в отличие от хрупких пленок полиметилиденфталита, они эластичны (прекрасно выдерживают многократные изгибы). Синтез сополимеров метилиденфталита при содержании сомономеров до 30 мол. % не решает проблемы устранения хрупкости для блочных образцов таких сополимеров (удельная ударная вязкость составляет 1–3 кДж/м<sup>2</sup>). К настоящему времени только сополимеры метилиденфталита с акрилонитрилом при содержании его звеньев 50 мол. % имеют удовлетворительную удельную ударную вязкость (7–8 кДж/м<sup>2</sup>); в случае модификации такого сополимера небольшим количеством сшивающего агента удалось повысить удельную ударную вязкость до 11 кДж/м<sup>2</sup>.

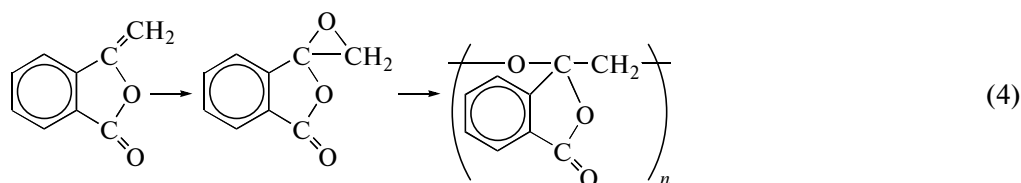
В заключение целесообразно наметить перспективы развития исследований, направленных на совершенствование синтеза и свойств полиметилиденфталита. Такие исследования в настоящее время обеспечены надежным и относительно простым синтезом мономерно чистого метилиденфталита.

Важнейшей задачей остается повышение температуры начала деполимеризации и в связи с этим лучшее использование принципиальной возможности получения полимеров с большей температурой стеклования. Для решения такой задачи целесообразны несколько подходов: поиск новых иницилирующих систем (например, ис-

пользование комплекса ДМФА·BF<sub>3</sub> повышает температуру начала деполимеризации не менее чем на 25°C) или стабилизирующих добавок; уточнение роли возможных примесей; синтез новых сополимеров при подборе сомономеров, использование которых приведет к увеличению термостабильности. К данной проблеме примыкает задача повышения устойчивости к термоокислению, которое вызывает окраску полиметилиденфталита на воздухе (показано, что окрашивание происходит только в поверхностном слое блоков). Для решения этой задачи целесообразны те же подходы, что и для борьбы с деполимеризацией (на примере сополимеров метилиденфталита со стиролом и метилакрилатом показан наибольший эффект в повышении температуры, при которой наблюдается появление окраски, с 220 до 230 и 240°C), а также защита поверхности покрытием из термостойкого полимера (например, полиариленаэфиркетона). Определенное значение имеет поиск таких новых сомономеров, применение которых увеличит содержание их звеньев в сополимере при его прозрачности и(или) позволит получить сополимеры с высокой температурой стеклования при малых количествах метилиденфталита. Важным является развитие наших достижений по синтезу новых прозрачных блоков полиметилиденфталита и сополимеров метилиденфталита, содержащих такие важные добавки, как сцинтилирующие вещества или комплексы с лантаноидами (например, комплексы лантана или церия).

Очень важно обратить внимание на то, что метилиденфталид – ценный мономер для синтеза не только рассмотренных выше полиметилиденфталита и сополимеров метилиденфталита, но и для еще не известного стереорегулярного полиметилиденфталита.

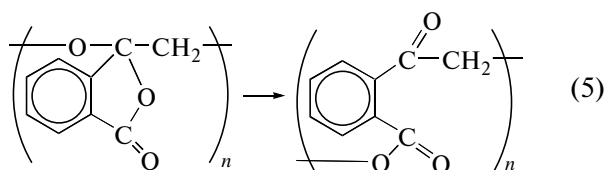
Метилиденфталид может быть также использован для синтеза такого интересного мономера, как окись метилиденфталита, при полимеризации которой в принципе возможно образование оптически активного прозрачного полимера:



Возможность реализации этой идеи будет зависеть от стабильности полимера, образующего-

ся при полимеризации окиси. Данный полимер следует рассматривать как псевдоэфир, который

в принципе может изомеризоваться по следующей схеме:



Не исключено, что изомеризация будет происходить обратимо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coower H.W., Shearer N.H., Dickey J.V. Pat. 2618627 USA. 1952.
2. Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Коршак В.В., Челидзе Г.Ш., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Мажельский А.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 205.
3. Родэ В.В., Журавлева И.В., Гамза-Заде А.И., Салазкин С.Н., Челидзе Г.Ш., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 4. С. 926.
4. Коршак В.В., Салазкин С.Н., Виноградова С.В., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Челидзе Г.Ш., Бычко К.А., Комарова Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 150.
5. Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Челидзе Г.Ш., Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Бычко К.А., Комарова Л.И., Журавлева И.В., Коршак В.В. // Пласт. массы. 1971. № 8. С. 10.
6. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
7. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1974. V. 11. P. 45.
8. Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ АН СССР, 1975. Т. 7. С. 14.
9. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266.
10. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399.
11. Gabriel S. // Ber. 1884. V.17. S. 2521.
12. Mowry D.T., Mills Ch.L. Pat. 2489972 USA. 1948.
13. Виноградова С.В., Коршак В.В., Салазкин С.Н., Челидзе Г.Ш. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 6. С. 1389.
14. Yale H.L. //J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 6. P. 1547.
15. Tatsuo Kariyone, Shuichi Shimizu // J. Pharm. Soc. Jpn. 1953. V. 73. P. 336.
16. Челидзе Г.Ш., Салазкин С.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 8. С. 1882.
17. Renson M. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1961. V. 70. P. 77.
18. Общий практикум по органической химии / Пер. с немецкого под ред. А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. С. 613.
19. Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1244.
20. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.

## CYCLIC AND MULTICYCLIC POLYMERS BY THERMODYNAMICALLY CONTROLLED POLYCONDENSATIONS – THEORY AND EXPERIMENTS

© 2009 г. H. R. Kricheldorf, N. Lomadze

*Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Bundesstr. 45, D-20146 Hamburg, Germany*

*E-mail: kricheld@chemie.uni-hamburg.de*

**Abstract**—Thermodynamically controlled polycondensations (TCPs) are defined as stage-growth polymerizations involving condensation step with rapid equilibration including “back-biting degradation”. It is theoretically demonstrated that the molar concentration of linear chains responsible for their cyclization tendency dramatically decreases with higher conversions, so that a clean TCP yields 100% cycles at 100% conversion. Therefore, a TCP with 100% conversion yields the same reaction product as are equilibration of monomeric or oligomeric heterocycles (in this connection a new definition of conversion is presented). In contrast, the classical theory of TCPs elaborated by Stockmayer and Flory postulates 2.5–3.0 weight% of cycles in combination with one giant linear chain (97.0–97.5 weight%) as the endproduct of 100% conversion. Furthermore, it is demonstrated that the new theory of TCPs also applies to “ $a_2 + b_n$ ” polycondensations. When the equilibrium favors smaller cycles, spirocycles and low molar mass multicycles are thermodynamically favored over macrocyclic networks. Experimental results discussed in this work concern nylon-6 and nylon-7/-6,8, poly(1,3-dioxolane), tin containing polyethers, and multicyclic polyethers derived from germanium, tin, titanium and zirconium alkoxides.

### INTRODUCTION

The first theory of step-growth polymerizations in general and polycondensations in particular was developed by Carothers [1] and Flory [2] (CF-theory). This theory and the underlying experiments have several historically important merits. For instance, Carothers and Flory demonstrated for the first time that the reactivity of endgroups does not depend on the chain length of oligomers and polymers. In contrast, Staudinger [3] and other experts [4] of polymer science had postulated that the reactivity of endgroups decreases with the chain length, a hypothesis which automatically includes that a step-growth polymerization can never yield high molecular weight polymers. Another immense success of Carothers' work was the development of the first man-made fibers based on Nylon-6.6. However, the original theory of step-growth polymerizations [1, 2] had two shortcomings. Firstly, it did not differentiate between kinetically-controlled (irreversible) and thermodynamically-controlled (reversible) polymerizations (KCPs versus TCPs). Secondly, it was believed in the years before 1950 that aliphatic chains containing more than 20 atoms in the chain have such a low cyclization tendency that cyclization reactions should not influence the course of stage-growth polymerizations.

Two citations should illustrate this point.

I. “One obvious important implication of this theory is that a cyclic structure for linear high polymers is very improbable” (W.H. Carothers in ref. [1]).

II. “However, in ordinary bifunctional condensations (no diluent) the primary product from mono-

mers (or dimers) of fifteen or more members is almost exclusively linear polymer. This results from the statistical improbability that the ends of a large chain of atoms connected by valence bonds, about which there is free rotation, will meet” (P.J. Flory in ref. [2]).

In 1950, two papers of Stockmayer and coworkers [5, 6] appeared which modified the original theory of Carothers and Flory. Stockmayer and coworkers demonstrated that a certain group of polycondensations (the historical experiments and calculations include syntheses of polyesters and polysiloxanes) involve rapid equilibration reactions, so that the reaction mixtures represent at any time the thermodynamical optimum. These equilibration reactions include the formation of cyclic oligomers by “back-biting degradation”, and Stockmayer's work was mainly concerned with calculations of cyclization tendencies and frequency distributions of cycles. This part of the Jacobson–Stockmayer (JS) theory is certainly correct, has many merits and is neither debated in this work nor was it criticized in our previous publication [16]. However, Stockmayer and coworkers did not question the original CF-theory symbolized by the Carothers equation (1) and illustrated by curve A in Fig. 1.

They still accepted that the main reaction product (in terms of weight%) of a TCP performed in bulk are linear chains, and at 100% conversion one simple giant chain in equilibrium with a small amount of cyclic oligomers should be the endproduct. This modified CF-theory (now called JS-theory) was later reviewed and confirmed by Flory [7], and Flory calculated that for polycondensations conducted in bulk the weight

percentage of cyclic reaction products should be of the order of 2.5–3.0 weight% (ref. [7], p. 328).

$$DP = \frac{1}{1-p} \quad (p = \text{conversion, according to definition of Eq. (4)}) \quad (1)$$

DP = average degree of polymerization

The CF- and JS-theories had formed the basis of the classical theory of polycondensations in all textbooks, and the further elaborated versions presented in the textbooks by Elias [8] and Odian [9] should exemplarily be cited. It also formed the basis of the comprehensive pioneering work of Korshak in the field of aromatic polycondensates [10–13]. However, about thirty years ago Stepto et al. [14, 15] and Gordon et al. [16, 17] have published speculative calculations postulating a competition of cyclization and chain growth for irreversible step-growth polymerizations in solution. Due to the lack of experimental evidence their work was largely ignored by other authors and citations are hard to find. More recently Kricheldorf and co-workers have shown [18–20] that in kinetically controlled polycondensations (KCPs) the formation of cycles may reach 100% at 100% conversion regardless of the initial monomer concentration, when side reactions are absent. All these cyclizations occur by intramolecular reactions of both endgroups. In TCPs, end-to-end cyclization is not hindered by back-biting cyclization. Therefore, the new theory of KCPs suggests that the classical JS-theory of TCPs is incorrect in predicting linear chains as the main reaction products at high conversions. Also in clean TCPs, 100% circular molecules should be formed at 100% conversion as outlined in a recent publication.[21] However, our theory of TCPs is in conflict with part of the JS-theory and was critically commented by Moratti [22]. The present work had the purpose to summarize theoretical arguments and experimental data relevant for a proper understanding of TCPs.

## EXPERIMENTAL

### Materials

$\delta$ -Aminovaleric acid and 7-aminoheptanolactam were purchased from Aldrich Co. (Milwaukee, WI, USA). The lactam was azeotropically dried with toluene and distilled in a vacuum of  $10^{-2}$  bar. 1,6-Hexamethylene diamine and suberic acid were purchased from ACROS Organics (Geel, Belgium) and used as received.  $\epsilon$ -Caprolactone (ACROS) was distilled over freshly powdered calcium hydride and afterwards over  $P_4O_{10}$  in a vacuum of  $10^{-1}$  bar.

### Synthesis of Hexamethylene Diamine Suberate (HS-Salt)

1,6-Hexamethylene diamine (0.5 mol) was dissolved in hot water (0.5 mL) and suberic acid (0.5 mL)

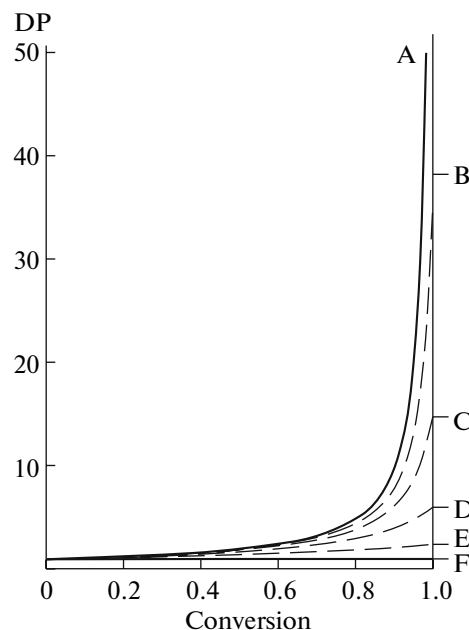


Fig. 1. Dependence of the degree of polymerization on conversion and efficiency of cyclization ( $V_p/V_c$ ) according to Eq. (8) (see ref. [14]). Curve A, ignoring cyclization, represents the classical “Carothers Equation.”

was added portionwise under reflux and with stirring. The hot solution was concentrated in vacuo, and when the HS-salt began to crystallize, dioxane was added portionwise to complete the precipitation. The precipitated HS-salt was isolated by filtration, washed with dioxane and dried at 65 in vacuo. Finally, it was dried over  $P_4O_{10}$  in a desiccator. Yield: 88%.

### Polycondensations

7-Aminoheptanolactam (80 mmol) and HS-salt (10 mmol) were weighed into a cylindrical reactor equipped with mechanical stirrer, gas-inlet and gas-outlet tubes. The reactor was placed into an oil bath preheated to 100°C and the temperature was rapidly raised to 250°C. The liberated water was removed with a slow stream of nitrogen. After 7.5, 23.5 or 47.5 h vacuum (10–1 mbar) was applied for 0.5 h.

### Measurements

Inherent viscosities of polyamides were measured in trifluoroethanol at a concentration of 2 g/L using an automated Ubbelohde viscometer thermostated at 20°C. The 400 MHz  $^1H$  NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 FT spectrometer in 5 mm o.d. sample tubes. Depending on the polymer,  $CDCl_3$ ,  $DMSO-d_6$  or  $CF_3CO_2D$  containing 10 vol% of  $C_6D_6$  served as solvents (with TMS as internal shift reference). MALDI-TOF spectra were measured with a Bruker Biflex III equipped with a nitrogen laser



**Table 1.** Fractionation of Nylon-7/6,8 by precipitation of repeated extraction

Fract. no.	Mode of fractionation	(Non)solvent used for precip. or extr.	Insol. fraction, %	Isolat. soluble <sup>a)</sup> fraction, %
1	Precipitation	Isoprop. + H <sub>2</sub> O (1/1)	87	—
2	Extraction	Ethanol	—	2.0
3	Extraction	Methanol	—	0.1
4	Extraction	Ethanol : TFE = 5 : 1	—	0.1
5	Extraction	Ethanol : TFE = 3 : 1	—	0.2
6	Precipitation	Ethanol : TFE = 5 : 1	73	1.7
7	Precipitation	Ethanol : TFE = 3 : 1	64	1.5

<sup>a)</sup> Relative to a theoretical yield of 100%.

**Table 2.** Fractionation of Nylon-7/6,8 by repeated precipitation

Fract. no.	Solvent (vol. fractions)	Non-solvent (vol. fractions)	Insol. fraction, %	Isolat. soluble <sup>a)</sup> fraction, %
1	CHCl <sub>3</sub> : TFE = 5 : 1	Isoprop. + H <sub>2</sub> O (1 : 1)	86	—
2	CHCl <sub>3</sub> : TFE = 4 : 1	Ethanol	82	2.5
3	CHCl <sub>3</sub> : TFE = 3 : 1	Ethanol : TFE = 3 : 1	70	10.0
4	CHCl <sub>3</sub> : TFE = 3 : 1	Ethanol : TFE = 1 : 1	65	3.5

<sup>a)</sup> Relative to a theoretical yield of 100%.

( $\lambda = 337$  nm). All mass spectra were recorded in the reflection mode using an acceleration voltage of 20 kV. Irradiation targets were prepared from CHCl<sub>3</sub> or trifluoroethanol solutions with dithranol as matrix and potassium trifluoroacetate as dopant.

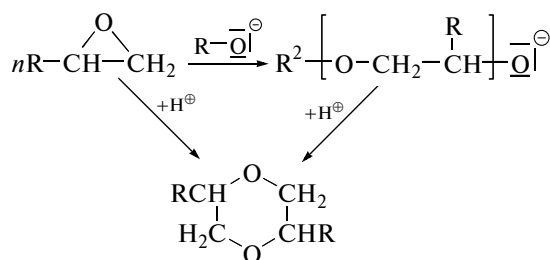
#### Fractionation According to Table 2

The crude polycondensates was dissolved in a mixture of CHCl<sub>3</sub> and trifluoroethanol, TFE, (volume ratio 4 : 1) and precipitated into a mixture of isopropanol and water (vol. ratio 4 : 1). The dry precipitate was dissolved in CHCl<sub>3</sub>/TFE (vol. ratio 4 : 1) and precipitated into ethanol. The dry precipitate was dissolved in CHCl<sub>3</sub> + TFE (vol. ratio 3 : 1) and precipitated into ethanol + TFE (vol. ratio 3 : 1). The dry precipitate was then dissolved in CHCl<sub>3</sub> + TFE (vol. ratio 3 : 1) and finally precipitated into an ethanol/TFE mixture having a 1 : 1 vol. ratio. All filtrates were brought to dryness and the solid remainder was mechanically (but not quantitatively) isolated. The volume ratios of polymer solutions / non-solvents used for the precipitation were around 1 : 12.

#### THERMODYNAMIC VERSUS KINETIC CONTROL OF POLYCONDENSATIONS

The differentiation between kinetically controlled (KC) and thermodynamically controlled (TC) reactions is of validity and usefulness for any kind of chem-

ical reactions and by no means limited to step-growth polymerizations. Unfortunately, almost all textbooks of polymer science ignore this aspect. Therefore, the first author of this work was frequently confronted with the situation that discussion partners and reviewers of his manuscripts were not informed about this aspect, and thus, a detailed comparison of KC and TC polymerizations seemed to be justified in this article.

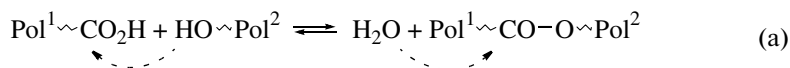
**Scheme 1.**

A KC polymerization is defined as a polymerization yielding the main product via the most rapid reaction (propagation) regardless if the main product is the thermodynamically most stable product or not. Characteristic for KCPs is the fact that individual  $\sigma$ -bonds (or products) formed in the beginning of the process are stable throughout the further course of the polymerization up to 100% conversion. Therefore, cyclic oligomers formed in an early stage of a KCP are stable and do not participate in any reaction during the further course of the polycondensation. Characteristic

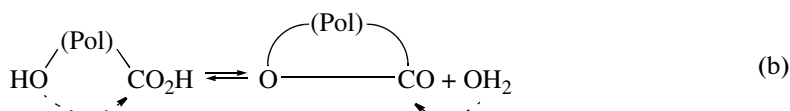
for TCPs is the existence of rapid equilibration reactions, which guarantee that the reaction mixture represents the thermodynamic optimum of the system at any stage of the polymerization. The difference between KCP and TCP is illustrated on the basis of a concrete example in Scheme 1. Successful polymer-

izations of oxiranes can only be achieved by anionic or metal alkoxide-initiated polymerizations, whereas strong acids catalyze total equilibration of all species with a predominant formation of dioxanes as the thermodynamically most stable component of the entire system.

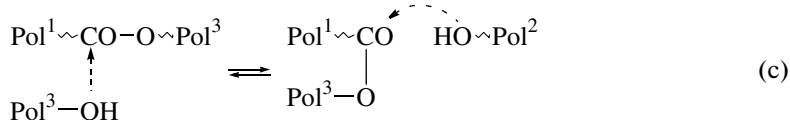
Intermolecular esterification hydrolysis



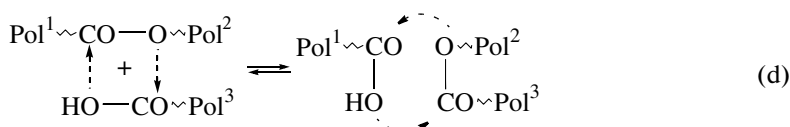
Intramolecular esterification hydrolysis



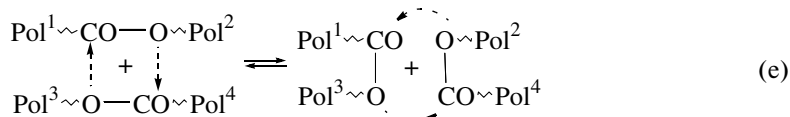
Alcoholytic transesterification



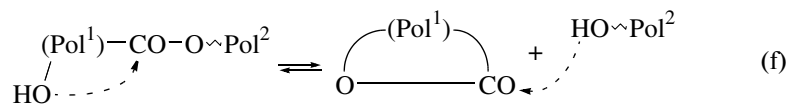
Acidolytic transesterification



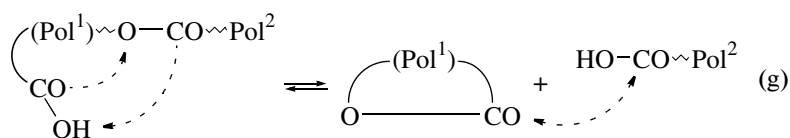
Ester-ester-interchange



Alcoholytic "back-biting degradation"

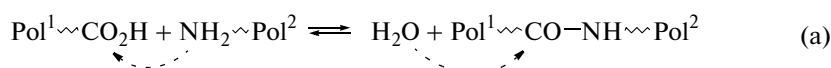


Acidolytic "back-biting degradation"

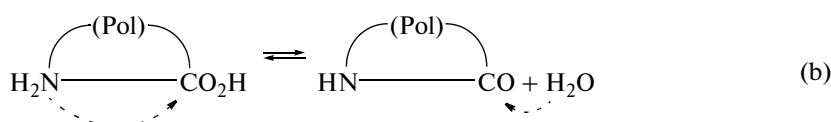


Scheme 2.

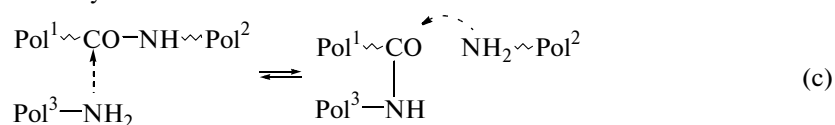
Intermolecular condensation/hydrolysis



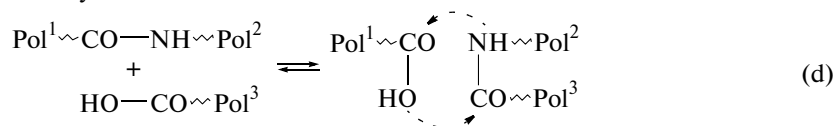
Intramolecular condensation/hydrolysis



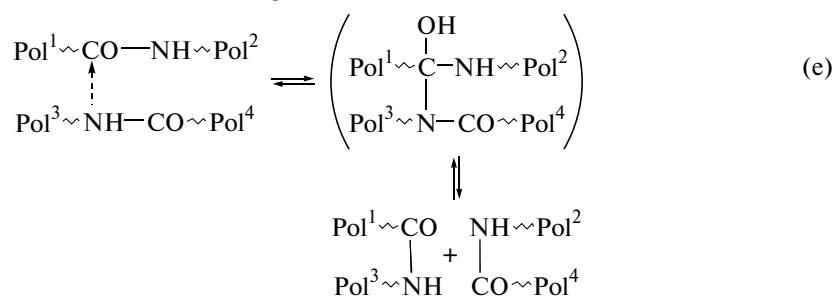
Aminolytic transamidation



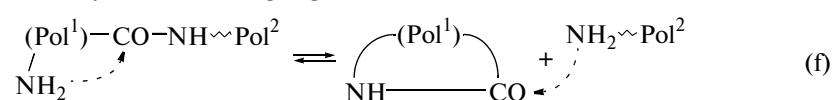
Acidolytic transamidation



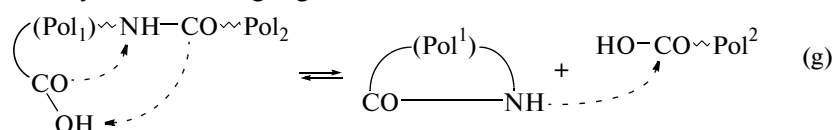
Amide-amide interchange



Aminolytic "back-biting degradation"



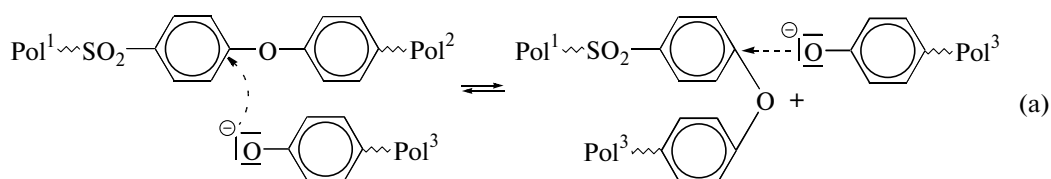
Acidolytic "back-biting degradation"

**Scheme 3.**

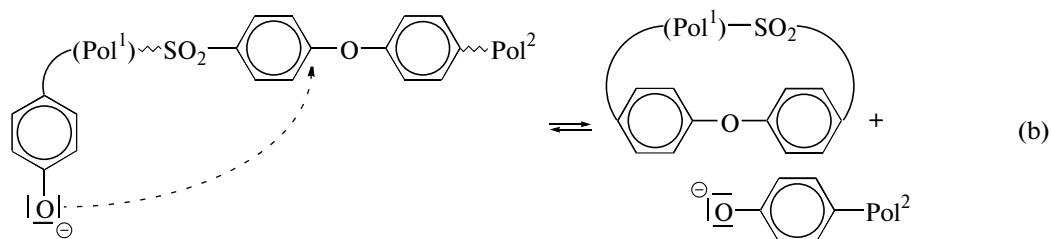
For polyesters and polyamides, seven kinds of equilibration reactions exist which are shortly defined in Schemes 2 and 3. The equilibration reactions typical for aromatic polyethers and aliphatic

polyethers are outlined in Schemes 4 and 5. Both anionic and cationic transilylation and "back-biting degradation reactions" exist in the case of polysiloxanes.

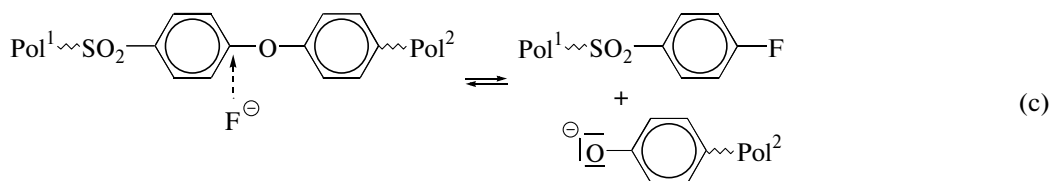
Phenolytic (anionic) transesterification



Phenolytic (anionic) "back-biting degradation"



CsF-catalyzed ether cleavage

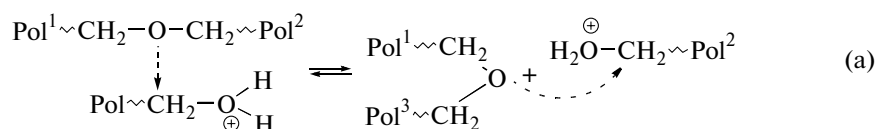


Scheme 4.

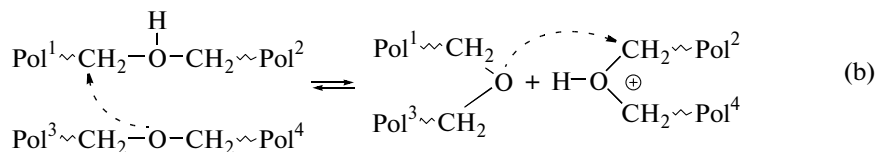
The proper understanding of Schemes 2–5 needs the following comments. The dotted arrows indicate a nucleophilic attack onto an electrophilic reaction partner. The transreactions may vary the molecular weight distribution, and thus, the polydispersity, but they do not influence the number average molecular weights ( $M_n$ ). The “back-biting degradations” may also broaden the molecular weight distribution but they may also reduce  $M_n$ . The energies of activation of individual equilibration reactions in a given system may vary over a broad range. Typically, ester–ester, amide–amide or ether–ether inter-

change reactions have a higher energy of activation than transreactions caused by activated endgroups. Furthermore, it should be mentioned that ester–ester and ether–ether interchange reactions require a catalyst at temperatures below  $400 \pm 50$  °C (at higher temperatures dissociation into radicals or ions may ease the interchange), whereas the amide–amide interchange does not need catalysts, provided that a proton is attached to the nitrogen as formulated in Scheme 3 and experimentally studied in ref. [23]. A detailed review of interchange reactions (transreactions) has recently been published [24].

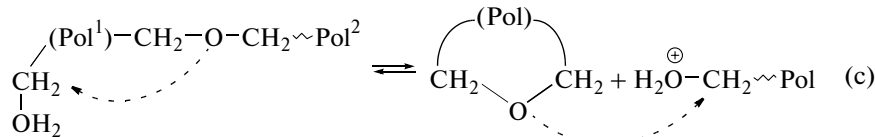
Alcoholytic (kationic) transesterification



Kationic ether–ether interchange



Alcoholytic (kationic) “back-biting degradation”



Scheme 5.

Finally, it is worth noting that KCPs and TCPs differ in the following important aspects. According to our new theory of KCPs [14], cyclic oligomers and polymers are the only reaction products of clean step-growth polymerization at 100% conversion. In our new theory of TCPs, we also postulate the formation of 100% cycles at 100% conversion [21] regardless of the initial concentration. However, there are two characteristic differences between a KCP and a similar TCP even at 100% conversion. Firstly, all cycles of a TCP are in equilibrium with each other (ring–ring equilibria below). Secondly, both frequency and mass distributions of the cycles resulting from a KCP are different from the distributions emerging from a TCP. Stock-

mayer and coworkers have pointed out that in the case of a TCP, the frequency of the cycles decreases with  $\text{DP}^{-5/2}$ , whereas the cyclization probability in KCPs decreases with  $\text{DP}^{-3/2}$ . These formulations were derived for flexible aliphatic chains (including polysiloxanes) and do not necessarily comply to less flexible polymers. Experimental studies of several research groups have meanwhile confirmed the  $\text{DP}^{-5/2}$  rule for the cyclic oligomers of various equilibrated ring systems with the exception of poly(ethylene terephthalate) [25–27]. Finally, it should be mentioned that syntheses of any kind of block copolymers are best achieved with KCPs, whereas the equilibration reactions typical

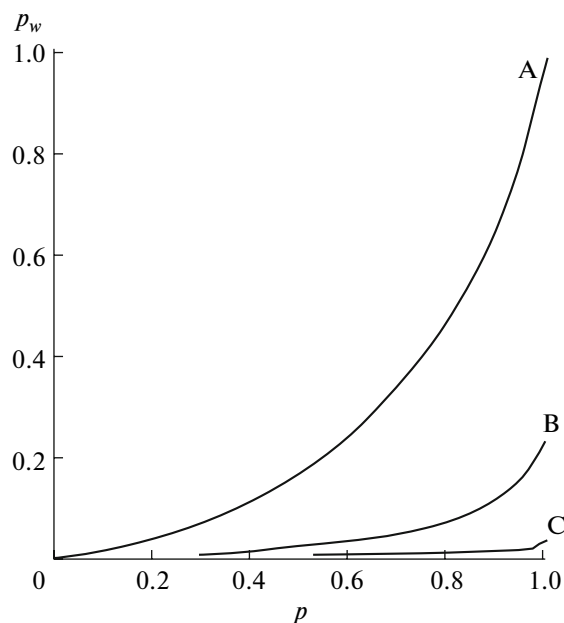


Fig. 2. Modified figure with original legend as published by Jacobson and Stockmayer as Fig. 2 in ref. [5].

for TCPs are particularly favorable for syntheses of random copolymers.

#### THE ROLE OF RING-RING EQUILIBRIA

The fully equilibrated reaction mixture of a TCP may be described as a combination of three types of equilibria: a) chain-chain equilibria; b) ring-chain equilibria; c) ring-ring equilibria.

This aspect has already been noticed by Jacobson and Stockmayer (J + S) [5] in saying: "It is clear that in complete equilibrium between rings and chain species any subset of molecules, such as the chain fraction, will be in an equilibrium distribution within itself." However, in their study of cyclization tendencies, those authors concentrated on ring-chain equilibria and never discussed the role of ring-ring equilibria. Yet, as pointed out in a recent publication [21], the role of ring-ring equilibria is decisive for a proper understanding of TCPs at high conversions (>99%).

On the basis of Eq. (2), J + S [5] (and Flory [7]) calculated the weight fraction of rings in a TCP conducted up to 100% conversion ( $p'$  or  $p = 1.0$ ). With variation of the concentration " $c$ " (more precisely:  $B'M_0/c$ ), the curves A, B, C in Fig. 2 were obtained. In the diagram curve C represents a TCP performed in bulk. The details of Eq. (2) are described and discussed in refs. [5] and [6] and should not be repeated here. What is important for the discussion in this work is the meaning of the terms  $p'$  and  $c$ . The so-called revised conversion of functional groups [7]  $p'$  is defined by equation (3) and means the conversion of the chain fraction alone, whereas  $p$  means the total conversion

of the entire reaction mixture (according to equation (4)). Assuming that the weight fraction of rings in TCP performed in bulk is small ( $\leq 2.5$  weight%), Stockmayer and Flory assumed  $p' \approx p$  for TCPs in bulk. Furthermore, J + S [5] defined " $c$ " as the molar concentration of monomer at  $p = 0$  or the sum of reacted and unreacted monomers at any higher conversion, and this concentration is, of course, independent of the conversion. The following important conclusions emerged from these assumptions and calculations summarized in Fig. 2:

$$W_r = (2B'M_0/c) \varnothing (p^2, 3/2) \quad (2)$$

$W_r$  = weight fraction of rings (see Fig. 3);  $B'M_0 \approx 0.01$  mL/g for aliphatic polymers;  $c$  = molar concentration of monomer units;  $p'$  = a revised conversion of functional groups according to equation (3);  $\varnothing$  values = were tabulated in ref. [5].

$$(1 - p') = (1 - p)/(1 - W_r) \quad (3)$$

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (\text{for step-growth polym.}) \quad (4)$$

$N_0, N_t$  = number of functional groups at zero or a later reaction time.

I. The molar ratio of cycles versus linear chains increases (at constant conversion) with decreasing concentration (the driving force behind this trend being a gain in entropy).

II. At 100% conversion, a TCP in bulk yields one giant chain representing approximately 97.5 weight% of the reaction product as the main product [5, 7]. This conclusion agrees with the original CF-theory illustrated in Fig. 1 (curve A), which postulates an infinite chain growth for a clean polycondensation approaching 100% conversion (curve C in Fig. 2). These assumptions, calculations and conclusions will now be discussed in the light of an alternative theory emphasizing the role of ring-ring equilibria.

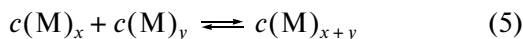
Our new theory of TCPs is characterized by the following points.

1. The molar ratio of rings versus cycles increases with the conversion and at 100% conversion, all reaction products are cycles regardless of the initial monomer concentration. A clean TCP free of side reactions and with perfect stoichiometry forms, of course, the basis of this theory quite analogous to the CF- and JS-theories.

2. At higher conversions (somewhere between 98 and 99.9%, depending on the individual system), the rings outnumber the linear species, and from this point on the thermodynamic parameters of the TCP (reaction enthalpy and entropy) are dominated by the ring-ring equilibria.

3. At high conversions (equation >99.9%), a TCP may be described as a ring equilibration process (Eqs. (5) and (6)) and the thermodynamical properties of the ring-ring equilibria limit the chain growth. In a reaction mixture containing  $n$  cycles of different size (DP).  $N!$  equilibration reactions exist (Eq. (5)),

and thus,  $N!$  equilibrium constants ( $K$ ) (Eq. (6)). Almost all of this equilibrium constants will be nearly identical, and thus, one constant representing the arithmetic average is sufficient to illustrate semiquantitatively the influence of the ring-ring equilibrium on the average degree of polymerization (Eq. (7)). The graphic presentation of this equation (already published before [17]) makes immediately clear that lower equilibrium constants reduce the maximum DP which can be achieved at 100% conversion under ideal conditions.



$$K = \frac{c(M)_{x+y}}{c(M)_x + c(M)_y} \quad (6)$$

$c(M)_x$  or  $c(M)_y$  means cyclic oligomers or polymers.

$$DP = \frac{1}{1 - p(1 - X^{-K})} \quad (7)$$

$X = \text{constant} > 1.0$ ;  $K = \text{average equilibrium constant of a ring-ring equilibrium}$ .

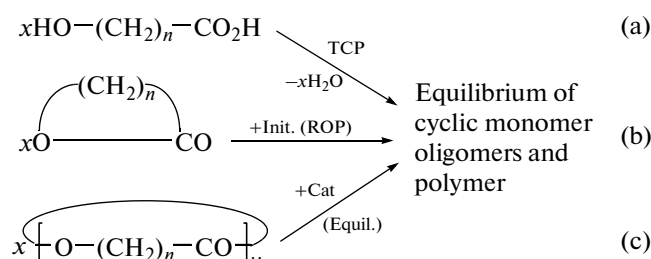
Two theoretical arguments (and the experimental data presented below) support the new theory. First, it has recently been demonstrated by Kricheldorf and coworkers [18–20] (in agreement with the calculations of Stepto et al. [14, 15] and Gordon et al. [16, 17]) that in KCPs cyclization competes with chain growth at any concentration and at any stage of the polycondensation (Eq. (8)), so that 100% rings will be formed at 100% conversion. It has been proven by MALDI-TOF mass spectroscopy that even long chains cyclize, and cyclic poly(bisphenol-A carbonate)s up to 55000 Da were identified [20, 30–32]. If long chains cyclize in KCPs, they will also do it in TCPs at sufficiently high conversions, because equilibration reactions do not hinder the end-to-end cyclization. Second, the calculations of Stockmayer and Flory, based on Eq. (2) and presented in Fig. 1, include a mistake. The term “ $c$ ” was defined as the total molar concentration of monomers and monomeric units (i.e., reacted monomers), which is independent of the conversion. However, the probability of end-to-end cyclization of linear species depends on the molar concentration of endgroups, and thus on the molar concentration of linear chains, and not on the concentration of their repeat units as discussed below in more detail.

$$DP = \frac{1}{1 - p(1 - X^{-V_p/V_c})} \quad (8)$$

$V_p = \text{rate of propagation}$ ,  $V_c = \text{rate of cyclization}$ ;  $X = \text{constant} > 1.0$ .

Our new theory of TCPs has the consequence that three different synthetic procedures, TCP, ring-opening polymerization (ROP) and ring equilibration, necessarily yield the same reaction products (Scheme 6). It is a fundamental property of any kind of chemistry that the nature of an equilibrium is independent of the reaction pathway. Therefore, different structures of starting materials and different catalysts or initiators

will not alter the equilibrium, if the final reaction conditions of the different synthetic approaches are identical (and if side reactions are avoidable). Therefore, a ROP conducted under thermodynamic control with an initiator concentration close to 0 yields the same mixture of equilibrated cycles as a clean TCP with 100% conversion, and a clean equilibration of monomeric, oligomeric or polymeric rings has the same consequence. In other words, an equilibration of monomeric or oligomeric cycles allows one to mimic a clean TCP with 100% conversion.



**Scheme 6.**

### THE ROLE OF THE CONVERSION

For the proper understanding of TCPs it is important to understand definition and consequences of the conversion. In contrast to organic or inorganic chemistry polymer chemistry needs three different definitions of conversions. For chain-growth polymerizations the consumption of monomers is decisive for the definition and experimental determination of the conversion as expressed in Eq. (9). For step-growth polymerization the definition of the conversion is based on the consumption of functional (end)groups according to Eq. (4). However, these definitions cannot be used to describe equilibrations of neat cycles regardless whether a monomeric, oligomeric or polymeric cycle serves as starting material of the process. In this case, 100% conversion needs to be defined by the equilibrium concentration of the cycle under investigation  $[C]_{\text{eq}}$ , and in Eq. (10) we propose, to the best of our knowledge, the first definition of the conversion for a ring-ring equilibration.

$$p = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} \quad (\text{for chain-growth polym.}) \quad (9)$$

$[M]_0$ ,  $[M]_t = \text{molar monomer concentrations at zero or a later reaction time}$ .

$$p = \frac{[C_n]_0 - [C_n]_t}{[C_n]_t - [C_n]_{\text{eq}}} \quad (\text{for ring-equilibration}) \quad (10)$$

$[C_n] = \text{molar concentration of cycles having the same DP}$ .

$$[L]_p = [L]_0(1 - p) \quad (11)$$

$L = \text{active linear species including monomers, oligomers and polymers}$ .

In a linear polycondensation (based on “ $a-b$ ” or “ $a_2 + b_2$ ” monomers) only the linear species (i.e.,

monomers, oligomers, polymers) possess reactive endgroups, whereas the cycles do not (three-dimensional polycondensations are different in this regard). Therefore, Eq. (11) is a direct consequence of Eq. (4) and says that the molar concentration of all linear species together decreases with the conversion and completely disappears at 100% conversion. Up to approximately 90% conversion the decrease of  $[L]_p$  mainly results from the consumption of monomers, whereas at higher conversion reactions of oligomers and polymers dominate the decrease of  $[L]_p$ . It is thus a logical consequence of Eqs. (4) and (11) that all reaction products must be cycles at 100% conversion.

In principle, the absence of reactive endgroups at 100% conversion may also be explained by the assumption that the final reaction product is an infinite chain. In his critical comments [22] on our previous publication [21] Moratti supported this alternative to defend the JS-theory. However, the syntheses of an infinite chain requires an infinite number of monomers which can never be prepared and handled by any human being or chemical company. Furthermore, the polycondensation of an infinite number of monomers requires infinite time and the sheer existence of an infinite chain requires infinite space. In other words, any argumentation with an infinite chain is absurd. However, any real chain possesses two endgroups, even if it is a giant chain, and thus, does not obey the definition of 100% conversion.

The importance of the conversion and of Eq. (11) for the proper understanding of TCPs and other step-growth polycondensations should be underlined by the following comments. According to Eq. (11) the molar concentration of all linear species decreases with higher conversions, and therefore, step-growth polymerizations are with respect to reactive polymer chains self diluting systems. The self-dilution favors, in turn, cyclization at the expense of chain-growth via the "Ruggli-Ziegler Dilution Principle" and it favors under TC the formation of cycles due to a gain in entropy as mentioned by Jacobson and Stockmayer [5]. Therefore, increasing conversion favors end-to-end cyclization until 100% cycles are formed at 100% conversion regardless, if a KCP or TCP is concerned. A simple calculation should highlight this aspect. When a polycondensation in bulk begins with a monomer concentration of 5 mol/l (e.g., synthesis of Nylon-6, 8) the total number of molecules amounts to  $3.1 \times 10^{24}$ . If all monomers form one giant chain immediately before 100% conversion the concentration is one molecule/l (at constant volume), what means the molar concentration has decreased by a factor of  $3.1 \times 10^{24}$ . This factor should be compared with calculations of Hild et al. [33] and experiments of several research groups [34–41] which found a high cyclization tendency of performed difunctional polymers with  $M_n \times 10^3$  Da (e.g., polystyrene bisanions) at concentrations of  $10^{-5}$  mol/l. Relative to this concentration a polycondensation with almost

100% conversion entails an additional dilution by a factor of  $10^{19}$ . It should be emphasized at this point that positive influence of dilution on the formation of cycles and the validity of Eq. (11) do not depend on whether a polycondensation is kinetically or thermodynamically controlled.

Another problematic aspect of the JS-theory and the role of conversion concerns the so-called critical concentration. According to the JS-theory a critical concentration exists for any TCP below which all reaction products may be cycles at 100% conversion. Yet, when the concentration is enhanced beyond this critical concentration long linear chains are formed and at 100% conversion one giant chain containing around 97% of the total mass is the endproduct [2,5]. The existence of such a critical concentration was also assumed by Ercolani et al. [42] and Moratti [22]. However, the change from 100% cycles to a reaction mixture containing linear polymers means a drop of conversion from 100% to a lower value and requires a ring-opening reaction. Yet, those authors do not explain where this ring-opening reaction comes from, and even a giant chain has two endgroups and does not obey the definition of 100% conversion. Finally, it should be mentioned that neither Flory nor Stockmayer have ever presented a polycondensation in bulk with nearly 100% conversion proving their theory.

#### CYCLIC POLYMERS BY TWO-DIMENSIONAL TCPs

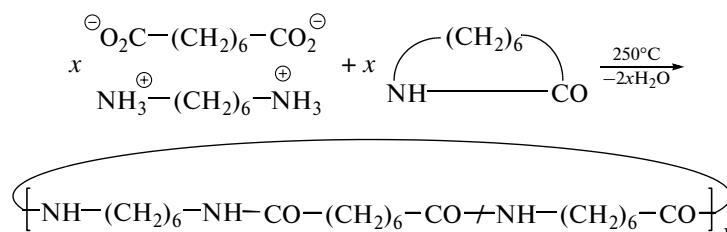
A variety of experimental results more or less disagreeing with the JS-theory was presented in a previous publication [21] and commented by Moratti [22]. In the following text a handful of new results and/or arguments will be discussed. Aliphatic polyamides are usually produced by polycondensations of  $\omega$ -amino acids or diamines plus dicarboxylic acid and by water-promoted polymerizations of lactams at temperatures above 240°C, so that the resulting polyamides remain in the molten state. Under these reaction conditions a variety of equilibration reactions take place which are summarized in Scheme 3. The formation of cyclic oligoamides under these reaction conditions is known for almost five decades. Several research groups [43, 49] have extracted and identified cyclic oligoamides up to masses around 1000 Da corresponding to DPs around 9, and it was believed that intensive extraction allows for an almost perfect separation of the circular oligomers from the linear chains of higher molecular weight. However, Kricheldorf et al. [50] recently studied polycondensations of  $\epsilon$ -amino caproic acid or mixtures of  $\epsilon$ -amino caproic acid and  $\epsilon$ -caprolactam at 250°C with optimization of the reaction conditions in direction of maximum molecular weights. According to the authors' theory of KCPs and TCP, all steps favoring high molecular weights, and thus high conversions, automatically favor the formation of circular polymers by end-to-end cyclization according to

Eq. (10). Technical syntheses of polyamides do not include optimization of the reaction conditions, because maximum molecular weights are not needed for most applications and render processing from the melt more difficult.

These experiments gave the following results.

1. Maximum molecular weights (number averages,  $M_{n,s}$ , around 45000 Da) were achieved after 24 h.
2. By precipitation and extractions around 28 weight % of oligomers and low molar mass polymers were removed and identified as cycles by MT mass spectrometry.
3. Cyclic polyamides up to masses of 9500 Da were identified. This identification was limited by the mass spectrometry not by the absence of higher cycles.
4. The insoluble remainder (72 weight%) still contained cycles with masses above 1000 Da, and linear chains were not detectable in the mass spectra.

These results demonstrate that extraction does not allow for a perfect separation of cyclic from linear polyamides (if present at all). Since nylon-6 exactly obeys the definition of a flexible chain as formulated and studied by Flory [41] and Stockmayer [5, 6] the content of cycles is far higher than calculated by those authors (see Fig. 2 [5] and citation of Flory [7]). In order to check the broader validity of the results obtained from nylon-6 a similar study was performed with copolyamides-7/6, 8. Nylon-7/6, 8 was selected for the following reasons. First, a lower crystallinity and higher solubility in organic solvents should be achieved easing extraction of cyclic species. The salt of 1,6-hexamethylene diamine and suberic acid (HS-salt) was an useful catalyst for the polymerization of 7-aminoheptanolactam (7-AHL). Since the repeat unit of the HS-salt and two 7-AHL units possess identical masses, these copolyamides look to MT mass spectrometry like a homopolymer regardless of their composition.



Scheme 7.

Copolyamides-7/6, 8 were prepared with compositions of 50/50, 60/40 and 80/20 (50/50 composition means two 7-AHL (Scheme 7) units plus one HS unit). It was found that the 50/50 copolyamide was completely soluble in methanol and large fractions of the 60/40 copolyamide were also soluble in methanol or ethanol. Therefore, the fractionation experiments were performed with the 80/20 composition. This fractionation was conducted by precipitation and extraction as described in Table 1 and gave the following results. Firstly, reprecipitation is more efficient than extraction. Secondly, all extracted products were proven by MT mass spectra to be cyclic oligomers and polymers. Thirdly, the MT mass spectrum of the remaining 67% polyamide exclusively displayed peaks of cycles (detectable up to 5000 Da) suggesting that more than 50 weight% of the original sample consisted of cycles. In order to check the reproducibility of these findings the "24-h sample" was fractionated by reprecipitation as illustrated in Table 2. The results obtained from this fractionation strategy were similar to those obtained from extraction. The soluble fractions were all identified by MT mass spectrometry as cyclic oligo- and polyamides and an insoluble remainder of 65% was isolated. The MT mass spectrum of this remainder

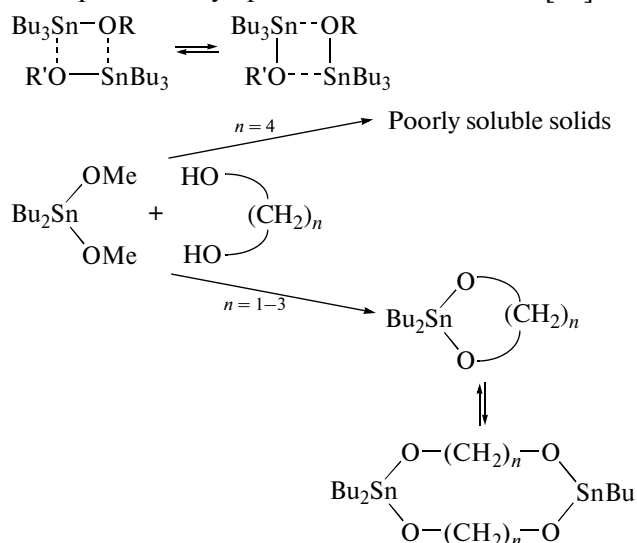
exclusively displayed peaks of cycles detectable up to 5000 Da (technical limit). In other words, the experiments with synthesis and fractionation of nylon-7/6, 8 confirmed our previous studies of nylon-6.

Quite recently, Casizzo et al. [52] presented a reinvestigation of the anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam. They find above 10 weight% of cyclic oligomers in their reaction product and concluded that this result does not agree with the JS-theory. Furthermore, it should be mentioned that a (poly)condensation of 5-aminovaleric acid was performed by the author at 250°C. In this case, a crystalline reaction product was obtained which according to its melting temperature and  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra consisted to  $98 \pm 1\%$  of  $\delta$ -aminovalerolactam [51]. Therefore, this polycondensation is an example where the equilibrium constant  $K$  in Eq. (7) is extraordinary high, so that the formation of cyclic monomer and oligomers dominates largely over chain-growth.

The technical production of polyesters such as poly(ethylene terephthalate), PET, and poly(butylene terephthalate), PBT, is another group of well known TCPs. Unfortunately, these TCPs are not suited for probing the JS-theory, because of the numerous side reactions. None-the-less, it should be mentioned that in PBT of moderate molecular weight ( $M_n$  around



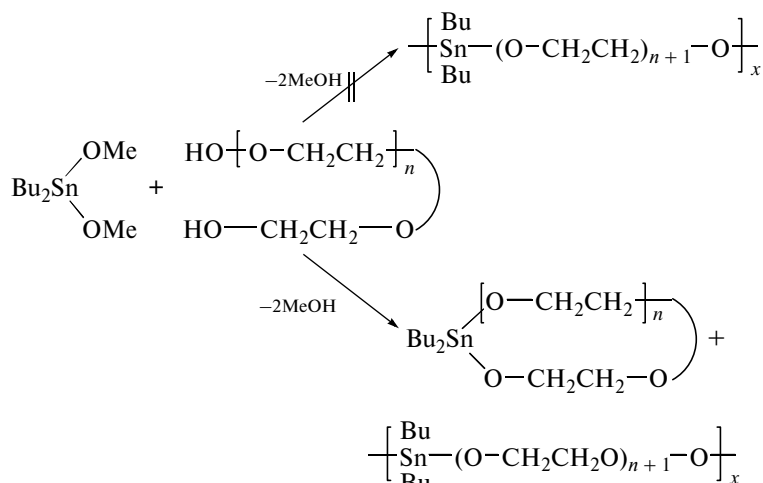
8000–10000 Da) cyclic oligomers and polymers were the predominant reaction products as detected by MT mass spectrometry up to masses of 12000 Da [53].



**Scheme 8.**

Polycondensations of  $\alpha, \omega$ -alkane diols with dibutyltin dimethoxide is a third group of TCPs which de-

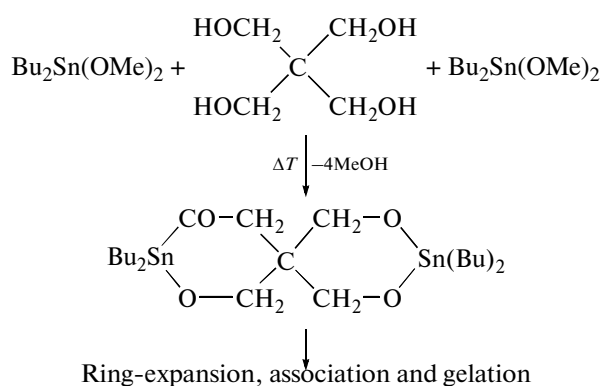
serves discussion. As outlined in Scheme 8, butyltin alkoxides undergo rapid exchange of alkoxide groups via donor–acceptor interactions without needing a catalyst [54, 55]. Polycondensations with ethane diol, 1,3-propane diol and 1,4-butane diol exclusively yielded mixtures of cycles [56–60]. With longer alkane diols solid difficult to characterize materials were obtained (Scheme 8). When  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  was (poly)condensed with monodisperse oligo(ethylene glycol)s ( $n = 1\text{--}5$  in Scheme 9), easily stirrable and soluble reaction products mainly consisting of the cyclic monomers were obtained in all cases [61]. Evidence for the predominant formation of cyclic monomers came from the  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra, because the chemical shift varied over a wide ppm range with the length of the oligo(ethylene glycol). For linear polymers almost the same chemical shift is expected regardless of the oligo(ethylene glycol) and solid materials or highly viscous melts should be formed. In summary, all the experimental findings presented above disagree with the predictions of the CF and JS-theory, but agree well with our hypothesis that also polycondensations in bulk tend to yield 100% cycles, when the conversion approaches 100%.



**Scheme 9.**

### MULTICYCLIC POLYETHERS FROM THREE-DIMENSIONAL TCPs

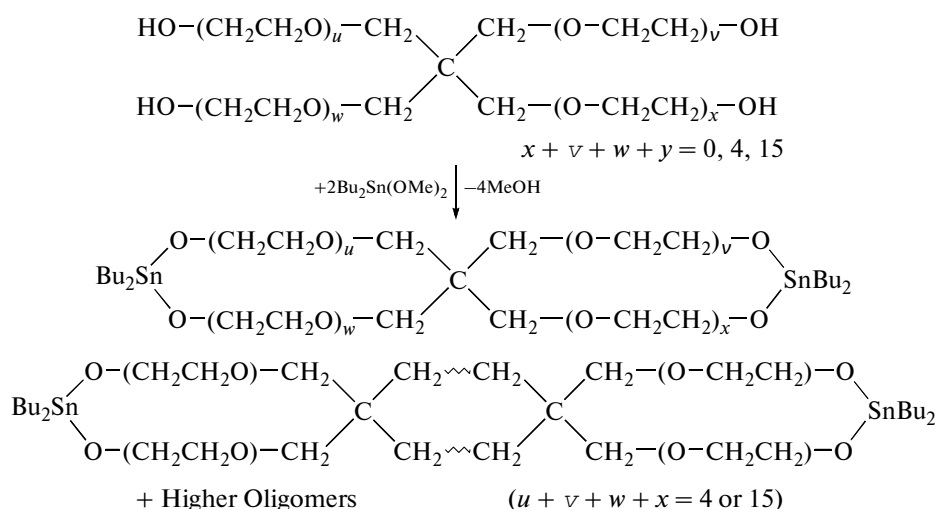
So-called “ $a_2 + b_4$ ” polycondensations were for the first time studied by Flory who used dicarboxylic acids as “ $a_2$ ” monomers and pentaerythritol as “ $b_4$ ” monomer. He studied polycondensations feed ratio of 2 : 1 (equifunctional polycondensations) and observed gelation at conversions  $\geq 58\%$ .



**Scheme 10.**

Such “three dimensional polycondensations” may be understood as analogs of two-dimensional (“ $a_2 + b_2$ ”) polycondensations in such a way, that extensive chain-growth yielding networks is seen as a parallel to the formation of giant linear chains in the JS-theory, whereas the formation of soluble multicycles represents the parallel to the exclusive formation of cyclic reaction products as postulated by the author. First results in this direction were obtained from polycondensations of pentyerythritol and  $Bu_2Sn(OMe)_2$  in concentrated toluene solution. Initially a clear solution as obtained presumably containing a spirocyclic species (Scheme 10). Yet, according to Scheme 8 the

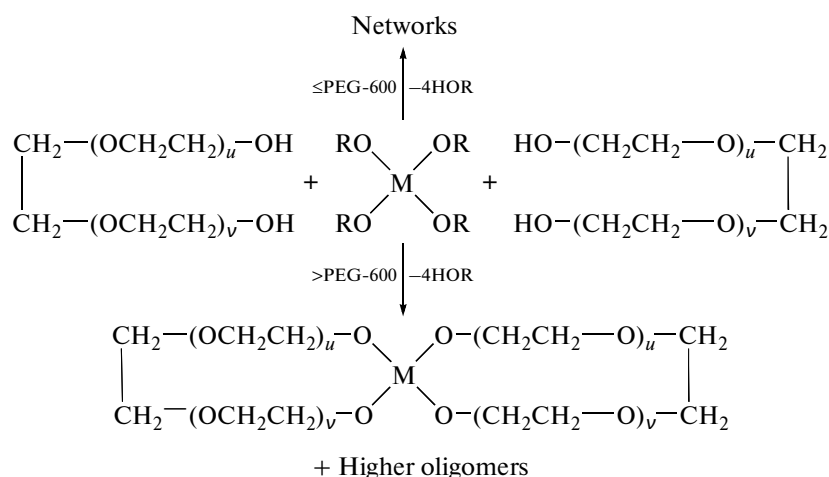
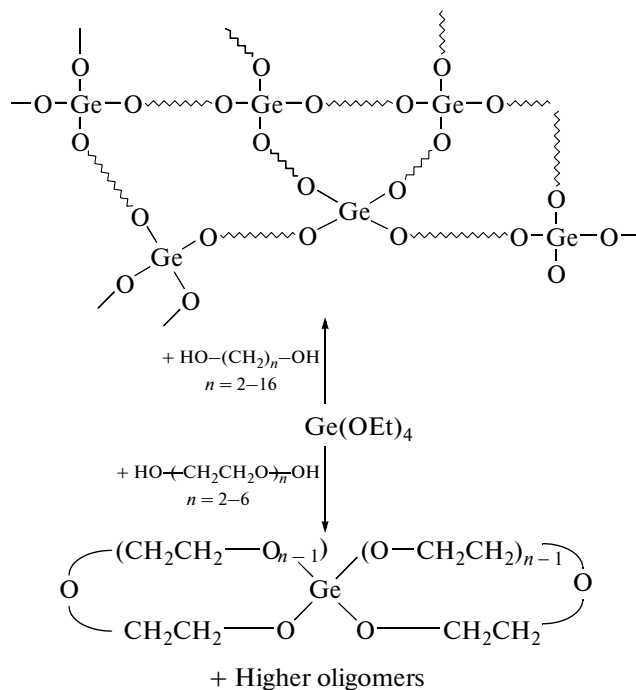
six-membered rings are thermodynamically unstable and spontaneously polymerize with irreversible formation of insoluble networks [62]. Yet, when  $Bu_2Sn(OMe)_2$  is polycondensed with ethoxylated pentaerythritol a stirrable melt of soluble spirocyclic and multicyclic oligoethers is obtained (Scheme 11) [63–65]. These reaction products do not change their properties upon storage at 25°C for many months or heating to 100°C for several hours, what underlines their thermodynamic stability. The formation of these multicycles parallels the formation of the cyclic ethers from oligo(ethylene glycol)s outlined in Scheme 7.



Scheme 11.

An alternative concept of thermodynamically controlled “ $a_2 + b_4$ ” polycondensations was realized by heating germanium tetraethoxide either with  $\alpha,\omega$ -dihydroxy alkanes or monodisperse and polydisperse oligo(ethylene glycol)s (Scheme 12) [66–68]. From  $\alpha,\omega$ -dihydroxy alkanes insoluble, infusible gels were obtained with one exception. 1,2-Propane diol yields as soluble and meltable spirocycle consisting of two six-membered rings which are thermodynamically stable. From oligo- and poly(ethylene glycol)s soluble and meltable mixtures of spirocyclic and multicyclic oligoethers were obtained regardless of the chain length. When other metal tetra-alkoxides were reacted with polydisperse oligo(ethylene glycol)s in bulk at temperatures up to 150°C somewhat different results

were obtained [69]. Oligo(ethylene glycol)s having  $M_{r,s} \leq 600$  Da yielded insoluble, infusible gels, whereas higher oligo(ethylene glycol)s yielded soluble, meltable spiro- and multicycles oligoethers (Scheme 13), which were stable upon storage or heating. Finally, it should be mentioned that all the spiro- and multicyclic oligoethers formulated in Schemes 11–13 proved to be useful initiators for ring-expansion polymerizations of lactones and other cyclic esters [63–70]. The cyclic reaction products were all soluble and meltable. In summary, all results obtained from thermodynamically controlled “ $a_2 + b_4$ ” polycondensations rather agree with our theory, that TCPs with high conversions end up with ring-ring equilibria and not with a giant linear chains even when conducted in bulk.



M = Sn, Ti, Zr  
R = Et or *n*-Bu

**Scheme 13.**

## CONCLUSION

At first, it should be emphasized that our criticism of the JS-theory exclusively concerns two points namely first the existence of a critical concentration, and second, the course of polycondensations at high concentrations (e.g., >2 mol/l) up to 100% conversion. Our criticism is based on the following points.

1. No experimental evidence has been published for the existence of the critical concentration and for phase separation of cyclic oligomers and high molecular weight linear chains.

2. Our experiments with syntheses of polyamides and polyesters yielded homogeneous melts and even

when the maximum molecular weights were achieved the reaction product contain high fractions of cyclic oligomers and low molar mass polymers.

3. No polycondensations conducted in bulk up to nearly 100% conversions were published proving the JS-theory with regard to formation of one giant chain in equilibrium with 2.5–3.0% cyclic oligomers.

4. The JS-theory ignores the influence of end-to-end cyclization and its depends on the molar concentrations of linear chains which decreases for a polycondensation in bulk by a factor of  $10^{24}$  (i.e., by self-dilution).

5. The validity of Eq. (11) which predicts the disappearance of all linear species at 100% conversion for both KCPs and TCPs has neither been discussed or questioned by Flory, Stockmayer, Moratti and other authors.

Therefore, it may be concluded that a TCP based on flexible monomers and polymers proceeds in such a way that according to Eq. (11) increasing conversion produces more and more cyclic oligomers and polymers until at 100% conversion all reaction products are cycles. This correlation (e.g., Eq. 11) is valid independently of the initial monomer concentration and the average molecular weight of the resulting ring-ring equilibrium depends on the equilibrium constants as qualitatively indicated by Eq. (7).

## REFERENCES

- W. A. Carothers, *Chem. Rev.* **8**, 353 (1931).
- P. J. Flory, *Chem. Rev.* **39**, 137 (1946).
- H. Staudinger, *Die hochmolekularen Verbindungen Kautschuk und Cellulose* (Springer Publ., Berlin, 1932), p. 149.
- H. Marck and R. Raff, *High Polymeric Reactions. Their Theory and Practice* (Interscience Publ., New York, 1941), pp. 139–140, 151–155, 176–177.
- H. Jacobson and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **18**, 1600 (1950).
- H. Jacobson, C. O. Beckmann, and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **18**, 1607 (1950).
- P. J. Flory, *Principles in Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953), Chap. III and VIII.
- H. G. Elias, *Macromoleculen* (Huthig & Wepf Publ., Basel, Heidelberg, N.Y., 5th Ed., 1990), Vol. 1, Chap. 7.
- G. Odian, *Principles of Polymerization* (John Wiley & Sons Inc. N.Y., Chichester, 3rd Ed., 1991), Chap. 2.
- V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, Ya. I. Perfilov, and P. O. Okulevich, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **11**, 2209–2223 (1973).
- V. V. Korshak, *Faserforsch. Textilchem.* **28**, 561–568 (1977).
- V. V. Korshak, *Acta Polym.* **31**, 90–99 (1980).
- V. V. Korshak and V. A. Vasnev, *Comprehensive Polym. Sci.* (G. Allen and J. C. Bevington, Eds.) Pergamon Press, Oxford, **5**, 131–196 (1989).
- R. F. T. Stepto and D. R. Waywell, *Makromol. Chem.* **152**, 263 (1972).
- J. L. Stanford, R. F. R. Stepto, and D. R. Waywell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **71**, 1306 (1975).
- M. Gordon and W. B. Temple, *Makromol. Chem.* **152**, 277 (1972).
- M. Gordon and W. B. Temple, *Makromol. Chem.* **160**, 263 (1972).
- H. R. Kricheldorf and G. Schwarz, *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 359 (2003).
- H. R. Kricheldorf, L. Vakhangishvili, G. Schwarz, G. Schulz, and R.-P. Krüger, *Polymer* **44**, 4471 (2003).
- H. R. Kricheldorf, S. Böhme, and G. Schwarz, *Macromolecules* **39**, 3210 (2006).
- H. R. Kricheldorf, *Macromolecules* **36**, 2302 (2003).
- S. C. Moratti, *Macromolecules* **38**, 1520 (2005).
- H. R. Kricheldorf and E. Leppert, *Makromol. Chem.* **175**, 1731 (1974).
- S. Fakirow (Ed.), *Transreactions in Condensation Polymers* (Wiley-VCH, Weinheim, N.Y., 1999).
- F. R. Jones, J. E. Scales, and J. A. Semlyen, *Polymer* **15**, 738 (1974).
- D. R. Cooper and J. A. Semlyen, *Polymer* **14**, 185 (1973).
- J. F. Brown and G. M. J. Slusarczuk, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 931 (1965).
- P. V. Wright, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **11**, 51 (1973).
- J. A. Semlyen, *Large Ring Molecules* (J. Wiley & Sons, N.Y., 1996), Chap. 1.
- H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, and C. L. Schultz, *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 803 (2002).
- H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, and C. L. Schultz, *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1398 (2003).
- H. R. Kricheldorf, S. Böhme, and G. Schwarz, *Macromolecules* **34**, 8879 (2001).
- G. Hild, A. Kohler, and P. Rempp, *Eur. Polym. J.* **16**, 523 (1980).
- D. Geiser and H. Hocker, *Macromolecules* **13**, 653 (1980).
- B. Vollmert and J. X. Huang, *Makromol. Chem.* **1**, 333 (1980).
- G. Hild, C. Strazielle, and P. Rimpp, *Eur. Polym. J.* **19**, 721 (1983).
- I. J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules* **16**, 843 (1983).
- I. J. Roovers and P. M. Toporowski, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys. Ed.* **26**, 1251 (1988).
- K. Khiza and H. Hanno, *Polymer* **37**, 1487 (1996).
- M. Toreki, T. E. Hogen-Esch, and G. B. Butler, *Preprints of the ACS Polym. Div.* **28**(2), 343 (1987).
- T. E. Hogen-Esch, J. Sundararajan, and W. Toreki, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **47**, 23 (1991).
- G. Ercolani, L. Mandolini, and S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3901 (1993).
- P. H. Hermans, *Rec. Trav. Chim.* **72**, 798 (1953).
- I. Rothe and M. Rothe, *Chem. Ber.* **88**, 284 (1953).
- M. Rothe, *Makromol. Chem.* **35**, 183 (1960).
- P. F. van Velden, G. M. van der Want, D. Herkens, Ch. A. Knissink, P. H. Hermans, and A. J. Stavermann, *Revueil Trav. Chim.* **74**, 1376 (1955).
- D. Heikens, *Recl. Trav. Chim.* **75**, 1199 (1956).
- H. Zahn, *Angew. Chem.* **69**, 270 (1957).
- H. Zahn and H. Spoor, *Chem. Ber.* **89**, 1296 (1956).
- H. R. Kricheldorf, M. Al Masri, and G. Schwarz, *Macromolecules* **36**, 8648 (2003).
- H. R. Kricheldorf and N. Lomadze, unpublished results.

52. E. Casizzo, L. Russo, S. Russo, and E. Scamporrino, *Macromolecules* **40**, 739 (2007).
53. A. G. Davies, D. C. Kleinschmidt, P. R. Palan, and S. C. Vasishtha, *J. Chem. Soc.* **1785** (1971).
54. A. G. Davies, *Organotin Chemistry* (VCH Publ., Weinheim, N.Y., 1997), Chap. 2.
55. J. Bornstein, B. R. Laliberté, T. M. Andrews, and J. C. Montermoso, *J. Org. Chem.* **24**, 886 (1959).
56. R. D. Mekrotra and V. D. Gupta, *J. Organomet. Chem.* **4**, 165 (1965).
57. W. J. Considine, *J. Organomet. Chem.* **5**, 263 (1966).
58. J. Mendelsohn, J. C. Pommier, and J. Valade, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **263**, 921 (1966).
59. H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, and N. Schittenhelm, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 273 (1998).
60. H. R. Kricheldorf and S. Eggerstedt, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 283 (1998).
61. H. R. Kricheldorf and D. Langanke, *Makromol. Chem. Phys.* **200**, 1174 (1999).
62. H. R. Kricheldorf and S.-R. Lee, *Macromolecules* **29**, 8689 (1996).
63. H. R. Kricheldorf and B. Fechner, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40**, 1047 (2002).
64. H. R. Kricheldorf and B. Fechner, *Macromolecules* **34**, 3517 (2001).
65. H. R. Kricheldorf and B. Fechner, *Biomacromolecules* **3**, 691 (2002).
66. H. R. Kricheldorf and D. Langanke, *Polymer* **43**, 1973–1977 (2002).
67. H. R. Kricheldorf and S. Rost, *Macromolecules* **37**, 7955 (2004).
68. H. R. Kricheldorf and S. Rost, *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 1031 (2004).
69. H. R. Kricheldorf, S. Rost, *Polymer* **45**, 3205 (2004).
70. H. Li, R. Riva, H. R. Kricheldorf, R. Jérôme, and Ph. Lecomte, *Chemistry A. Europ. J.* **14**, 358 (2008).

---

Сдано в набор 13.03.2009 г.

Подписано к печати 18.05.2009 г.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Цифровая печать

Усл. печ. л. 42.0

Усл. кр.-отт. 8.3 тыс.

Уч.-изд. л. 42.6

Бум. л. 21.0

Тираж 195 экз.

Зак. 363

---

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

---

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90  
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”  
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 8, с. 1411–1420

ЮБИЛЕЙ  
ЖУРНАЛА

УДК 541.64:539.3

### КВАНТОВАЯ ВИБРАЦИОННАЯ ДИНАМИКА И ДЕФОРМАЦИЯ СКЕЛЕТА ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2009 г. В. И. Веттегрень, В. Б. Кулик

Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Предложен обзор результатов исследований температурных зависимостей деформации при растяжении регулярно построенных участков углеродного скелета молекул линейных полимеров. Деформация скелета вызвана его натяжением под влиянием торсионных и изгибных колебаний при “закрепленных” концах колеблющегося участка молекулы. Ангармоничность самих колебаний при этом определяющей роли не играет. Изменение статистики атомных колебаний с квантовой на классическую при температурах  $T_i$  и  $T_b$  изменяет наклон температурных зависимостей. При  $T < T_i$  колебания не возбуждены, и скелет растянут из-за нулевых колебаний. При  $T_i$  возбуждаются торсионные колебания и скелет молекул растягивается пропорционально температуре. При  $T_b$  возбуждаются изгибные колебания, и наклон температурных зависимостей деформаций скелета растет. Дополнительное растяжение и увеличение амплитуды колебаний атомов углеродного скелета молекул возникает вследствие рассеяния валентных колебаний на границах кристаллов.

#### ВВЕДЕНИЕ

Квантовые явления в динамике атомных колебаний существуют во всех твердых телах. В неорганических кристаллах и металлах они, как правило, проявляются при низких температурах и заключаются в наличии нулевых колебаний, специфических температурных зависимостях теплоемкости, прочности, упругости и т.д. В полимерах квантовая динамика ярко выражена уже при комнатной температуре из-за высокой жесткости углеродного скелета полимерных молекул.

В настоящем обзоре описаны результаты экспериментальных исследований квантовых явлений при деформации углеродного скелета регулярно построенных участков молекул ПЭ, ПА-6, ПЭТФ и ПВС под влиянием нулевых и тепловых колебаний. Однако, как оказалось, эти явления одинаковы не только для указанных здесь гибкоцепных, но и для жесткоцепных полимеров: ароматических ПА, ПИ и т.д. [1–3].

#### ОСНОВЫ МЕТОДИКИ

Деформация скелета макромолекул при изменении температуры в настоящее время может

быть определена только из данных ИК- и КР-спектроскопии. Возможность определения деформации появилась после того, как в 1969 г. был обнаружен эффект смещения полос регулярности в ИК- и КР-спектрах при деформации скелета макромолекул [4–10] под влиянием механического напряжения и температуры. Эти полосы соответствуют колебаниям атомов в регулярно построенных участках полимерных молекул длиной  $\approx 1$  нм, имеющих вид плоской последовательности из *транс*-изомеров или спирали, полученной путем чередования *транс*- и *гош*-изомеров [11–14].

Установлено [4–10], что при растяжении углеродного скелета молекул частота максимума полосы регулярности уменьшается. Причина этого — изменение силовых постоянных, валентных углов и углов внутреннего вращения. Зависимости смещения  $\Delta\nu = \nu_\varepsilon - \nu_0$  ( $\nu_\varepsilon$  и  $\nu_0$  — частота максимума полосы для деформированного в  $1 + \varepsilon$  раз и недеформированного скелета молекул) оказались линейными (рис. 1):

$$\Delta\nu = -G\nu_0\varepsilon, \quad (1)$$

где  $G$  — параметр Грюнайзена (методика определения параметра  $G$  описана в работах [15, 16]). Теория смещения полос регулярности при дефор-

Е-mail: victor.vettegren@mail.ioffe.ru (Веттегрень Виктор Иванович).

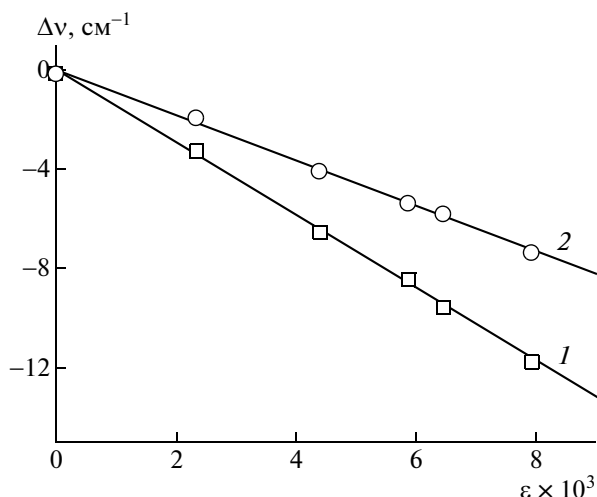


Рис. 1. Зависимость смещения частот С—С валентных колебаний от растяжения углеродного скелета молекул ПЭ (1) и ПА-6 (2) под нагрузкой.

мации скелета полимерных молекул развита в работах [17–20].

Величину деформации  $\varepsilon(T)$  скелета молекул при изменении температуры  $T$  определяли следующим образом:

$$\varepsilon(T) = -\frac{\nu(T) - \nu(0)}{G\nu(0)}$$

Здесь  $\nu(T)$  и  $\nu(0)$  — частота максимума полосы при  $T$  и  $T \rightarrow 0$ .

#### ДЕФОРМАЦИЯ СКЕЛЕТА МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕПЛОВЫХ И НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Типичные зависимости смещения максимумов полос регулярности при увеличении темпе-

ратуры и вычисленные из них температурные зависимости тепловой деформации углеродного скелета молекул показаны на рис. 2 и 3. Видно, что повышение температуры  $T$  вызывает продольное растяжение углеродного скелета регулярных последовательностей. Зависимости  $\varepsilon(T)$  однотипны: до температуры  $T_i$  тепловое растяжение отсутствует, при  $T > T_i$  деформация растет линейно в зависимости от температуры, а при  $T > T_b$  наклон зависимостей  $\varepsilon(T)$  увеличивается. Такие же зависимости  $\varepsilon(T)$  характерны и для других линейных полимеров [1–4, 21–25].

Рассмотрим причины, вызывающие растяжение скелета регулярно построенных участков молекул. Известно, что скелет имеет три формы колебаний: валентные  $\nu_s$ , торсионные  $\nu_t$  и изгибные  $\nu_b$ . Частота валентных колебаний, кроме массы колеблющихся атомов, в основном задана упругостью валентных связей. Частота торсионных колебаний определяется упругостью углов внутреннего вращения, а изгибных — упругостью валентных углов между связями С—С—С.

Колебания термически возбуждаются при температуре  $T_{ch} = hv/k$ ,  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана. Ниже  $T_{ch}$  существуют только нулевые колебания, описываемые квантовой статистикой Бозе. Однако эффективное термическое возбуждение наступает уже при температуре  $T_{eff} \geq T_{ch}/3$  (при  $T_{eff}$  амплитуда колебаний меньше, чем при  $T_{ch}$ , всего лишь на  $\approx 20$ –30%), и выше этой температуры колебания практически могут рассматриваться как классические, описываемые статистикой Больцмана.

Высокая жесткость валентных связей обуславливает высокие значения частоты  $\nu_s \approx 1000 \text{ см}^{-1}$  [11–13] и эффективной температуры возбужде-

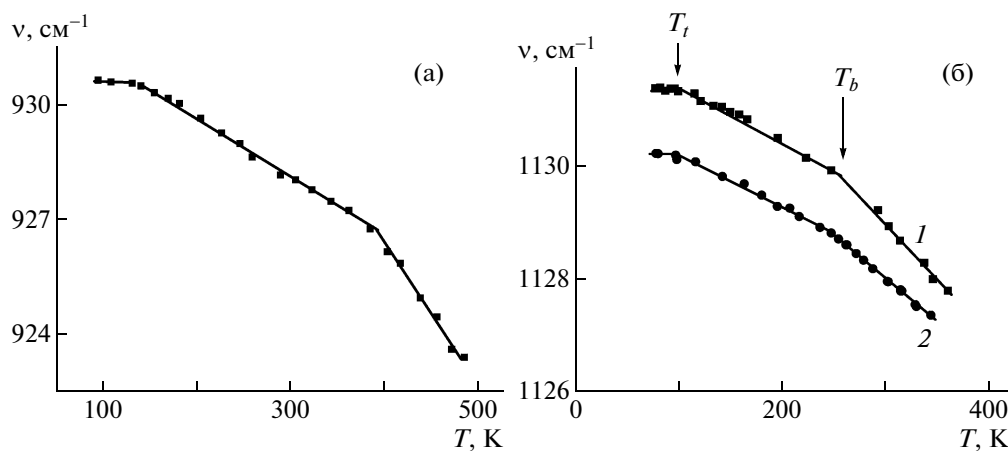
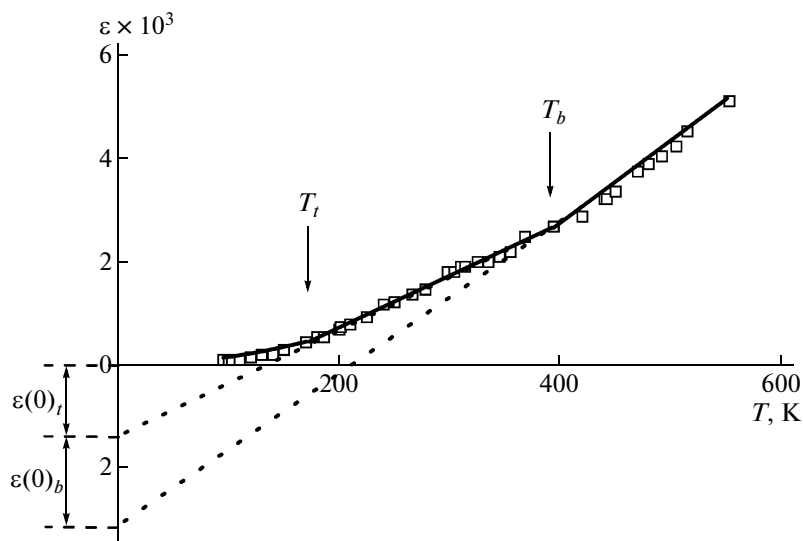


Рис. 2. Температурные зависимости частоты полос регулярности  $930 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре ПА-6 (а) и  $1129 \text{ см}^{-1}$  в КР-спектре ПЭ с продольным размером кристаллитов  $100 \text{ \AA}$  (1) и  $15 \text{ нм}$  (2) (б).



**Рис. 3.** Температурная зависимость растяжения углеродного скелета молекул ПЭТФ с оценкой вклада в эту величину нулевых колебаний.

ния валентных колебаний  $T_s = hv_s/3k \approx 500$  К. Поэтому до температур плавления кристаллов гибкоцепных полимеров тепловые валентные колебания в них практически не возбуждены.

Жесткость валентных углов и углов внутреннего вращения значительно меньше, чем валентных связей. Следовательно, температура эффективного термического возбуждения торсионных  $T_t$  и изгибных  $T_b$  мод колебаний значительно ниже. Значения  $T_t$  и  $T_b$ , вычисленные из частот  $\nu_t$  и  $\nu_b$  [12, 13, 26–28], приведены в табл. 1.

Важно, что эти температуры совпадают с положением “изломов” на зависимостях  $\varepsilon(T)$  (табл. 1). Такое совпадение позволяет сделать следующий вывод: последовательное возбуждение тепловых, сначала торсионных (при  $T_t$ ), и затем изгибных (при  $T_b$ ) мод колебаний вызывает изменение наклона температурных зависимостей деформации скелета полимерных молекул.

Рассмотрим физическую причину появления “продольного” растяжения углеродного скелета из-за торсионных и изгибных колебаний, при которых атомы смещаются “поперек” скелета молекулы.

Известно, что “поперечные” колебания вызывают отрицательное расширение (т.е. сокращение) кристаллической решетки полимеров в продольном направлении, обусловленное “мембранным” механизмом деформации [29, 30]. Теория отрицательного продольного расширения полимерных кристаллов [30–32] приводила к удовлетворительному согласию расчетных и экспериментальных результатов. Следует отметить, что в цитируемых работах принималось, что вслед-

ствие высокой продольной жесткости молекулы при поперечных колебаниях ее скелет остается “нерастяжимым” в продольном направлении. Такое заключение отвечало представлению о сокращении осевой длины молекул (проекции контурной длины молекулы на ее ось) вследствие возникающих при поперечных колебаниях наклонных “нерастяжимых” химических связей и тем самым к уменьшению их проекции на ось молекулы. Важно подчеркнуть, что заключение о нерастяжимости связей при поперечных колебаниях требует допущения о свободном продольном перемещении концов изгибающегося участка молекулы. Такое допущение представляется нереалистичным, что стимулировало выяснение причины наблюдаемого поведения скелета молекулы при ее поперечных колебаниях. Известно, что регистрацию продольного термического сокращения полимерных кристаллов проводили методом рентгеновской дифракции по температурному угловому смещению меридиональных рефлексов [33–35]. Непосредственно из этих измерений сделать вывод о поведении контурной длины скелета молекул невозможно.

**Таблица 1.** Значения температур  $T_t$  и  $T_b$  для некоторых полимеров, полученных различными методами

Полимер	$T_t$ , К	$T_b$ , К	$T_t$ , К	$T_b$ , К
	$T_{t,b} = hv/3k$		$\varepsilon(T)$	
ПЭ	100	250	100	250
ПА-6	160	390	170	420
ПЭТФ	130	380	170	380
ПВС	180	360	180	360



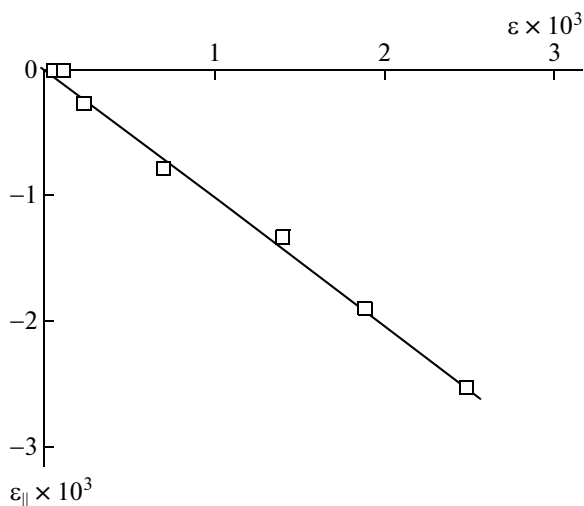


Рис. 4. Связь растяжения углеродного скелета молекул  $\varepsilon$  с продольным сокращением кристаллической решетки  $\varepsilon_{\parallel}$  ПЭ.

Изложенные выше результаты исследований методами ИК- и КР-спектроскопии показывают, что с ростом температуры углеродный скелет молекул линейных полимеров растягивается. Таким образом, складывается более реалистичная картина: поперечные колебания молекул в полимерном кристалле вызывают два эффекта – относительное уменьшение осевой длины  $\varepsilon_{\parallel}$  при одновременном увеличении контурной длины  $\varepsilon$  молекул (рис. 4).

Известно, что в силу нелинейности межатомных сил различные колебания непрерывно обмениваются энергией друг с другом и существуют ограниченное время  $\tau_r$  [36, 37]. За это время кванты колебаний – фононы успевают пробежать вдоль участка молекулы расстояние  $\Lambda \approx s\tau_r$ , где  $s$  – скорость звука. “Поперечное” смещение атомов при колебаниях ограниченного участка цепи  $\Lambda$  вызывает “сопротивление” продольному сдвигу соседних “мертвых” участков молекулы и ведет к появлению растягивающего напряжения. Такой механизм растяжения скелета цепной молекулы был назван “квазиструнным” [25] (по аналогии с тем, что струна с закрепленными концами должна растягиваться при поперечном смещении ее среднего участка). При предложенном механизме “нагружения” скелетных связей ангармоничность “поперечных” колебаний в растянутом участке молекулы существенной роли не играет.

Чтобы убедиться, что изменение наклона температурных зависимостей  $\varepsilon(T)$  вызвано изменением амплитуды “поперечных” колебаний, эти зависимости были сопоставлены с температурными зависимостями ширины (на половине высоты) полос регулярности. Согласно работам

[38–40], уширение полос регулярности вызвано релаксацией валентных колебаний с передачей энергии торсионным и изгибным колебаниям. В результате за время релаксации  $\tau_r$  возникает неопределенность частоты (энергии) валентных колебаний, мерой которого является “естественная” ширина полос  $\Gamma = 1/2\pi c\tau_r$  ( $c$  – скорость света). Зависимость ширины  $\Gamma(T)$  от температуры [36, 40] имеет вид

$$\Gamma(T) = \frac{1}{2\pi c\tau_r} \sim 2[n_t(T) + n_b(T)] + 1, \quad (2)$$

где  $n_t(T)$  и  $n_b(T)$  – населенность уровней для торсионных и изгибных колебаний. Населенность  $n(T)$  уровня с частотой  $\nu$  пропорциональна среднему квадрату амплитуды  $\langle A^2 \rangle$  колебаний и связана с температурой [36]:

$$\langle A^2 \rangle \sim n(T) + \frac{1}{2} = \frac{1}{\exp\frac{h\nu}{kT} - 1} + \frac{1}{2}$$

Первый член в этой сумме  $(\exp(h\nu/kT) - 1)^{-1}$  пропорционален среднему квадрату амплитуды тепловых  $\langle A^2(T) \rangle$ , а второй – нулевых  $\langle A^2(0) \rangle$  колебаний. Поэтому выражение можно переписать следующим образом:

$$\Gamma(T) = 2Q_t[\langle A_t^2(T) \rangle + \langle A_t^2(0) \rangle] + 2Q_b[\langle A_b^2(T) \rangle + \langle A_b^2(0) \rangle]$$

Здесь  $Q_t$  и  $Q_b$  – коэффициенты пропорциональности для торсионных и изгибных колебаний.

На рис. 5 показаны зависимости  $\Gamma(T)$  для полос в ИК- и КР-спектрах [1–4, 35]. Они имеют такой же вид, как и зависимости  $\varepsilon(T)$ , т.е. состоят из трех участков. От 0 до  $\sim T_t$  ширина имеет значение  $\Gamma(0)$ , пропорциональное удвоенной сумме квадратов амплитуд нулевых торсионных и изгибных колебаний:  $\Gamma(0) \approx 2Q_t\langle A_t^2(0) \rangle + 2Q_b\langle A_b^2(0) \rangle$ . При  $T_t$  возбуждаются тепловые торсионные колебания, и ширина начинает расти пропорционально температуре. Наконец, при  $T_b$  возбуждаются тепловые изгибные колебания, и наклон температурной зависимости ширины увеличивается.

Температурное смещение частоты максимума полос регулярности  $\Delta\nu(T)$  линейно связано с температурным уширением  $\Delta\Gamma(T) = \Gamma(T) - \Gamma(0)$  (рис. 6). Этот результат явился прямым доказательством положения о том, что причиной изменения наклона зависимости  $\varepsilon(T)$  является изменение амплитуды тепловых “поперечных” колебаний скелета полимерных молекул.

Как уже отмечалось, ниже  $T_t$  ширина полосы имеет значение, пропорциональное удвоенной среднеквадратичной амплитуде нулевых “попе-

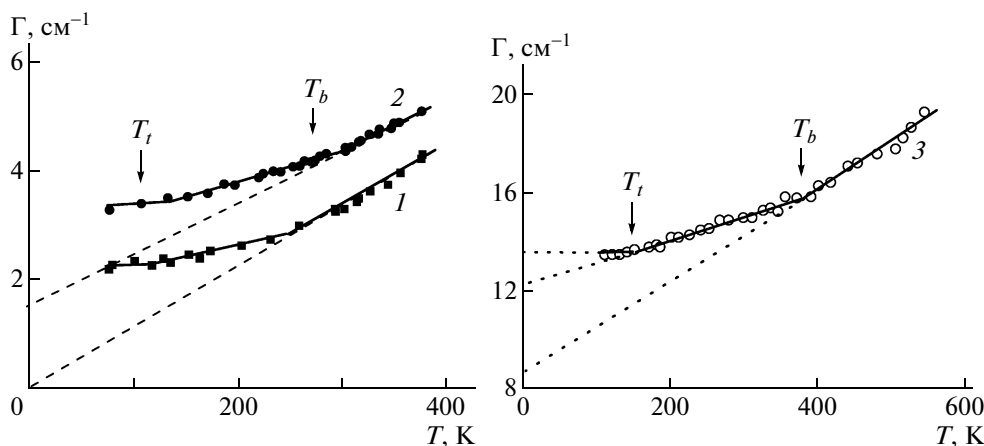


Рис. 5. Температурные зависимости ширины полосы 1129 см<sup>-1</sup> в КР-спектре ПЭ с продольной длиной кристаллитов 100 (1) и 15 нм (2) и полосы 972 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре ПЭТФ (3) с продольной длиной кристаллитов ≈ 6 нм.

речных” колебаний. Наличие нулевых колебаний ведет к растяжению скелета полимерных молекул при  $T \rightarrow 0$ . Значение “нулевого” растяжения из-за торсионных  $\varepsilon_t(0)$  и изгибных  $\varepsilon_b(0)$  колебаний в отдельности можно получить путем линейной экстраполяции зависимости  $\varepsilon(T)$  на участках  $T_t < T < T_b$  и  $T > T_b$  к 0 К (рис. 3). Величины растяжения, обусловленного нулевыми и тепловыми (при 300 К) торсионными и изгибными колебаниями, сведены в табл. 2.

Расчет увеличения контурной длины атомной цепочки с учетом продольной и изгибной жесткости межатомных связей в атомной цепочки проведен Гиляровым [25]. Он аналогичен ранее выполненным расчетам [31, 41, 42] сокращения проекции цепочки на ее ось, однако в этих работах контурную длину не вычисляли.

Растяжение  $\varepsilon$  рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{\int \Delta a_n \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma}{a_n \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma}$$

Здесь  $\Delta a_n$  – растяжение  $n$  связи в цепочке,  $d\Gamma$  – элемент фазового объема,  $H$  – гамильтониан системы

$$H = \sum_n \left[ \frac{1}{2} K_s \Delta a_n^2 + \frac{1}{2} K_b \Delta \varphi_n^2 \right],$$

где  $K_s$  – коэффициент упругости связей,  $K_b$  – коэффициент упругости валентного угла,  $\Delta \varphi_n$  – изменение валентного угла.

В результате вычислений было получено следующее выражение для деформации контурной длины цепочки:

$$\varepsilon = \frac{\langle \Delta a_n \rangle}{a_n} \approx \frac{2kT}{K_s} \quad (3)$$

Произведем расчетную оценку термического растяжения цепочки по выражению (3) при  $T = 300$  К, используя значения  $K_s = 400$  Н/м [43] и  $a \approx 0.124$  нм ( $K_s$  – жесткость связи С–С,  $a$  – длина проекции связи С–С в молекуле ПЭ на ее ось) [44]. Тогда из выражения (3) получаем  $\langle \varepsilon \rangle \approx 1.5 \times 10^{-3}$ . Значения термического “растяжения” углеродного скелета молекул при  $T = 300$  К, найденные экспериментально (рис. 3), составили  $\approx 1.7 \times 10^{-3}$  для ПЭ,  $\approx 2.7 \times 10^{-3}$  для ПА-6. Видно, что расчетная оценка  $\langle \varepsilon \rangle$  удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями растяжения углеродного скелета молекул.

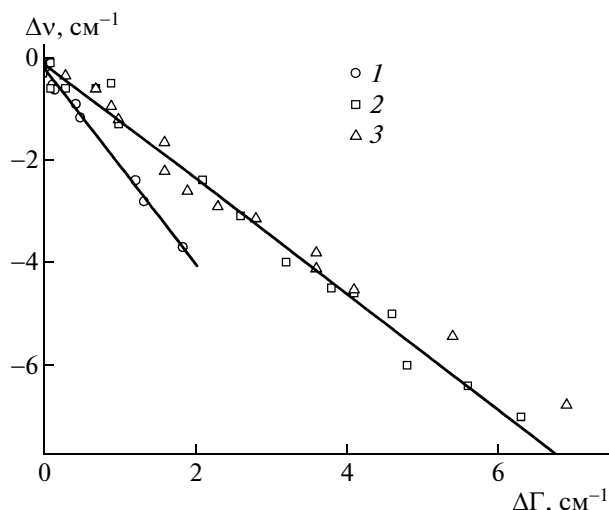


Рис. 6. Связь между смещением частоты максимума и шириной полосы 1129 см<sup>-1</sup> в КР-спектре ПЭ (1), а также полос 1146 (2) и 930 см<sup>-1</sup> (3) в ИК-спектрах ПВС и ПА-6.

**Таблица 2.** Расширение мономерных звеньев полимеров за счет нулевых торсионных  $\varepsilon(0)_t$  и изгибных  $\varepsilon(0)_b$  колебаний

Полимер	$\varepsilon(0)_t \times 10^3$	$\varepsilon(0)_b \times 10^3$	$\varepsilon(300 \text{ К}) \times 10^3$
ПЭ	0.6	1.4	1.9
ПЭТФ	1.6	6.4	2.2
ПА-6	3.6	8.9	3.6
ПВС	2.5	4.5	2.7

В отличие от “поперечных” (торсионных и изгибных) “продольные” (валентные) колебания скелета изменяют его длину из-за их ангармоничности. Как уже отмечалось, температура “размораживания”  $T_s$  таких колебаний превышает температуру плавления кристаллов гибкоцепных полимеров, тепловые валентные колебания, как правило, “заморожены” и существуют только нулевые. Поэтому экспериментальной возможности измерить расширение скелета молекул, вызываемое валентными колебаниями, не имеется. (Как будет показано ниже, можно измерить вклад в расширение, вызванный рассеянием валентных колебаний на границах кристаллитов.) Оценим его на примере моноатомной цепочки. При ангармонических колебаниях межатомной связи расширение описывается выражением [45]

$$\varepsilon_s = \frac{g}{f} \frac{1}{a} \langle \Delta a^2 \rangle,$$

где  $f$  и  $g$  – продольная жесткость цепочки и ее изменение при деформации связи,  $a$  – длина связи,  $\langle \Delta a^2 \rangle$  – средний квадрат смещения колеблющегося атома. При описании взаимодействия атомов потенциалом Морзе это выражение преобразуется следующим образом [46]:

$$\varepsilon_s \approx \frac{h\nu_s}{2} \sqrt{\left( \frac{9}{8DE_c Sa} \right)} \quad (4)$$

Для ПЭ величина  $\nu_s \approx 1000 \text{ см}^{-1}$  [12, 13], модуль Юнга молекулы  $E_c \approx 240 \text{ ГПа}$  [44],  $D$  – энергия диссоциации  $\approx 4 \text{ эВ}$  [47],  $S$  – площадь поперечного сечения молекулы  $\approx 0.18 \text{ нм}^2$  [43],  $a$  – проекция длины валентной связи на ее ось  $\approx 0.124 \text{ нм}$  [44]. Подставляя эти значения в формулу (4), находим  $\varepsilon_s(0) \approx 6 \times 10^{-3}$ . Подобные оценки для других полимеров дают близкие значения  $\varepsilon_s(0)$ .

Из табл. 2 видно, что величины растяжения углеродного скелета молекул, вызываемые нулевыми и тепловыми (при  $T = 300 \text{ К}$ ) “поперечными” колебаниями, близки. Расширение, вызванное тепловыми валентными колебаниями, пренебрежимо мало по сравнению с расширением, обусловленным нулевыми колебаниями.

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ РЕГУЛЯРНО ПОСТРОЕННЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ НА ИХ РАСТЯЖЕНИЕ

В предыдущей части не рассматривался вопрос о том, как влияет длина регулярных последовательностей на молекулярную динамику. Между тем она часто меньше характерной длины пробега валентных фононов. Это приводит к дополнительной деформации скелета полимерных молекул [1, 3, 39].

Рассмотрим случай, когда длина регулярных последовательностей  $l$  мало отличается от  $\Lambda$ , и понятие фонона остается справедливым.

На рис. 2 и 5 видно, что в диапазоне температур 90–360 К частота максимума полосы  $1129 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР образца ПЭ с продольным размером кристаллитов  $l \approx 100 \text{ нм}$  на  $\approx 1.5 \text{ см}^{-1}$  больше, а ширина  $\Gamma$  на  $\approx 1.1 \text{ см}^{-1}$  меньше, чем в спектре образца с  $l \approx 15 \text{ нм}$ .

Как уже упоминалось, из-за ангармонизма все колебания молекул со временем затухают (именно это затухание и приводит к уширению полос регулярности, рассмотренному ранее). Зависимость амплитуды от времени имеет вид  $A(t) = A(0)\exp(-t/\tau_r)$  [48]. Поэтому среднее значение амплитуды меньше максимального и зависит от времени релаксации  $\tau_r$ . Средняя длина свободного пробега  $\Lambda$  фононов соответствует расстоянию, на котором амплитуда колебаний за то же время  $\tau_r$  уменьшается в  $e \approx 2.7$  раз ( $e$  – основание натуральных логарифмов) [48]. Рассеяние на границах кристаллов уменьшает среднюю длину пробега фононов и таким образом увеличивает среднее значение квадрата амплитуды колебаний и линейно связанное с ним растяжение скелета молекул.

Средняя длина свободного пробега фононов в моноатомной цепочке при  $T > T_{eff}$  зависит от температуры следующим образом [48]:

$$\Lambda \approx s\tau_r \approx \frac{Ea^4}{kT\langle G \rangle^2}, \quad (5)$$

где  $s$  – скорость пробега фононов,  $\langle G \rangle$  – параметр Грюнайзена, усредненный по всем колебаниям.

В квантовой области температур ( $T < T_{eff}$ ) выражение для длины свободного пробега выглядит так [39, 49]:

$$\Lambda \approx C \exp \frac{3T_{eff}}{2T} \quad (6)$$

( $C$  – постоянный коэффициент). Для его определения произведем “сшивание” квантового и

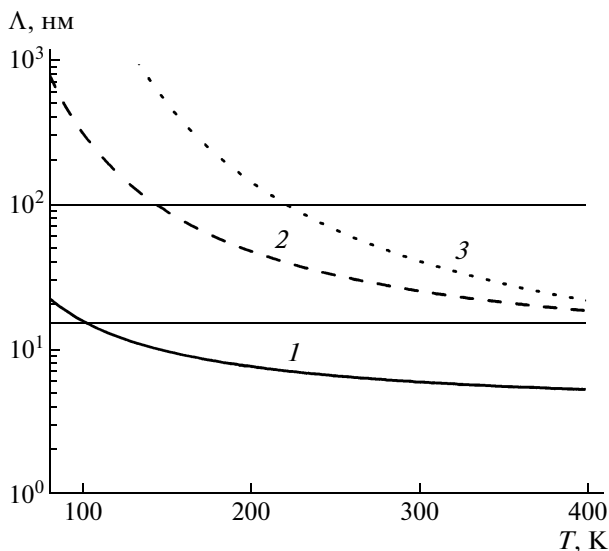


Рис. 7. Температурная зависимость средней длины свободного пробега торсионных (1), изгибных (2) и валентных (3) фононов в ПЭ.

классического решений, приравнивая выражения (5) и (6) при  $T = 3T_{eff}$ . Тогда получим

$$C = \frac{Ea^4}{\sqrt{e3kT_{eff}} \langle G \rangle^2}$$

Следовательно,

$$\Lambda = \frac{Ea^4}{\sqrt{e3kT_{eff}} \langle G \rangle^2} \exp \frac{3T_{eff}}{2T} \quad (7)$$

Применим выражение (7) к каждой из трех мод колебаний в цепочке ПЭ. Для оценок примем, что  $\langle G \rangle = 2$  и  $a = 0.124$  нм, для валентных колебаний  $E = E_c = 240$  ГПа [44] ( $E_c$  – модуль упругости молекулы ПЭ), а для торсионных и изгибных –  $E_{t,b} = f_{t,b}/a$ , где  $f_t \approx 6.7$  Н/м и  $f_b \approx 35$  Н/м [32] ( $f_t$  и  $f_b$  – силовые постоянные для торсионных и изгибных колебаний скелета молекулы ПЭ). Рассчитанные значения  $\Lambda$  приведены на рис. 7. Там же сплошными горизонтальными линиями показан средний размер кристаллитов у исследованных образцов – 15 и 100 нм. Видно, что средняя длина пробега торсионных, изгибных и валентных фононов во всем температурном диапазоне исследований (выше 90 К) меньше 100 нм. В кристаллитах такой длины рассеяние фононов на границах кристаллита отсутствует. Иная ситуация наблюдается в образце ПЭ, продольный размер кристаллитов в котором составляет 15 нм, что меньше средней длины пробега изгибных и валентных фононов. Это ведет к рассеянию фононов на границах кристаллитов (эффект рассеяния фононов был открыт для неорганических кристаллов еще в 1935 г. [50] и в настоящее время хо-

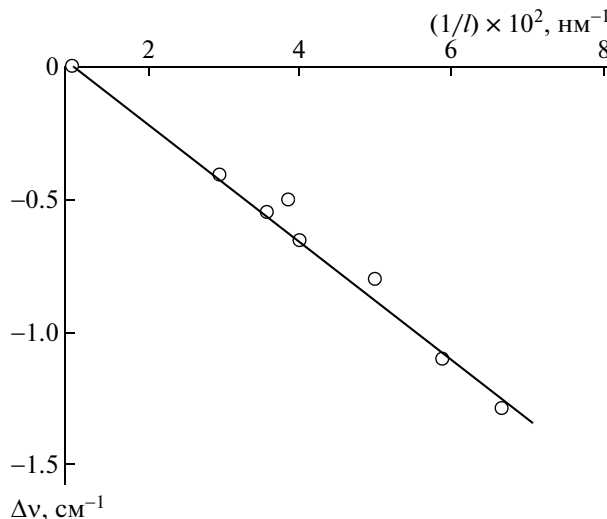


Рис. 8. Зависимость относительного смещения частоты максимума полосы  $1129 \text{ см}^{-1}$  в КР-спектре ПЭ от обратного размера кристаллита.

рошо известен [51]) и росту амплитуды валентных и изгибных колебаний, что и проявляется в увеличении ширины полосы  $1129 \text{ см}^{-1}$ . Одновременно возникает дополнительная деформация скелета  $\Delta \epsilon$ , проявляющаяся в уменьшении частоты максимума этой полосы.

Оказалось, что увеличение ширины  $\Delta \Gamma_q = \Gamma_{100} - \Gamma_l$  и уменьшение частоты  $\Delta \nu_q = \nu_{100} - \nu_l$  (индексы 100 и  $l$  относятся к образцам с продольным размером кристаллитов 100 нм и  $l$ ), а, значит, и увеличение среднего квадрата амплитуды колебаний  $\Delta \langle A^2 \rangle$  и растяжения  $\Delta \epsilon$  углеродного скелета линейно связаны с обратной величиной продольного размера кристаллитов<sup>1</sup>  $l$  в ПЭ (рис. 8):

$$\Delta \langle A^2 \rangle \sim \Delta \Gamma = B_\Gamma / l, \quad \Delta \epsilon \sim \Delta \nu = B_\nu / l$$

( $B_\Gamma$  и  $B_\nu$  – опытные постоянные).

Такая зависимость была объяснена в работах [1, 39] на основе флуктуационно-диссипативной теоремы [52], связывающей амплитуду колебаний с их затуханием. Согласно этой теореме, выражение, связывающее средний квадрат амплиту-

<sup>1</sup> Продольные размеры кристаллитов были измерены А.И. Слущкером, В.А. Марихиным и Л.П. Мясниковой. Авторы выражают им благодарность за разрешение использовать результаты их измерений в наших исследованиях.

ды колебаний (в относительных единицах) с температурой, можно записать в следующем виде:

$$\langle A^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} \beta''(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} d\omega, \quad (8)$$

где  $\beta''(\omega)$  – мнимая часть обобщенной восприимчивости  $\beta(\omega)$ ,  $\omega = 2\pi\nu$

$$\beta(\omega) = \int_0^{\infty} \beta(t) \exp(i\omega t) dt$$

Для затухающих колебаний

$$\beta(t) = \beta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right)$$

( $\beta_0$  – постоянный коэффициент). Произведя вычисления, имеем

$$\beta''(\omega) = \frac{\beta_0 \omega \tau_r}{1 + (\omega \tau_r)^2}$$

Подставив эти выражения в формулу (8), получим для среднего квадрата амплитуды колебаний

$$\langle A^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \beta_0 \int_0^{\infty} \frac{\omega \tau_r \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}}{1 + (\omega \tau_r)^2} d\omega \quad (9)$$

В классической области, при  $kT > \hbar\omega_m$  ( $\omega_m$  – максимальная частота колебаний атомов)

$$\operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} \approx \frac{2kT}{\hbar\omega}$$

Тогда уравнение (9) преобразуется к виду

$$\langle A^2 \rangle = \frac{2kT}{\pi} \beta_0 \int_0^{\infty} \frac{d(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} = \beta_0 kT \quad (10)$$

Сравнив это уравнение с известной классической формулой [48]

$$\langle A^2 \rangle = \frac{kT}{Ea^3},$$

получим

$$\beta_0 = \frac{1}{Ea^3}$$

В квантовой области  $\operatorname{cth}(\hbar\omega/2kT) \approx 1$ , и выражение (9) преобразуется

$$\langle A^2 \rangle_q \approx \frac{\hbar}{\pi Ea^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega \tau d\omega}{1 + (\omega \tau)^2} \approx \frac{\hbar}{\pi E \tau a^3} \ln[1 + (\omega \tau)^2] \quad (11)$$

Ширина полос регулярности в  $\sim 10^2$ – $10^3$  раз меньше частоты, т.е.  $\tau_r \approx (10^2 - 10^3)/\omega$ . Следовательно,  $\ln[1 + (\omega \tau)^2] \approx 7$ . С учетом этого уравнение (11) упростится и запишется как

$$\langle A^2 \rangle_q \approx \frac{7\hbar}{\pi \tau Ea^3}$$

Поскольку  $\tau_r = \Lambda/s$ , данное выражение можно переписать как

$$\langle A^2 \rangle_q \approx \frac{7\hbar s}{\pi Ea^3} \frac{1}{\Lambda}$$

Для кристаллов, продольный размер  $l$  которых меньше  $\Lambda$ , приведенная формула приобретает вид

$$\langle A^2 \rangle_q \approx \frac{7\hbar s}{\pi Ea^3} \frac{1}{l} \quad (12)$$

Как следует из уравнения (12), средний квадрат амплитуды колебаний обратно пропорционален продольному размеру кристаллитов, что соответствует эксперименту ( $\Delta\Gamma_q$  увеличивается линейно в зависимости от  $1/l$ ).

Поскольку,  $\varepsilon = G\langle A^2 \rangle$  [48], вклад нулевых колебаний в деформацию межатомных связей обратно пропорционален размеру атомной цепочки:

$$\varepsilon_q \approx \frac{7G\hbar s}{\pi Ea^3} \frac{1}{l}, \quad (13)$$

что также соответствует эксперименту ( $\Delta\nu$  уменьшается линейно как функция от  $1/l$ ).

Оценим величину  $B_v$ , представляющую собой тангенс угла наклона зависимости  $\Delta\nu_q = f(1/l)$ . Подставим в выражение (13)  $E_c = 240$  ГПа,  $s = 16$  км/с,  $a = 0.124$  нм,  $G = 2$ ,  $\omega_{\max}\tau = 10^3$ , получим  $\frac{7G\hbar s}{\pi Ea^3} \approx 1.5 \times 10^{-11}$  м<sup>-1</sup>. При умножении этого значения на параметр Грюнайзена для полосы  $1129$  см<sup>-1</sup>  $G = 1.3$  [22] и частоту (формула (1)) нашли, что  $B_v = 2.2 \times 10^{-6}$ . Экспериментальное значение наклона –  $B_v \approx 2.3 \times 10^{-6}$ .

Приведенные результаты подтверждают предположение о том, что смещение частоты и уширение полосы  $1129$  см<sup>-1</sup> обусловлено рассеянием валентных и изгибных фононов на границах кристаллитов в ПЭ.

Оказалось, что это явление рассеяния имеет общий характер для закристаллизованных полимеров, поскольку длина пробега валентных фононов скелета молекул в них, как правило, превышает продольный размер кристаллитов. ПЭ, размер кристаллитов в котором достигает 100 нм и больше длины пробега валентных фононов, является исключением. Для всех остальных исследованных полимеров характерны дополнительная деформация и увеличение среднего квадрата амплитуды колебаний скелета молекул из-за рассеяния на границах кристаллитов. В ИК- и КР-спектрах данное явление приводит к смещению максимума и уширению полос регулярности.

Наиболее простой способ убедиться в существовании рассеяния – анализ температурной зависимости ширины полос регулярности. Дей-

ствительно, из выражения (2) следует, что продолжение линейной зависимости  $\Gamma(T)$  при  $T > T_b$ , когда  $2[n_r(T) + n_b(T)] > 1$ , должно проходить через начало координат, т.е. при  $T \rightarrow 0$ ,  $\Gamma(T \rightarrow 0)$ . Этот случай действительно осуществляется для ПЭ, продольные размеры кристаллитов в котором составляют 100 нм. Однако уже для образца ПЭ с продольным размером кристаллитов 15 нм продолжение линейной зависимости  $\Gamma(T)$  при  $T > T_b$  отсекает от оси ширины конечную величину  $\approx 1.5 \text{ см}^{-1}$ . Наличие конечного отрезка, отсекаемого от оси ординат при экстраполяции линейной зависимости  $\Gamma(T)$  при  $T > T_b$ , прямо указывает на существование рассеяния на границах кристаллитов.

Рассмотрим еще один пример существования такого рассеяния на границах кристаллитов в ПЭТФ [24], длина кристаллитов в котором  $l \approx 5-6$  нм и существенно меньше длины пробега изгибных и валентных фононов. На рис. 5 видно, что при экстраполяции зависимости  $\Gamma(T)$  при  $T > T_b$  для полосы регулярности  $972 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах ПЭТФ от оси ординат отсекается величина  $\approx 9 \text{ см}^{-1}$ , которая в 2 раза меньше, чем ширина полосы при 480 К. Следовательно, увеличение среднего квадрата амплитуды колебаний из-за рассеяния на границах кристаллита ПЭТФ составляет примерно половину от его величины при 480 К.

Таким образом, в данном обзоре подведен итог исследованию температурных зависимостей растяжения углеродного скелета регулярно построенных участков молекул линейных полимеров длиной  $\approx 1$  нм. Вследствие высокой жесткости валентных связей до температуры плавления кристаллов гибкоцепных полимеров тепловые валентные колебания скелета в них не возбуждены, а торсионные и изгибные колебания возбуждаются при температурах  $T_i$  и  $T_b$ . При  $T < T_i$  все колебания не возбуждены, и скелет растянут из-за нулевых колебаний. При  $T_i$  возбуждаются торсионные колебания, и скелет молекул начинает растягиваться пропорционально температуре, при  $T_b$  возбуждаются изгибные колебания, и наклон температурных зависимостей растяжения скелета увеличивается. Растяжение участка скелета при его поперечных колебаниях вызвано "сопротивлением" продольному сдвигу соседних "мертвых" участков молекулы. Дополнительный рост амплитуды колебаний атомов углеродного скелета и его растяжение возникают вследствие рассеяния изгибных и валентных колебаний на границах кристаллитов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vettegren V.I., Titenkov L.S., Bronnikov S.V.* // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. № 5. P. 1031.
2. *Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ja.* // Adv. Polym. Sci. 1996. V. 125. P. 103.
3. *Титенков Л.С., Веттегрень В.И., Кулик В.Б.* // Хим. волокна. 2002. № 5. С. 54.
4. *Zhurkov S.N., Vettegren V.I., Novak I.I., Korsukov V.E.* // Proc. Int. Conf. Fracture. London: Chapman and Hall. 1969. P. 545.
5. *Журков С.Н., Веттегрень В.И., Корсуков В.Е., Новак И.И.* // Физика твердого тела. 1969. Т. 2. № 2. С. 290.
6. *Веттегрень В.И., Новак И.И.* // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 5. С. 1417.
7. *Vettegren V.I., Novak I.I.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 2135.
8. *Vettegren V.I., Novak I.I., Friedland K.Ju.* // Int. J. Fracture. 1975. V. 11. № 5. P. 789.
9. *Voroboboev V.M., Rasumovskaja I.V., Vettegren V.I.* // Polymer. 1978. V. 19. № 11. P. 1967.
10. *Roylance D.K., DeVries K.L.* // Polym. Lett. 1971. V. 9. P. 443.
11. *Siesler H.W., Holland-Mortz N.* Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers. New York: Marcell Dekker, 1980.
12. *Дехант И., Данц Р., Киммер Б., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
13. *Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж.* Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.
14. *Кумпаненко И.В., Чуканов К.В.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 9. С. 1627.
15. *Веттегрень В.И., Фридланд К.Ю.* // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 3. С. 521.
16. *Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Титенков Л.С., Заалишвили Н.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 933.
17. *Губанов А.И.* // Механика полимеров. 1967. № 5. С. 771.
18. *Кособукин В.А.* // Механика полимеров. 1971. № 4. С. 579.
19. *Кособукин В.А.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 6. С. 1077.
20. *Губанов А.И., Кособукин В.А.* // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 33.
21. *Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ya.* // Polym. Eng Sci. 1992. V. 32. № 4. P. 1204.
22. *Слуцкер А.И., Веттегрень В.И., Гуляров В.Л., Дадобаев Г., Кулик В.Б., Титенков Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1168.
23. *Слуцкер А.И., Веттегрень В.И., Гуляров В.Л., Дадобаев Г., Кулик В.Б., Титенков Л.С.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 10. С. 1847.
24. *Веттегрень В.И., Марихин В.А., Кулик В.Б., Титенков Л.С.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 12. С. 2234.

25. *Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Кулик В.Б., Титенков Л.С.* // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 8. С. 1528.
26. *Trevino S., Boutin H.* // J. Macromol. Sci. A. 1967. V. 49. № 9. P. 3840.
27. *Safford G.J., Neumann A.W.* // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 5. № 1. P. 1.
28. *Zerbi G., Piseri L.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 9. P. 3840.
29. *Лифшиц И.М.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 22. № 2. С. 475.
30. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
31. *Chen F.C., Choy C.L., Young K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 2313.
32. *Chen F.C., Choy C.L., Wang S.P., Young K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 971.
33. *Wakelin J.H., Sutherland A., Beck L.R.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 42. № 1. P. 278.
34. *Kobajashi J., Keller A.* // Polymer. 1970. V. 11. № 1. P. 114.
35. *Дадобаев Г., Слуцкер А.И.* // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 8. С. 1936.
36. *Madelung O.* Festkopertheorie. Berlin: Springer Verlag, 1972.
37. *Марадудин А.А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Наука, 1968.
38. *Веттегрень В.И., Кособукин В.А.* // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 31. № 4. С. 589.
39. *Титенков Л.С., Веттегрень В.И., Кусов А.А., Зеленев Ю.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. №. 6. С. 1274.
40. *Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Титенков Л.С., Кулик В.Б., Гиляров В.Л.* // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 2. С. 227.
41. *Stockmayer W.H., Hecht C.E.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1954.
42. *Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Дадобаев Г., Лайус Л.А., Гофман И.В., Поликарпов Ю.И.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 5. С. 923.
43. *Vann K.* // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. № 7. P. 482.
44. *Sakurada T., Ito K., Nakamae S.* // J. Polym. Sci. C. 1966. V. 15. № 1. P. 75.
45. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975.
46. *Слуцкер А.И.* // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 9. С. 1606.
47. *Веденеев В.И., Гуревич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.* Энергии разрыва химических связей. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
48. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 416 с.
49. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962.
50. *de Haas W.J., Biermasz T.* // Physica. 1935. V. 2. P. 673.
51. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1967.
52. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1.

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. С. А. Вшивков

Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 28.04.2008 г.

Принята в печать 20.01.2009 г.

Сделано предположение о том, что параметр взаимодействия в теории Флори–Хаггинса может зависеть от механического поля. На этом основании рассмотрено влияние деформирования на фазовые переходы в растворах полимеров. Предложено выражение для зависимости термодинамического параметра взаимодействия между компонентами от условий деформирования. Получены количественные соотношения для описания смещения линий ликвидуса и спинодалей систем полимер–растворитель в механическом поле.

Деформирование приводит к изменению структуры и температуры фазовых переходов полимерных систем [1–3]. Теоретическому рассмотрению этой проблемы посвящены многочисленные исследования, обобщенные в работах [3–5], где в основном рассматривались системы с аморфным расслаиванием. Это явление связывают [3, 6–11] с разворачиванием макромолекулярных клубков в механическом поле и их ориентацией в направлении потока. Так, авторы [12] рассчитали, что течение вызывает изменение термодинамического параметра взаимодействия между компонентами на величину  $\Delta\chi = aV_1/2RT$  ( $a$  – коэффициент, связывающий запасаемую при течении энергию с объемной долей полимера,  $V_1$  – парциальный мольный объем растворителя). Согласно их точке зрения, бинадаль при механическом воздействии должна смещаться вдоль оси  $\chi$  (или  $T$ ) параллельно бинадали невозмущенной системы, что однако противоречит эксперименту.

Сведения о расчете фазовых диаграмм и термодинамических параметров взаимодействия между компонентами деформируемых растворов полимеров с кристаллическим разделением фаз отсутствуют. Цель настоящей работы – теоретическое рассмотрение фазового поведения растворов полимеров как с кристаллическим, так и с аморфным разделением фаз.

Согласно теории Флори–Хаггинса [13], изменение химического потенциала полимера при образовании раствора в низкомолекулярной жидкости в статических условиях определяется выражением

$$\Delta\mu_{2\text{стат}}/RT = \ln\varphi_2 - (r-1)\varphi_1 + \chi_{2\text{стат}}\varphi_1^2, \quad (1)$$

где  $\varphi_2$  и  $\varphi_1$  – объемные доли полимера и растворителя соответственно,  $r$  – степень полимеризации полимера,  $\chi_{2\text{стат}} = r\chi_1$  [13, 14]. Величина  $\chi_1$  отражает взаимодействие растворителя со звеном макромолекулы.

Предполагается, что для раствора полимера в динамических условиях (при течении) можно записать аналогичное уравнение

$$\Delta\mu_{2\text{дин}}/RT = \ln\varphi_2 - (r-1)\varphi_1 + \chi_{2\text{дин}}\varphi_1^2 \quad (2)$$

Изменение химического потенциала компонента связано с его парциальной энтропией и энтальпией смешения:

$$\Delta\mu_{2\text{стат}} = \Delta h_{2\text{стат}} - T\Delta s_{2\text{стат}} \quad (3)$$

Распространим этот подход и на значения химического потенциала, относящегося к состоянию системы в условиях течения:

$$\Delta\mu_{2\text{дин}} = \Delta h_{2\text{дин}} - T\Delta s_{2\text{дин}} \quad (4)$$

При течении происходит разворачивание макромолекулярных клубков и ориентация цепей по направлению течения. Это приводит к изменению энтропии полимерного компонента на величину ориентационной энтропии  $\Delta s_{2\text{ор}}$ . В работах [3, 15–20] значения  $\Delta s_{2\text{ор}}$  были рассчитаны для ряда полимеров в деформируемых растворах и смесях. При этом, как правило, изменением парциальной энтальпии смешения полимера пренебрегают [3], т.е. принимается, что  $\Delta h_{2\text{стат}} \approx \Delta h_{2\text{дин}}$ .

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (код проекта RG07-005-02) и Минобразования РФ (код проекта АВЦП 2.1.1/1535 “Развитие научного потенциала высшей школы”).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).



Величину  $\Delta s_{2\text{дин}}$  можно записать как  $\Delta s_{2\text{дин}} = \Delta s_{2\text{стат}} + \Delta s_{2\text{ор}}$ . Тогда уравнение (4) переписывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{2\text{дин}} &= \Delta h_{2\text{стат}} - T(\Delta s_{2\text{стат}} + \Delta s_{2\text{ор}}) = \\ &= \Delta h_{2\text{стат}} - T\Delta s_{2\text{стат}} - T\Delta s_{2\text{ор}} = \Delta \mu_{2\text{стат}} - T\Delta s_{2\text{ор}} \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\Delta \mu_{2\text{дин}} - \Delta \mu_{2\text{стат}} = -T\Delta s_{2\text{ор}}$$

Или с учетом уравнений (1) и (2)

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{2\text{дин}}/RT - \Delta \mu_{2\text{стат}}/RT &= -\Delta s_{2\text{ор}}/R = \\ &= (\chi_{2\text{дин}} - \chi_{2\text{стат}})\phi_1^2 \end{aligned}$$

Тогда

$$\Delta \chi_2 = (\chi_{2\text{дин}} - \chi_{2\text{стат}}) = -\Delta s_{2\text{ор}}/R\phi_1^2$$

или

$$\chi_{2\text{дин}} = \chi_{2\text{стат}} - \Delta s_{2\text{ор}}/R\phi_1^2 \quad (5)$$

Величина  $\Delta s_{2\text{ор}}$  связана с коэффициентом растяжения макромолекул при деформировании. Для установления этой связи можно воспользоваться представлениями о растянутой полимерной цепи при фиксированном расстоянии между концами  $h$ . В результате теплового движения звеньев на концы макромолекулы действует упругая сила, стремящаяся приблизить концы друг к другу. Внешняя сила, вызванная течением, удерживает эти концы на расстоянии  $h$ . Согласно де Жену [21], энтропия цепи при фиксированном расстоянии между концами описывается уравнением

$$S(\mathbf{h}) = S(0) - \frac{3h^2}{2NA^2}, \quad (6)$$

где  $A$  – сегмент Куна,  $N$  – число сегментов в макромолекуле.

С увеличением  $h$  энтропия уменьшается, при этом цепь не только удлиняется, но еще и сужается в поперечном направлении [21]. Поскольку де Жен не учитывал численные значения констант в формулах, в дальнейшем было применено несколько иное уравнение, предложенное в монографии [22]. Энтропия макромолекулы с зафиксированными концами записывается как

$$S = k \ln p(\mathbf{h}) + k \ln c, \quad (7)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $c$  – постоянная,  $p(\mathbf{h})$  – плотность состояний. При ориентации оси макромолекулы по вектору  $\mathbf{h}$  (в нашем случае по направлению течения) проекция  $h_x = h$ ,  $h_z = h_y = 0$ . Поскольку, согласно работе [22],

$$\rho(h_x)dh_x = (b/\sqrt{\pi})\exp(-b^2h_x^2)dh_x,$$

где  $b^2 = 3/(2NA^2)$ ,

$$S = k \ln c + k \ln(b/\sqrt{\pi}) - kb^2h^2$$

или

$$S = \text{const} - kb^2h^2 \quad (8)$$

При увеличении расстояния между концами цепи с  $h_1$  до  $h_2$  уменьшение энтропии макромолекулы составит

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -kb^2(h_2^2 - h_1^2)$$

Для моля молекул энтропия ориентации запишется как

$$\begin{aligned} \Delta s_{2\text{ор}} &= N_A \Delta S = -N_A kb^2(h_2^2 - h_1^2) = \\ &= -Rb^2(h_2^2 - h_1^2) \end{aligned}$$

Здесь  $N_A$  и  $R$  – число Авогадро и газовая постоянная соответственно.

Введя коэффициент растяжения макромолекулы  $\alpha = h_2/h_1$ , получаем

$$\Delta s_{2\text{ор}} = -Rb^2h_1^2(\alpha^2 - 1) = -3Rh_1^2(\alpha^2 - 1)/2NA^2$$

Если  $h_2$  соответствует динамическим условиям ( $h_{\text{дин}}$ ), а  $h_1$  – статическим ( $h_{\text{стат}}$ ) (т.е. клубку, недеформированному течением), можно для  $\theta$ -условий принять, что  $h_1^2 = NA^2$ . Отсюда получаем

$$\alpha^2 = h_{\text{дин}}/h_{\text{стат}} = 1 - \frac{2\Delta s_{2\text{ор}}}{3R} \quad (9)$$

Подставляя из уравнения (9) значение  $\Delta s_{2\text{ор}}$  в уравнение (5), получаем соотношение

$$\chi_{2\text{дин}} = \chi_{2\text{стат}} - 3(1 - \alpha^2)/2\phi_1^2, \quad (10)$$

которое позволяет рассчитывать термодинамический параметр взаимодействия между компонентами в деформируемых системах для разных  $\alpha$ , если известна величина  $\chi_{\text{стат}}$  для системы в статических условиях.

#### Системы с кристаллическим разделением фаз

Для анализа системы кристаллизующийся полимер–растворитель в статических условиях обычно применяют следующее уравнение, основанное на теории Флори–Хаггинса [23]:

$$\begin{aligned} 1/T_{\text{пл}} - 1/T_{\text{пл}}^0 &= \\ &= \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \phi_2) - \chi_{2\text{стат}}(1 - \phi_2)^2] \end{aligned} \quad (11)$$

В работе [24] для систем ПЭ– $n$ -ксиллол и (ПЭ–ПЭГ)– $n$ -ксиллол были рассчитаны концентрационные зависимости  $\chi_2$  как по уравнению (11), так и по аналогичному уравнению, использованному в работах [15, 25–28],

$$\begin{aligned} 1/T_{\text{кр}} - 1/T_{\text{кр}}^0 &= \\ &= \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \phi_2) - \chi_{2\text{стат}}(1 - \phi_2)^2] \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь  $V_2$  и  $V_1$  – мольные объемы звеньев полимера и растворителя соответственно,  $\Delta H_2$  – энтальпия

Теплофизические характеристики компонентов

Система	$\Delta H_2$ , Дж/моль [23]	$V_2 \times 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль [29]	$V_1 \times 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль [30]	$\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \times 10^4$ , К <sup>-1</sup>
ПЭГ– <i>n</i> -ксилол	8650	35.50	123.1	2.770
ПЭ– <i>n</i> -ксилол	4000	30.43	123.1	5.140
ПЭГ–толуол	8650	35.50	106.1	3.214

плавления полимера, рассчитанная на моль звеньев,  $R$  – газовая постоянная,  $T_{пл}$ ,  $T_{кр}$  и  $T_{пл}^0$ ,  $T_{кр}^0$  – температуры плавления, кристаллизации полимера в растворе и в отсутствие растворителя.

Рассчитанные по уравнениям (11) и (12) значения  $\chi_{2стат}$  практически совпадают. Следовательно, по температурам фазовых переходов, определенных при малой скорости изменения температуры (менее 10 град/ч), по этим уравнениям можно рассчитывать  $\chi_{2стат}$ .

Для системы кристаллизующийся полимер–растворитель в динамических условиях уравнение (12) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} 1/T_{кр.дин} - 1/T_{кр.дин}^0 &= \\ &= \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \phi_2) - \chi_{2дин}(1 - \phi_2)^2] \end{aligned} \quad (13)$$

или

$$\begin{aligned} 1/T_{кр.дин} - 1/T_{кр.дин}^0 &= \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \phi_2) - \\ &- [\chi_{2стат} - 3(1 - \alpha^2)]/2\phi_1^2(1 - \phi_2)^2], \end{aligned} \quad (13a)$$

где  $T_{кр.дин}$  и  $T_{кр.дин}^0$  – температуры кристаллизации полимера из деформируемого раствора и расплава соответственно.

Уравнение (13a) можно переписать так:

$$\begin{aligned} 1/T_{кр.дин} &= 1/T_{кр.дин}^0 + \\ &+ \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [\phi_1 - \chi_{2стат}\phi_1^2 + 1.5(1 - \alpha^2)] \end{aligned} \quad (14)$$

Приведенное уравнение позволяет рассчитать кривую ликвидуса для заданного значения коэффициента растяжения макромолекул при известных величинах  $\chi_{2стат}$ .

Следует отметить, что выражения (10) и соответственно (13) и (14) неприменимы к концентрированным растворам и расплавам полимера. Это связано как с ограниченностью применения самой теории Флори–Хаггинса к концентрированным растворам, так и с тем, что для указанных систем  $\phi_1 \rightarrow 0$  или  $\phi_1 = 0$ , и уравнения (10), (13), (14) теряют физический смысл. Наряду с этим в очень концентрированных растворах увеличивающаяся плотность флуктуационной сетки зацеплений препятствует протеканию ориентацион-

ных процессов и вызывает уменьшение величины  $\alpha$ .

Для расчета температуры кристаллизации полимера из расплава можно воспользоваться соотношением  $T_{кр}^0 = \frac{\Delta H_{кр}}{\Delta S_{кр}}$ , где  $\Delta H_{кр}$  и  $\Delta S_{кр}$  – энтальпия и энтропия кристаллизации полимера, равные энтальпии и энтропии плавления со знаком минус. В динамических условиях

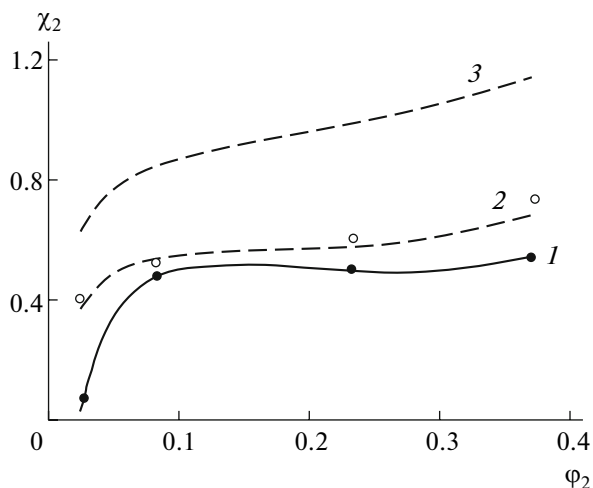
$$T_{кр.дин}^0 = \frac{\Delta H_{кр.стат}}{\Delta S_{кр.стат} - I\Delta s_{2ор}I} \quad (15)$$

$$\text{или } T_{кр.дин}^0 = \frac{\Delta H_{кр.стат}}{\Delta S_{кр.стат} - 11.5R(1 - \alpha^2)I}$$

Это уравнение позволяет определить температуру кристаллизации полимера из деформируемого расплава для разных величин коэффициента растяжения  $\alpha$ .

Были рассчитаны кривые ликвидуса и параметры термодинамического взаимодействия между компонентами следующих систем с кристаллическим разделением фаз: ПЭГ ( $M_w = 2000$ )–*n*-ксилол, ПЭГ ( $M_w = 2000$ )–толуол, ПЭ ( $M_w = 2 \times 10^5$ )–*n*-ксилол. Для указанных систем использовали значения теплофизических величин компонентов, приведенных в таблице.

Найденные для разных заданных  $\alpha$  по уравнению (10) величины  $\chi_2$  системы ПЭГ–*n*-ксилол приведены на рис. 1. Видно, что с увеличением  $\alpha$  величина термодинамического параметра взаимодействия между компонентами возрастает. Это свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами, что согласуется с экспериментальными данными [3, 16–20]. Значения  $\chi_2$  для  $\alpha = 1.02$  хорошо соответствуют результатам относительно величин  $\chi_2$  (рис. 1, точки), рассчитанных по уравнению (13), исходя из экспериментальных данных о температурах фазовых переходов. Аналогичные зависимости были обнаружены и для других систем. Определенные таким образом значения  $\alpha$ , приводящие к хорошему совпадению значений  $\chi_2$ , рассчитанных по уравнениям (10) и (13), были использованы для расчета с помощью уравнения (14) концентрационных зависимостей температур кристаллизации полимеров из текущих растворов.



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости  $\chi_2$  системы ПЭ–*n*-ксилол в статических (1) и динамических (2, 3) условиях для заданных величин  $\alpha = 1.02$  (2) и 1.10 (3).

На рис. 2 и 3 приведены экспериментальные, полученные в работах [24, 28], и рассчитанные фазовые диаграммы систем ПЭ–*n*-ксилол, ПЭГ–толуол и ПЭГ–*n*-ксилол. Рассчитанные величины  $T_{кр\ дина}$  согласуются с экспериментально определенными температурами фазового перехода (точки на рисунках) в пределах погрешности 1.5–3.0 К.

#### Системы с аморфным разделением фаз

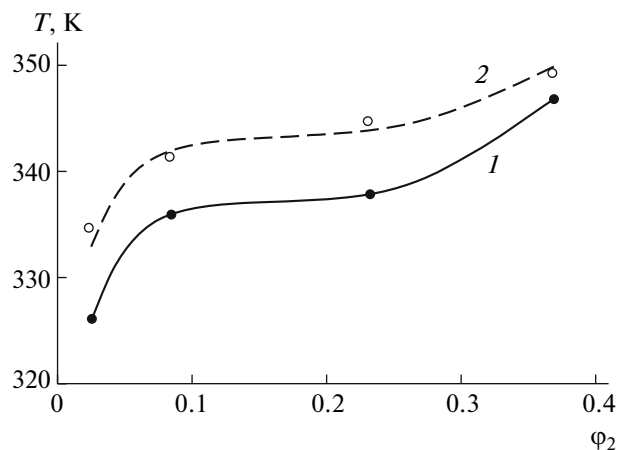
Расчеты были проведены для следующих систем с аморфным расслаиванием: ПС ( $M_w = 3.3 \times 10^6$ )–ди-(2-этилгексил)фталат и ПС ( $M_w = 3.3 \times 10^6$ )–циклогексан. Фазовые диаграммы систем, полученные в работах [31, 32], приведены на рис. 4 и 5. Данные по составам сосуществующих фаз использовали для расчета термодинамического параметра взаимодействия между компонентами в статических условиях с помощью уравнения (16) [33]:

$$\chi_{стат} = \frac{\frac{\ln(\phi_1''/\phi_1')}{r_1} - \frac{\ln(\phi_2''/\phi_2')}{r_2}}{2(\phi_2' - \phi_2'')}, \quad (16)$$

где  $\phi_1''$  и  $\phi_1'$ , а  $\phi_2''$  и  $\phi_2'$  – объемные доли растворителя и ПС в сосуществующих фазах соответственно,  $r_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента. Для растворителя величину  $r_1$  принимали равной единице. Критическое значение  $\chi_{крит}$  рассчитывали по уравнению (17) [13]:

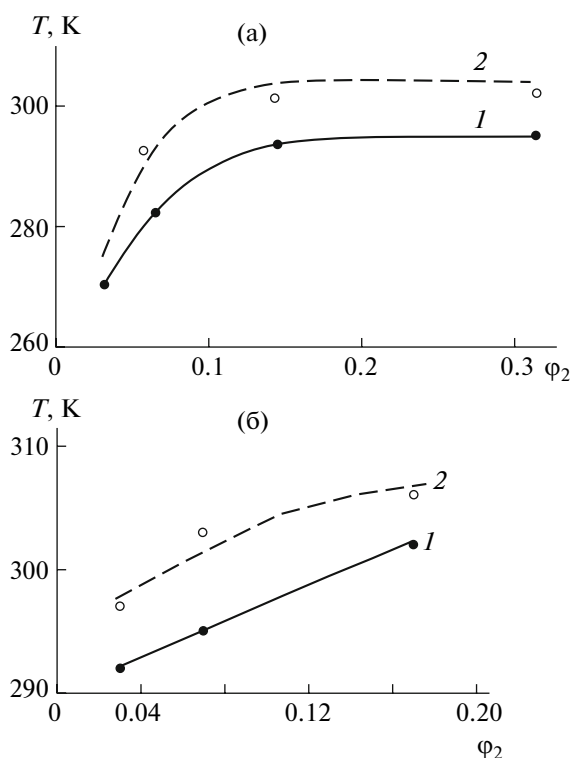
$$\chi_{крит} = 0.5(1 + 1/r_2^{0.5})^2 \quad (17)$$

Следует отметить, что использованные уравнения не учитывают концентрационную зависи-



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости температур кристаллизации ПЭ из растворов в *n*-ксилоле в статических условиях (1) и при скорости сдвига  $114 \text{ с}^{-1}$  (2, точки); штриховая линия – рассчитанная кривая для  $\alpha = 1.02$ .

мость параметра взаимодействия между компонентами. При низких температурах полученная величина  $\chi_{стат}$  больше его критического значения, что свидетельствует о появлении концентрационно-температурной области, в которой ком-



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости температур кристаллизации ПЭГ из растворов в толуоле (а) и *n*-ксилоле (б) в статических условиях (1) и при скорости сдвига  $114 \text{ с}^{-1}$  (2, точки); штриховые линии – рассчитанные кривые для  $\alpha = 1.04$  (а) и 1.025 (б).

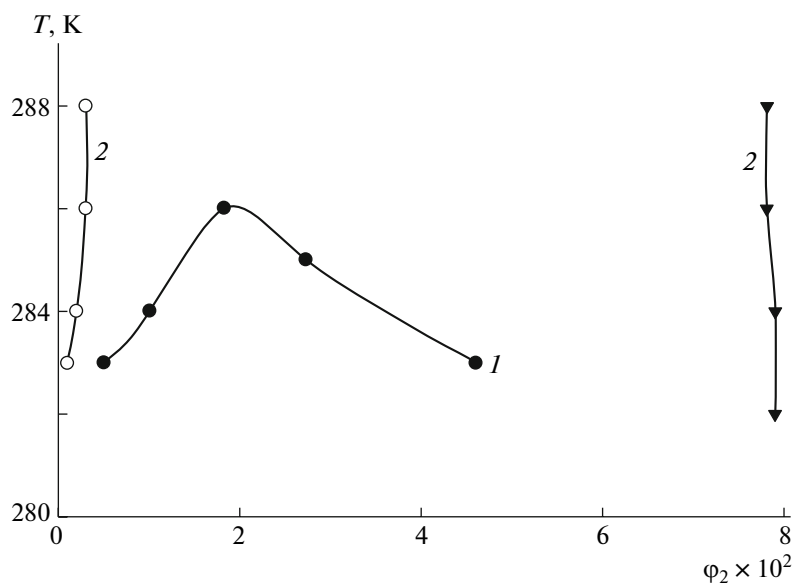


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы ПС–ди-(2-этилгексил)фталат: 1 – экспериментально определенная бинодаль в статических условиях, 2 – рассчитанные для  $\alpha = 1.05$  фрагменты спинодали.

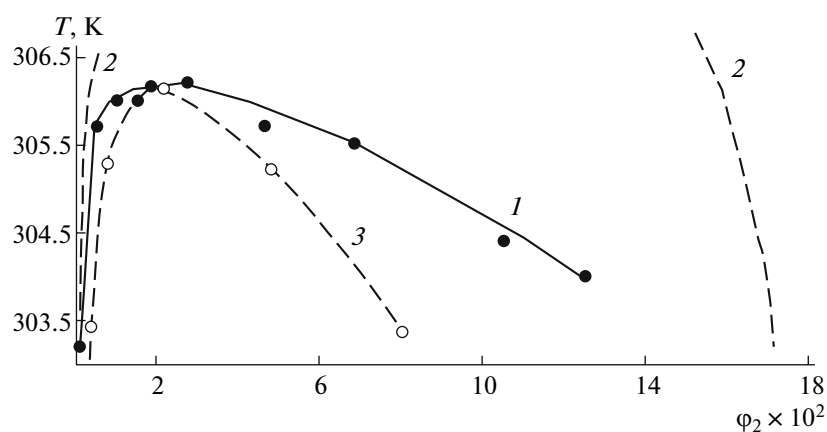


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы ПС–циклогексан: 1, 3 – экспериментально определенные бинодаль (1) и спинопаль (3) в статических условиях, 2 – рассчитанные для  $\alpha = 1.05$  фрагменты спинодали.

поненты не совмещаются. С повышением температуры величина  $\chi_{\text{стат}}$  уменьшается и становится меньше  $\chi_{\text{крит}}$ , что указывает на совместимость компонентов во всем диапазоне составов при высоких температурах. Критическая температура растворения, отвечающая температуре, при которой соблюдается равенство  $\chi_{\text{стат}} = \chi_{\text{крит}}$ , хорошо совпадает с экспериментально определенной ВКТР. Для системы ПС–ди(2-этилгексил)фталат  $\chi_{\text{крит}} = 0.5056$ , ВКТР<sub>эксп</sub> = 286.0 К, ВКТР<sub>теор</sub> = 286 К, для системы ПС–циклогексан  $\chi_{\text{крит}} = 0.5056$ , ВКТР<sub>эксп</sub> = 306.2 К, ВКТР<sub>теор</sub> = 306.4 К.

Данные о  $\chi_{\text{стат}}$  использовали для расчета термодинамического параметра взаимодействия между компонентами в условиях деформирования для

$\alpha = 1.05$ . Расчет проводили с помощью уравнения (10) для раствора критического состава. Для систем ПС–ди(2-этилгексил)фталат и ПС–циклогексан  $\phi_{2\text{крит}} = 0.017$  и  $0.020$  соответственно. Деформирование приводит к увеличению термодинамического параметра взаимодействия, что свидетельствует об ухудшении их взаимной растворимости и согласуется с экспериментом [3].

Полученные данные могут быть использованы для расчета бинодалей данных систем. Однако уравнение бинодали более сложное, чем уравнение спинодали. Поэтому для расчета фазовой диаграммы использовали уравнением спинодали, так как спинопаль расположена близко к бинодали [32]. Уравнение спинодали записывается как [13]

$$\varphi_2^2 + \frac{1}{2\chi}(1 - 2\chi - r^{-1})\varphi_2 + \frac{1}{2r\chi} = 0 \quad (18)$$

Для рассматриваемых систем ширина метастабильной области (между бинодалями и спинодалью) по оси составов составляет несколько процентов [32]. Фрагменты спинодалей приведены на рис. 4 и 5. Видно, что деформирование приводит к существенному увеличению области гетерогенности, что согласуется с экспериментом.

Таким образом, предложенный автором подход позволяет рассчитывать величину термодинамического параметра взаимодействия между компонентами и фазовые диаграммы деформируемых полимерных систем как с кристаллическим, так и с аморфным разделением фаз для известных величин  $\alpha$  и  $\chi_{\text{стат}}$  или же найти эти величины из экспериментально построенных фазовых диаграмм в статических и динамических условиях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frenkel S.* // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1. P. 117.
2. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкова. М.: Химия, 1980.
3. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
4. *Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 266.
5. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
6. *Philippoff W., Ver Strate G.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. № 2. P. 267.
7. *Wolf B.A.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 87. № 2. P. 323.
8. *Wolf B.A.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 3. P. 615.
9. *Kramer-Lucas H., Schenk H., Wolf B.A.* // Makromol. Chem. 1988. B. 189. № 7. S. 1627.
10. *Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A.J.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2657.
11. *Horst R., Wolf B.A.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2236.
12. *Rangel-Nafaile C., Metzner A.B., Wissbrun K.F.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 1187.
13. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
14. *Тагер А.А.* Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1951.
15. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1048.
16. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Сафронов А.П., Зарудко И.В., Надольский А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1397.
17. *Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1015.
18. *Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 455.
19. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
20. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
21. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
22. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
23. *Вундерлик Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
24. *Русинова Е.В., Вшивков С.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 917.
25. *Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 39. № 10. С. 1611.
26. *Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1015.
27. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Белоусов М.В., Гурьев А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 8. С. 1420.
28. *Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 455.
29. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
30. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1971.
31. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 98.
32. *Вшивков С.А.* Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
33. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.

УДК 541(49+64):546.922

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ–АМИДНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ–PtCl<sub>4</sub><sup>1</sup>

© 2009 г. Г. Н. Бондаренко, М. Н. Ефимов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Поступила в редакцию 20.01.2009 г.

Принята в печать 11.03.2009 г.

Методами ИК- и электронной спектроскопии изучено комплексообразование в системе полиакрилонитрил–амидный растворитель–PtCl<sub>4</sub>. Установлено, что Pt участвует в комплексообразовании между амидной группой растворителя и нитрильной группой полимера, способствуя удерживанию в нем остаточного количества растворителя. При полном удалении растворителя Pt образует комплекс с формирующейся системой сопряженных двойных связей C=N.

### ВВЕДЕНИЕ

Наметившийся в последние годы повышенный интерес к композиционным материалам на основе полисопряженных систем связан главным образом с тем, что включение их в структуру композита обеспечивает целый комплекс ценных физико-химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, фоточувствительность, сорбционная активность и другие. Особое место в этом ряду занимают металл-углеродные композитные материалы, свойства которых определяются не только специфической электронной структурой полисопряженной системы, но и природой металла. Большой научный и практический интерес к таким материалам связан с широким спектром областей их потенциального использования, например в системах записи и хранения информации, в качестве активных элементов сенсоров и биомедицинских материалов, в качестве гетерогенных катализаторов различных химических процессов и т.д.

Ранее нами сообщалось [1] о получении Pt-углеродных нанокompозитов в условиях ИК-пиролиза ПАН, нанесенного в виде пленки на мелкодисперсный активированный уголь СКТ-6А, в присутствии H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Нанокompозиты оказались эффективными в качестве электрокатализаторов окисления водорода. Получены также металл-углеродные нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного ПАН и наночастиц сплавов Pt–Ru [2], представляющие интерес как гете-

рогенные катализаторы дегидрирования углеводородов.

Задача настоящей работы – исследование начальной стадии образования системы сопряженных двойных связей в ПАН в присутствии PtCl<sub>4</sub>. Для исследования структурных особенностей пленок ПАН, сформированных из амидного растворителя в присутствии PtCl<sub>4</sub>, использованы методы электронной и колебательной спектроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки готовили путем высушивания на кварцевых подложках 1%-ных (для УФ-спектроскопии) и 3%-ных (для ИК-спектроскопии) растворов ПАН или ПАН и PtCl<sub>4</sub> (5 мас. %) в одном из амидных растворителей (ДМФА или ДМАА). В данной работе использовали PtCl<sub>4</sub> (“Aldrich”, 99%) и растворители ДМФА (“Acros Organics”, 99%) и ДМАА (“Fluka”, 99.5%). УФ-спектры полимерных пленок, нанесенных на кварцевую подложку, регистрировали на сканирующем УФ-спектрометре “Specord M-400” в области 200–800 нм. ИК-спектры в области 400–4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS-66-v/s. Образцы для регистрации спектров готовили в виде пленок (*d* = 10–12 мкм), зажатых в держателе спектрометра.

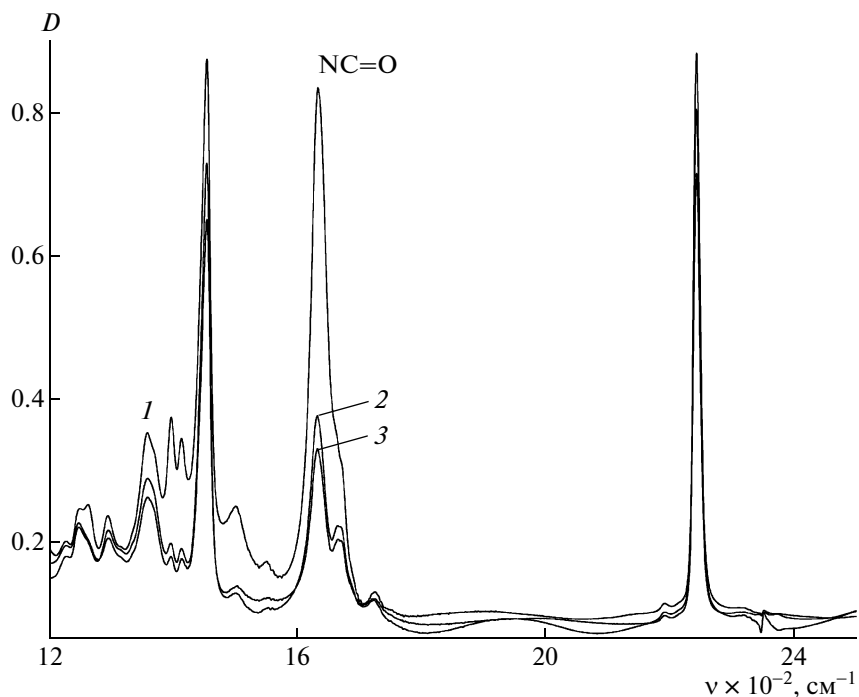
Пиролиз проводили в ИК-камере экспериментальной установки импульсного фотонного отжига, описанной в работе [3]. Пиролиз осуществляли в атмосфере аргона при 100, 150, 200, 220 и 240 °С в течение 1 ч.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры пленок ПАН и ПАН–PtCl<sub>4</sub>, отлитых из амидных растворителей (ДМФА и ДМАА),

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00309а, 09-03-00002а) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии наук о материалах РАН (проект № 7).

E-mail: efimov@ips.ac.ru (Ефимов Михаил Николаевич).



**Рис. 1.** ИК-спектры пленки ПАН, полученной из ДМАА в ходе термообработки: 1 – исходная пленка ПАН, 2 – пленка, прогретая при 70°C в вакууме, 3 – вторично прогретая при 70°C пленка.

показывают наличие очень интенсивных полос в области  $1670\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены только к валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{O}$  в амидной группе растворителя (рис. 1). Двух- и даже трехкратное прогревание таких пленок при 70°C не приводит к удалению растворителя из пленки полимера. Небольшой сдвиг максимумов поглощения этих полос ( $1645\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с положением  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  в спектре самого амидного растворителя, а также появление расщепления на плечах полос в области  $1676, 1637\text{ см}^{-1}$  по мере прогревания пленки свидетельствуют о том, что амидный растворитель связывается в достаточно прочный комплекс с элементарным звеном ПАН. На это же указывают и полосы в области  $\lambda = 250\text{ нм}$  в электронных спектрах поглощения пленок (рис. 2).

Изменение ИК-спектров пленки ПАН из ДМАА при дальнейшем прогревании продемонстрировано на рис. 3. При прогревании пленки при 100°C в течение 1 ч ДМАА сохраняется в полимере. Спектр, представленный на рис. 3 (кривая 1), мало отличается от спектра на рис. 1 (кривая 3). Дальнейшее прогревание пленки при 150°C приводит к практически полному удалению остаточного растворителя из полимера, однако никаких признаков циклизации и возникновения сопряженных двойных связей, судя по спектру рис. 3 (кривая 2), не происходит.

Все особенности удаления растворителя из пленки, описанные выше для ПАН, наблюдаются и в спектрах пленок ПАН–PtCl<sub>4</sub>. В ИК-спектрах пленок ПАН–PtCl<sub>4</sub>, полученных из амидных растворителей, проявляются полосы как ДМФА, так и ДМАА, причем относительная интенсивность полосы  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  еще выше, чем в спектрах пленок ПАН. После прогревания пленок ПАН–PtCl<sub>4</sub> при 150°C растворитель практически отсутствует в полимере. В спектрах пленок, прогретых при 150°C, наблюдается появление очень слабых полос сопряженных связей  $\text{C}=\text{N}$ , тогда как в спектре пленки ПАН, прогретой при этой же температуре, указанные полосы полностью отсутствуют. Полученный результат хорошо согласуется с данными электронных спектров.

В электронном спектре поглощения пленки ПАН–PtCl<sub>4</sub>, прогретой при 150°C, как показано на рис. 2 (кривая 4), появляется новая широкая полоса с максимумом при 360 нм, характерная для коротких последовательностей сопряженных связей  $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$  [4, 5]. В спектре пленки ПАН такой полосы нет, из чего можно заключить, что присутствие в пленке платины ускоряет образование в полимере системы сопряжения.

В ИК-спектре пленки ПАН признаки циклизации нитрильных групп, приводящей к образованию сопряженных связей  $\text{C}=\text{N}$  [6–8], появляются после прогревания в течение 1 ч при 200°C (рис. 3, кривая 3): полоса  $1623\text{ см}^{-1}$  от связей

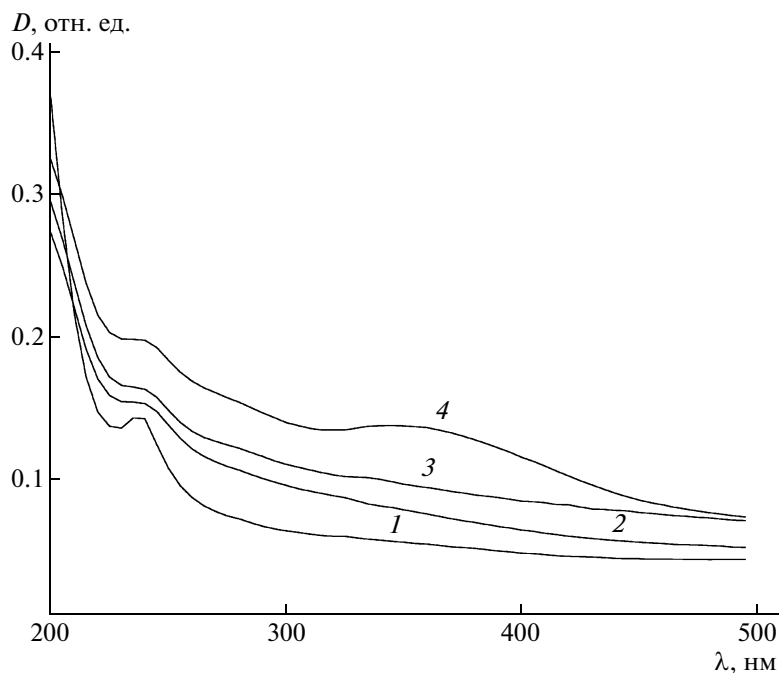


Рис. 2. Электронные спектры поглощения пленок ПАН (1, 2) и ПАН- $\text{PtCl}_4$  (3, 4), полученных из ДМФА в ходе термообработки в течение 1 ч. Пленки прогреты при  $100^\circ\text{C}$  (1, 3) и  $150^\circ\text{C}$  (2, 4).

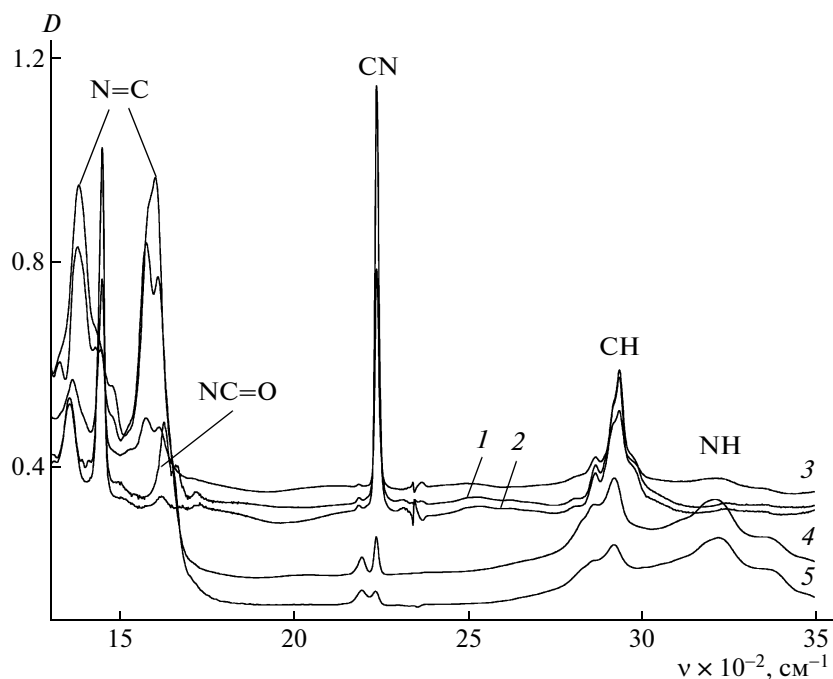


Рис. 3. ИК-спектры пленки ПАН, полученной из ДМАА в ходе термообработки в течение 1 ч. Пленки прогреты при  $100^\circ\text{C}$  (1),  $150^\circ\text{C}$  (2),  $200^\circ\text{C}$  (3),  $220^\circ\text{C}$  (4),  $240^\circ\text{C}$  (5).

$\text{N}=\text{C}$ , полоса  $1581\text{ см}^{-1}$  от сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ , заметное уменьшение интенсивности полосы нитрильной группы и возникновение слабой полосы от связей  $=\text{N}-\text{H}$  в области  $3240\text{ см}^{-1}$ .

Дальнейшее прогревание пленки ПАН приводит к формированию развитой системы сопряженных двойных связей. При этом резко падает относительная интенсивность полос валентных и де-



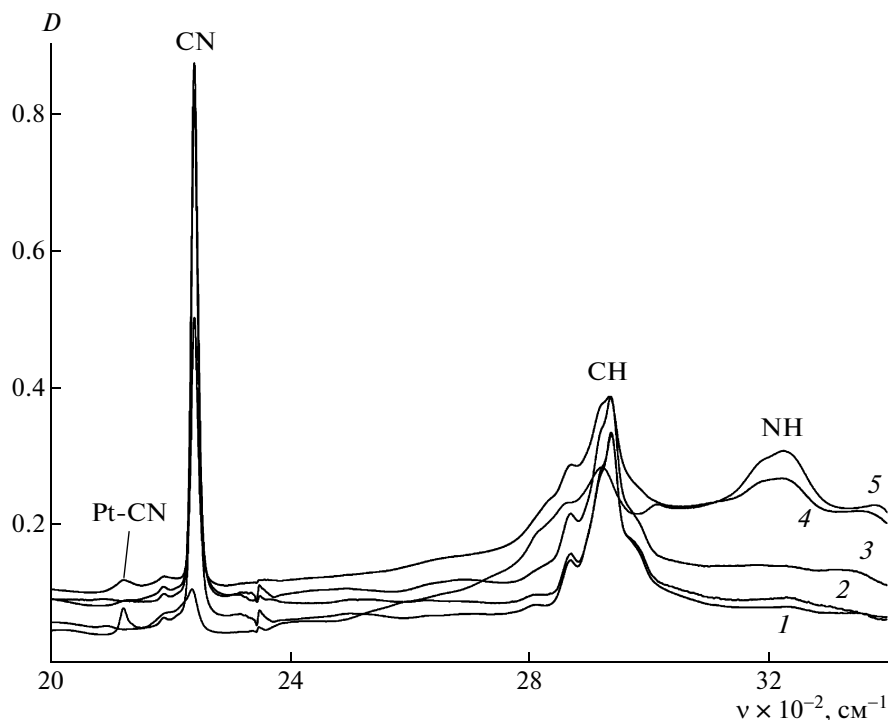


Рис. 4. Изменение ИК-спектра пленки ПАН–PtCl<sub>4</sub>, полученной из ДМАА в ходе термообработки в течение 1 ч в области нитрильных групп и связей =N–H. Пленки прогеты при 100 (1), 150 (2), 200 (3), 220 (4), 240°C (5).

формационных колебаний групп CH<sub>2</sub> (2850–2950 и 1450 см<sup>-1</sup> соответственно), нитрильной группы – 2244 см<sup>-1</sup> и возникают новые полосы от системы сопряженных связей 1614, 1393, 1268 см<sup>-1</sup> [6–8]. Кроме того, растет интенсивность полос связей =N–H, что указывает на возникновение концевых имидных групп. В области поглощения нитрильных групп регистрируется новая полоса при 2203 см<sup>-1</sup>, которую также можно отнести к концевым нитрильным группам, связанным с системой сопряженных связей C=N.

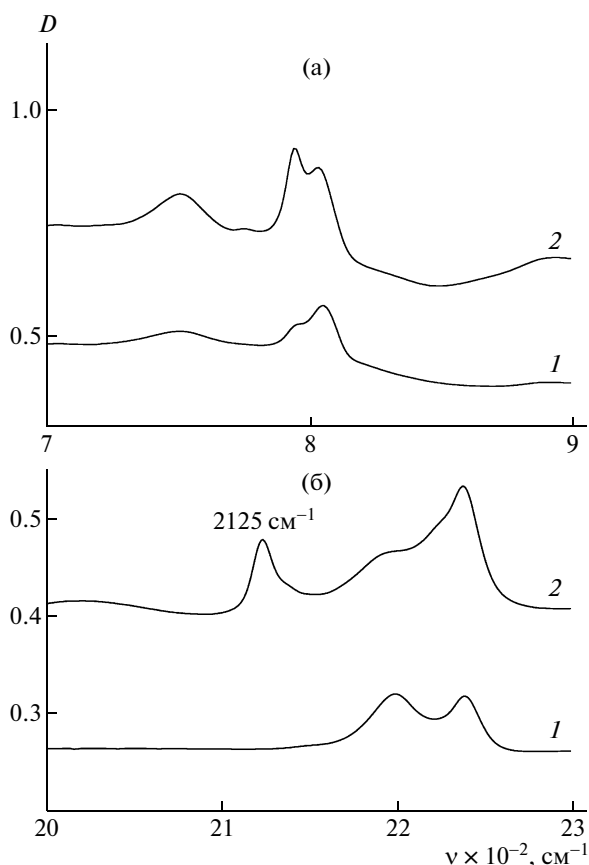
ИК-спектры пленок ПАН–PtCl<sub>4</sub>, прогетых при 200, 220 и 240°C, представлены на рис. 4. Спектры пленок ПАН и ПАН–PtCl<sub>4</sub>, прогетых при 240°C, сравниваются на рис. 5. В спектрах пленок ПАН–PtCl<sub>4</sub>, прогетых выше 200°C (рис. 4, кривые 3–5), появляется и постепенно увеличивается по интенсивности новая полоса 2125 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к концевой связи CN в системе сопряжения, координированной с металлом, поскольку такая полоса отсутствует в спектре ПАН, прогетого при этой же температуре. Сдвиг данной полосы в сторону длинных волн по сравнению с полосой нитрильных групп, связанных с системой C=N-сопряжения, в пленке ПАН, прогетого при той же темпе-

ратуре, составляет более 75 см<sup>-1</sup> (2203 см<sup>-1</sup> в спектре ПАН и 2125 см<sup>-1</sup> в спектре ПАН–PtCl<sub>4</sub>).

Кроме того, в спектрах ПАН–Pt присутствует широкая полоса в области 850–750 см<sup>-1</sup> (рис. 5а), отсутствующая в спектре ПАН, которая относится к смешанным колебаниям в амидной группе, координированной с металлом. В работах Nakamoto область 850–750 см<sup>-1</sup> связывают со сложными колебаниями внутри цикла, образованного ацетатными или амидными группами, координированными с Pt [9]. Эта полоса по мере удаления ДМАА смещается в сторону длинных волн, а после полного удаления ДМАА в данной области спектра появляется несколько новых полос: 754, 775 и 796 см<sup>-1</sup> (рис. 5а), указывающих на возникновение координации между сопряженными связями C=N–C=N и Pt.

Сравнение электронных спектров поглощения пленок ПАН и ПАН–PtCl<sub>4</sub>, прогетых при 200–240°C (рис. 6), также свидетельствует об участии электронной плотности Pt в системе сопряженных связей C=N.

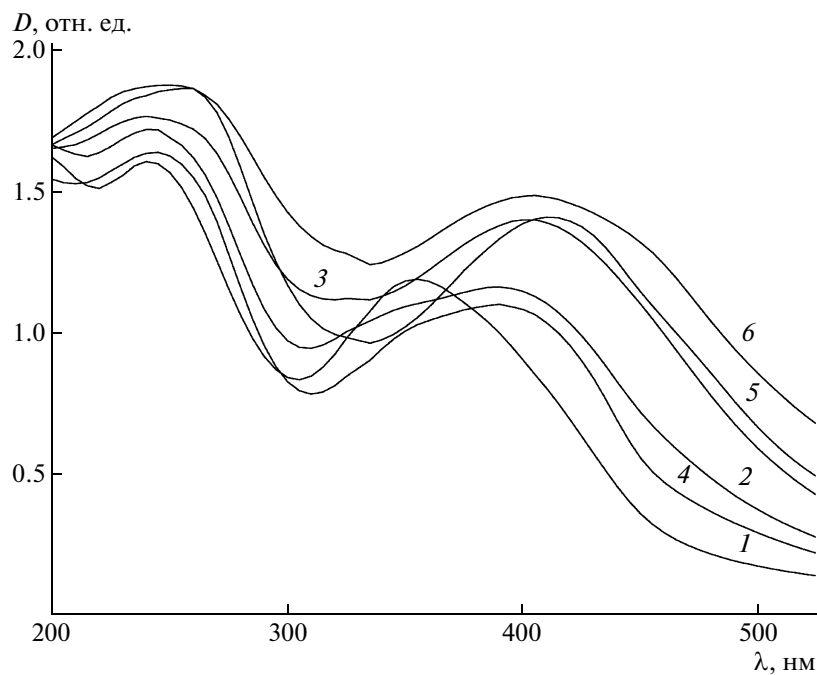
В спектре пленки ПАН полоса поглощения системы сопряженных связей C=N в области λ = 360 нм появляется после прогрева при 200°C (кривая 1). Как видно из рисунка, по мере повышения температуры прогрева полоса поглощения смещается в сторону длинных волн (кривые 2 и 3). В спектре пленки ПАН–PtCl<sub>4</sub>,



**Рис. 5.** Сравнение ИК-спектров черных пленок ПАН (1) и ПАН–PtCl<sub>4</sub> (2) из ДМАА: а – область поглощения кратных связей, координированных к Pt; б – область поглощения нитрильных групп.

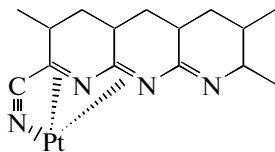
прогретой при 200°C, полоса поглощения сопряженной системы сдвинута в сторону длинных волн до 410 нм по сравнению со спектром пленки ПАН ( $\lambda = 360$  нм). Это указывает на взаимодействие платины с системой сопряжения двойных связей, из-за чего степень делокализации электронной плотности в системе сопряжения возрастает, что приводит к смещению полосы в длинноволновую область. При дальнейшем повышении температуры прогрева пленок увеличивается интенсивность полосы 410 нм в спектре пленки ПАН–PtCl<sub>4</sub> (кривая 5), а после прогрева при 240°C наблюдается ее гипсохромный сдвиг до 400 нм (кривая 6). В спектрах пленок ПАН и ПАН–PtCl<sub>4</sub>, прогретых при 240°C, полосы поглощения имеют одинаковое положение максимумов  $\lambda = 400$  нм (кривые 3 и 6). Это свидетельствует о том, что при данной температуре происходит разрушение координации Pt с системой сопряженных кратных связей полимерной цепи.

Таким образом, можно полагать, что Pt участвует в комплексообразовании между амидной группой ДМАА и нитрильной группой ПАН, способствуя удерживанию остаточного растворителя в полимере. После полного удаления остаточного растворителя Pt участвует в комплексообразовании с формирующейся системой сопряженных связей, в основном связываясь с концевыми группами –CN и ближайшими к ним сопряжен-



**Рис. 6.** Электронные спектры поглощения пленок ПАН (1–3) и ПАН–PtCl<sub>4</sub> (4–6), полученных из ДМФА в ходе термообработки. Пленки прогреты 1 ч при 200°C (1, 4), 220°C (2, 5), 240°C (3, 6).

ными связями  $-C=N-C=N-$ . При этом образуется комплекс следующей структуры:



### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов О.Н., Вершинин Н.Н., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Ефимов М.Н. // Альтернативная энергетика и технология. 2005. № 11. С. 69.
2. Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Чупрунов К.О., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1327.
3. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Багдасарова К.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 977.
4. Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Бондаренко Г.Н., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 954.
5. Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Бондаренко Г.Н., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 3. С. 354.
6. Renschler C.L., Sylwester A.P., Salgado L.V. // J. Mater. Res. 1989. V. 50. № 2. P. 452.
7. Surianarayanan M., Vijayaraghavan R., Raghavan K.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 11. P. 2503.
8. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 6. С. 881.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.

УДК 541.64:547.315.1:543.422.25

## ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИИЗОПРЕНА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2009 г. В. А. Розенцвет\*, А. С. Хачатуров\*\*, В. П. Иванова\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт экологии Волжского бассейна РАН  
445003 Тольятти, ул. Комзина, 10

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева”  
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 05.05.2008 г.

Принята в печать 19.01.2009 г.

Использование высокоразрешающей спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в том числе двумерных гетероядерных экспериментов для исследования деталей микроструктуры полиизопрена катионной полимеризации показало доминирующее 1,4-*транс*-строение макромолекулы регулярного и инверсного присоединения при наличии примесных 1,2- и 3,4-звеньев. В полимере отсутствуют 1,4-*цис*-звенья и наблюдаются широкие полосы (“пьедесталы”), связанные с насыщенными структурами. Предложен комплексный подход определения содержания в катионном полиизопрене 1,4-*транс*-, 1,2- и 3,4-звеньев сочетанием измерений интенсивности сигналов в олефиновых областях протонных и углеродных ЯМР-спектров.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация 1,3-диенов под действием катионных инициаторов приводит к получению полидиенов со сложной структурой и, как правило, с пониженной ненасыщенностью [1–8]. Исследование структуры полиизопрена методом ИК-спектроскопии показало, что полимер, образующийся в процессе катионной полимеризации в ароматическом растворителе или в хлористом метиле, состоит из 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев с примесью 3,4-структур [4, 5]. Полимеризация изопрена в *n*-гептане или нитробензоле сопровождается формированием преимущественно 1,4-*транс*-структур с примесью 3,4-звеньев [5, 6].

В работах [7, 8] структуру катионного полиизопрена изучали методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Было найдено, что основной структурой в ненасыщенной части цепи является 1,4-*транс*-звено (до 75%), при этом 1,2- и 1,4-*цис*-звенья отсутствуют. Во всех случаях ненасыщенность катионного полиизопрена не превышала 60% от теоретической [4–8].

Цель настоящей работы — получение образцов с разной степенью ненасыщенности и изучение структуры полиизопрена катионной полимеризации (КПИ) методами высокоразрешающей 1D ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) и 2D ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) ЯМР-спектроскопии, а также разработка способа количественного опре-

деления содержания различных звеньев в ненасыщенной части цепи катионного полиизопрена.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец КПИ-1 приготовлен методом катионной полимеризации изопрена в растворе хлористого метилена в присутствии каталитической системы  $\text{TiCl}_4$ -трихлоруксусная кислота (ТХУК) при  $-78^\circ\text{C}$  по методике [9]. Условия полимеризации:  $[\text{TiCl}_4] = 5 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{ТХУК}] = 1 \times 10^{-2}$ ,  $[\text{C}_3\text{H}_8] = 2.0$  моль/л. Выход полимера 34.2 мас. %.  $M_n = 12.3 \times 10^3$ ,  $M_w = 102.1 \times 10^3$ . Ненасыщенность полиизопрена КПИ-1, определенная методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , составила 72% от теоретической.

Полиизопрен КПИ-2 синтезирован аналогично образцу КПИ-1, но при температуре полимеризации 40. Выход полимера 33.6 мас. %.  $M_n = 3.2 \times 10^3$ ,  $M_w = 7.7 \times 10^3$ . Ненасыщенность 52%.

Полиизопрен радикальной полимеризации (РПИ) был получен методом радикальной полимеризации изопрена в массе под действием пероксида бензоила ( $5.6 \times 10^{-2}$  моль/л) при  $75^\circ\text{C}$ . Выход полимера 35.9 мас. %. Ненасыщенность РПИ близка к теоретической.

Перед проведением спектроскопических экспериментов все образцы полиизопрена очищали от остатков катализатора колоночной хромато-

E-mail: rozentsvet@mail.ru (Розенцвет Виктор Александрович).

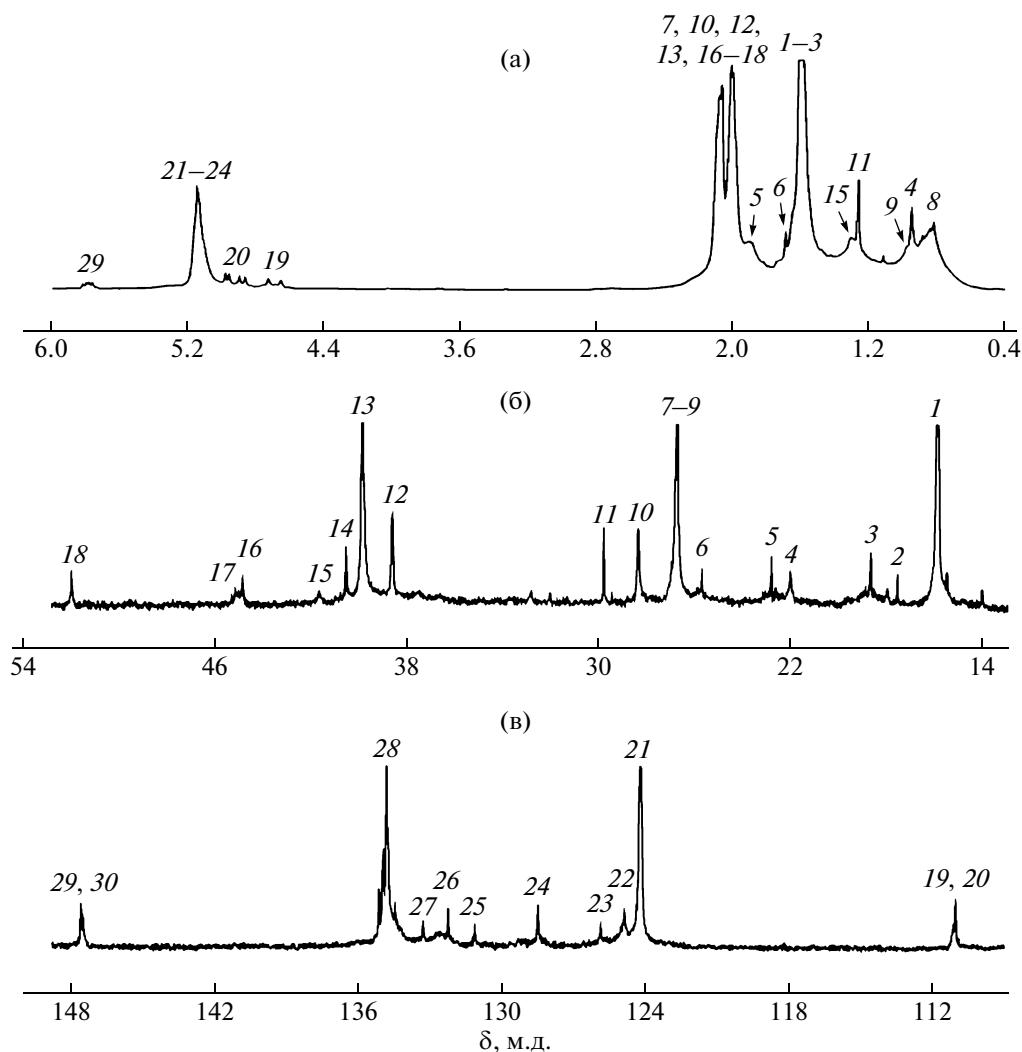


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  (б, в) КПИ-1 (б – алифатическая область, в – олефиновая).

графиями на силикагеле марки Silica gel 60 (“Fluka”) с размером частиц 0.063–0.2 мм.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре высокого разрешения “Bruker AM-500” с рабочей частотой 500 и 125 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно. Образцы готовили в виде растворов в  $\text{CDCl}_3$  (8–10 мас. %) в ампулах диаметром 5 мм. Спектры снимали при комнатной температуре с числом накоплений сигнала и задержкой между импульсами для протонов 500 и 5 с, для углеродов 4000–6000 и 8–12 с. Эффект Оверхаузера минимизировали регистрацией спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  в режиме подавления “inverse gated decoupling”. Отнесения линий ЯМР детализировали, используя запись спектров в режиме DEPT-135° и двумерную гетероядерную корреляционную спектроскопию ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) [3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  катионного полиизопрена КПИ-1 приведены на рис. 1, а на рис. 2 представлены карты алифатической и олефиновой частей двумерной гетероядерной корреляционной ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) спектроскопии. На всех спектрах сигналы основных структур полиизопрена обозначены цифрами, которым в табл. 1 и 2 соответствуют типы атомов углерода, их хим. сдвиги по углеродной и протонной шкале ЯМР-спектра и отнесение сигналов спектра. На углеродной шкале двумерных спектров (рис. 2) расположен спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ , записанный в режиме DEPT-135°, поэтому сигналы четвертичных углеродов не проявляются.

На всех спектрах катионного полиизопрена КПИ-1 доминирующими являются сигналы 1,4-*транс*-звена, положения которых хорошо совпадают с известными литературными данны-

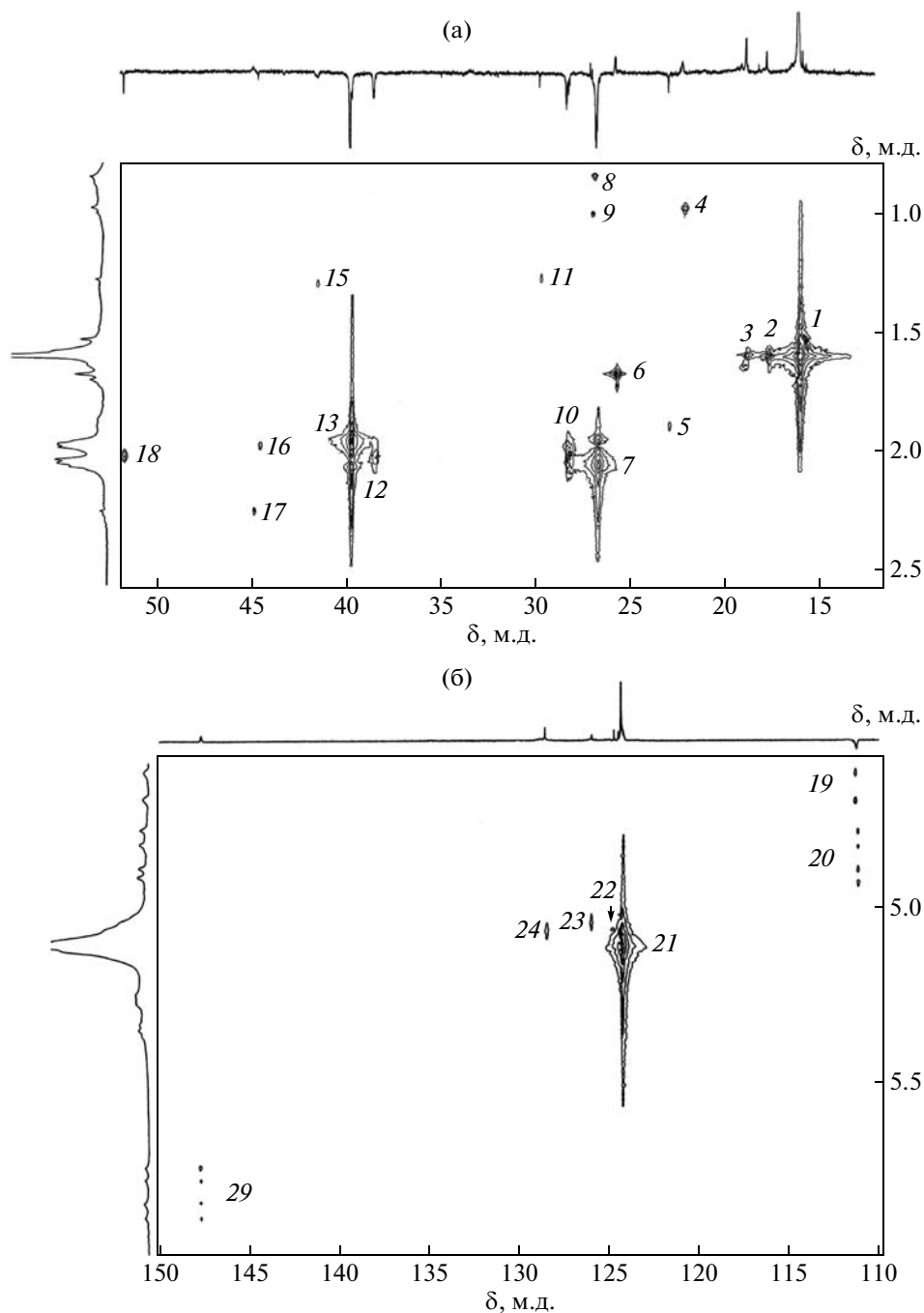
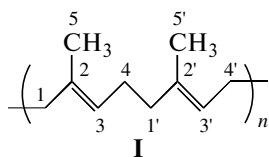


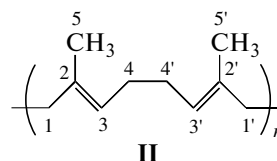
Рис. 2. Карта двумерной гетероядерной корреляционной ЯМР ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ) спектроскопии алифатической (а) и олефиновой (б) областей КПИ-1.

ми [10, 11]. Структурам регулярного 1,4-*транс*-присоединения по типу “голова-хвост”:



принадлежат сигналы 13 ( $\text{C}_1$ ), 28 ( $\text{C}_2$ ), 21 ( $\text{C}_3$ ), 7 ( $\text{C}_4$ ) и 1 ( $\text{C}_5$ ), что следует из рис. 1, 2 и табл. 1, 2.

Инверсному присоединению 1,4-*транс*-звеньев по типу “хвост-хвост”



соответствует сигнал 10 метиленового углерода  $\text{C}_4$  (рис. 16 и табл. 1). Инверсное присоединение

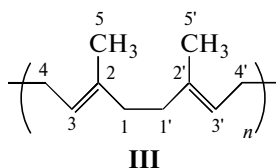
Таблица 1. Отнесение ЯМР сигналов КПИ-1 в алифатической части спектров

Сигнал, №	Тип атомов углерода по данным DEPT-135°	Хим. сдвиги сигналов по 2D и 1D спектрам, м.д.		Отнесение ЯМР-сигналов к структурам и атомам углерода	
		С	Н	структура	атом углерода в структуре
1	-CH <sub>3</sub>	16.0	1.60	I, II, III	5, 5'
2	-CH <sub>3</sub>	17.7	1.60	IV	5
3	-CH <sub>3</sub>	18.8	1.60	VI	5
4	-CH <sub>3</sub>	22.1	0.95	V	5
5	-CH <sub>2</sub> -	22.9	1.90	VI*	1*
6	-CH <sub>3</sub>	25.8	1.70	IV	1
7	-CH <sub>2</sub> -	26.7	1.99–2.05	I	4
8	-CH <sub>3</sub>	26.9	0.85	н. с	?
9	-CH <sub>3</sub>	26.9	1.00	н. с	?
10	-CH <sub>2</sub> -	28.3	2.00–2.04	II	4, 4'
11	-CH <sub>2</sub> -	29.7	1.25	V*	1*
12	-CH <sub>2</sub> -	38.5	2.00–2.04	III	1, 1'
13	-CH <sub>2</sub> -	39.7	1.99–2.05	I	1'
14	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array}$	40.4	—	V	2
15	-CH <sub>2</sub> -	41.5	1.30	V*	1*
16	-CH <sub>2</sub> -	44.4	2.00	?	?
17	$\begin{array}{c}   \\ -CH- \\   \end{array}$	44.9	2.25	VI*	2*
18	-CH <sub>2</sub> -	51.8	2.02	?	?

Примечание. н. с – насыщенные структуры. Здесь и в табл. 2 знак вопроса обозначает, что сигнал не отнесен к какой-либо структуре или атому углерода.

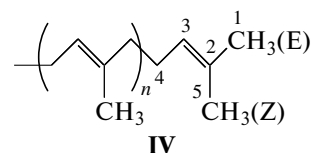
\* Предположительное отнесение структуры и сигнала.

1,4-*транс*-звеньев по типу “голова-голова” (структура III) характеризуется сигналом 12 метиленового углерода C<sub>1</sub> (рис. 1б и табл. 1):



Анализ алифатической области двумерного ЯМР-спектра (рис. 2а) позволяет сделать вывод о том, что сигнал 7 метиленового углерода структуры I и сигналы 8 и 9 накладываются друг на друга. Поэтому для расчета долей 1,4-*транс*-звеньев с инверсным и регулярным присоединением следует использовать сигналы 12 и 13 метиленовых углеродов, соотношение площадей которых для полимера КПИ-1 составляет 0.4 : 1.0.

В состав 1,4-*транс*-структур входят также концевые 1,4-*транс*-звенья следующего строения:



Согласно данным работы [12], концевым метильным группам в *Z*- и *E*-положении к двойной связи принадлежат сигналы 2 и 6, а олефиновым (метиновому и четвертичному углеродам концевого звена) соответственно сигналы 22 и 25.

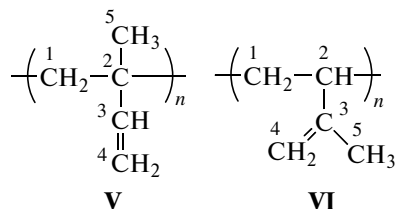
Характерным для идентификации 1,4-*цис*-звена полиизопрена является сигнал метильного углерода с хим. сдвигом 23.5 м.д. [10, 11, 13]. На рис. 3 приведены фрагменты спектров ЯМР <sup>13</sup>C полиизопрена РПИ и КПИ-1 в диапазоне хим. сдвигов 21.2–24.4 м.д. Спектр образца РПИ отчетливо показывает наличие метильного углерода 1,4-*цис*-звена, который отсутствует как в катионном полиизопрене КПИ-1 (рис. 3), так и в спектрах катионного полиизопрена, синтезированного нами по методике, идентичной для КПИ-1, но в рас-

Таблица 2. Отнесение ЯМР-сигналов КПИ-1 в олефиновой части спектров

Сигнал, №	Тип атомов углерода по данным DEPT-135°	Хим. сдвиги сигналов по 2D и 1D спектрам, м. д.		Отнесение ЯМР-сигналов к структурам и атомам углерода	
		С	Н	структура	атом углерода в структуре
19	=CH <sub>2</sub>	111.1	4.60–4.80	VI	4
20	=CH <sub>2</sub>	111.1	4.80–5.05	V	4
21	=CH–	124.2	5.05–5.40	I, II, III	3, 3'
22	=CH–	124.9	5.08	IV	3
23	=CH–	126.0	5.06	?	?
24	=CH–	128.5	5.08	?	?
25	=C–	131.3	–	IV	2
26	=C–	132.3	–	?	?
27	=C–	133.5	–	?	?
28	=C–	134.9–135.3	–	I, II, III	2, 2'
29	=CH–	147.7	5.70–5.87	V	3
30	=C–	147.7	–	VI	3

творе толуола (в отличие от литературных данных [4]).

Среди минорных структур, содержащихся в цепи катионного полиизопрена, можно выделить звенья 1,2- и 3,4-присоединения (структуры V и VI соответственно).



Для 1,2-структур удалось идентифицировать сигнал метильного углерода 4 (C<sub>5</sub>) с хим. сдвигом 22.1 м.д. Важно отметить, что линия 5 с хим. сдвигом 22.9 м.д., расположенная рядом (рис. 1б и 2а), не относится к метильным углеродам 1,2-звеньев. Согласно углеродному спектру, записанному в режиме DEPT-135°, здесь размещается группа CH<sub>2</sub> с хим. сдвигом 1.90 м.д. по протонной шкале ЯМР-спектра. Сигнал с такими же координатами присутствует и в РПИ. Кроме того, атомам углерода 1,2-звеньев принадлежит четвертичный углерод 14 (C<sub>2</sub>, 40.4 м.д.), который не проявляется при съемке спектра в режиме DEPT-135° (рис. 1б и 2а). Положение олефиновых сигналов метинового углерода C<sub>3</sub> и метиленового углерода C<sub>4</sub> описаны в литературе [13, 14] и соответствуют сигналам 29 и 20 (табл. 2).

Для 3,4-звеньев, согласно литературным данным [12, 13], идентифицированы следующие сигналы углеродов: метильного (сигнал 3) (C<sub>5</sub>) и олефиновых — четвертичного (C<sub>3</sub>) и метиленового (C<sub>4</sub>) (сигналы 30 и 19). Линии метиленовых углеродов C<sub>1</sub> в 1,2- и 3,4-структурах, а также метинового углерода C<sub>2</sub> в 3,4-звеньях могут состоять из нескольких компонент вследствие стереоизомер-

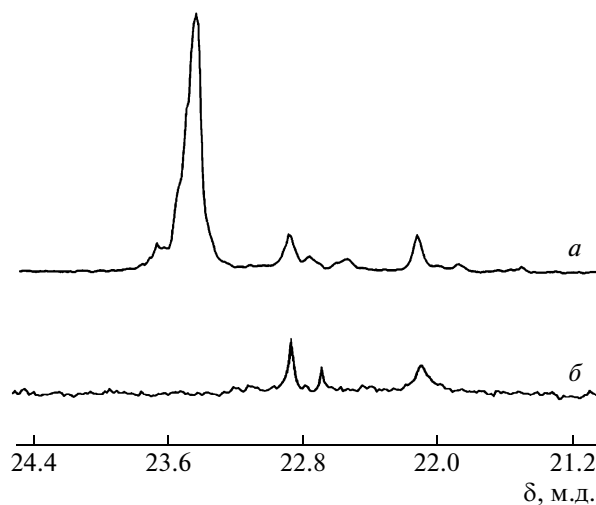


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР <sup>13</sup>C полиизопрена РПИ (а) и КПИ-1 (б).



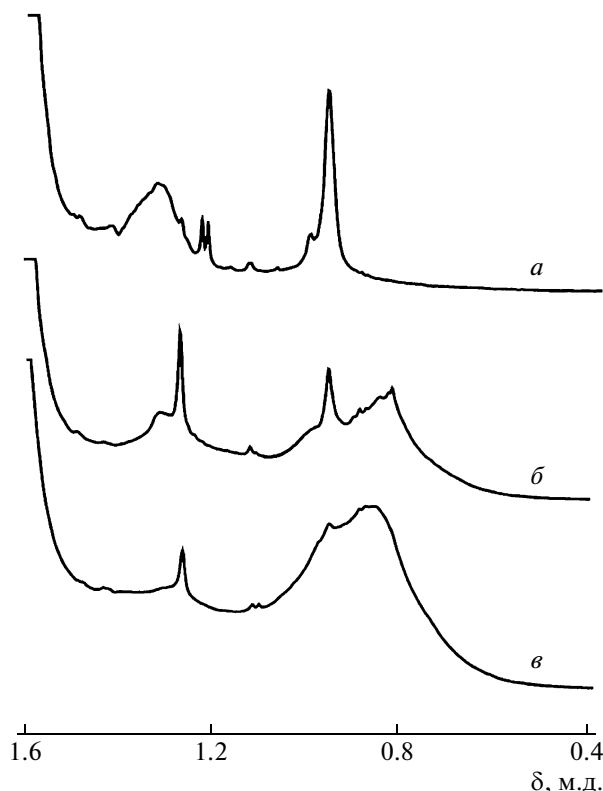


Рис. 4. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  полиизопрена РПИ (а), КПИ-1 (б) и КПИ-2 (в).

рии (мезо- и рацемические конформации) и влияния соседних звеньев в цепи.

Известно, что катионный полиизопрен имеет ненасыщенность ниже теоретической [4–8]. При этом оценку ненасыщенности, как правило, проводят по спектру ЯМР  $^1\text{H}$ , сравнивая интенсивность линий поглощения алифатических и олефиновых протонов [8]. Однако для полиизопрена такой подход не является однозначным, так как входящие в состав макроцепи 1,4-, 1,2- и 3,4-звенья имеют различное количество протонов при олефиновых углеродах, а соответствующие линии частично накладываются и их трудно нормировать. Поэтому определение общей ненасыщенности более корректно проводить по спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$ , сравнивая интенсивность линий поглощения атомов углерода в алифатической и олефиновой частях спектра.

Для определения положения метильных углеродов в насыщенных структурах на рис. 4 в диапазоне хим. сдвигов 0.4–1.6 м.д. приведены фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  радикального полиизопрена РПИ, имеющего ненасыщенность 100%, и образцов КПИ-1 и КПИ-2 с ненасыщенностью соответственно 72 и 52% от теоретической. Как видно, с уменьшением ненасыщенности существенно увеличивается интенсивность сигналов 8

с хим. сдвигом 0.85 м.д. и 9 с хим. сдвигом 1.00 м.д., представляющий собой левое плечо сигнала 4. Сигналы 8 и 9 на двумерном спектре радикального полиизопрена отсутствуют.

Количественное определение содержания структур в цепи полиизопрена обычно проводят, используя соотношение интенсивности сигналов метильных углеродов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  [10–13]. Однако для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  катионного полиизопрена существенной особенностью является расположение линий метильных углеродов на широких “пьедесталах” (рис. 1б), вносящих значительную погрешность при определении интенсивности сигналов. Поэтому в данном случае известный подход к количественному определению микроструктуры не является однозначно допустимым.

Сопоставительный анализ полученных результатов позволяет предложить иной способ количественного расчета микроструктуры катионного полиизопрена, основанный на комплексном анализе олефиновых областей спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Для этого сначала по олефиновой части спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  находят соотношение суммы площадей 1,2- и 3,4-звеньев (сигналы с хим. сдвигами 111.1 и 147.7 м.д.) к интенсивности линий 1,4-*транс*-звеньев (в диапазоне 122.0–138.0 м.д.). Затем соотношение 1,2- и 3,4-звеньев определяют по олефиновой части спектра ЯМР  $^1\text{H}$ . Эту величину рассчитывают по интенсивности линий поглощения в диапазоне хим. сдвигов 5.70–5.87 м.д. метиновых протонов ( $-\text{CH}=\text{}$ ) 1,2-звена (сигнал 29) и метиленовых протонов ( $=\text{CH}_2$ ) 3,4-звена (сигнал 19) в диапазоне 4.60–4.80 м.д. с учетом нормировки на один протон.

Определение параметров микроструктуры ненасыщенной части цепи КПИ-1 по данному способу дает следующие значения: 66 и 26 мол. % – 1,4-*транс*-звенья регулярного и инверсного присоединения соответственно, а также 4 мол. % – 1,2- и 3,4-звенья.

Необходимо также отметить, что используемая в работе [14] оценка соотношения 1,2- и 3,4-звеньев радикального полиизопрена по сигналам метиленовых протонов 1,2-структур (сигнал 20) и метиленовых протонов 3,4-структур (сигнал 29) для катионного полиизопрена существенно завышает содержание 1,2-структур, так как сигнал 20 лежит на правом плече сигнала 21 (рис. 1в и 2б).

Таким образом, на основании данных о микроструктуре катионного полиизопрена, полученных при использовании современных методов ЯМР-спектроскопии, предложен комплексный подход для определения содержания в этом полимере 1,4-*транс*-, 3,4- и 1,2-звеньев путем сравнения интенсивности сигналов в олефиновых областях протонных и углеродных ЯМР-спектров.

Авторы выражают благодарность И.С. Подкопытову и Л.В. Осетровой за проведение сложных ЯМР-экспериментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
2. Розенцвет В.А., Хачатуров А.С., Иванова В.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 939.
3. Розенцвет В.А., Хачатуров А.С., Иванова В.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 6. С. 1113.
4. Gaylord N.G. // Pure Appl. Chem. 1970. V. 23. № 2–3. P. 305.
5. Gaylord N.G., Matyska B., Mach K., Vodehnal J. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 10. P. 2493.
6. Gaylord N.G., Svestka M. // J. Macromol. Sci., Chem. 1969. V. 3. № 5. P. 897.
7. Drahoradova E., Dorskocilova D., Matyska B. // Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1971. V. 36. № 7. P. 1301.
8. Kaszas G., Puskas J.E., Kennedy J.P. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. № 1. P. 119.
9. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Зиганишина Э.Ф., Борейко Н.П. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 10. С. 1770.
10. Хачатуров А.С. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1981. Т. 26. № 3. С. 288.
11. Хачатуров А.С., Иванова В.П. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 2. С. 230.
12. Terrier M., Visseaux M., Chenal T., Mortreux A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 12. P. 2400.
13. Dong W., Masuda T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 11. P. 1838.
14. Germack D.S., Wooley K.Z. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 17. P. 4100.

УДК 541.64:539.2:543.422.4

## ПРОЯВЛЕНИЕ МОНОКЛИННОЙ ФАЗЫ В ИК-СПЕКТРАХ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2009 г. В. А. Аулов, И. О. Кучкина

Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 15.04.2008 г.  
Принята в печать 19.01.2009 г.

Обнаружена новая полоса в ИК-спектре сверхвысокомолекулярного ПЭ, расположенная около  $1056\text{ см}^{-1}$ . Она появляется при компактировании реакторного порошка, осадке таблетки и вытяжке полученной пленки при комнатной температуре. Интенсивность полосы растет с временем выдержки под нагрузкой пропорционально  $\lg t$  с одновременным снижением интенсивности полос поглощения орторомбической фазы ПЭ. Хранение полученных образцов при комнатной температуре способствует снижению интенсивности этой полосы в течение длительного времени с одновременным увеличением интенсивности полос орторомбической фазы ПЭ. Повышение температуры ускоряет данный процесс, и отжиг при  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин приводит к исчезновению полосы  $1056\text{ см}^{-1}$  и прекращению роста интенсивности полос поглощения орторомбической фазы ПЭ. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что полоса  $1056\text{ см}^{-1}$  принадлежит моноклинной фазе ПЭ.

В работе использовали реакторные порошки (РП)<sup>1</sup> сверхвысокомолекулярного ПЭ с плотностью составляющих их зерен  $0.961\text{ г/см}^3$  (метод градиентных труб в смеси спирта с водой и глицерином),  $M_w = 1.8 \times 10^6$ , насыпной плотностью  $0.05\text{ г/см}^3$  и удельной поверхностью  $17\text{ м}^2/\text{г}$ . Таблетки из РП готовили в стандартных условиях ( $20^\circ\text{C}$ ,  $100\text{ МПа}$  в течение 100 мин). Спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре фирмы “Bruker” (модель EQUINOX 55) с апертурой  $1.4\text{ мм}$ , разрешением  $0.5\text{ см}^{-1}$  и числом накопленный 100.

В равновесном состоянии для ПЭ характерна кристаллическая орторомбическая фаза, и только под напряжением возникает моноклинная фаза [2–7]. После удаления источника напряжения моноклинная фаза при комнатной температуре самопроизвольно переходит в орторомбическую [3, 5]. Доля моноклинной фазы снижается в течение длительного времени пропорционально  $\lg t$  [5]. Повышение температуры увеличивает скорость перехода, и после прогрева при  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин моноклинная фаза практически исчезает [2, 5, 8].

В ИК-спектре ПЭ моноклинная фаза проявляется в виде очень слабого плеча при  $717\text{ см}^{-1}$  к ин-

тенсивной полосе  $720\text{ см}^{-1}$  [2, 4, 7], поэтому количественные измерения затруднены.

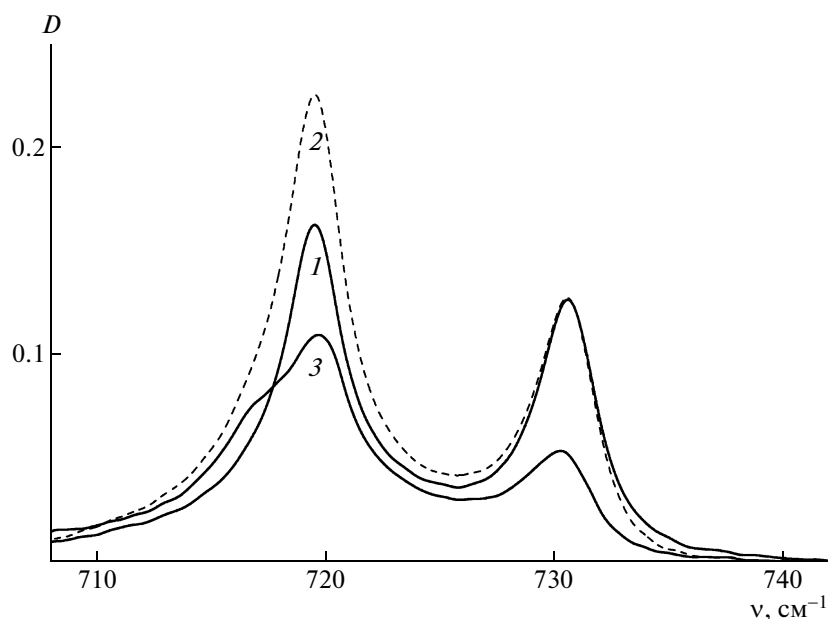
На рис. 1 приведена область спектра промышленной пленки ПЭНП, вытянутой при комнатной температуре в 3 и 7 раз (спектры не нормированы на толщину). Видно, что плечо около  $717\text{ см}^{-1}$  появляется только при предельной вытяжке.

Та же область спектра таблетки сверхвысокомолекулярного ПЭ, компактированной при комнатной температуре, представлена на рис. 2. Как видно, в спектрах таблетки полоса  $717\text{ см}^{-1}$  проявляется более четко, однако даже при оптимальном давлении компактирования ( $100\text{ МПа}$ ) она остается в виде плеча к полосе  $720\text{ см}^{-1}$ .

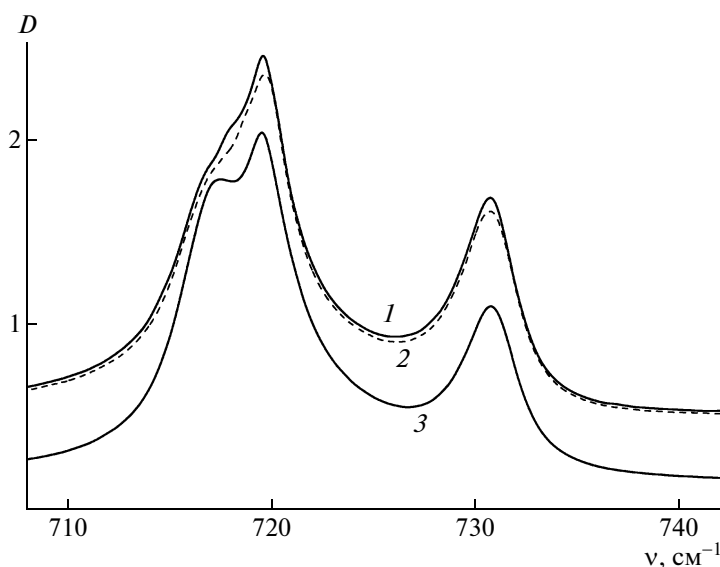
Кроме того, существуют еще трудности методического характера: расположенная рядом полоса  $720\text{ см}^{-1}$  очень интенсивна, поэтому для корректной записи спектра необходимы образцы толщиной  $10\text{--}20\text{ мкм}$ . Приготовить пленки такой толщины из раствора или расплава не представляет трудности, а получить таблетки из РП такой толщины невозможно, поскольку частицы РП имеют большой размер. По этой причине для таблеток толщиной до  $50\text{ мкм}$  наблюдаются микронеровности вплоть до сквозных дыр. Последние приходится закрывать отдельными крупинками РП под микроскопом. Таблетка получается без дыр, но с существенным микрорельефом на поверхности.

<sup>1</sup> Аналог образца 30С\_15Р в работе [1].

E-mail: vaaulov@mail.ru (Аулов Виктор Антонович).



**Рис. 1.** Область ИК-спектра исходной промышленной пленки ПЭНП толщиной 10 мкм (1) и пленки, вытянутой при комнатной температуре в 3 (2) и 7 раз (3). Спектры не нормированы на толщину.



**Рис. 2.** Область ИК-спектра таблетки сверхвысокомолекулярного ПЭ толщиной 45 мкм, компактированной при комнатной температуре в течение 5 мин при давлении 1 (1), 10 (2) и 100 МПа (3).

Однако мы обнаружили полосу около  $1056\text{ см}^{-1}$ , поведение которой при различных воздействиях на полимер позволяет отнести ее к моноклинной фазе ПЭ. На рис. 3 показаны область спектра с этой полосой и изменение ее интенсивности в зависимости от времени компактирования. Как видно, интенсивность полосы  $1056\text{ см}^{-1}$  растет с увеличением времени, а интенсивность полосы  $1051\text{ см}^{-1}$  снижается. Уменьшается интенсивность и других полос орторомбической фазы.

Полоса  $1056\text{ см}^{-1}$  нестабильна при комнатной температуре. Ее интенсивность снижается со временем после компактирования, одновременно повышается интенсивность полос орторомбической фазы (рис. 4). Кроме того, снижается интенсивность аморфных полос ( $1305$ ,  $1353$  и  $1369\text{ см}^{-1}$ ) и подрастает интенсивность полосы кристалличности ПЭ ( $1896\text{ см}^{-1}$ ).

На рис. 4 приведены сводные зависимости относительных изменений интенсивности различ-

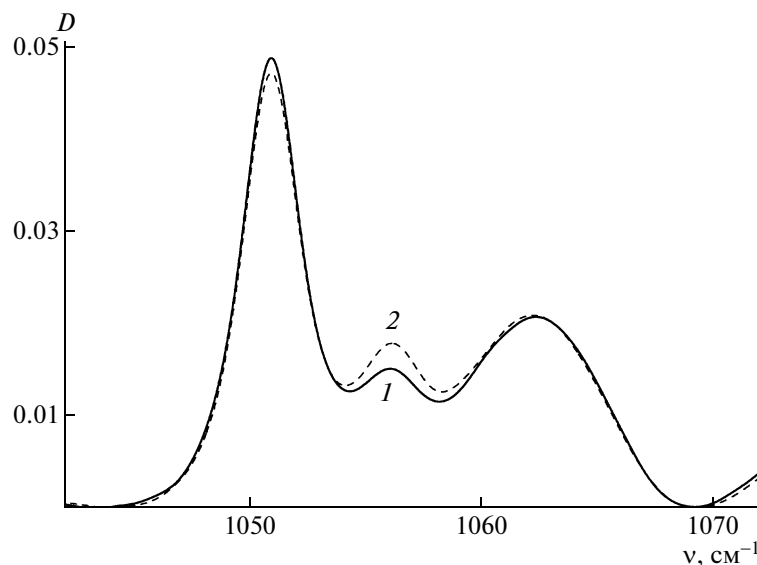


Рис. 3. Область ИК-спектра таблеток сверхвысокомолекулярного ПЭ толщиной 0.62 мм после компактирования при комнатной температуре и 100 МПа в течение 1 и 1000 мин.

ных полос  $I_t/I_{10}$  от времени выдержки, где  $I_{10}$  и  $I_t$  интенсивность полос при временах 10 мин и текущем времени  $t$ . Хорошо видно, что убывают полоса моноклинной модификации и аморфная полоса ( $1369 \text{ см}^{-1}$ ), а растут полосы орторомбической модификации ( $1051$  и  $1176 \text{ см}^{-1}$ ). Общая кристалличность полимера ( $1896 \text{ см}^{-1}$ ) слегка увеличивается, а полоса  $2018 \text{ см}^{-1}$ , использован-

ная нами в качестве внутреннего эталона, практически не меняется (небольшое увеличение связано с ростом толщины таблетки).

Наконец, на рис. 5 представлены области спектров таблетки сверхвысокомолекулярного ПЭ с полосами  $717$  и  $1056 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от температуры отжига  $T_0$ . Хорошо видно, что с повышением  $T_0$  интенсивность полос меняется: интенсивность полос  $717$  и  $1056 \text{ см}^{-1}$  снижается, а  $720$ ,  $731$  и  $1051 \text{ см}^{-1}$  возрастает. Увеличивается интенсивность и других полос орторомбической фазы.

Изменение интенсивности полос  $717$  и  $1056 \text{ см}^{-1}$  и полос орторомбической фазы в противоположных направлениях означает, что первые растут за счет последних. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что полоса  $1056 \text{ см}^{-1}$  принадлежит моноклинной фазе.

Кроме того, изменение интенсивности аморфных полос означает, что в полиморфный переход моноклинная фаза  $\rightarrow$  орторомбическая фаза вовлечена аморфная фаза ПЭ. Это понятно, так как напряжение на кристаллиты передается через проходные цепи в аморфных областях, и для релаксации напряжений в кристаллитах и перехода моноклинной фазы в орторомбическую необходима релаксация проходных молекул. Подвижность последних определяется спектром молекулярных движений, скорость которых также снижена из-за напряженного состояния полимера. Повышение температуры ускоряет процесс релаксации проходных молекул, вследствие чего снижаются напряжения на кристаллитах, и моноклинная фаза переходит в орторомбическую.

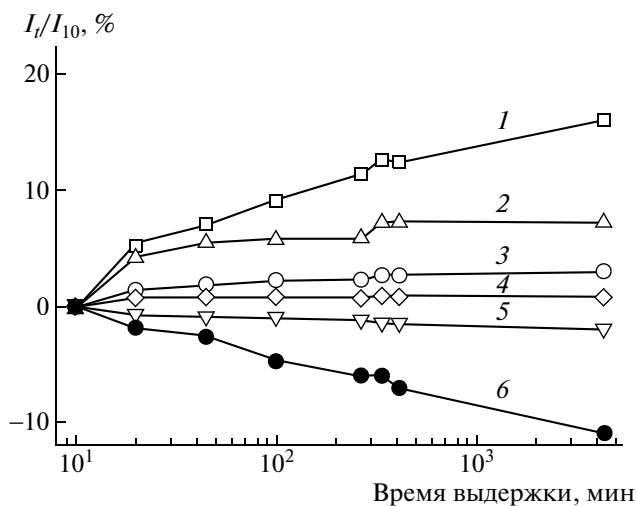


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности  $I_t/I_{10}$  полос поглощения  $1051$  (1),  $1176$  (2),  $1896$  (3),  $2018$  (4),  $1369$  (5) и  $1056 \text{ см}^{-1}$  (6) в ИК-спектрах таблеток сверхвысокомолекулярного ПЭ в зависимости от времени выдержки при комнатной температуре после компактирования.

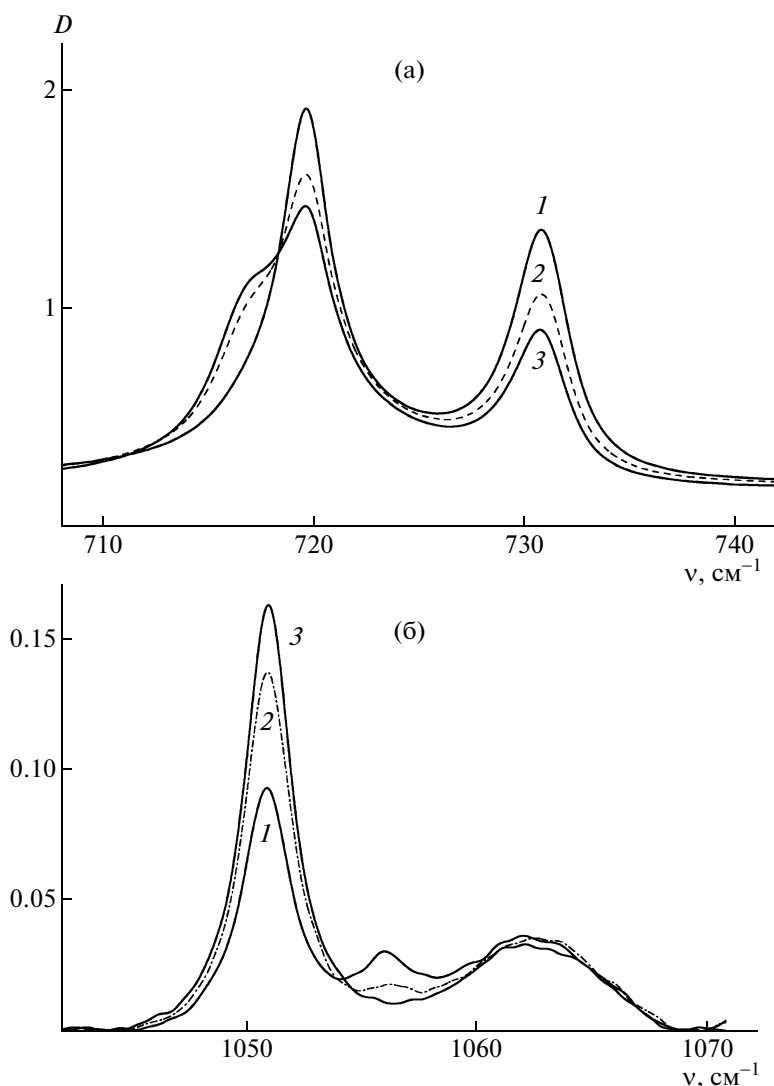


Рис. 5. Области ИК-спектров таблеток сверхвысокомолекулярного ПЭ толщиной 45 (а) и 620 мкм (б), отожженных в течение 30 мин на воздухе при 20 (1), 80 (2) и 100°C (3).

Этим объясняется необычный (релаксационный) характер полиморфного (фазового) перехода, поскольку лимитирующей стадией перехода является релаксация проходных цепей в аморфных областях.

Следует заметить, что переход кристалла из орторомбической фазы в моноклинную происходит не во время выдержки таблетки под давлением, а одновременно при сбрасывании давления [5]. Зависимость от времени компактирования обусловлена изменением количества образовавшихся связей за время компактирования, которые препятствуют релаксации объема после сбрасывания давления. Возникающие напряжения и приводят к полиморфному переходу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.-K., Song J.K. // *Polymer*. 2000. V. 41. № 4. P. 1355.
2. Kikuchi Y., Krimm S.J. // *J. Macromol. Sci., Phys*. 1970. V. 4. № 3. P. 461.
3. Russell K.E., Hunter B.K., Heyding R.D. // *Polymer*. 1997. V. 38. № 6. P. 1409.
4. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // *Высокомолек. соед. А*. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
5. Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Бакеев Н.Ф., Павлов Ю.С. *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т. 46. № 6. С. 1005.
6. Ottani S., Wagner B.E., Porter R.S. // *Polym. Commun*. 1990. V. 31. № 10. P. 370.
7. Jarrett W.L., Mathias L.J., Porter R.S. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 5164.
8. Ivan'kova E.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A., Baulin A.A., Volchek B.Z. // *J. Macromolec. Sci., Phys*. 2001. V. 40. № 5. P. 813.

УДК 541.64:539.2

## НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ РОСТА ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Д. Р. Стрельцов\*, Е. И. Григорьев\*, П. В. Дмитриков\*,  
Н. А. Ерина\*\*, К. А. Маилян\*, А. В. Пибалк\*, С. Н. Чвалун\*

\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

\*\*Veeco Metrology Group  
CA 93117, Santa Barbara, USA

Поступила в редакцию 04.03.2008 г.

Принята в печать 01.12.2008 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология ультратонких пленок поли-*n*-ксилилена, полученных методом газофазной полимеризации на поверхности монокристаллического кремния (100) и поверхности скола слюды при температуре подложки 20°C. Обнаружено, что на начальных стадиях для формирования поли-*n*-ксилиленового покрытия характерен островковый механизм роста. В рамках модели пирамидального роста островков рассчитана средняя диффузионная длина пробега мономера *n*-ксилилена: для монокристаллического кремния она равна  $15 \pm 3$  нм, для скола слюды  $9 \pm 2$  нм. Показано, что особое влияние на структуру формирующегося поли-*n*-ксилиленового покрытия оказывают природа подложки и дефекты на ее поверхности. Так, при малом потоке мономера из газовой фазы зарождение полимерных островков на поверхности кремния преимущественно гомогенно, в то время как на сколе слюды оно гетерогенно. Обнаружено, что изменение потока мономера оказывает существенное влияние на скорость зарождения полимерных островков.

### ВВЕДЕНИЕ

Поли-*n*-ксилилен (ППК) — это кристаллический полимер, характеризующийся низкой влагонепроницаемостью, химической стойкостью по отношению к большинству органических растворителей, растворам кислот, щелочей и солей, высокой гидролитической стабильностью, хорошими диэлектрическими свойствами, биологической совместимостью с живой тканью, механической прочностью в широком диапазоне температур. Тонкие пленки ППК получают методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП). Традиционно их используют в виде капсулирующих покрытий для защиты изделий радиоэлектронной аппаратуры и микроэлектроники, работающих во влажной атмосфере, в условиях конденсированных осадков и в агрессивных средах (морской туман, кислые газы и др.) [1, 2]. Также применяются в медицине [3], при разработке миниатюрных электромеханических устройств [4].

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32896, 06-03-32683, 08-03-00695).

E-mail: dstreltsov@mail.ru (Стрельцов Дмитрий Ростиславович).

Важной особенностью метода ГПП по сравнению с обычными методами получения полимерных пленок и покрытий (полив, центрифугирование, макание и др.) является возможность регулирования морфологии поверхности пленок ППК, их кристаллической и надмолекулярной структуры и скорости роста непосредственно в процессе формирования на поверхности подложек путем изменения параметров процесса ГПП [5, 6]. Это открывает возможность придания пленкам ППК новых функциональных свойств и новых областей их практического применения. Необходимо отметить, что природа подложки также оказывает существенное влияние на скорость роста [7] и надмолекулярную структуру [8] получаемого ППК-покрытия.

Развитие современной микроэлектроники в направлении все большей миниатюризации интегральных микросхем (переход к технологии 45–65 нм) делает необходимым применение ультратонких пленочных материалов при их изготовлении. Известно, что пленки ППК и его производные являются перспективным материалом для межслойной изоляции высокоскоростных интегральных микросхем [9, 10].

В процессе получения ультратонкого пленочного материала типа ППК принципиально важной является начальная стадия его формирования

на подложке в процессе ГПП, которая в основном и предопределяет свойства конечного материала. С развитием метода АСМ стало возможным непосредственно визуализировать с высоким пространственным разрешением морфологию тонких и ультратонких пленок ППК. В ряде работ методом АСМ исследовали влияние на морфологию поверхности пленок ППК и его производных скорости осаждения мономера из газовой фазы [11], химической природы мономера [12] и температуры подложки [13, 14]. В этих работах изучали сплошные пленки ППК толщиной от нескольких десятков нанометров до единиц микрон.

Задача настоящей работы – изучение методом АСМ начальных стадий зарождения и роста пленок ППК до момента образования сплошного однородного покрытия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ППК получали из 2,2-*n*-циклофана ( $T_{пл} = 285–286^\circ\text{C}$ ) методом газовой фазной полимеризации на поверхности [15] на экспериментальной установке, описанной в работе [5]. Формирование пленок ППК происходило в камере осаждения при  $20^\circ\text{C}$  на поверхности пластинок монокристаллического кремния (100) и(или) на поверхности свежесколотых пластинок слюды. Выбор этих материалов в качестве подложек был обусловлен их “атомарно-гладкой” поверхностью, что значительно облегчало визуализацию формируемых на подложках полимерных структур и количественную оценку их размеров. При проведении процесса ГПП остаточное давление в установке, как правило, равнялось  $10^{-4}–10^{-6}$  мм рт. ст. Процесс роста пленок ППК регулировали, изменяя поток реакционноспособного мономера *n*-ксилилена, поступающего из пиролизной зоны ( $650 \pm 5^\circ\text{C}$ ) в камеру осаждения. С этой целью варьировали температуру сублимации 2,2-*n*-циклофана в диапазоне  $50–70^\circ\text{C}$  или меняли геометрические размеры установки (например, площадь поперечного сечения в высокотемпературных зонах сублимации и пиролиза). Повышение остаточного давления в установке до  $10^{-2}–10^{-3}$  мм рт. ст. также позволяло влиять на процесс роста пленок ППК – скорость их формирования значительно возрастала.

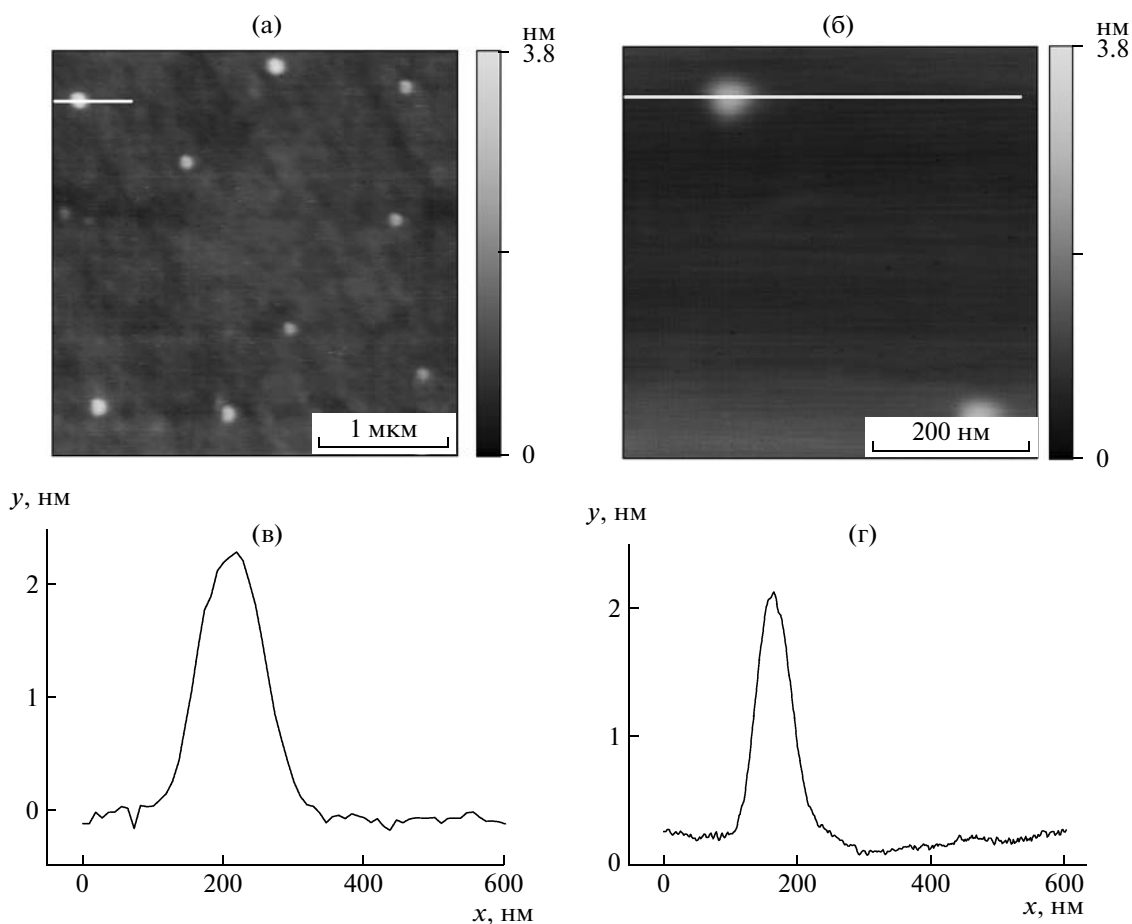
Морфологию поверхности ППК-покрытий исследовали методом АСМ на микроскопе “Solver P47” (НТ-МДТ, Россия). В силу особенностей процесса ГПП полученные образцы ППК-покрытий извлекали из камеры осаждения и в тот же день (через 1–2 ч) проводили сканирование на воздухе при комнатной температуре в полуконтактном режиме (tapping mode), как наиболее подходящем для деликатного сканирования мягких материалов. Мы предполагаем, что при про-

ведении эксперимента (получении образца на подложке и его последующем сканировании) морфология поверхности ППК-покрытий не изменялась. Синтез образцов и их анализ методом АСМ проводили при комнатной температуре, которая близка к температуре стеклования ППК. Таким образом, подвижность полимерных цепей была мала и изменения морфологии поверхности в коротком временном интервале (несколько часов) проведения эксперимента не происходили. В качестве зондов использовали кремниевые кантилеверы марки NSC14/AlBs (“Mikromasch”, Россия) с резонансной частотой  $\sim 60$  кГц, жесткостью  $\sim 5$  Н/м и радиусом кривизны иглы  $\sim 10$  нм. Одновременно с записью топографического изображения измеряли сдвиг фазы колебаний кантилевера относительно возбуждающего сигнала. Сдвиг фазы зависит, во-первых, от сдвига резонансной частоты колебаний кантилевера при взаимодействии иглы с поверхностью образца [16] и, во-вторых, от эффективной добротности колебаний кантилевера, которая также изменяется при взаимодействии иглы с поверхностью образца [17]. В результате на изображении становится возможным наблюдать области с различными механическими свойствами, такие, например, как чистая подложка и подложка с полимерным покрытием. Скорость сканирования изменяли в диапазоне 0.2–2.0 Гц в зависимости от размера изображения. Толщину тонких сплошных покрытий определяли методом АСМ. Для этого в достаточно жестком контактном режиме сканировали несколько раз область размером  $3 \times 3$  мкм до удаления из нее полимерного покрытия. Затем в полуконтактном режиме снимали изображение большей области размером  $10 \times 10$  мкм, которая включала меньшую область с удаленным полимерным покрытием, и измеряли толщину покрытия. Чистоту кремниевых подложек до нанесения ППК-покрытия контролировали методами эллипсометрии (эллипсометр L117E, “Gaertner Scientific Corporation”) и АСМ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рост ППК-покрытия на самых начальных стадиях его формирования на поверхности подложки происходит по островковому механизму вне зависимости от природы подложки. На рис. 1 показаны топография ППК-покрытия, полученного на поверхности кремния и сколе слюды при температуре сублимации 2,2-*n*-циклофана  $70^\circ\text{C}$ , температуре подложки  $+20^\circ\text{C}$  и времени нанесения 15 мин. Концентрация островков составляла примерно один островок на 1 кв. мкм, а их высота  $H$  равнялась  $\sim 2–4$  нм. На поверхности скола слюды при тех же параметрах ГПП формируются островки примерно с теми же концентрацией и высотой. Однако островки, сформированные на



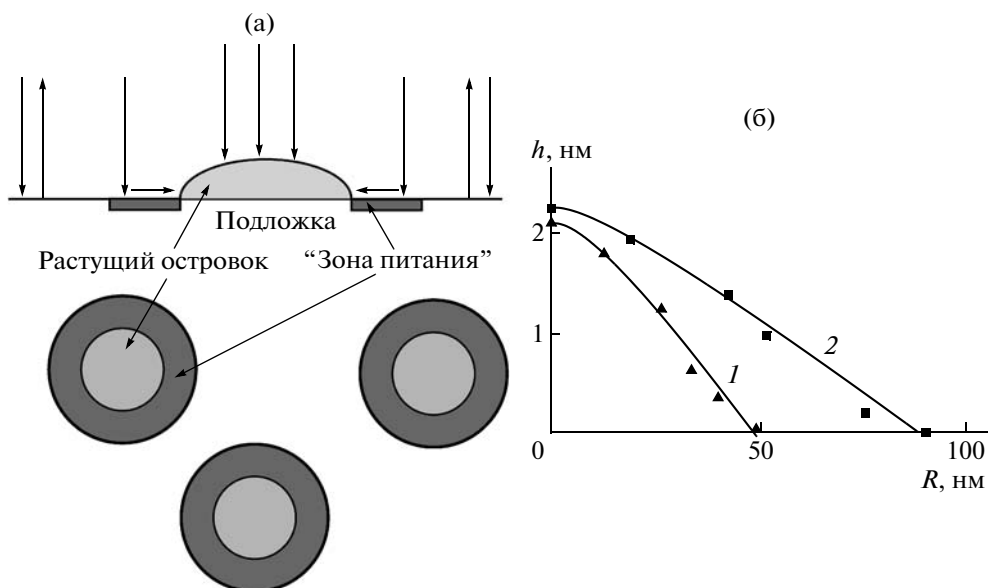


**Рис. 1.** Островковая стадия роста ППК-покрытия на поверхности кремния (а, в) и слюды (б, г). Топография (а, б) и профиль полимерного островка (в, г). Параметры ГПП: температура подложки 20°C, температура сублимации 2,2-*n*-циклофана 70°C, время нанесения 15 мин, остаточное давление в установке  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст., скорость роста покрытия  $\sim 0.2$  нм/мин.

кремниевой подложке и сколе слюды, существенно различались по своему профилю, который можно характеризовать величиной отношения радиуса  $R$  островка на поверхности подложки к его высоте. Для кремниевой подложки  $R/H \sim 45$ , а для скола слюды  $R/H \sim 25$ . Таким образом, на поверхности скола слюды формировались островки с более крутым профилем. Подчеркнем, что каждый полимерный островок состоит из большого числа полимерных цепей. Для пленок ППК, полученных методом ГПП при комнатной температуре, основной является  $\alpha$ -кристаллическая модификация, которая характеризуется моноклинной элементарной ячейкой с параметрами  $a = 5.92$ ,  $b = 10.64$ ,  $c = 6.55$  Å;  $\beta = 134.7^\circ$ , причем на элементарную ячейку приходится два мономерных звена [18, 19]. Тогда объем  $V$ , занимаемый одним мономерным звеном, будет равен  $144$  Å<sup>3</sup>. По данным ЭПР, приведенным в работе [15], пленка ППК содержит  $(5-10) \times 10^{-4}$  моль радикалов/моль повторяющегося звена, т.е. средняя степень полимеризации ППК лежит в интервале

2000–4000 (ММ элементарного звена ППК равна 104). Исходя из этих данных, можно оценить объем  $v$ , занимаемый одной молекулой ППК; он будет равен  $\sim 300-600$  нм<sup>3</sup>. Таким образом, в каждом полимерном островке (рис. 1) находится от десятка до нескольких десятков полимерных цепей.

Для моделирования начальной стадии формирования ППК-покрытий в работе [20] был применен метод Монте-Карло. Было показано, что при степени заполнения поверхности подложки  $< 0.5$  важную роль играет отношение средней длины диффузионного пробега мономера (*n*-ксилолена) по подложке к его поверхностной концентрации. Длина диффузионного пробега мономера по подложке определяется коэффициентом диффузии и временем жизни адсорбированного мономера, т.е. временем до момента его десорбции обратно в газовую фазу или до момента его присоединения к растущей полимерной цепи. Согласно результатам моделирования, при равной степени покрытия подложки полимером увеличение этого отношения приводит к увеличению ММ



**Рис. 2.** а – Модель пирамидального роста островков ППК: молекулы мономера, адсорбированные непосредственно на растущий островок, задают рост островка в вертикальном направлении, молекулы, адсорбированные в пределах “зоны питания”, – рост островка в плоскости подложки, а молекулы, адсорбированные вне “зоны питания”, через некоторое время десорбируют обратно в газовую фазу. б – Измеренный (точки) и расчетный (сплошные линии) профиль одиночного островка на поверхности слюды (1) и кремния (2).

синтезируемого полимера и уменьшению поверхностной концентрации полимерных кластеров. Понятие двумерного полимерного кластера было введено авторами [20] для описания самой начальной стадии (до образования сплошного монослоя) формирования пленки ППК, причем ее рост рассматривался только в плоскости подложки (двухмерная модель). Полимерный кластер может состоять как из одной молекулы полимера, так и из нескольких молекул, находящихся в контакте друг с другом. Увеличение коэффициента диффузии приводит к снижению концентрации полимерных кластеров и увеличению “зоны питания” каждого растущего кластера, т.е. площади поверхности подложки, адсорбировавшись на которую, мономер может достигнуть кластера и присоединиться к нему. При этом вероятность инициирования новой полимерной цепи в пределах самой “зоны питания” ниже, поскольку инициатор с большей вероятностью продиффундирует к растущей полимерной цепи и присоединится к ней.

Как было отмечено выше, молекула *n*-ксилилена, адсорбированная на подложке, со временем перемещается по ее поверхности на некоторое расстояние (процесс поверхностной диффузии) и затем или возвращается обратно в газовую фазу (процесс десорбции), или присоединяется к растущей полимерной цепи в полимерном кластере. По-видимому, энергии активации процессов поверхностной диффузии и десорбции молекул *n*-ксилилена на кремнии и слюде различны, поэто-

му и длина диффузионного пробега данных молекул на этих подложках также отличается. Можно предположить, что коэффициент поверхностной диффузии молекулы *n*-ксилилена на кремнии выше, чем на слюде. В результате скорость роста полимерных островков в плоскости кремниевой подложки будет выше, чем на поверхности слюды. Это объясняет более высокое отношение радиуса полимерных островков к их высоте  $R/H$  на поверхности кремния по сравнению со слюдой.

Известны модели (сферического роста, пирамидального роста и др.), описывающие рост и особенности морфологии тонких низкомолекулярных пленок, формируемых на поверхности подложек из газовой фазы. Так, для описания формирования тонких пленок сублимированных соединений на твердых подложках была разработана модель пирамидального роста островков [21]. В рамках этой модели были проанализированы профили поперечного сечения растущих островков ППК и на основании этого рассчитана средняя ширина их “зоны питания”.

Применительно к ГПП-процессу формирования ППК-покрытий модель пирамидального роста островков (рис. 2а) основывается на следующих положениях:

а) в начальный момент времени на поверхности подложки случайным образом располагается некоторое количество зародышей островков. Зависимость степени заполнения поверхности подложки полимером  $\xi$  (т.е. доли поверхности подложки, закрытой полимером) от времени

ГПП-процесса описывается экспоненциальной зависимостью  $\xi(t) = 1 - \exp[-\pi NR^2(t)]$ , где  $N$  – концентрация островков, а  $R(t)$  – радиус островка в момент времени  $t$ ;

б) поток мономера, поступающий из газовой фазы на поверхность подложки с растущими островками, приводит только к их вертикальному росту, т.е.  $H(t) = Jb^3t$ , где  $J$  – поток мономера,  $b$  – характерный размер одной молекулы мономера,  $H(t)$  – высота островка в момент времени  $t$ ;

в) поток мономера, поступающий к растущему островку из “зоны питания” вследствие поверхностной диффузии молекул  $n$ -ксилилена по подложке, приводит к росту островка только в горизонтальном направлении, так что  $d\xi(t)/dt = b^2J(\xi_a(t) - \xi(t))$ , где  $\xi_a(t) = 1 - \exp[-\pi N(R + X_a)^2(t)]$ .

Отсюда следует, что

$$2\pi NR \frac{dR}{dt} \exp(-\pi NR^2) = b^2J(\exp(-\pi NR^2) - \exp(-\pi N(R + X_a)^2))$$

Разделение переменных в последнем уравнении приводит к решению в виде

$$t = t(R) = \frac{1}{b^2J} \int_0^R \frac{2\pi Nrdr}{1 - \exp(-\pi N(X_a^2 + 2rX_a))}$$

Зная зависимость  $t(R)$ , мы можем построить профиль поперечного сечения островка  $h(r)$ :

$$h(r) = h_{max} - b \int_0^{r/X_a} \frac{2\pi NX_a^2 x dx}{1 - \exp(-\pi N(X_a^2 + 2x))}$$

Как было сказано выше, объем  $V$ , занимаемый одним мономерным звеном в молекуле ППК, равен  $144 \text{ \AA}^3$ . Тогда характерный размер  $b$  одной молекулы  $n$ -ксилилена может быть принят равным  $\sim 0.5 \text{ нм}$  ( $b = \sqrt[3]{V} \sim 0.5 \text{ нм}$ ). Принимая концентрацию островков  $N$  равной  $1 \text{ мкм}^{-2}$  (рис. 1), мы можем подобрать ширину “зоны питания” так, чтобы разница между измеренным и расчетным профилями сечения островка была минимальна.

В данном случае ширина “зоны питания” совпадает со средней диффузионной длиной пробега мономера  $n$ -ксилилена, поскольку она намного больше характерного размера мономера  $b$  [21].

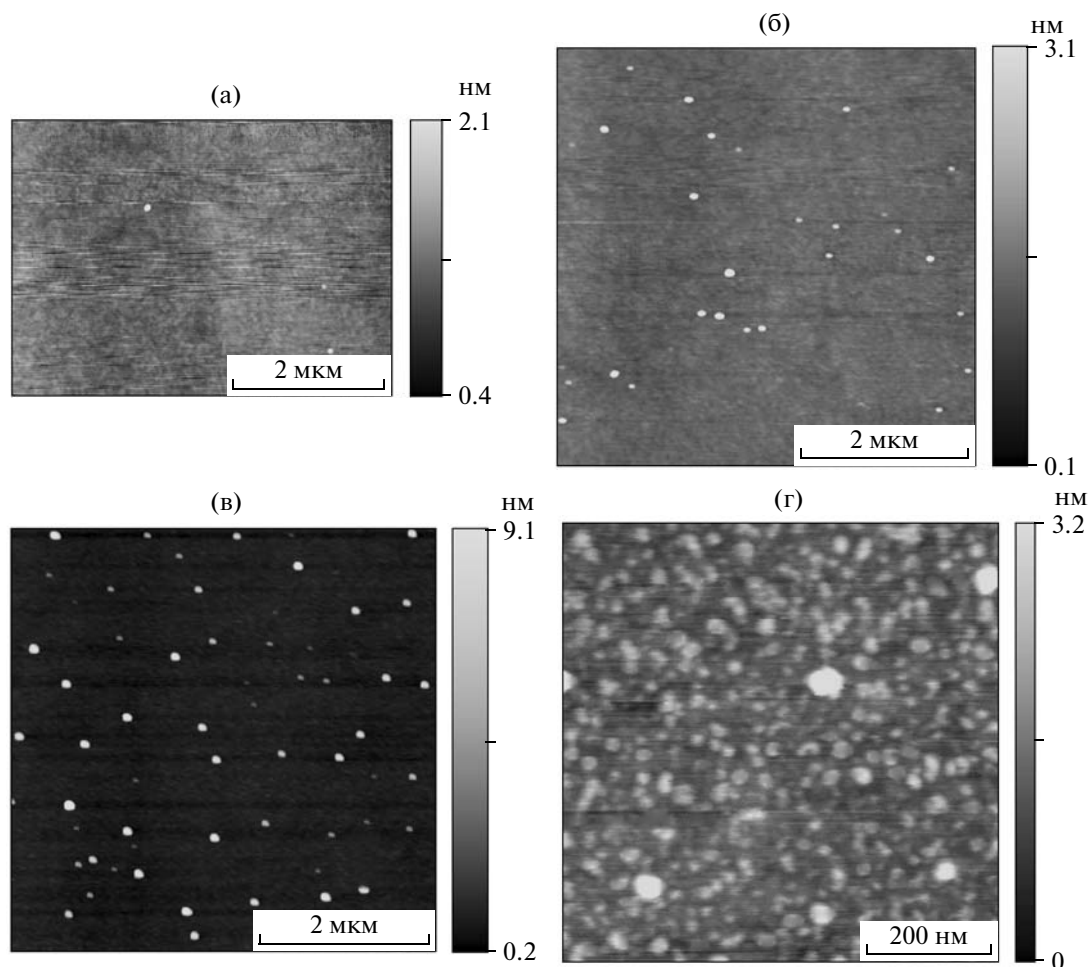
Стоит отметить, что (хотя модель пирамидального роста островков предполагает мгновенное зарождение центров роста) до момента, когда “зоны питания” соседних растущих полимерных кластеров начнут перекрываться (режим свободного роста островков), механизм зарождения центров роста оказывает малое влияние на форму островков. Поэтому на самой начальной стадии свободного роста полимерных кластеров правомерно использовать эту модель как для гетерогенного, так и гомогенного зародышеобразования.

На рис. 2б сплошными линиями показан расчетный профиль одного полимерного островка на кремниевой подложке, а точками – его измеренный профиль. Усредняя  $X_a$  по всем островкам на нескольких АСМ-изображениях, мы получили следующую величину ширины “зоны питания”:  $X_a = 15 \pm 3 \text{ нм}$  для кремниевой подложки и  $X_a = 9 \pm 2 \text{ нм}$  для скола слюды (температура подложки равна  $20^\circ\text{C}$ ).

Модель пирамидального роста была разработана для описания начальных стадий роста низкомолекулярных покрытий, формируемых на поверхности твердых подложек из газовой фазы. В модели предполагается, что адсорбированный атом может присоединиться к растущему островку в любой точке на его поверхности. Напротив, для полимерного островка молекула мономера может присоединиться (т.е. вступить в химическую реакцию радикального присоединения) только к активным концам полимерных цепей. Возникает вопрос о применимости данной модели к описанию начальных стадий роста ППК-покрытий. Как отмечалось выше, количество полимерных цепей в полученных островках достигало нескольких десятков. Подвижность молекулярных цепей в них сильно ограничена, поскольку температура подложки ( $20^\circ\text{C}$ ) находится вблизи температуры стеклования ППК ( $13^\circ\text{C}$  [6, 22]). Следовательно, можно предположить, что для достаточно крупных островков концентрация активных полимерных цепей на единицу площади поверхности островка постоянна и вероятность присоединения мономера к полимерной цепи не зависит от места, которого мономер достиг на поверхности островка. Поэтому нам представляется, что анализ начальных стадий роста ППК-покрытий в рамках модели пирамидального роста вполне правомерен.

При увеличении времени ГПП концентрация полимерных островков на кремниевой подложке на начальных стадиях роста возрастала линейно со временем нанесения ППК-покрытия (рис. 3а–в). Такая зависимость дает основание предположить, что зародышеобразование на кремниевой подложке при комнатной температуре является преимущественно гомогенным. Средний радиус островков также возрастал с увеличением времени нанесения. На определенном этапе формирования ППК-покрытия растущие островки начинают перекрываться, и уже при толщине покрытия  $\sim 4 \text{ нм}$  мы наблюдали сплошную гладкую (среднеквадратичная шероховатость  $w \sim 1 \text{ нм}$ ) пленку с гранулярной морфологией, описанной нами ранее [12].

В экспериментальной части отмечено, что в процессе нанесения ППК-покрытия можно различными методами регулировать поток мономера  $n$ -ксилилена к подложке из газовой фазы. Так,



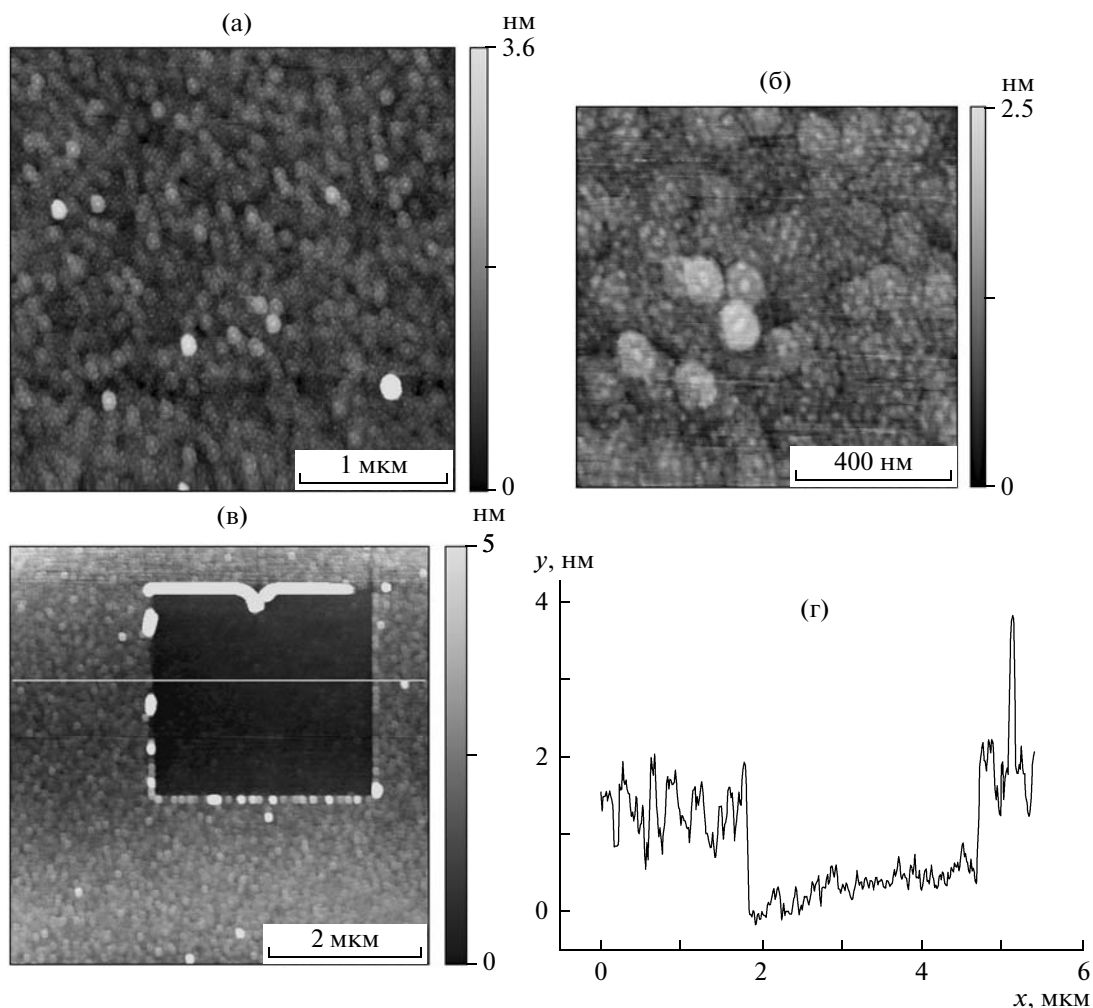
**Рис. 3.** Рост ППК-покрытия на поверхности кремния: время нанесения 3 (а), 4 (б) и 8 мин (в). Параметры ГПП: температура подложки 20°C, температура сублимации 2,2-*n*-циклофана 55°C, остаточное давление в установке  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст., скорость роста покрытия ~1 нм/мин. г – ППК-покрытие на поверхности кремния при большом потоке мономера и скорости роста покрытия ~5 нм/мин (островковая стадия роста с концентрацией островков  $\sim 10^2$  мкм $^{-2}$ ).

увеличивая площадь поперечного сечения в высокотемпературных зонах сублимации и пиролиза, можно уже на самых начальных этапах роста достичь резкого возрастания (примерно на два порядка) концентрации островков на поверхности подложки (рис. 3г). При этом последующий переход к сплошной пленке происходит при меньшей толщине (~1.5–2.0 нм) покрытия.

Для свежеприготовленных ультратонких пленок ППК такой толщины была замечена интересная особенность: пленки при съемке их изображения методом АСМ легко отделяются от подложки при взаимодействии с иглой микроскопа, даже при их сканировании в полуконтактном режиме. Этот же образец после выдержки при комнатной температуре в течение месяца представляет собой совершенно другой материал. На рис. 4а, 4б представлено АСМ-изображение поверхности данного образца. Структура пленки существенно отличается от гранулированной структуры более

толстых пленок ППК: видны многочисленные ламели толщиной ~15–20 нм. Заметно выросла жесткость пленки, последняя уже не отделяется от подложки при сканировании. Толщина ППК-покрытия ~1.5–2 нм (рис. 4в, 4г). Возможно, сразу же после нанесения на подложку ультратонкая пленка ППК представляет собой мягкий расстеклованный полимер с невысокой степенью кристалличности. Вследствие низкой температуры стеклования ( $T_c = 13^\circ\text{C}$ ) такая пленка ППК при длительной выдержке даже при комнатной температуре медленно кристаллизуется, что и приводит к увеличению ее жесткости и существенному изменению морфологии поверхности.

Механизм роста ППК на поверхности слюды заметно отличается от механизма роста на кремниевой подложке. Известно, что слюда электризуется при расщеплении [23]. Образующиеся при этом на поверхности слюды заряды, по-видимому, играют роль точечных дефектов, которые ока-

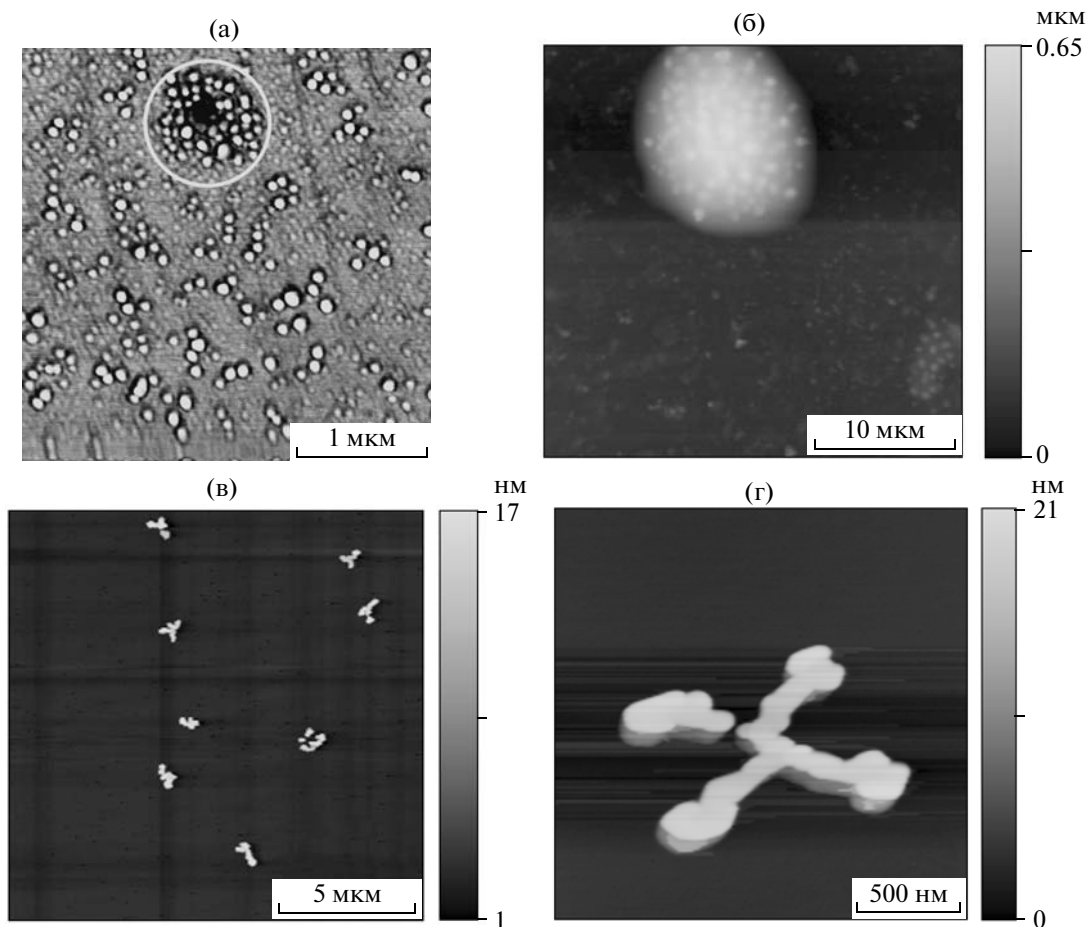


**Рис. 4.** а, б – ППК-покрытие толщиной  $\sim 1.5$  нм, синтезированное на поверхности кремния при большом потоке мономера, после выдержки при комнатной температуре в течение месяца. Определение толщины покрытия методом АСМ: в – топографическое изображение, г – профиль сечения.

зывают заметное влияние на морфологию формирующихся ППК-покрытий. Так, вблизи них на подложке наблюдали повышенную концентрацию ( $\sim 10^2$  мкм $^{-2}$ ) островков полимерного материала (рис. 5а). На отдельных дефектах наблюдали рост полимерных островков высотой вплоть до нескольких десятков, а в некоторых случаях сотен нанометров (рис. 5б) и более, в то время как бездефектные участки подложки оставались еще без полимерного покрытия. При скалывании слюды на ее поверхности могут образовываться и заряженные линейные дефекты, которые также являются активными центрами роста ППК-покрытия. На рис. 5в, 5г показаны выросшие на таких дефектах полимерные островки с сильно выраженной анизотропией линейных размеров.

Для некоторых образцов мы наблюдали распространение от протяженных террас фронта роста полимерного покрытия высотой  $\sim 6$ – $8$  нм (рис. 6а). За пределами фронта роста покрытия

поверхность слюды была покрыта монослоем субнанометровой толщины (рис. 6в, 6г). Как видно на рис. 6г, где участок поверхности, покрытый монослоем, обозначен буквой М, монослой не полностью покрывает подложку, на некоторых участках проступает поверхность слюды (обозначена буквой S). Возможно, наблюдаемый эффект можно объяснить деветтингом (процесс, противоположный смачиванию). Подобный переход от островкового к послойному механизму роста пленок наблюдали и для более толстых ППК-покрытий на слюде после полного заполнения подложки полимерным материалом (рис. 6б). Можно предположить, что наличие даже тонкого монослоя на поверхности подложки значительно меняет энергию взаимодействия адсорбированного мономера с поверхностью и среднюю длину диффузионного пробега мономера. Этим можно объяснить изменение механизма роста.



**Рис. 5.** Влияние дефектов поверхности слюды на морфологию ППК-покрытий. Фазовое (а) и топографическое изображение в разных масштабах (б–г). Скопление островков на точечных дефектах подложки (а, б); анизотропные полимерные островки на линейных дефектах (в, г).

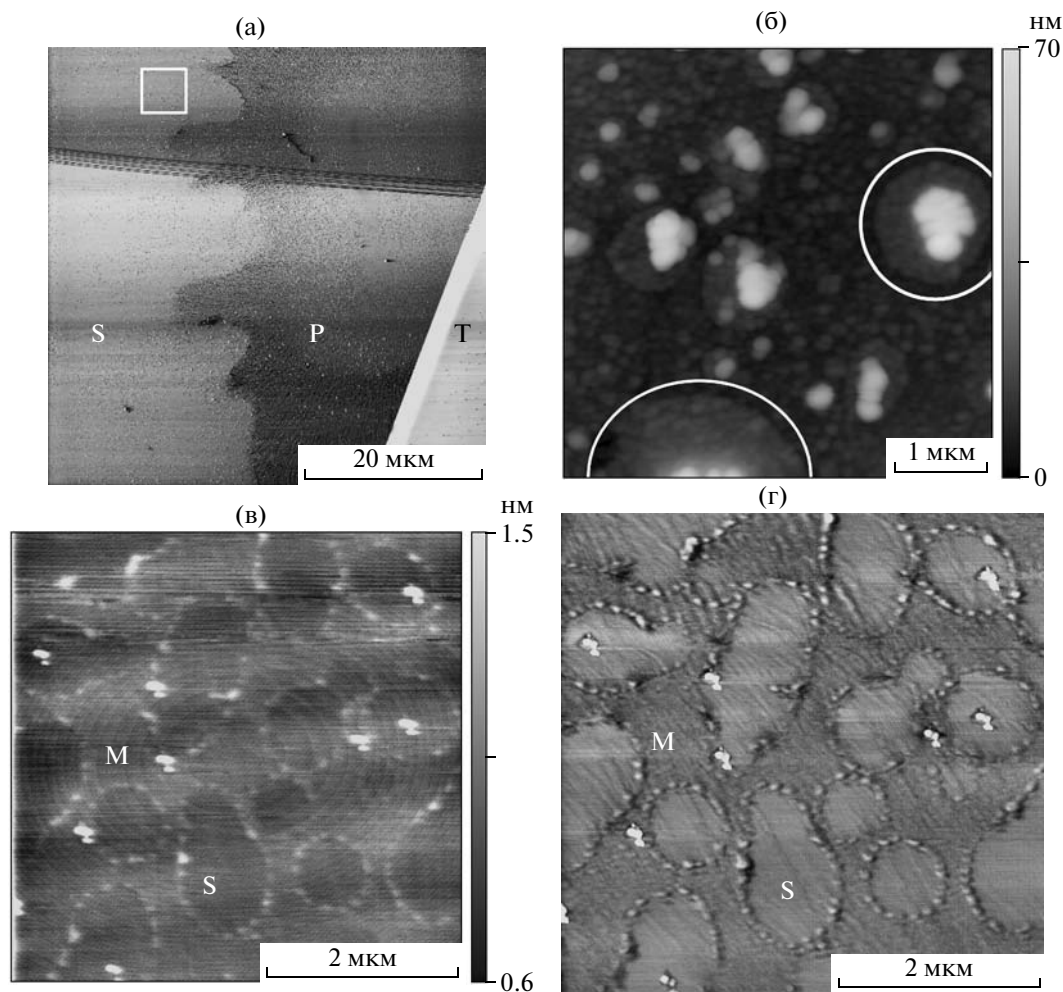
Как следует из приведенных выше данных, формирование ППК-покрытия на поверхности скола слюды в ряде случаев имеет отличительные особенности по сравнению с формированием на кремниевой подложке. В работе [7] установлено, что скорость роста ППК-покрытий на поверхности различных металлов и их окислов зависит от природы подложки. На некоторых подложках рост покрытий сильно замедлялся. Было высказано предположение, что наблюдаемый эффект является следствием специфического взаимодействия адсорбированных молекул мономера *n*-ксилилена с поверхностью подложки, которое фактически дезактивировало его чрезвычайно высокую реакционную способность. Поверхность этих подложек играла роль ингибитора реакций инициирования и роста цепи для молекул *n*-ксилилена. Только после заполнения поверхности подложки монослоем дезактивированного мономера последующие молекулы *n*-ксилилена, адсорбированные уже этим монослоем, вступали в реакцию инициирования и роста полимерной

цепи, т.е. происходило формирование ППК-покрытия [7].

Возможно, что монослой субнанометровой толщины, наблюдаемый при формировании ППК на поверхности скола слюды (рис. бв, бг), является слоем такого дезактивированного мономера *n*-ксилилена. Наличие этого подслоя изменяет энергию взаимодействия последующих адсорбированных молекул *n*-ксилилена с поверхностью слюды. В результате дальнейший рост ППК-покрытия происходит уже не по островковому механизму, а по механизму послойного заполнения подложки, на что указывает наблюдаемый фронт роста полимерного покрытия постоянной толщины (рис. ба).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, формирование ППК-покрытий проходит через несколько стадий. Начальной стадией является зарождение и свободный рост полимерных островков. При этом их concentra-



**Рис. 6.** Распространение фронта роста ППК-покрытия высотой  $\sim 6\text{--}8$  нм от протяженной террасы на поверхности слюды: а – фазовое изображение (Т – терраса на слюде, Р – фронт роста полимерного покрытия, S – подложка); в, г – увеличенное изображение области, обозначенной квадратом на рис. (а). Монослой субнанометровой толщины на поверхности слюды: в – топография, г – фазовое изображение (М – область, покрытая монослоем, S – подложка). б – Переход от островковой стадии роста к послойному заполнению ППК-покрытием участков между островками (от каждого островка распространяется фронт роста полимерного покрытия высотой  $\sim 6\text{--}8$  нм, обозначенный окружностями белого цвета).

ция и размер резко увеличиваются с ростом степени заполнения подложки полимером. При достижении определенной степени заполнения подложки “зоны питания” островков начинают перекрываться, концентрация островков достигает предельного значения, а затем начинает уменьшаться с ростом степени заполнения из-за слияния отдельных островков. Последней стадией является переход от островковой к сплошной полимерной пленке.

Важным параметром, определяющим на начальной стадии скорость роста островка в плоскости подложки, является коэффициент поверхностной диффузии мономера. Концентрация полимерных островков зависит от потока мономера *n*-ксилилена из газовой фазы, наличия и распределения дефектов на поверхности подложки. На

величину потока мономера влияют температура сублимации 2,2-*n*-циклофана и температура подложки, на которой формируется ППК-покрытие, а также геометрические размеры отдельных узлов вакуумной установки и величина остаточного давления при проведении ГПП. Скорость гомогенного зародышеобразования значительно возрастает при увеличении потока мономера.

При формировании ППК-покрытия на поверхности кремния определяющим является гомогенное зародышеобразование. Благодаря высокой скорости диффузии мономера по поверхности кремниевой подложки, скорость роста полимерных островков в ее плоскости довольно велика, растущие островки быстро перекрываются друг с другом с образованием тонкого однородного покрытия. Подбирая параметры ГПП, мож-

но добиться формирования на поверхности подложки очень тонкого (1.5–2 нм) сплошного ППК-покрытия.

На начальной стадии формирования ППК-покрытия на поверхности слюды при небольшом потоке мономера важную роль играют дефекты подложки. Образование зародышей полимерных островков в первую очередь происходит на этих дефектах. При гомогенном зародышеобразовании скорость роста островков в горизонтальном направлении ниже, чем на поверхности кремния. Поэтому стадия островкового роста более длительная. Причем при тех же параметрах ГПП, что и в случае с кремнием, полимерное покрытие растет в основном на дефектах, достигая в высоту десятков нанометров. При формировании на поверхности слюды сплошного ППК-покрытия (толщина слоя 6–8 нм) механизм роста меняется от островкового к послойному. Вероятно, изменение механизма роста покрытия связано с изменением энергии взаимодействия адсорбированного *n*-ксилилена с нижним слоем. Участки поверхности между крупными островками быстро заполняются полимером, и шероховатость поверхности полимерной пленки уменьшается.

Таким образом, проведенное исследование показало, что, подбирая параметры ГПП и изменяя природу подложки, можно существенно влиять на морфологию и свойства ультратонких пленок ППК. Полученные результаты существенно дополняют предложенные ранее [24–26] модели образования и роста поли-*n*-ксилиленовых покрытий в процессе газофазной полимеризации на поверхности и в целом значительно расширяют наши представления о начальных стадиях этого уникального процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кардаш И.Е., Пибалк А.В., Праведников А.Н. // Химия и технология высокомолек. соед. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 19. С. 66.
- Beach W.F., Lee C., Basset D.R., Austin T.M., Olson R. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1989. V. 17. P. 990.
- Nichols M.F. // Crit. Rev. Biomed. Eng. 1994. V. 22. № 1. P. 39.
- Burns M.A., Johnson B.N., Brahmasandra S.N. // Science. 1998. V. 282. № 5388. P. 484.
- Маилян К.А., Мишина Е.И., Пибалк А.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1530.
- Маилян К.А., Чвалун С.Н., Пибалк А.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 53.
- Vaeth K.M., Jensen K.F. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 5. P. 1305.
- Маилян К.А., Пибалк А.В., Горбачева Л.Б., Севостьянов М.А., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 544.
- Dabral S., Zhang X., Wu X.M., Yang G.-R., You L., Lang C.I., Hwang K., Cuan G., Chiang C., Bakhru H., Olson R., Moore J.A., Lu T.-M., McDonald J.F. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. № 5. P. 1825.
- Moore J.A., Lang C.-I., Lu T.-M., Yang G.-R. // Microelectronics Technology: Polymer Advanced Imaging and Packaging. Washington: Am. Chem. Soc., 1995. P. 449.
- Zhao Y.-P., Fortin J.B., Bonvallet G. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 15. P. 3229.
- Бузин А.И., Бартоломе Д.С., Маилян К.А., Пибалк А.В., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2053.
- Бузин А.И., Бартоломе Д.С., Маилян К.А., Пибалк А.В., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1640.
- Goschel U., Walter H. // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 2887.
- Gorham W.F. // J. Polym. Sci. A. 1966. V. 4. № 12. P. 3027.
- Magonov S.N., Elings V., Whangbo M.-H. // Surf. Sci. 1997. V. 375. № 2–3. P. 385.
- Bar G., Brandsch R., Bruch M., Delineau L., Whangbo M.-H. // Surf. Sci. 2000. V. 444. № 1–3. P. 11.
- Kubo S., Wunderlich B. // Makromol. Chem. 1972. V. 162. P. 1.
- Iwamoto R., Bopp R.C., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. № 10. P. 1925.
- Zhao Y.-P., Hopper A.R., Wang G.-C., Lu T.-M. // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 4. P. 4310.
- Трофимов В.И., Осадченко В.А. // Рост и морфология тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1993.
- Kirkpatrick D.E., Wunderlich B. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 12. S. 2595.
- Obreimoff J.W. // Proc. of the Royal Society of London A. 1930. V. 127. № 805. P. 290.
- Beach W.F. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 72.
- Rogojevic S., Moore J.A., Gill W.N. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17. № 1. P. 266.
- Fortin J.B., Lu T. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 1945.



УДК 541.64:539.3:536.7

## ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМИЧЕСКОЙ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2009 г. В. М. Егоров, Ю. М. Бойко, В. А. Марихин

Учреждение Российской академии наук  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 14.05.2008 г.  
Принята в печать 01.12.2008 г.

Методом ДСК исследованы особенности плавления образцов ПЭТФ с разными молекулярными массами, подвергнутых термической и механической обработке (ориентационной вытяжке). Установлено, что ориентационная вытяжка образцов приводит к формированию надмолекулярной структуры, зависящей от ММ и термической предистории исходных образцов.

Ранее нами было показано [1–3], что метод ДСК позволяет проводить диагностику надмолекулярной структуры (НМС) кристаллизующихся полимеров, включая выявление особенностей строения кристаллического сердечника и складчатой структуры ламелей, а также степени их связанности. Известно, что характер НМС в гибкоцепных полимерах, формирующийся при охлаждении расплава, существенно влияет на способность полимеров к ориентационному упрочнению и, соответственно, на их механические свойства в предельно ориентированном состоянии [4–6]. Это обусловлено как особенностями строения кристаллического сердечника и поверхностей складывания ламелей, так и степенью связанности ламелей между собой. Нахождение и исследование взаимодействия между НМС исходного и ориентированного полимера особенно интересно для ПЭТФ, получаемого в результате твердофазной дополиконденсации, в ходе которой происходит существенное, более чем на порядок, увеличение ММ. При этом формируется специфическая НМС с очень большим числом выпрямленных проходных молекулярных связей между соседними ламелями [7, 8].

В настоящей работе изучение методом ДСК процесса плавления образцов ПЭТФ разной ММ, включая образцы сверхвысокомолекулярного ПЭТФ, позволило с большей определенностью сделать заключение о характере упаковки макромолекул в этих структурах и изменении последних в результате ориентационной вытяжки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного полимера использовали гранулы ПЭТФ с  $M_n = 3 \times 10^4$  промышленного про-

изводства. Пленки аморфного ПЭТФ толщиной ~100 мкм получали прессованием гранул при 280°C с последующей закалкой в воде с тающим льдом. Оказалось, что в процессе прессования пленок на воздухе происходило двукратное уменьшение значения  $M_n$  до  $15 \times 10^3$ , наиболее вероятной причиной которого является гидролиз под действием влаги воздуха. Часть аморфных пленок (образец 15а) затем подвергали дополнительной кристаллизации при 180°C (образец 15с) до степени кристалличности  $\chi = 35\%$  или процедуре твердофазной дополиконденсации [3] при 245°C для получения сверхвысокомолекулярного ПЭТФ с  $M_n = 3 \times 10^5$  и степенью кристалличности ~35% (образец 300с). Часть пленок сверхвысокомолекулярного ПЭТФ с  $M_n = 3 \times 10^5$  вновь нагревали в прессе при 280°C, и затем проводили их закалку в воде с тающим льдом для получения аморфных пленок высокомолекулярного ПЭТФ. Оказалось, что и в этом случае происходило существенное уменьшение ММ, но до более высоких значений  $M_n = 76 \times 10^3$  (образец 76а).

Для получения ориентированных образцов с различными значениями степени вытяжки  $\lambda$  (прошедших стадию шейкообразования с  $\lambda = 3.5$ –4.2 и предельно ориентированных с  $\lambda = 6.1$ –6.6) использовали как закристаллизованные (15с и 300с), так и аморфные (15а и 76а) образцы, которые подвергали многоступенчатой зонной вытяжке по известной методике [9]. Формирование шейки аморфных и частично кристаллических образцов проводили при 78 и 120°C соответственно. Дальнейшую вытяжку всех четырех образцов осуществляли в одних и тех же условиях при ступенчатом повышении температуры вплоть до 220°C.

Теплофизические характеристики исследовали методом ДСК на калориметре DSC-2 “Perkin-Elmer” в температурном диапазоне 300–600 К при варьировании скоростей сканирования от 0.3 до

E-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru (Марихин Вячеслав Александрович).

10 град/мин. Температурную шкалу калибровали по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), а шкалу теплового потока — по теплоемкости сапфира. Для всех исследованных образцов ПЭТФ находили температурные характеристики пиков плавления  $T_{max}$  и интервалы плавления  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Энтальпию плавления  $\Delta H_m$  рассчитывали по площади пика плавления. Степень кристалличности  $\chi$  оценивали из соотношения  $\chi = \Delta H_m / \Delta H_m^0$ , где  $\Delta H_m^0 = 140$  Дж/г — энтальпия плавления совершенного кристалла ПЭТФ [10]. Погрешность измерения температурных характеристик составляла  $\pm 0.2$  К, энтальпии плавления и степени кристалличности — не более 3%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные при одной скорости нагревания (10 град/мин) кривые ДСК для исходных образцов ПЭТФ с различной термической предысторией и ММ. Несмотря на то что температурные параметры тепловых эффектов, определяемые по кривым ДСК, полученным при одной скорости сканирования, содержат методическую погрешность и могут быть существенно завышены вследствие термического запаздывания, качественное сравнение этих параметров для различных образцов допустимо. Количественное определение истинных температурных параметров пика по кривым ДСК требует более трудоемкой экспериментальной процедуры и будет изложено ниже. В то же время энергетические параметры, включая энтальпию плавления  $\Delta H_m$  и степень кристалличности  $\chi$ , которую находят по площади пика и не зависящую в методическом отношении от скорости нагревания, можно определять по кривой ДСК, снятой при одной скорости сканирования.

На кривых ДСК, изображенных на рис. 1, видны характерные для полимеров аномалии зависимости теплоемкости от температуры: “ступеньки” теплоемкости  $\Delta C_p$  вблизи температуры стеклования  $T_g$ , экзотермические пики кристаллизации и эндотермические пики плавления. Эти аномалии и соответствующие им тепловые эффекты связаны с изменениями внутренней энергии или энтальпии  $\Delta H(T)$  как в аморфной, так и в кристаллической частях полимера. Энтальпия определяется интегрированием экспериментальной зависимости теплоемкости от температуры  $\Delta H(T) = \int \Delta C_p(T) dT$ . При температурах ниже  $T_g$  и выше температуры плавления  $T_m$  аномалии в пределах ошибки измерения отсутствуют, т.е.  $\Delta C_p = 0$ , поэтому  $\Delta H(T)$  изменяется только в температурном интервале  $T_g < T < T_m$ . Таким образом, энтальпия пропорциональна площади, заключенной между кривой ДСК и базовой линией (рис. 1, пунктирные линии), для которой  $\Delta C_p(T) = 0$ .

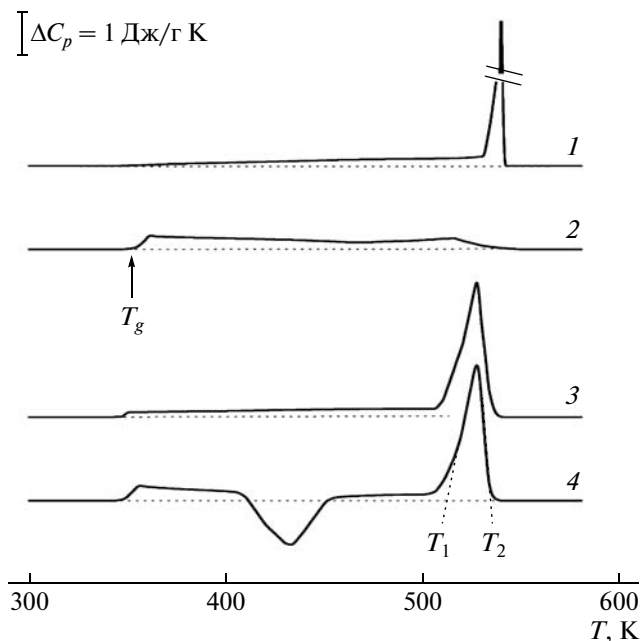


Рис. 1. Кривые ДСК закристаллизованных 300с (1), 15с (3) и аморфизированных 76а (2), 15а (4) образцов ПЭТФ разной ММ, полученные при нагревании со скоростью 10 град/мин. Пояснения в тексте.

В твердом состоянии, т.е. при температуре ниже  $T_g$ , аморфные и частично кристаллические полимеры, в том числе ПЭТФ (где  $T_g \approx 350$  К), находятся в неравновесном термодинамическом состоянии с избыточной энтальпией  $\Delta H = \Delta H_f$  [10]. Последняя сильно зависит от термической и механической предыстории образца и является важным параметром, определяющим структуру и свойства полимера [11]. Для определения избыточной энтальпии  $\Delta H_f$  можно воспользоваться тем обстоятельством, что в состоянии расплава при температурах выше  $T_m$  аморфные и кристаллические части полимеров находятся в термодинамически равновесном состоянии с одинаковой внутренней энергией. В идеальном кристалле для перехода в расплав требуется энергия  $\Delta H = \Delta H_m^0$ , величина которой зависит от химического строения полимера. При температурах ниже равновесной температуры плавления  $T^0$  идеальный кристалл находится в термодинамически равновесном состоянии и для него  $\Delta H = \Delta H_f = 0$ . Таким образом, энергетический баланс для аморфно-кристаллического полимера будет следующим:

$$\Delta H_m^0 = \Delta H(T) + \Delta H_f = \int \Delta C_p(T) dT + \Delta H_f$$

На рис. 2 показаны результаты расчета энтальпии по кривым ДСК, приведенным на рис. 1. Видно, что в твердом состоянии ПЭТФ находится в сильно неравновесном состоянии со значительной избыточной энтальпией, сопоставимой с энтальпией плавления кристаллической части полимера. При этом  $\Delta H_f$  у закаленных образцов (кривые 2 и 4)

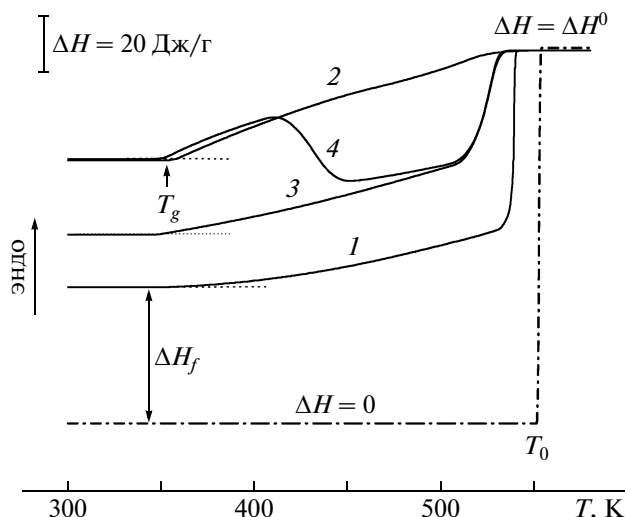


Рис. 2. Температурная зависимость энтальпии  $\Delta H$  образцов ПЭТФ, построенная по кривым ДСК, изображенным на рис. 1.

выше, чем у закристаллизованных (кривые 1 и 3). Несмотря на сильное различие между собой кривых ДСК для закаленных образцов (рис. 1, кривые 2 и 4),  $\Delta H_f$  (рис. 2) не зависит от ММ.

Различие кривых ДСК для закаленных образцов в области  $T > 400$  К обусловлено тем, что в процессе нагревания происходит процесс внутренней перестройки структуры полимера с невысокой ММ (экзотерма на кривой 4 рис. 1). В результате этой перестройки, в частности, происходит кристаллизация, и наблюдается эндотермический пик плавления, соответствующий уже не исходному закаленному состоянию, а закристаллизованному в процессе нагревания.

Имеется несколько экспериментальных приемов для устранения этого побочного эффекта, позволяющих свести к минимуму влияние структурных перестроек при нагревании: “быстрое” плавление — использование сравнительно высоких скоростей нагревания (~10 град/мин), при которых не хватает времени для перестройки; введение поперечных связей между молекулами в аморфных областях, которые позволяют избежать утолщения ламелей при отжиге; травление складчатых поверхностей ламелей, в результате которого молекулы становятся олигомерными и утолщение ламелей при отжиге не может происходить [1, 10].

В настоящей работе для устранения как побочных эффектов, так и методических погрешностей использовали универсальный метод, в основе которого лежит многократное сканирование с разными скоростями нагревания [11, 12]. Этот метод позволяет учесть термическое запаздывание, связанное с методическими факторами — скоростью сканирования, формой и массой образцов (особенно при высоких скоростях нагревания), а также избежать

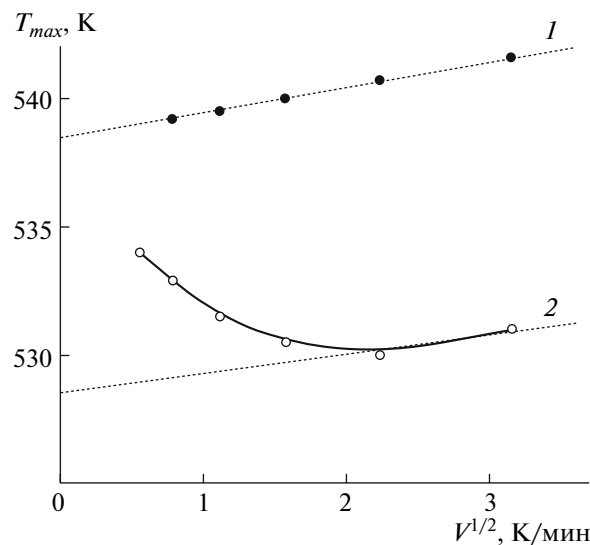


Рис. 3. Зависимость  $T_{max}$  от скорости нагревания для образцов 300с (1) и 15с (2).

структурной реорганизации полимера в процессе нагревания при низких скоростях путем фиксации “быстрого” плавления.

Для нахождения так называемых истинных значений температурных параметров пика плавления все исследуемые образцы сканировали при разной скорости нагревания  $V$  и находили экспериментальные зависимости  $T_{max}(V^{1/2})$ . На рис. 3 представлены подобные зависимости для образцов 300с и 15с (кривые 1 и 2 соответственно) при вариации скорости нагревания от 0.3 до 10 град/мин. Для неориентированного кристаллического ПЭТФ с предельно высокой молекулярной массой  $M_n = 3 \times 10^5$  (образец 300с) эта зависимость оказалась близкой к линейной, что указывает на отсутствие структурных изменений в процессе сканирования в калориметре. Экстраполяция линейной зависимости к  $V = 0$  дает истинное значение температуры максимума пика  $T_{max}^{tr}$ , а также позволяет определить методическое запаздывание для каждой из скоростей нагревания [11]. Для неориентированного кристаллического ПЭТФ с небольшой молекулярной массой  $M_n = 15 \times 10^3$  (образец 15с) график  $T_{max}(V^{1/2})$  уже при  $V < 4$  град/мин сильно отклоняется от линейной зависимости (кривая 2), что указывает на структурные изменения в процессе нагревания. В этом случае для определения истинных температурных параметров пика плавления фиксировали “быстрое” плавление при скоростях 10 или 5 град/мин и учитывали определенное по зависимости на рис. 3 (кривая 1) методическое запаздывание. Таким образом были получены истинные значения температурных параметров пика плавления и для других образцов, включая ориентированные (таблица), за исключением низкомолекулярного закаленного образца 15а в исходном состоянии ( $\lambda = 1$ ). В по-

Термодинамические параметры процесса плавления образцов ПЭТФ

Образец	$T_{max}^{tr}$ (К) при $\lambda$			$\chi$ (%) при $\lambda$			$\Delta T^{tr}$ (К) при $\lambda$			$\nu$ при $\lambda$			$L$ (нм) при $\lambda$		
	1	3–4	6–7	1	3–4	6–7	1	3–4	6–7	1	3–4	6–7	1	3–4	6–7
15с	536	536	536	35	40	50	10	8	7.5	17	22	24	18	23	26
15а	—	528	533	0	45	55	—	11.5	7.5	—	14	25	—	23	27
		528						11			16				
300с	538	531	536	35	30	30	1	6	6	180	29	30	200	30	32
76а	527	528	533	<10	20	20	20	12	6	8	14	29	9	15	30

следнем случае зафиксировать “быстрое” плавление без кристаллизации в процессе нагревания не удалось.

Влияние ориентационной вытяжки на пики плавления образцов ПЭТФ можно проиллюстрировать кривыми ДСК, полученными при скорости нагревания 5 град/мин, т.е. при “быстром” плавлении (рис. 4). На рис. 4 видно, что все температурные характеристики эндотермического пика — температура в максимуме пика плавления, ширина пика  $\Delta T = T_2 - T_1$ , его крутизна со стороны высоких и низких температур, а также наличие дублета и эндотермического “плеча”, примыкающего к пику плавления со стороны низких температур, зависят от ММ, термической и механической предыстории.

Сравнение кривых ДСК, изображенных на рис. 4а и 4б, показывает, что термическая предыстория практически не влияет на температурное положение и форму пика плавления образцов низкомолекулярного ПЭТФ, однако ориентационная вытяжка радикально меняет форму пиков. Так, на кривых ДСК на стадии образования “шейки” ( $\lambda = 3-4$ ) наблюдается два пика, которые, как будет показано ниже, не связаны со структурными перестройками в процессе нагревания и являются пиками различных кристаллических образований. При увеличении степени вытяжки ( $\lambda = 6-7$ ) происходит возрастание степени кристалличности, и дублет превращается в одиночный пик со значительной амплитудой. Значения  $\chi$  для всех исследованных образцов ПЭТФ приведены в таблице.

Для закристаллизованного высокомолекулярного ПЭТФ (рис. 4в), имеющего в исходном состоянии высокоорганизованную НМС [3, 7, 8], плавление кристаллических сердечников происходит при относительно высоких температурах в узком температурном интервале. В результате ориентационной вытяжки при  $\lambda = 3.5$  наблюдается уменьшение  $T_{max}$  пика плавления и степени кристалличности. Это обусловлено разрушением на стадии образования “шейки” исходной НМС [4]. Дальнейшая вытяжка ( $\lambda = 6$ ) приводит к незначительному повышению  $\Delta H_m$  и  $\chi$ , характерному для начальной стадии образования ориентированных надмолекулярных обра-

зований. Следует отметить, что некоторая часть этих образований имеет  $T_m$ , превосходящую температуру плавления исходного закристаллизованного ПЭТФ (рис. 4в, кривые 1 и 3; правое “плечо” пика плавления на кривой 3).

Высокомолекулярный ПЭТФ закалкой аморфизуется более чем на 95% (рис. 4г, кривая 1). На стадии образования “шейки” ( $\lambda = 3.7$ ) степень кристалличности резко возрастает и появляется эндотермическое “плечо”, примыкающее к пику плавления со стороны низких температур, которое уменьшается при увеличении степени вытяжки ( $\lambda = 6.1$ ). В дальнейшем будет показано, что природа последнего связана с размораживанием молекулярной подвижности в неупорядоченных прослойках полимера. Энтальпию плавления  $\Delta H_m$  в этом случае определяли по площади пика без учета “плеча” (разделение проводили с помощью экстраполяции линейного участка переднего, низкотемпературного фронта пика плавления до базовой линии).

Как отмечалось выше, ориентационная вытяжка аморфизованного высокомолекулярного ПЭТФ приводит к появлению на кривой ДСК “плеча”, примыкающего к пику плавления в температурном диапазоне  $T_1^* - T_2^* < T_{max}$ , где  $T_1^*$  и  $T_2^*$  — температурные границы “плеча” (рис. 4г). Наблюдаемый эндотермический эффект в этой области температур связан с размораживанием молекулярной подвижности в неупорядоченных прослойках полимера. В предыдущих работах на закристаллизованных из расплава образцах ПЭВП [1, 13–15] нами было показано, что подобный тепловой эффект связан не с плавлением кристаллических сердечников ламелей, а с “размораживанием” сегментальной подвижности в полностью выпрямленных проходных цепях, связывающих соседние ламели, так называемых двойных–тройных складках. Было сделано заключение, что выпрямленные проходные отрезки макромолекул расположены не хаотически в межламелярных прослойках, а образуют фибриллоподобные области, скрепляющие соседние ламели. Высокие значения эффективных значений энергии активации были объяснены кооперативным характером движения сегментов соседних цепей в этих

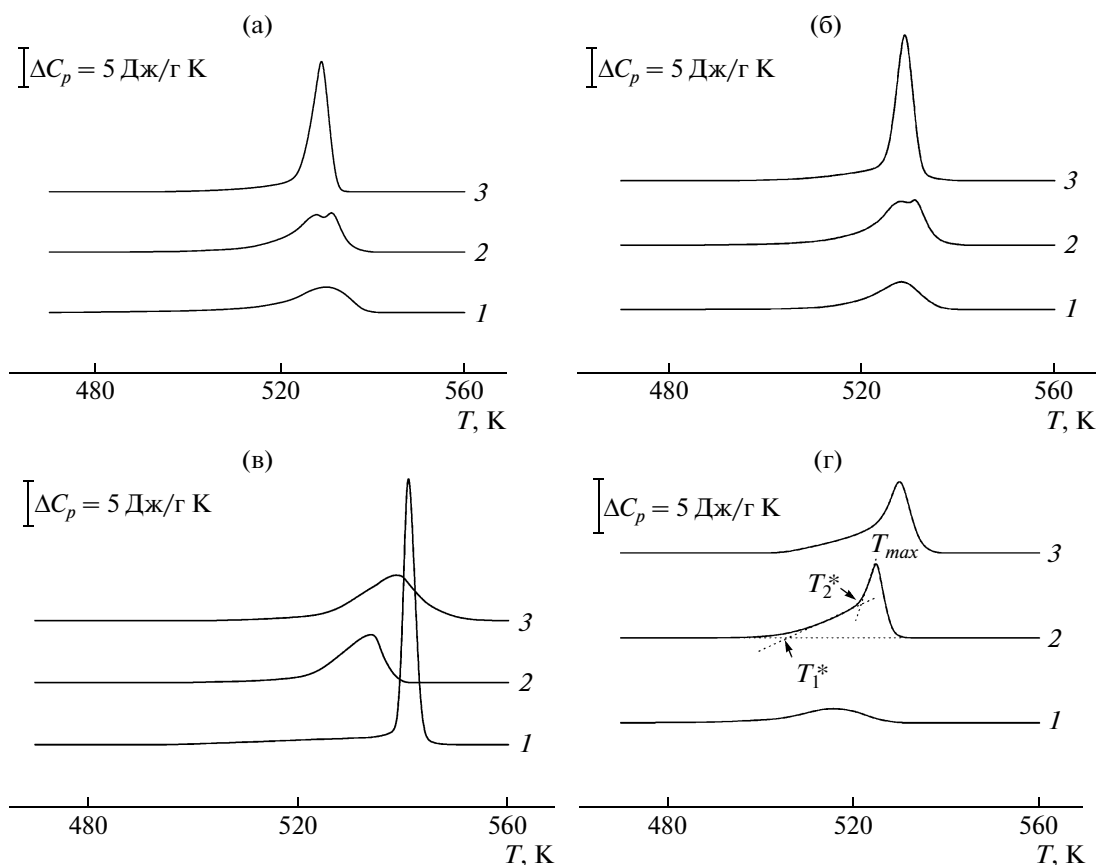


Рис. 4. Кривые ДСК, полученные для исходных (1) и ориентированных (2, 3) образцов ПЭТФ 15с (а), 15а (б), 300с (в) и 76а (г).  $\lambda = 1$  (1), 3 (2) и 6 (3).

областях. Размораживание подвижности в них возможно при температурах вблизи начала плавления кристаллического сердечника ламелей.

Активация процесса размораживания подвижности в неупорядоченных областях, в отличие от плавления, носит термодинамически неравновесный характер и зависит от скорости нагревания. Оказалось, что такие зависимости  $T_1^*(V)$  и  $T_2^*(V)$  действительно наблюдаются, причем в аррениусовских координатах  $\ln V(1/T^*)$  они близки к линейным (рис. 5). Последнее обстоятельство позволяет по наклону зависимостей  $T_1^*(V)$  (кривая 3),  $T_2^*(V)$  (кривая 2) и соотношению  $Q = -R(d \ln V)/d(1/T^*)$  определить энергию активации процесса в крайних температурных точках  $T_1^*$  и  $T_2^*$ , т.е. на температурных границах “плеча”. Оказалось, что полученные таким способом значения энергии активации равны  $Q_1 \sim 260$  кДж/моль для  $T_1^*$  и  $Q_2 \sim 330$  кДж/моль для  $T_2^*$ . Исходя из этого, можно предположить, что в интервале температур  $T_1^* - T_2^*$  “размораживание” сегментальной подвижности в межкристаллитных прослойках происходит в раз-

личных структурных элементах, доля которых пропорциональна величине теплоемкости  $\Delta C_p(T)$  в пределах температурного интервала  $T_1^* - T_2^*$ . Сегментальное движение в таких структурных элементах значительно превосходит по степени кооперативности движение отдельных кинетических единиц, сопоставимых по размеру с сегментом Куна (для ПЭТФ энергия активации некооперативного сегментального движения составляет  $\sim 50 - 55$  кДж/моль [11]). Полученное значение энергии активации  $Q_1$  по величине близко к энергии активации кооперативного процесса растекловывания аморфной части ПЭТФ ( $Q = 260 - 280$  кДж/моль [11]). В межкристаллитных прослойках такому процессу могло бы отвечать “размораживание” сегментальной подвижности в таких структурных единицах, как сильно изогнутые проходные цепи. Небольшая величина  $\Delta C_p(T)$  на нижней температурной границе интервала  $T_1^* - T_2^*$  указывает на небольшую долю этих структурных единиц в межкристаллитных прослойках. Наибольшая величина  $\Delta C_p(T)$  и, соответственно, доля структурных единиц с повышенной энергией активации  $Q_2$  наблюдается при температуре  $T_2^*$ . К таким струк-

турным элементам в межкристаллитных прослойках можно отнести полностью выпрямленные проходные цепи, связывающие соседние кристаллиты в микрофибриллах.

На рис. 5 для сравнения представлена зависимость температуры максимума пика плавления от скорости нагревания  $T_{max}(V)$  (кривая 1). Небольшое отклонение этой зависимости от вертикального положения, соответствующего термодинамически равновесному процессу, обусловлено термическим запаздыванием, т.е. методической погрешностью. При учете этой погрешности по методу, описанному выше, зависимость  $T_{max}(V)$  становится близкой к вертикальной, т.е. температура максимума пика плавления в действительности от скорости нагревания не зависит.

Данные ДСК использовали для оценки еще одной характеристики – параметра внутрицепной кооперативности плавления  $\nu$ . Оценку  $\nu$  производили по формуле  $\nu = 2R(T_{max}^0)^2/\Delta T^0\Delta H_m^0$  [16]. Здесь  $R$  – газовая постоянная, а безразмерный параметр  $\nu$  выражается числом мономерных групп ПЭТФ, одновременно участвующих в акте плавления. Если умножить  $\nu$  на длину мономерного звена (1.075 нм), то полученный параметр  $L$  можно сопоставлять с линейными размерами надмолекулярных образований. Так, в случае когда на плавление кристаллического сердечника аморфная прослойка оказывает незначительное влияние, параметр  $L$ , по-видимому, должен быть соизмерим с продольным размером кристаллического сердечника; при наличии в аморфной прослойке большого числа выпрямленных проходных цепей параметр  $L$  может коррелировать с величиной большого периода и, наконец, в фибриллоподобных областях, в которых проходные цепи участвуют в образовании нескольких кристаллических сердечников, параметр  $L$  может быть сопоставлен с продольным размером этих областей. Указанные выше экспериментальные и расчетные параметры пика плавления представлены в таблице.

Как видно из приведенных в таблице значений  $\nu$  и  $L$ , наибольшие различия наблюдаются в образцах ПЭТФ в исходном состоянии ( $\lambda = 1$ ). Если в образце с невысокой ММ величина  $L$  сопоставима с большим периодом и составляет по порядку величины сумму линейных размеров кристаллического сердечника и межламелярной аморфной прослойки, то в закристаллизованном высокомолекулярном образце  $L$  достигает значения 200 нм, которое может быть реализовано только в фибриллоподобных областях с большой долей выпрямленных цепей, проходящих через несколько (~10) кристаллических сердечников. Наименьшее значение  $L$ , наблюдаемое в закаленном высокомолекулярном образце, по порядку величины сопоставимо с продольным размером кристаллического сердечника. По-видимому, несмотря на резкое охлаждение высокомолекулярного образца 76а, в нем возникает

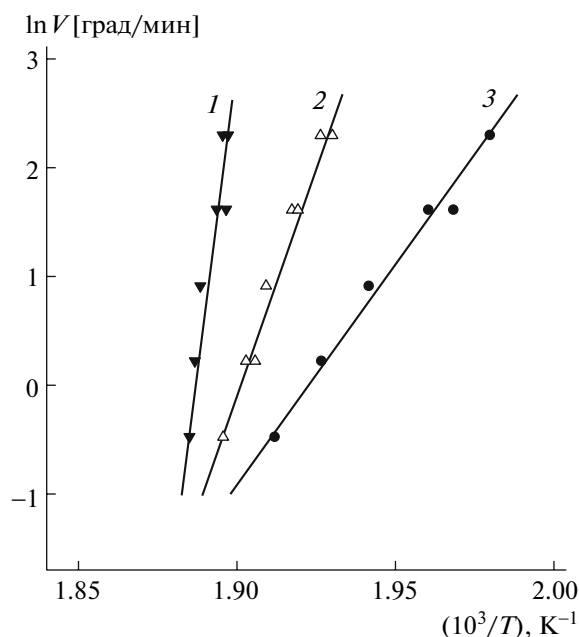


Рис. 5. Зависимости температур  $T_{max}$  (1),  $T_2^*$  (2) и  $T_1^*$  (3) на кривых ДСК, представленных на рис. 4г, от скорости нагревания  $V$ .

некоторое количество ( $\chi < 10\%$ ) зародышей кристаллизации с продольным размером  $L = 9$  нм.

Ориентационная вытяжка на стадии “шейки” ( $\lambda = 3-4$ ) действует на исходные надмолекулярные структуры в образцах с разным молекулярным весом по-разному. В образцах с невысокой ММ, независимо от температурных условий вытяжки как для аморфного 15а, так и частично кристаллического 15с, в области “шейки” наблюдается возникновение двух типов микрофибрилл, при плавлении которых на кривых ДСК (рис. 4а и 4б) обнаруживаются два перекрывающихся пика плавления. В таблице помимо температурных параметров пиков приведены также значения параметра кооперативности  $L$ , которые составляют 15–17 нм для более низкотемпературного и 23 нм для более высокотемпературного пика в дублете. В работе [17] установлено, что величина малоуглового большого периода  $D$  в ориентированных образцах ПЭТФ в области “шейки”, полученных при идентичных условиях вытяжки, составляет не более 15 нм. Сравнение этой величины с вышеприведенными значениями параметра кооперативности позволяет нам заключить, что при ориентации в области “шейки” по сечению образца возникает неоднородная микрофибрилярная структура, состоящая из более совершенных ( $T_{max}^{tr} = 534-536$  К и  $L = 23$  нм) и менее совершенных ( $T_{max}^{tr} = 528$  К и  $L = 15-17$  нм) микрофибрилл. Объемные доли этих микрофибрилл примерно одинаковы (рис. 4а и 4б, кривые 2). Сравнение значений  $L$  и  $D$  позволяет заключить, что в бо-

лее совершенных микрофибриллах имеются выпрямленные отрезки макромолекул, объединяющие соседние кристаллиты и неупорядоченную прослойку микрофибриллы. В менее совершенных фибриллах значения  $L$  и  $D$  совпадают, т.е. в этих микрофибриллах практически нет выпрямленных отрезков макромолекул, проходящих через соседние кристаллиты.

Как следует из кривых ДСК на рис. 4а, 4б и таблицы, при дальнейшей вытяжке вплоть до  $\lambda = 6-7$  образцов 15с и 15а, производимой при  $T = 220^\circ\text{C}$ , происходит улучшение структуры менее совершенных фибрилл — их свойства (температурные параметры и величина  $L$ ) приближаются к свойствам более совершенных фибрилл, т.е. происходит дополнительное объединение соседних кристаллитов отрезками проходных выпрямленных молекул.

Процесс ориентационной вытяжки высокомолекулярных образцов 300с и 76а протекает иначе. В обоих случаях в области “шейки” образуется однотипная по сечению образца микрофибрилярная структура. Однако степень совершенства этих микрофибрилл различна. Для образца 300с наблюдается более высокое значение температуры и заметно меньший интервал плавления (таблица). При сравнении величин  $L$  и  $D$  для этого образца можно сделать вывод о том, что длина отрезков выпрямленных проходных цепей, объединяющих соседние кристаллиты, сопоставима с двумя большими периодами. Для образца 76а величины  $L$  и  $D$  совпадают.

При дальнейшей вытяжке при более высоких температурах ( $T = 493\text{ K}$ ) происходит совершенствование микрофибрилл в обоих образцах, что сопровождается увеличением  $T_m$ . Величина интервала плавления остается неизменной для образца 300с и резко уменьшается для образца 76а. Следует отметить, что значения истинных температур  $T_{max}^{tr}$  в максимуме пиков плавления оказываются одинаковыми для образцов с разной ММ. Для образцов с разной термической предысторией, т.е. с разным типом исходной структуры — аморфной или частично кристаллической, величины  $T_{max}^{tr}$  различны (таблица). В высокомолекулярных образцах 300с и 76а при достижении  $\lambda = 6-7$  значения  $L$  оказываются примерно одинаковыми (30–32 нм). Это означает, что совершенствование строения микрофибрилл при ориентировании в аморфных образцах происходит в большей степени, чем в кристаллических.

Обращает на себя внимание тот факт, что степени кристалличности, определяемые методом ДСК, для предельно ориентированных высокомолеку-

лярных образцов 300с и 76а значительно ниже, чем для образцов с меньшей ММ (15с и 15а) (таблица). Для подтверждения особенностей строения ориентированных образцов ПЭТФ с различной степенью вытяжки и ММ, обнаруженных методом ДСК, предполагается провести рентгеноструктурные исследования в области больших и малых углов дифракции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марихин В.А., Берштейн В.А., Егоров В.М., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983.
2. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2380.
3. *Марихин В.А., Милагин М.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1021.
4. *Marikhin V.A., Myasnikova L.P.* Structural Basis of High-Strength High-Modulus Polymers in Oriented Polymer Materials / Ed. by S. Fakirov. Basel; Heidelberg; New York: Huthig and Wepf Verlag Zug, 1996. Ch. 2. P. 38.
5. *Marikhin V.A., Myasnikova L.P.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1993. V. 92. P. 39.
6. *Марихин В.А., Мясникова Л.П., Успенский М.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 686.
7. *Бойко Ю.М., Марихин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1817.
8. *Бойко Ю.М., Stahl K., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 988.
9. *Заалишвили Н.Л., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Пласт. массы. 1986. № 1. С. 40.
10. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Плавление кристаллов. М.: Мир, 1984. Т. 3. С. 479.
11. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
12. *Illers K.* // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. P. 911.
13. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
14. *Егоров Е.А., Жижиков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Попов А.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
15. *Веттегренъ В.И., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Попов А., Бодор Г.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 914.
16. *Френкель С.Я.* // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 127.
17. *Goschel U.* // Polymer. 1995. V. 36. № 6. P. 1157.

УДК 541.64:539.2:536.7

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

© 2009 г. Н. В. Бабкина, Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексеева, Н. В. Яровая

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 15.03.2008 г.

Принята в печать 29.01.2009 г.

Изучены структурные и фазовые преобразования в процессе постадийного физического старения полувзаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана и линейного полистирола. На основании динамических механических и теплофизических исследований высказано предположение, что в результате физического старения в гетерогенной полимерной системе происходят структурные изменения и увеличивается доля межфазной области.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиты, образующиеся в ходе реакции, — одновременные ВПС и смеси линейных полимеров *in situ* — являются неравновесными системами [1]. Причина заключается в том, что химические процессы формирования макромолекул сопровождаются физическими процессами фазового разделения. Последнее обусловлено термодинамической несовместимостью составляющих компонентов при возрастании их ММ. В таких системах, как правило, фазовое разделение остается незавершенным вследствие диффузионных ограничений и высокой вязкости реакционной системы.

Конечная структура таких полимерных систем условно характеризуется наличием трех областей: двух выделившихся фаз переменного состава и межфазной области (МФО) [1]. В последней сохраняется уровень молекулярного смешения, которым обладала система перед началом фазового разделения (область “замороженной” совместности) [2]. Предполагается, что появление МФО — результат спиноподобного механизма фазового разделения, когда нет явной границы между сосуществующими областями фазового разделения. Все три области термодинамически неравновесны, но степень отклонения от состояния равновесия различна для каждой части системы.

Таким образом, ВПС и смеси линейных полимеров *in situ* характеризуются множеством переходных состояний, определяющих термодинамическую равновесность системы. Переходные слои возникают при синтезе таких систем, при физическом смешении, при неравновесном фазовом разделении, сопровождающем химические реак-

ции, и их формирование зависит от условий процесса получения.

Эволюцию переходных состояний в гетерогенных полимерных системах можно наблюдать при их физическом старении. Ранее было показано, что физическое старение для ВПС имеет свою специфику, связанную с разделением на микрофазы [3, 4]. Структурные изменения во время старения в таких системах происходят независимо в каждой фазе и характеризуются разной скоростью. Особенности старения гетерогенных полимерных систем проявляются в том, что ниже температуры стеклования  $T_c$  осуществляются лишь локальные молекулярные движения в цепях, и основную роль в изменении свойств системы играют процессы перераспределения межмолекулярных взаимодействий [5]. Выше  $T_c$  возможны движения полимерных цепей как целого, и тогда свойства полимерной системы могут определяться процессами фазового разделения и формирования морфологий.

Для полимерных смесей с четко выраженным фазовым разделением характерно наличие двух температур стеклования  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ , соответствующих каждой из выделившихся фаз. Для таких двухфазных полимерных систем выше  $T_{c1}$ , но ниже  $T_{c2}$  макроцепи первой фазы имеют высокую подвижность, в то время как во второй фазе она ограничена, а при  $T > T_{c2}$  молекулярную подвижность приобретают полимерные цепи в каждой из фаз. Однако и в том, и в другом случае в гетерогенной полимерной системе происходит перераспределение молекулярной подвижности и ускорение релаксационных процессов либо в одной, либо в каждой из фаз.

Цель настоящей работы — на примере изучения вязкоупругих и теплофизических свойств полу-ВПС проследить развитие структурных и

E-mail: todos@ukrpack.net (Бабкина Наталия Валентиновна).



фазовых изменений в гетерогенной полимерной системе при переходе из одного неравновесного состояния в другое в процессе постадийного физического старения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований была выбрана полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и линейного ПС состава 50 : 50 мас. %. Полу-ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата, образованного из 2,4-, 2,6-толуиленидиизоцианата (80 : 20 мас. %) и полиоксипропиленгликоля ( $M = 1000$ ) и триметилпропана в присутствии стирола при  $60^\circ\text{C}$ . Концентрация катализатора для реакции образования ПУ (дибутилловодилаурат) составляла  $0.3 \times 10^{-5}$  моль/л, а концентрация инициатора (ДАК) радикальной полимеризации стирола —  $1.0 \times 10^{-2}$  моль/л.

Физическое старение исследуемых объектов осуществляли в три стадии: на стадии А пленки помещали в термошкаф, и они находились там в течение 0.5 месяца при 60 (образец 1) и  $110^\circ\text{C}$  (образец 2); на стадии Б пленки находились в термошкафу в течение одного месяца при тех же температурах. Первая выбранная температура ( $T_{\text{стар}} = 60^\circ\text{C}$ ) лежит выше температуры стеклования ПУ-составляющей, а вторая ( $T_{\text{стар}} = 110^\circ\text{C}$ ) выше температуры стеклования как ПУ, так и ПС. Эти две температуры старения были выбраны, чтобы учесть все возможные изменения молекулярной подвижности в полу-ВПС. После стадии Б образцы 1 и 2 выдерживали в течение 4 месяцев в нормальных условиях при  $25^\circ\text{C}$  (стадия В). Следует учесть, что данная температура выше  $T_c$  ПУ-составляющей, поэтому при хранении образцов в обычных условиях полимерная система также находится в неравновесных условиях, когда полимерные цепи в ПУ-фазе остаются подвижными, а в ПС-фазе их подвижность “замораживается”.

Полученные пленки исходной полу-ВПС и после постадийного старения изучали методом динамического механического анализа (ДМА), используя лабораторный релаксометр [6] с частотой вынужденных гармонических колебаний 100 Гц в интервале  $-70...+200^\circ\text{C}$  при скорости нагревания 2 град/мин. Величину  $T_c$  находили по положению максимума механических потерь  $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ . Погрешность измерения угла сдвига фаз  $\delta$  составляла  $\pm 0.5^\circ$ , ошибка в измерении абсолютной величины  $\text{tg} \delta$  не превышала 5%, а неточность в определении температуры  $\text{tg} \delta_{\text{max}}$  — 1–2 К.

Теплофизические свойства полу-ВПС изучали методом ДСК, используя калориметр на диатермической оболочке ДСК-Д. Погрешность измерений составляла 2–3% при скорости нагревания 2 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Динамические механические свойства*

Ранее было показано, что полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и линейного ПС является двухфазной полимерной системой в широкой области составов и характеризуется определенной степенью сегрегации компонентов [7, 8]. Это свидетельствует о незавершенности фазового разделения в системе в процессе ее формирования и существования МФО [2].

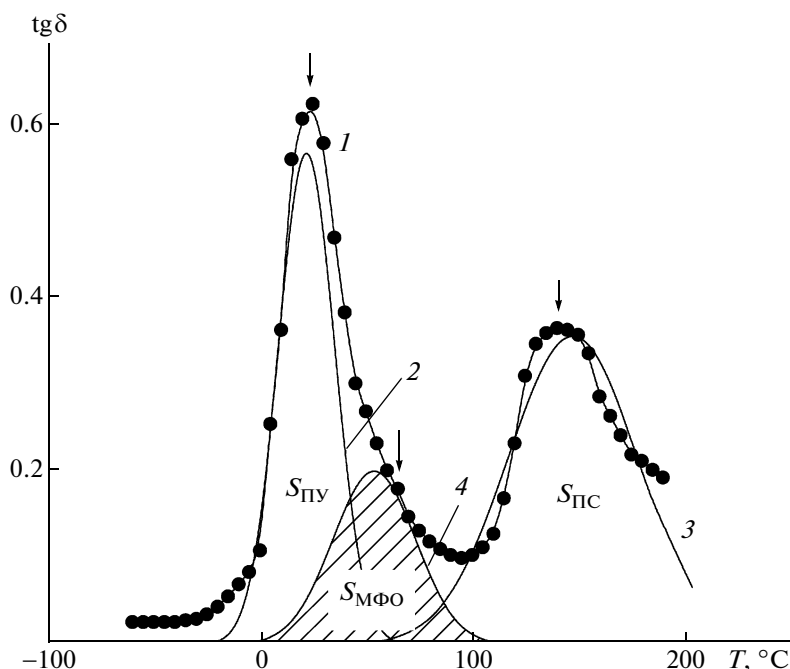
На рис. 1 представлена температурная зависимость механических потерь для полу-ВПС с соотношением ПУ : ПС = 50 : 50 мас. % (кривая 1). Наличие двух релаксационных максимумов подтверждает двухфазность данной системы, где каждая из фаз обогащена одним из компонентов. Значения  $T_c$  (по  $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ ) каждой из фаз приведены в табл. 1.

Несимметричность релаксационного максимума, соответствующего ПУ-составляющей (рис. 1, кривая 1) позволяет предположить, что обсуждаемый переход может быть результатом наложения нескольких релаксационных процессов.

Известно, что при фиксированной частоте на температурных зависимостях  $\text{tg} \delta$  либо модуля потерь  $E''$  релаксационные процессы, обусловленные различными видами молекулярной подвижности в полимерной системе, проявляются в виде максимумов. Однако остается нерешенной проблема разрешения (разделения) релаксационных максимумов в том случае, когда температуры релаксационных переходов близки. В то же время процессы релаксации в полимере, и тем более в гетерогенной полимерной системе, могут иметь сложный мультиплетный характер.

Использование разложения экспериментальной кривой с помощью функций Гаусса позволяет описать зависимость  $\text{tg} \delta(T)$  как суперпозицию максимумов. Конечно, следует учитывать формальность и условный характер этого способа разделения релаксационных процессов, однако его эффективность обнаружена при оценке относительной доли МФО в двухфазных полимерных системах [9, 10].

В настоящей работе исследуемая полу-ВПС рассматривается как система, состоящая из двух фаз, обогащенных преимущественно одним из компонентов, и МФО [1]. Для разделения максимумов, соответствующих каждому из релаксационных процессов, проводили математическую обработку кривой  $\text{tg} \delta(T)$  по программе, основанной на использовании функций Гаусса. При этом на кривой выбирали три точки, две крайние из которых соответствуют температурам максимумов  $\text{tg} \delta$ , а положение третьей промежуточной



**Рис. 1.** Температурная зависимость механических потерь  $tg\delta$  для исходной полу-ВПС. Точки – экспериментальные значения (1), сплошные линии – гауссовы кривые, соответствующие ПУ-фазе (2), ПС-фазе (3) и МФО (4).

точки определяли после дополнительного дифференцирования экспериментальной кривой. На рис. 1 положения точек указаны вертикальной стрелкой.

В результате обработки зависимость  $tg\delta(T)$  для исследуемой полу-ВПС была представлена тремя гауссовыми максимумами, два крайних из которых соответствуют релаксационным переходам для фаз, обогащенных ПУ (кривая 2) и ПС (кривая 3), а промежуточный (кривая 4) может определять релаксационный переход, соответствующий межфазной области (заштрихованная

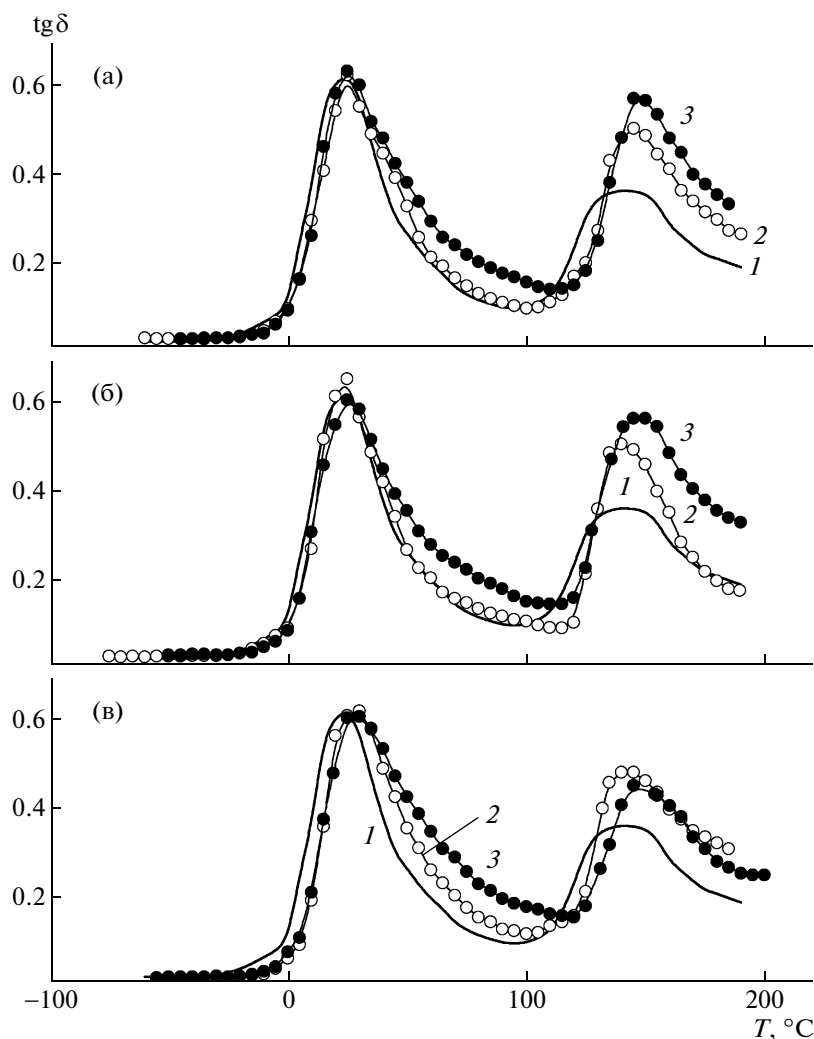
область). Площадь под максимумом потерь определяется суммарным вкладом различного типа структурных единиц в релаксационный процесс [11, 12]. Поэтому, исходя из данных ДМА, был предложен способ оценки относительного содержания ПУ-фазы, ПС-фазы и доли МФО как площади под соответствующими гауссовыми максимумами ( $S_{ПУ}$ ,  $S_{ПС}$  и  $S_{МФО}$ ). Значения этих параметров приведены в табл. 1.

Изменения динамических механических свойств для полу-ВПС ПУ : ПС состава 50 : 50 мас. % после старения показаны на рис. 2, на котором представлены температурные зависимости механиче-

**Таблица 1.** Параметры динамических механических характеристик для исследованных полу-ВПС до и после постатийного старения

Образец, №	Условия старения			$T_c, ^\circ C$	$tg\delta_{max}$	$T_c, ^\circ C$	$tg\delta_{max}$	$E_{в.э}$	$S_{ПУ}$	$S_{ПС}$	$S_{МФО}$
	время, месяцы	стадия	$T, ^\circ C$	ПУ-фаза		ПС-фаза					
Исходный	–	–	–	25	0.61	140	0.36	0.16	18.9	27.2	9.8
1	0.5	А	60	25	0.59	145	0.51	0.15	13.3	27.3	12.4
2			110	25	0.62	148	0.57	0.15	12.3	28.9	19.2
1	1	Б	60	25	0.63	140	0.50	0.61	11.6	25.5	19.5
2			110	25	0.60	146	0.57	0.44	14.4	32.7	16.4
1	4	В*	25	30	0.61	140	0.48	0.97	10.3	34.5	20.3
2			25	30	0.61	148	0.45	0.96	11.2	29.1	26.1

\* После стадии Б.



**Рис. 2.** Температурные зависимости механических потерь  $\text{tg } \delta$  для исходной полу-ВПС (1) и после старения при 60 (2) и 110°C (3), исследованных после стадии А (а), Б (б) и В (в).

ских потерь для образцов после каждой стадии старения при 60 (кривая 2) и 110°C (кривая 3). Для сравнения также приведена зависимость  $\text{tg } \delta(T)$  для исходной полу-ВПС (кривая 1). Для всех исследуемых образцов  $T_c$  обогащенной ПУ-фазы (25–30°C) лежит ниже температур, при которых проводили старение образцов, в то время как  $T_c$  обогащенной ПС-фазы (140–148°C), по данным ДМА-исследований, выше  $T_{\text{стар}} = 110^\circ\text{C}$  (табл. 1), хотя именно эта  $T_{\text{стар}}$  была выбрана как температура, которая должна быть выше  $T_c$  каждой из составляющих полу-ВПС. Однако нужно учитывать, что, во-первых, температура стеклования, определяемая при динамическом режиме измерений, находится на 5–15°C выше “статической”  $T_c$ , и, во-вторых, возрастание частоты колебаний на десятичный порядок приводит также к повы-

шению  $T_c$  на ~7–10°C [13]. Подробно данный вопрос был рассмотрен ранее в работе [8].

Так как старение исследуемых образцов происходило в статическом режиме, то  $T_{\text{стар}} = 110^\circ\text{C}$  соответствует требуемым условиям, т.е. указанная температура термообработки выше  $T_c$  каждого из компонентов исходной полу-ВПС, что следует из приведенных ниже значений  $T_c$ , полученных в результате ДСК-исследований (табл. 2).

На рис. 2 видно, что после старения полу-ВПС при 60°C (образец 1) как в течение 0.5 месяца (стадия А), так и 1 месяца (стадия Б)  $T_c$  и вид релаксационного максимума для обогащенной ПУ-фазы практически не изменяются (рис. 2а, 2б, кривые 1 и 2). Однако старение при 110°C (образец 2) в течение того же периода приводит к повышению механических потерь в области 50–100°C (рис. 2а, 2б, кривые 3). Для обогащенной ПС-фазы наблю-

**Таблица 2.** Параметры теплофизических характеристик для исследованных полу-ВПС до и после постадийного старения

Образец, №	Условия старения			$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г град}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г град}$	1-F
	время, месяцы	стадия	$T, ^\circ\text{C}$	ПУ-фаза		ПС-фаза		
Исходный	—	—	—	-12	0.61	95	0.25	0.22
1	0.5	А	60	-12	0.38	115	0.21	0.46
2			110	-13	0.42	110	0.28	0.36
1	1	Б	60	-15	0.39	115	0.20	0.46
2			110	-15	0.35	110	0.21	0.49
1	4	В*	25	-10	0.33	115	0.18	0.54
2			25	-10	0.37	115	0.16	0.52

\* После стадии Б.

дается увеличение  $T_c$  и  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  и после стадии А и после стадии Б, причем эти значения выше для образца 2 (табл. 1). Это означает, что при длительной термообработке полу-ВПС растет число  $\alpha$ -релаксаторов, принимающих участие в расстекловывании обогащенной ПС-фазы.

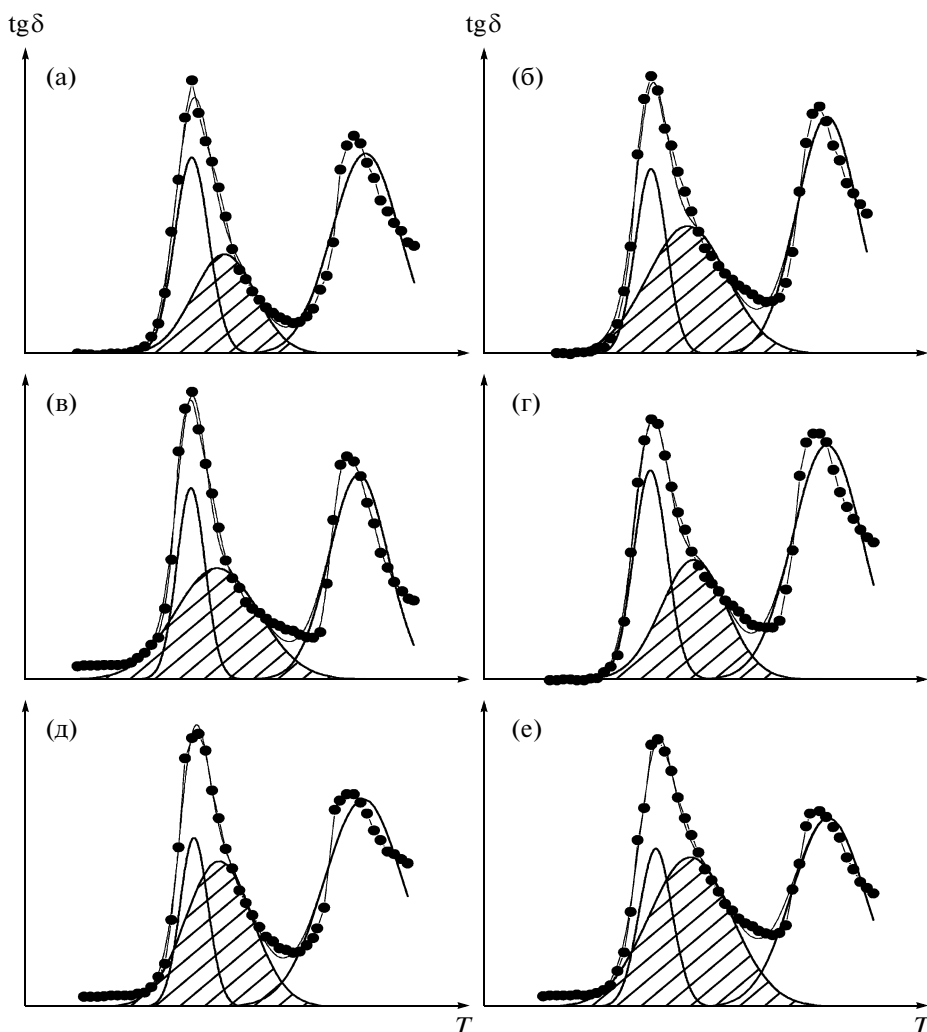
Для образцов, исследованных после стадии В, т.е. выдержанных 4 месяца при  $25^\circ\text{C}$  после стадии Б, температурные зависимости механических потерь уже существенно отличаются от зависимостей  $\text{tg}\delta(T)$  для исходной полу-ВПС (рис. 2в), что выражается в повышении  $T_c$  обогащенной ПУ-фазы и заметном расширении соответствующего ей релаксационного максимума, смещении и увеличении высоты максимума  $\text{tg}\delta$  для обогащенной ПС-фазы. Температура предварительного старения образца также влияет на вид температурных зависимостей  $\text{tg}\delta$  (рис. 2в, кривые 2 и 3).

Таким образом, явные изменения релаксационных свойств после термического старения (рис. 2а, 2б) доказывают, что исследуемая полу-ВПС на основе ПУ-ПС является неравновесной системой. В процессе термического старения в такой гетерогенной полимерной системе в результате ускорения релаксационных процессов происходят структурные изменения (после стадии А и Б), которые продолжают еще длительное время при возвращении системы в исходные условия, когда релаксационные процессы в системе вновь замедляются (после стадии В). При этом система переходит в новое неравновесное состояние, и структура исходной полу-ВПС уже не восстанавливается (рис. 2в). Структурные преобразования в двухфазной полимерной системе зависят также от температуры старения, т.е. от того, изменяется ли скорость релаксационных процессов только в одной из фаз либо в обеих фазах.

Более детальная информация об изменении фазовой структуры полу-ВПС после термического старения может быть получена при представлении зависимости  $\text{tg}\delta(T)$  суперпозицией гауссовых максимумов (рис. 3) подобно тому, как это было продемонстрировано для исходной полу-ВПС (рис. 1).

Анализ величины площади под гауссовыми максимумами (табл. 1) показал, что термическое старение полу-ВПС уже в течение 0.5–1 месяца (стадии А и Б) приводит к уменьшению значения  $S_{\text{ПУ}}$  и росту значения  $S_{\text{МФО}}$  независимо от температуры старения. Тенденция изменения указанных параметров сохраняется даже после длительного пребывания полимерного материала при  $25^\circ\text{C}$  (стадия В). Полученные результаты свидетельствуют о том, что во время термостарения в полу-ВПС происходят такие структурные изменения, которые способствуют уменьшению содержания ПУ-фазы и увеличению доли МФО. Эти процессы продолжают происходить и в дальнейшем, когда температура уже не оказывает заметного влияния на физическое старение материала, и оно определяется лишь временным фактором.

Изменение фазового состава гетерогенной полимерной системы после физического старения может быть подтверждением различной степени отклонения от состояния равновесия для каждой из фаз. Увеличение доли МФО в такой системе можно интерпретировать как кажущееся возрастание совместимости [2]. Однако физическая сущность расширения межфазной области в результате старения, вероятно, не связана с действительным повышением совместимости, т.е. с увеличением термодинамической стабильности системы; ее следует рассматривать как появление дополнительного уровня иерархической структурной организации.



**Рис. 3.** Схематическое представление гауссовых кривых на температурной зависимости механических потерь  $\text{tg } \delta$  для полу-ВПС после старения при 60 (а, в, д) и 110°C (б, г, е), исследованных после стадии А (а, б), Б (в, г) и В (д, е).

На рис. 4 приведены температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  для исходной полу-ВПС ПУ : ПС состава 50 : 50 мас. % (кривая 1) и исследованных после постадийного старения (кривые 2–4) при  $T_{\text{стар}} = 60$  и 110°C.

Значения модуля упругости в области плато высокоэластичности  $E'_{\text{в.э}}$  повышаются для образцов, исследованных после старения в течение 1 месяца (кривая 3), и продолжают расти после 4 месяцев их дальнейшего пребывания при 25°C (кривая 4). Такая тенденция наблюдается для полу-ВПС независимо от температуры старения (табл. 1).

Рост  $E'_{\text{в.э}}$  для полу-ВПС в процессе старения может быть вызван увеличением числа дополнительных топологических зацеплений между полимерными цепями, возникающих в результате их флуктуации и перераспределения сегментальной подвижности в условиях изменения скорости

релаксационных процессов либо в одной, либо в каждой из фаз. Возрастание зацеплений между цепями может быть причиной структурных изменений полимерной системы и увеличения доли межфазной области.

#### *Теплофизические свойства*

Результаты исследования теплофизических свойств также подтверждают двухфазность полу-ВПС [14]. В табл. 2 приведены значения  $T_c$ , которые определяли из зависимостей  $C_p = f(T)$ , и  $\Delta C_p$  для каждой из фаз для полу-ВПС состава 50 : 50 мас. %, исследованных до и после каждой стадии старения.

Анализ изменения теплофизических параметров показал, что термическое старение не оказывает существенное влияние на  $T_c$  ПУ-составляющей. Однако при этом наблюдается значительное

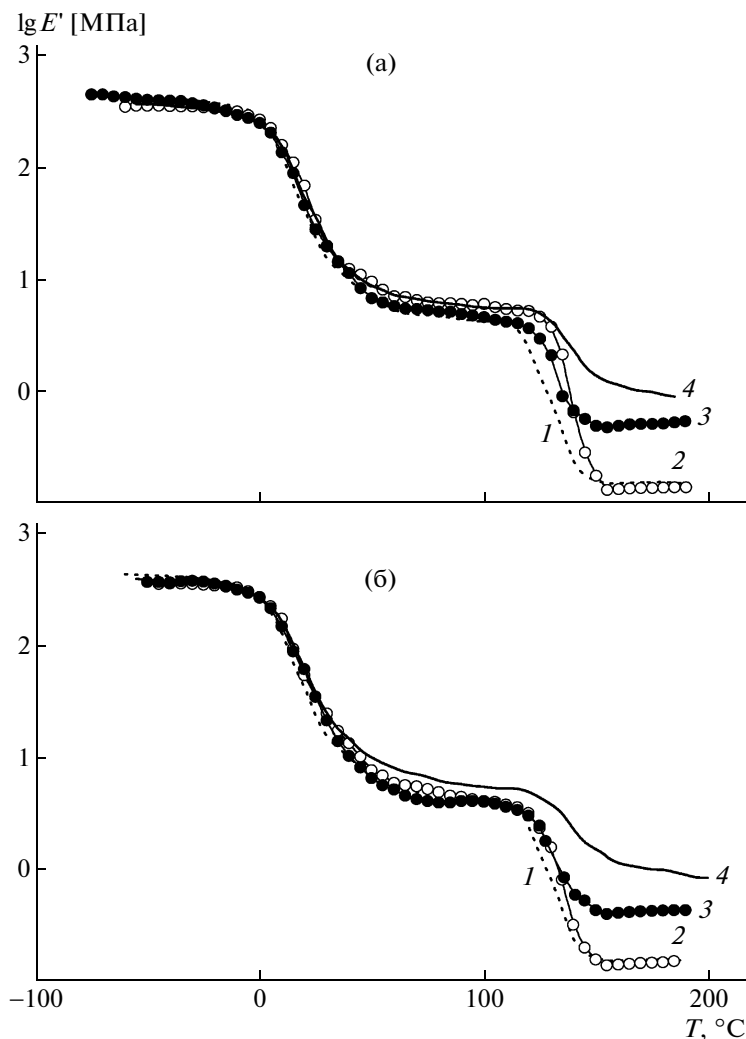


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  для исходной полу-ВПС (1) и после старения при 60 (а) и 110°C (б), исследованных после стадии А (2), Б (3) и В (4).

снижение скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  после каждой стадии старения. Данный факт свидетельствует либо об уменьшении сегментальной подвижности, либо о снижении содержания ПУ-фазы в процессе термического старения, а  $T_{\text{стар}}$  существенного влияния не оказывает. В то же время  $T_c$  ПС-составляющей уже после термического старения в течение 0.5 месяца повышается на 15–20°C в зависимости от  $T_{\text{стар}}$ , и практически не изменяется и после стадии В (табл. 2).

Повышение  $T_c$  указывает на ограничение сегментальной подвижности в обогащенной ПС-фазе после термообработки полу-ВПС ПУ–ПС. Скачок теплоемкости для ПС-составляющей после термического старения изменяется незначительно, но уменьшение  $\Delta C_p$  для ПУ- и ПС-составляющих полу-ВПС после стадии В может отражать тот факт, что еще в течение длительного периода в каждой из фаз может происходить сни-

жение молекулярной подвижности, вызванное возрастанием топологических зацеплений между полимерными цепями в полу-ВПС.

Hourston и соавторы показали [15], что для многокомпонентных многофазных полимерных систем можно приблизительно оценить долю межфазных областей  $(1 - F)$ , используя уравнение

$$F = (\omega_{10} \Delta C_{p1} + \omega_{20} \Delta C_{p2}) / (\omega_{10} \Delta C_{p10} + \omega_{20} \Delta C_{p20}),$$

где  $\omega_{10}$ ,  $\omega_{20}$  – массовые доли полимеров 1 и 2 соответственно;  $\Delta C_{p10}$ ,  $\Delta C_{p20}$  и  $\Delta C_{p1}$ ,  $\Delta C_{p2}$  – инкременты теплоемкости в области  $T_c$  исходных полимеров 1, 2 и в смеси.

Для смесей с полностью разделенными фазами  $\Delta C_p$  одного компонента должно быть равно массовой доле, умноженной на  $\Delta C_p$  чистого компонента  $\Delta C_p = \omega \Delta C_p^0$ . В смесях  $\Delta C_p$  отличается от  $\omega \Delta C_p^0$ . Различие между значениями  $\omega \Delta C_p^0$  и  $\Delta C_p$

указывает на переход доли полимера в межфазную область. По определению величина  $(1 - F)$  характеризует относительную суммарную долю двух составляющих полимерной смеси, которые не выделились в процессе формирования в виде отдельной фазы, а остались в МФО. Если величина  $(1 - F) = 0$ , то МФО отсутствует, если же  $(1 - F) = 1$ , то все составляющие смесь полимеры находятся в межфазной области. Рассчитанные величины  $(1 - F)$  приведены в табл. 2.

Анализ значений  $(1 - F)$  показал, что после 0.5–1 месяца термического старения доля межфазной области в полу-ВПС ПУ : ПС состава 50 : 50 мас. % увеличивается в ~2 раза независимо от  $T_{\text{стар}}$  и продолжает расти после длительного пребывания при 25°C (после стадии В).

Таким образом, анализ результатов, полученных двумя независимыми методами (ДМА и ДСК), позволяет предположить, что в процессе постадийного старения в полу-ВПС ПУ–ПС происходят структурные изменения и увеличивается доля межфазной области. Причиной этому может быть возрастание числа топологических зацеплений в результате флуктуации полимерных цепей и перераспределения сегментальной подвижности в условиях изменения скорости релаксационных процессов либо в одной, либо в каждой из фаз. В результате физического старения гетерогенная полимерная система переходит из одного неравновесного состояния в другое неравновесное состояние, однако исходная структура композиционного материала не восстанавливается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lipatov Y.S., Alekseeva T.T.* Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks // *Advances in Polymer Sciences*. Berlin: Springer, 2007. V. 208.
2. *Lipatov Y.S.* // *Polym. Bull.* 2007. V. 58. P. 105.
3. *Lipatov Y.S., Rosovitsky V.F., Alekseeva T.T., Babkina N.V.* // *Polym. Int.* 2000. V. 49. P. 334.
4. *Алексеева Т.Т., Бабкина Н.В., Гришук С.И., Яровая Н.В., Липатов Ю.С.* // *Укр. хим. журн.* 2006. Т. 72. № 6. С. 110.
5. *Perez J.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1998. Т. 40. № 1. С. 102.
6. *Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В.* Физические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1981.
7. *Бабкина Н.В., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т.* // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 12. С. 2118.
8. *Алексеева Т.Т., Гришук С.И., Липатов Ю.С., Бабкина Н.В., Яровая Н.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 8. С. 1237.
9. *Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Нестеров А.Е., Антоненко О.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 9. С. 1549.
10. *Косянчук Л.Ф., Бабкина Н.В., Яровая Н.В., Козак Н.В., Липатов Ю.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 2008. Т. 50. № 4. С. 666.
11. *Chang M.C.O., Thomas D.A., Sperling L.H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. P. 409.
12. *Chang M.C.O., Thomas D.A., Sperling L.H.* // *J. Polym. Sci. B.* 1988. V. 26. P. 1627.
13. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и их композиций. М.: Химия, 1978.
14. *Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Яровая Н.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 8. С. 1535.
15. *Hourston D.J., Song M., Hammiche A., Pollock H.M., Reading M.* // *Polymer.* 1997. V. 38. № 1. P. 1.

УДК 541.64:532.135:547:96

## ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ ФИБРИЛЛЯРНЫХ БЕЛКОВ ПРИ ТЕЧЕНИИ В ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2009 г. А. А. Холмунинов\*, С. О. Эшбекова\*, А. Я. Малкин\*\*

\* Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан  
100128 Ташкент, ул. Кадыри, 76

\*\* Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 02.10.2008 г.

Принята в печать 17.12.2008 г.

Исследован эффект гелеобразования струй соледержащих растворов фибриллярных белков (фиброина шелка и кератина шерсти) в продольном гидродинамическом поле, моделирующий процесс формирования натурального шелка в железе шелкопряда. Структурные превращения в макромолекулах контролировали методами ДЛП, дисперсии оптического вращения и поляризационной ультрамикроскопии. При гелеобразовании под действием продольного градиента скорости происходит  $\alpha \rightarrow \beta$ -конформационный переход с достижением высоких степеней ориентации.

### ВВЕДЕНИЕ

Пребывание фиброина (секрета) в гелеобразном состоянии в выводном капилляре диаметром 0.2 мм и длиной 3 см железы шелкопряда необходимо для осуществления перехода  $\alpha$ -спирали в  $\beta$ -форму ориентированных и упорядоченных цепей при превращении “струя–волокно” в процессе получения натурального шелка [1]. Путем создания продольного течения растворов фиброина (или фибриллярных белков этой группы) можно достичь высоких степеней ориентации и структурной упорядоченности молекулярных цепей и осуществить  $\alpha \rightarrow \beta$ -конформационный переход, что позволяет получать биополимерные материалы с уникальными свойствами.

Растворы фиброина и других фибриллярных белков, в частности кератина шерсти, получают в присутствии ионов солей и щелочей [2]. Однако наличие ионов усложняет гелеобразование раствора (особенно в потоке), поскольку необходимо, чтобы формирование межмолекулярных связей происходило весьма интенсивно, так что ионы должны удаляться из раствора. Одним из эффективных способов удаления ионов является электродиализ [3].

В настоящей работе исследовали возможность применения электродиализа ионов, накладывающегося на продольное течение растворов фиброина и кератина, с целью выявления особенностей гелеобразования и ориентации фибриллярных растворов в струе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали концентрированные растворы фиброина и кератина ( $c = 10\%$ ), приготовленные в 2.5 М растворе LiCl–ДМФА и 2.5 М растворе NaOH–вода, как это описано в работах [2, 3].

Опыты проводили на установке, показанной на рис. 1. В оптически прозрачном цилиндре 1,

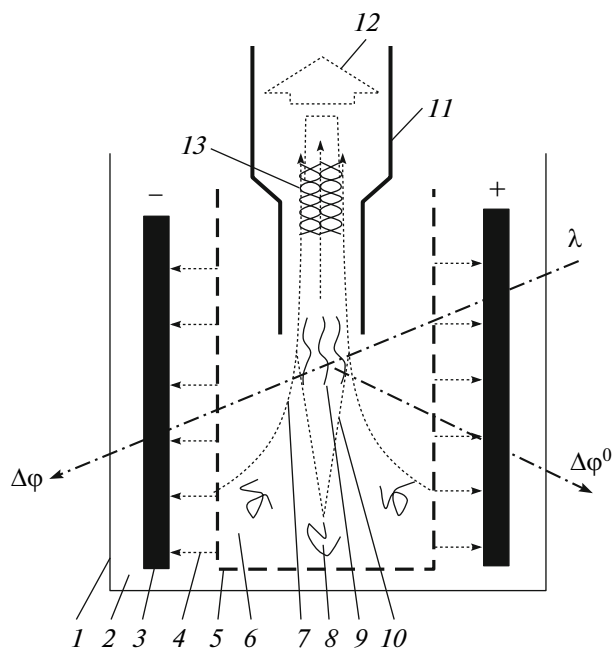


Рис. 1. Схема установки для проведения электродиализа ионов при продольном течении растворов белков. Пояснения в тексте.

E-mail: kholmuminov@rambler.ru (Холмунинов Абдулфатто Ахатович).



содержащем диализат 2 с помощью двух угольных электродов 3, подключенных к постоянному электрическому напряжению, осуществляли электродиализ ионов 4 через мембраны 5 из растворов белков 6. В качестве мембраны с размером пор 2–8 мкм использовали прозрачный цилиндрический гидратцеллюлозный мешочек, который представлял собой резервуар для хранения исходного раствора. Соотношение диализата к раствору составляет 1000 : 50. В качестве диализата для солевого раствора фиброина использовали ДМФА, а для раствора кератина – дистиллированную воду.

Продольное течение растворов 7, переводящее изотропные цепи 8 в анизотропное (ориентированное) состояние 9, генерируется в режиме затопленной струи 10 с помощью капиллярного вискозиметра типа Кувшинского 11 под действием вакуума 12. Диаметр капилляра 0.4 мм, длина 1.5 см.

Ориентация макромолекул в продольном поле осуществляется в направлении, перпендикулярном направлению удаления ионов из раствора при электродиализе. Эта схема эксперимента существенна для ускорения упорядоченной укладки макромолекул белков в потоке.

Пропускание поляризованного луча поперек направления течения позволяет применить методы ДЛП, дисперсии оптического вращения и поляризационной ультрамикроскопии для исследования превращений, происходящих на макромолекулярном уровне в затопленной струе [4–6].

По величине разности фаз  $\Delta\varphi$  между обычным и необыкновенным лучами, прошедших через слой среды толщиной  $d$  в анизотропной области 9 (рис. 1), определяли значение фактора ориентации цепей  $\beta$  по формуле [4]

$$\beta = \sqrt{\lambda \Delta\varphi / 180 d \Delta n_{\infty}}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина монохроматического луча, равная 540 нм,  $\Delta n_{\infty}$  – предельно возможное значение ДЛП, которое составляет  $6.16 \times 10^{-3}$  для фиброина и  $6.05 \times 10^{-3}$  для кератина.

Экспериментальные данные по зависимости удельного оптического вращения  $[\alpha]$  от длины волны поляризованного света  $\lambda$  представляли с помощью уравнения Янга–Доти [5]

$$\frac{3M_d[\alpha]/100(n^2 + 2)}{\lambda_0^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2)} = \frac{b_0\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + a_0 \quad (2)$$

Здесь  $[\alpha] = \Delta\varphi/dc$  (где  $\Delta\varphi$  – угол вращения),  $n$  – показатель преломления раствора,  $M_0$  – это ММ элементарного звена макромолекулы; для фиброина  $M_0 = 345$  и для кератина  $M_0 = 355$  [7]. Опыты проводили в диапазоне значений  $\lambda$  от 450 до 600 нм. При этом константа дисперсии оптического вращения для денатурированного белка  $\lambda_0 = 212$  нм [5].

С помощью этого уравнения находили значения  $a_0$  и  $b_0$ . Для задач, поставленных в настоящей работе, основное значение имеют знак и величина коэффициента  $b_0$ . Если  $b_0 > 0$ , то белки характеризуются  $\beta$ -, а если  $b_0 < 0$ , то  $\alpha$ -спиральной конформацией.

Использование поляризационной ультрамикроскопии позволяет контролировать фазовые превращения в области 13 на рис. 1. Оценки фазового состояния основаны на методе Фарадея–Тиндаля [6], согласно которому определяется отношение оптической анизотропии исходного раствора  $\Delta\varphi^0$  и новой фазы  $\Delta\varphi$ .

Реологические свойства исследуемых растворов оценивали по величине эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$  при различных значениях градиента продольной скорости  $g$  по формулам

$$\eta_{\text{эф}} = K\Delta P t \quad (3)$$

$$g = V/tSL, \quad (4)$$

где  $K = 10.02$  – константа вискозиметра,  $\Delta P$  – перепад давления,  $t$  – время заполнения калиброванного объема  $V$ ,  $S$  – поперечное сечение капилляра,  $L$  – длина струи.

В качестве меры относительной текучести использовали величину отношения  $t/t_0$ , где  $t_0$  – время заполнения калиброванного объема раствором в исходном состоянии.

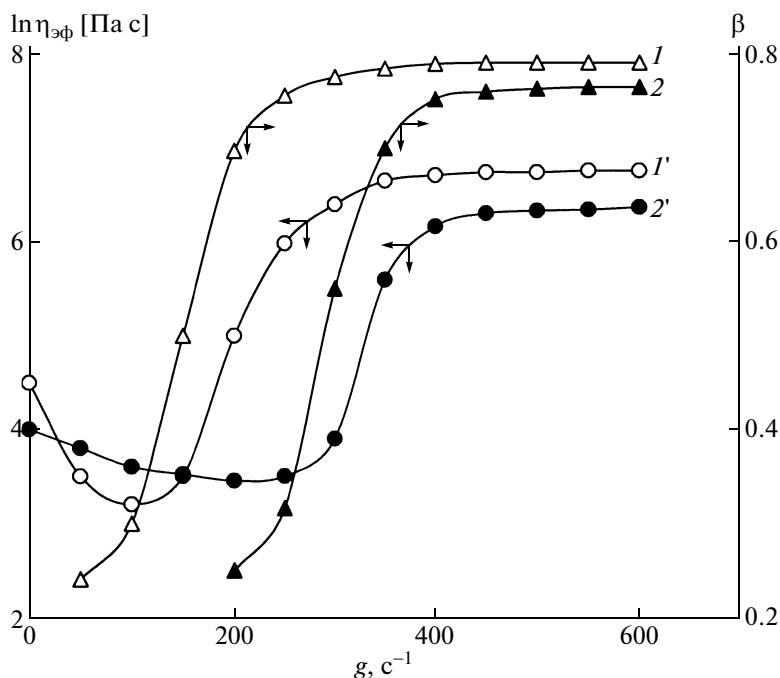
Электродиализ осуществляли при постоянной величине тока  $I$ , который задавался в пределах от 1 до 10 мА. Интенсивность удаления ионов из раствора оценивали по концентрации ионов в растворе рефрактометрическим методом, а увеличение концентрации ионов в диализаторе определяли аналитическим взвешиванием сухого остатка.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

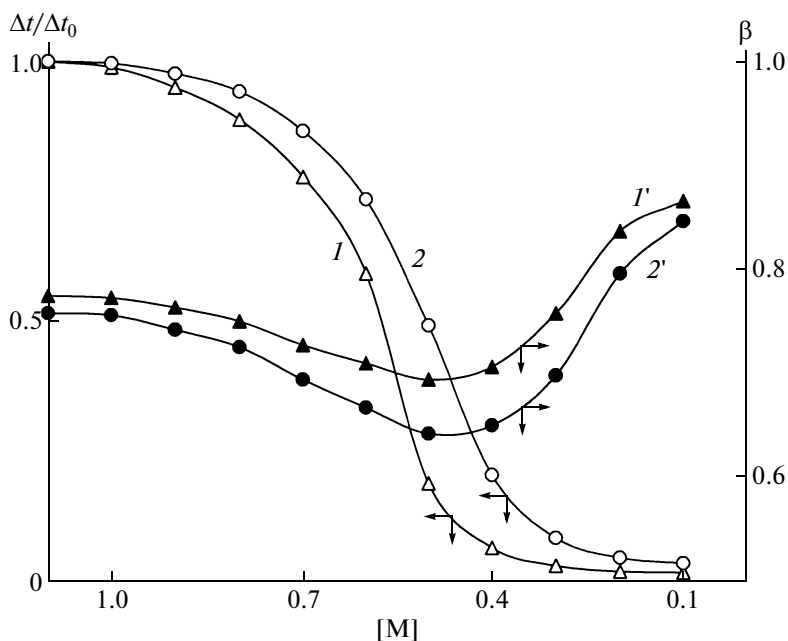
Измерения дисперсии оптического вращения показали, что для исходных растворов фиброина и кератина  $b_0 < 0$ . Это, согласно работе [5], свидетельствует о нахождении макромолекул белков в частично спирализованном состоянии.

При реализации продольного течения растворов по мере увеличения градиента скорости значение  $\eta_{\text{эф}}$  вначале незначительно снижается (рис. 2), но при дальнейшем увеличении градиента скорости (для фиброина при  $g > 150 \text{ с}^{-1}$  и для кератина при  $g > 300 \text{ с}^{-1}$ ) начинает интенсивно расти. Смещение указанного значения  $g$  в сторону больших значений для кератина обусловлено его более низкой ММ по сравнению с фиброином, а также различием уровней вязкости соответствующих растворов.

Параллельные опыты, в которых измеряли ДЛП, показали, что одновременно с ростом про-



**Рис. 2.** Зависимости эффективной вязкости и фактора ориентации цепей  $\beta$  от градиента скорости  $g$  в продольном поле для растворов фиброина в 2.5 М LiCl-ДМФА (1, 1') и кератина в 2.5 М NaOH-вода (2, 2').



**Рис. 3.** Зависимость относительной текучести  $\Delta t / \Delta t_0$  и фактора ориентации цепей  $\beta$  от концентрации ионов  $M$  для растворов фиброина в 2.5 М LiCl-ДМФА (1, 1') и кератина в 2.5 М NaOH-вода (2, 2').

дольной вязкости увеличиваются значения фактора ориентации макромолекул, т.е. осуществляется переход в ориентированное состояние. При этом ориентационная кристаллизация не происходит из-за экранирования ионами возможных образований водородных связей по карбоксиль-

ным и амидным группам. Однако ассоциация макромолекул все же имеет место, поскольку ориентированные растворы способны сохранять достигнутую оптическую анизотропию в течение не менее чем 12 ч после прекращения продольного течения.

Предварительные эксперименты продемонстрировали, что структурирование изотропных неупорядоченных макромолекул при продольном течении растворов значительно ускоряется вследствие электродиализа. Этот эффект усиливается по мере увеличения постоянного тока. Как показали прямые измерения, ассоциация макромолекул происходит при снижении концентрации ионов до  $\leq 1$  моль/л, гелеобразование наступает при концентрации  $\leq 0.5$  моль/л, а высаждение полимера из раствора при концентрации  $\leq 0.01$  моль/л.

Для осуществления гелеобразования 10%-ных растворов фибриллярных белков с содержанием ионов порядка 1 моль/л создавали продольное течение при градиентах скорости  $g > 500$  с<sup>-1</sup>. При этом макромолекулы подвергались действию растягивающих напряжений в течение 10–20 с, что позволяло достичь степени растяжения  $\beta > 0.7$ . Одновременно проводили электродиализ при токе  $I = 10$  мА, который обеспечивал концентрацию ионов  $\leq 0.5$  моль/л течение 10 с.

Характер получаемых зависимостей (эффективной вязкости и степени ориентации от концентрации ионов) показан на рис. 3 – концентрация ионов убывает слева направо. Как видно, гелеобразование, проявляющееся в падении относительной текучести, наступает довольно резко в области концентрации ионов 0.6–0.5 моль/л, а высаждение полимера сопровождается сравнительно небольшим падением текучести раствора. При этом фактор ориентации изменяется в сравнительно узком диапазоне значений: вначале он несколько уменьшается, а затем заметно возрастает при низких концентрациях ионов в растворе.

Измерения дисперсии оптического вращения показали, что в гелеобразном растворе и в осажденной фазе  $b_0 > 0$ , т.е. макромолекулы белков образуют  $\beta$ -структуру. Тем не менее в полученных гелях и осадках сохраняются  $\alpha$ -спиральные участки цепей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При продольном течении растворов фибриллярных белков в условиях, когда ионы интенсивно удаляются из раствора посредством электродиализа, происходит гелеобразование струи. При этом макромолекулы фибриллярных белков переходят в ориентированное состояние и эффективно подстраиваются для осуществления  $\alpha \rightarrow \beta$ -конформационного перехода с достижением высоких степеней ориентации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Magoshi J.S.* // Protein Chemistry in 9 Int. Wool Textile Research Conf. Japan: Tsukuba, 1995. P. 440.
2. *Кричевский Г.Е.* Химическая технология текстильных материалов. М.: Высшая школа, 2000.
3. *Елисеева Т.В., Луцик И.Г., Текучев А.Ю., Шапошник В.А.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 4. С. 492.
4. *Холмуминов А.А., Сатторов Х.А., Уринов Е.У.* // Высокмолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 5. С. 878.
5. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов / Пер. с англ. под ред. Я.М. Варшавского. М.: Мир, 1976.
6. *Болдырев А.И.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1974.
7. *Ленинджер А.* Биохимия / Пер. с англ. под ред. Я.М. Варшавского. М.: Мир, 1974.

УДК 541.64:532.135

## ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИАМИДА, ОСУЩЕСТВЛЯЕМАЯ ПРИ ПРОСТОМ СДВИГЕ

© 2009 г. В. А. Белошенко, А. В. Возняк, Ю. В. Возняк

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины  
83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Поступила в редакцию 02.04.2008 г.

Принята в печать 22.01.2009 г.

На примере полиамида исследованы возможности новых методов интенсивной пластической деформации, основанных на простом сдвиге (равноканальной многоугольной, Т-образной, винтовой экструзии), для структурной модификации гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров. Выявлено влияние схемы и способа деформирования, температуры и скорости экструзии на физико-механические свойства полимера. Обсуждены особенности поведения материала в зависимости от условий твердофазной экструзии.

### ВВЕДЕНИЕ

Твердофазная экструзия — один из известных методов достижения высокоориентированного состояния полимеров [1, 2]. Он основан на продавливании полимера через коническую или щелевую фильеру, что позволяет получать изделия различной конфигурации, обладающие высокими деформационно-прочностными характеристиками. Процесс экструзии сопровождается изменением формы или размеров исходной полимерной заготовки.

В последние годы значительный интерес вызывает экструзия, основанная не на вытяжке материала, а на его простом сдвиге. Эти методы относятся к числу способов интенсивной пластической деформации, используемых для получения наноструктурных металлических материалов [3]. Авторами [4–7] показана перспективность применения одного из них — равноканальной угловой экструзии (РКУЭ) для модификации структуры и свойств аморфно-кристаллических полимеров, который осуществляется путем продавливания полимерной заготовки через два взаимопересекающихся канала одинакового сечения. В отличие от традиционных способов реализации твердофазной экструзии РКУЭ не приводит к изменению геометрии полимерной заготовки, однако может улучшать ее физико-механические характеристики.

В настоящей работе на примере ПА, полученного низкотемпературной полимеризацией капролактама (капролон В), исследована возможность применения новых схем твердофазной экструзии, основанных на простом сдвиге — равноканальной многоугольной экструзии (РКМУЭ), винтовой экструзии и равноканальной Т-образной экструзии

для структурной модификации гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При РКМУЭ цилиндрическая заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересекающихся под заданными углами [8]. На рис. 1а приведены схема РКМУЭ и угловые схемы каналов при использовании четырех и восьми деформирующих втулок. Главной особенностью РКМУЭ является наличие в одном устройстве нескольких очагов сдвиговой деформации, что обеспечивает высокопроизводительную реализацию дробного режима деформирования с большими значениями накопленной деформации  $\varepsilon$  при проходе заготовки через каналы.

Величина эквивалентной (разовой) деформации в одном цикле РКМУЭ рассчитывается по формуле [8]

$$\varepsilon = 2 \sum_{i=1}^n \frac{\text{ctg} \theta_i}{\sqrt{3}}$$

Здесь  $\theta_i$  — половина угла пересечения сегментов канала,  $n$  — число углов пересечения каналов. При многократном циклировании накопленная деформация  $\varepsilon_N = 2N\varepsilon$ , где  $N$  — число циклов деформирования.

Схема винтовой экструзии приведена на рис. 1б. Процесс винтовой экструзии представляет собой проталкивание призматической заготовки через матрицу с винтовым каналом. Сечение канала, ортогональное оси экструзии, постоянно вдоль оси. Угол наклона винтовой линии к оси экструзии изменяется по высоте матрицы, однако на начальном и конечном участках он равен ну-

E-mail: bel@hpress.fti.ac.donetsk.ua (Белошенко Виктор Александрович).

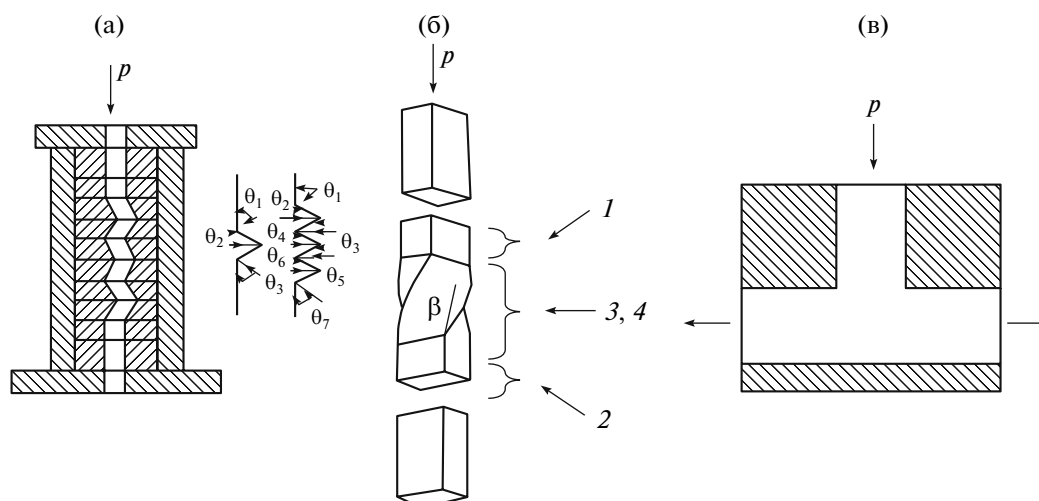


Рис. 1. Схемы РКМУЭ (а), винтовой (б) и Т-образной экструзии (в).

лю. Величина эквивалентной деформации при винтовой экструзии  $\varepsilon_{max} = \operatorname{tg} \beta$ , где  $\beta$  – угол ската винтовой линии (наиболее удаленной от оси экструзии).

В ходе винтовой экструзии материал испытывает интенсивную деформацию при сохранении идентичности начального и конечного сечений образца. При этом можно выделить четыре зоны деформации (рис. 1б) [2]. Две из них (1 и 2) расположены в начале и конце винтового участка матрицы. Зона 3 находится в винтовой части и охватывает основной объем образца, кроме периферийного слоя толщиной 1–2 мм. Деформация в этой зоне представляет собой простой сдвиг в продольной плоскости, поворачивающейся вокруг оси экструзии. Деформация в зоне 4 осуществляется простым сдвигом вдоль контура сечения образца.

В случае равноканальной Т-образной экструзии (рис. 1в) заготовка выдавливается из вертикального канала в два горизонтальных, причем площади поперечных сечений всех каналов равны. Величина эквивалентной деформации при Т-образной экструзии

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}}$$

Принципиальное отличие равноканальной Т-образной экструзии от РКМУЭ состоит в том, что при первой наблюдается не только сдвиг, но и значительное растяжение материала, что проявляется в искажении координатной сетки, предварительно нанесенной на осевое сечение составного образца [2].

Образцы необходимого размера из ПА (диаметр 15 мм, длина 50 мм – РКМУЭ; диаметр 16 мм, длина 70 мм – Т-образная экструзия; сечение  $(23 \times 18) \text{ мм}^2$ , длина 80 мм – винтовая экструзия) получали механической обработкой промышленного продукта. Экструзию проводили на гидравлическом прессе со скоростью перемещения заготовки  $v_s = 0.6\text{--}4.0 \text{ мм/с}$ . Температуру экструзии  $T_s$  варьировали в интервале 353–483 К.

Микротвердость  $H_\mu$  измеряли на приборе ПМТ-3; плотность образцов  $\gamma$  определяли методом гидростатического взвешивания, используя весы серии AX200 фирмы “Shimadzu”. Изменение линейных размеров образцов, вырезанных в различных направлениях по отношению к направлению течения материала, фиксировали на дилатометре DIL 402 PC/4 Netzsch, скорость нагревания 1 град/мин. ДСК осуществляли с использованием термоаналитического комплекса DuPont 9900. Скорость нагревания образцов 20 град/мин, масса навески 15 мг. Испытания на одноосное сжатие проводили на универсальной испытательной машине Р-50 на образцах диаметром 10 и высотой 15 мм. Скорость сближения опорных площадок 10 мм/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для полимеров величина микротвердости  $H_\mu$  пропорциональна пределу текучести  $\sigma_T$  материала [9], поэтому об изменении последнего судили по поведению  $H_\mu$ . Такой подход позволил не только упростить процедуру механических испытаний, но и получить информацию об однородности деформации по сечению экструдатов.

Равноканальная многоугольная экструзия

Результаты исследования РКМУЭ металлических материалов [10, 11] показали, что наиболее эффективным параметром данного процесса, позволяющим существенно изменять их структуру и свойства, является величина накопленной деформации. Повышение  $T_3$  главным образом применяется для снижения сопротивления деформированию и увеличения пластичности [11]. Варьирование  $v_3$  заметного воздействия на характеристики деформированных металлов не оказывает.

Для полимеров влияние  $v_3$  и  $T_3$  на свойства экструдатов значительно [2]. Учитывая эти обстоятельства, была рассмотрена роль всех перечисленных факторов ( $\epsilon$ ,  $v_3$ ,  $T_3$ ) в формировании комплекса физико-механических свойств ПА, подвергнутого РКМУЭ.

На рис. 2 приведено распределение  $H_\mu$  по поперечному сечению экструдатов в зависимости от температуры, скорости экструзии и числа пересекающихся каналов в случае РКМУЭ. Видно, что РКМУЭ способствует увеличению микротвердости экструдатов. При  $v_3 = 4.0$  мм/с наблюдается повышение  $H_\mu$  на периферийных участках. Уменьшение скорости экструзии до 1.1–0.6 мм/с приводит к большему росту абсолютных значений  $H_\mu$ , а неоднородность в распределении  $H_\mu$  становится менее заметной за счет увеличения  $H_\mu$  в центральных областях сечений. Рост числа пересекающихся каналов (величины накопленной деформации  $\epsilon$  от 1.3 до 4.0) также способствует снижению неоднородности в распределении микротвердости.

Измерения распределения  $H_\mu$  на продольном сечении экструдатов в направлении от центра к краю образца (перпендикулярно оси цилиндра) показали аналогичный результат: при использовании  $v_3 = 4.0$  мм/с значения микротвердости у концов экструдатов превышали таковые в центре. При  $v_3 = 1.1$ –0.6 мм/с неоднородности в распределении  $H_\mu$  в продольном сечении не наблюдалось. Следует также отметить, что исходные образцы ПА обладали малой степенью анизотропии: среднее значение  $H_\mu$  в поперечном сечении  $\bar{H}_\mu^\perp$  составляет 80 МПа, в продольном сечении  $\bar{H}_\mu^\parallel$  равно 84 МПа. У экструдатов наблюдалась заметная анизотропия в  $\bar{H}_\mu^\parallel$ :  $\bar{H}_\mu^\parallel > \bar{H}_\mu^\perp$ . Например, в случае РКМУЭ при  $n = 7$ ,  $v_3 = 0.6$  мм/с,  $T_3 = 423$  К величина  $\bar{H}_\mu^\perp = 132$  МПа,  $\bar{H}_\mu^\parallel = 163$  МПа.

Неоднородность в распределении  $H_\mu$  по сечению экструдированного полимера обусловлена различиями степени перестройки его структуры в периферийной зоне и центре экструдата. Они

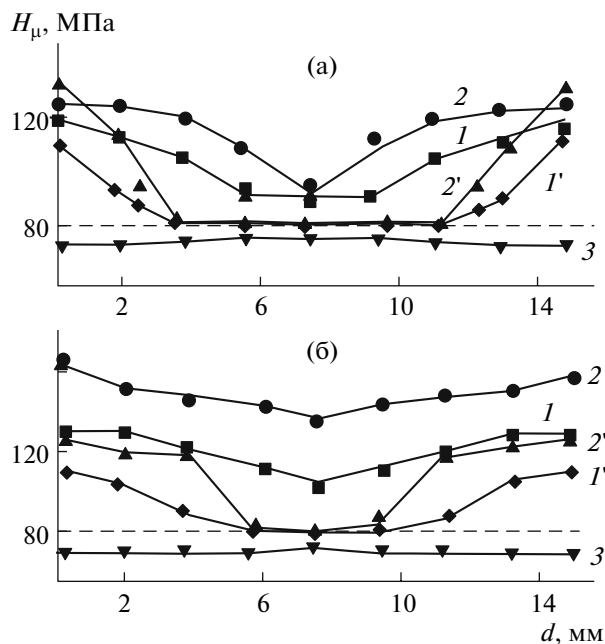


Рис. 2. Распределение микротвердости по поперечному сечению экструдатов ПА при РКМУЭ при  $n = 3$  (а) и 7 (б).  $T_3 = 353$  (1, 1'), 423 (2, 2') и 473 К (3);  $v_3 = 0.6$  (1, 2, 3) и 4.0 мм/с (1', 2'). Здесь и далее штриховой линией показана микротвердость исходных образцов.

имеют место и при традиционной схеме твердофазной экструзии, сопровождающейся формированием заготовки. Их причина связана с трением полимера при прохождении его через деформирующий канал матрицы [12]. Возникающие при этом дополнительные сдвиговые напряжения способствуют большему упрочнению поверхностных слоев по сравнению с серединой заготовки. К такому же результату может приводить и происходящий за счет трения разогрев поверхности полимерной заготовки, вследствие которого в указанной области создаются благоприятные условия для ориентации полимерных цепей. Увеличение  $T_3$  нивелирует роль разогрева, вызванного трением, что снижает разницу в значениях  $H_\mu$ , соответствующих центральной и периферийной зонам (рис. 2). Величина  $T_3$  полимера, при которой наблюдается максимальный рост  $H_\mu$ , составляет (0.8–0.85)  $T_{пл}$ . Ее значение попадает в интервал температур, рекомендуемых для твердофазной экструзии аморфно-кристаллических полимеров [13]. При  $T_3 \approx T_{пл}$  происходит спад  $H_\mu$  вплоть до уровня микротвердости исходной заготовки.

Влияние  $v_3$  связано с особенностями процесса релаксации напряжений, развиваемых в материале при твердофазной экструзии. Известно, что при достаточно больших  $v_3$  в случае выдавлива-

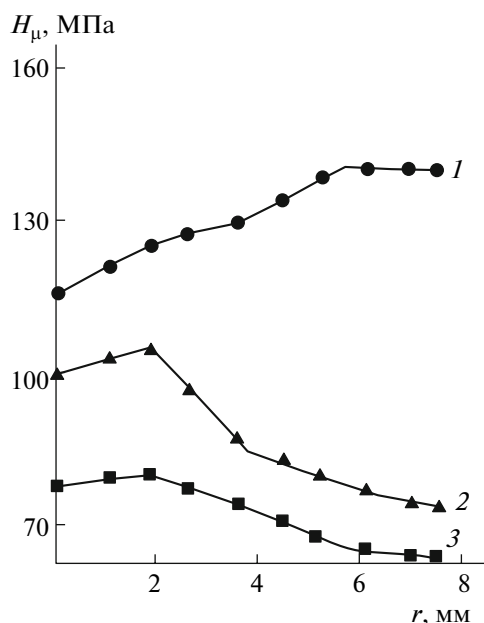


Рис. 3. Распределение микротвердости по радиальному сечению экструдатов ПА в зависимости от числа циклов  $N$  РКМУЭ.  $T_3 = 423$  К,  $n = 7$ ,  $v_3 = 1.1$  мм/с.  $N = 1, 2$  и  $3$  (кривые 1–3 соответственно).

ния полимера через коническую матрицу экструдат в значительной степени сохраняет форму и размеры исходной заготовки из-за обратимой высокоэластической деформации [2], поэтому твердофазная экструзия не приводит к заметным изменениям в свойствах полимера. Вероятно, аналогичные обстоятельства имеют место при  $v_3 = 4$  мм/с (рис. 2), когда центральная часть экструдированного образца ПА обнаруживает те же значения  $H_{\mu}$ , что и у исходного полимера.

Увеличение числа циклов  $N$  деформирования (количества проходов) приводит к инверсии в поведении  $H_{\mu}$ : ее значение у края экструдата становится меньшим, чем в центре (рис. 3). С ростом  $N$  абсолютные значения микротвердости в центральной части образцов также уменьшаются. Различное влияние условий эксперимента обусловлено как особенностями напряженно-де-

формированного состояния материала, так и влиянием отжига, происходящего при нагревании экструдатов после каждого цикла деформирования.

Для эксплуатации изделий, модифицированных твердофазной обработкой, важно знание температурного интервала, нагрев в котором не вызывает релаксацию напряжений, индуцированных деформированием. Установлено, что снижение  $\bar{H}_{\mu}$  в случае отжига экструдированного ПА начинается при  $T < T_3$ , причем эта температура тем выше, чем выше  $T_3$ . Для РКМУЭ при  $n = 7$ ,  $v_3 = 0.6$  мм/с,  $T_3 = 423$  К она составляет 373 К. Выявленная закономерность аналогична наблюдаемой при нагревании образцов, полученных по традиционной схеме твердофазной экструзии [2].

В таблице приведены значения плотности, микротвердости и деформационно-прочностных характеристик ПА, измеренных при сжатии исходных образцов и полученных РКМУЭ при  $T_3 = 423$  К,  $v_3 = 0.6$  мм/с для  $n = 3$  и  $7$  после первого цикла деформирования. Видно, что твердофазная экструзия повышает микротвердость, модуль упругости  $E$  и предел текучести  $\sigma_T$ , причем тем существеннее, чем больше величина накопленной деформации. При этом РКМУЭ не изменяет качественно характер зависимости  $\sigma(\varepsilon)$ . Плотность экструдированного ПА тоже выше по сравнению с исходным полимером.

Рост микротвердости ориентированных аморфно-кристаллических полимеров может быть обусловлен увеличением степени кристалличности образцов [14]. Это подтверждается данными ДСК (рис. 4). Вследствие деформирования материала методом РКМУЭ пик плавления смещается к более высоким температурам и повышается энтальпия плавления  $\Delta H_{пл}$  (таблица). Увеличение плотности, по-видимому, связано как с изменением степени кристалличности, так и уменьшением дефектности экструдатов.

На рис. 5 показано изменение относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  исходного и деформированных образцов ПА ( $n = 7$ ,  $v_3 = 0.6$  мм/с) при нагревании. Последние вырезались из экструдатов в на-

#### Влияние РКМУЭ и равноканальной Т-образной экструзии на характеристики ПА

Тип экструзии	$\varepsilon$	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	$\bar{H}_{\mu}$	$E$	$\sigma_T$	$\varepsilon_T$ , %	$T_{пл}$ , К	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г
–	0	1.135	80	870	68	14.0	490	76
РКМУЭ ( $n = 3$ )	1.3	1.142	109	1050	88	10.6	495	105
РКМУЭ ( $n = 7$ )	4.0	1.142	132	1300	104	9.5	500	114
Равноканальная Т-образная экструзия ( $T_3 = 483$ К)	1.2	1.139	–	1345	100	9.0	493	126

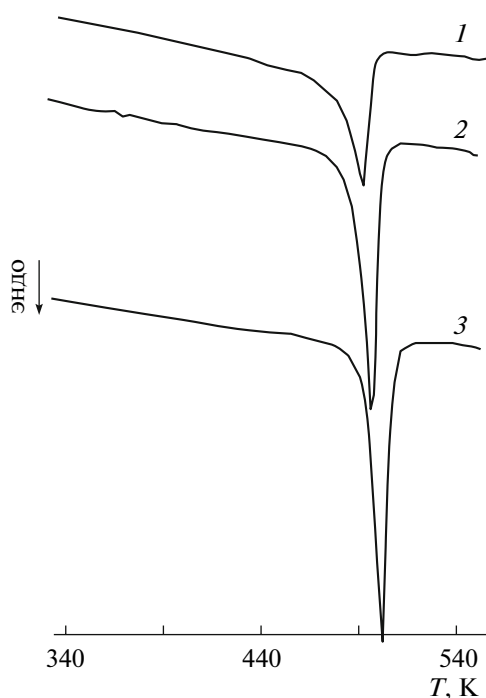


Рис. 4. Кривые ДСК исходного ПА (1) и после РКМУЭ.  $n = 3$  (2) и 7 (3);  $T_3 = 423$  К,  $v_3 = 0.6$  мм/с.

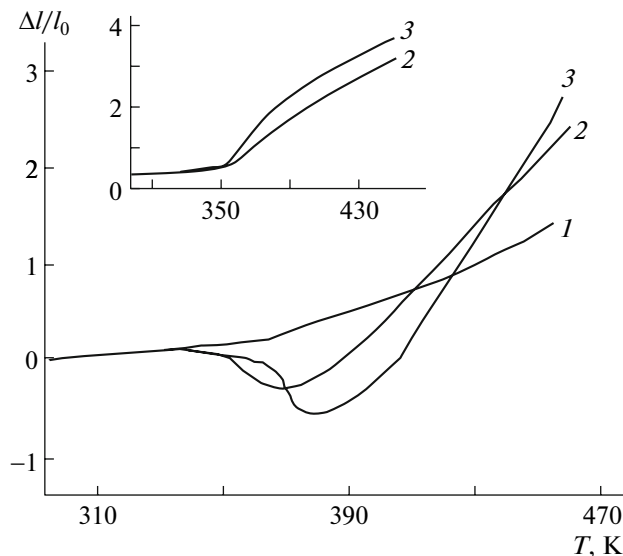


Рис. 5. Температурные зависимости относительного удлинения образцов ПА, деформированных по схеме РКМУЭ (продольное направление). На вставке –  $\Delta/l_0(T)$  образцов, вырезанных в поперечном направлении. 1 – исходный образец;  $T_3 = 373$  (2) и 423 К (3).

правлениях, перпендикулярном и параллельном направлению экструзии полимера. Исходный образец во всем исследованном температурном интервале ведет себя традиционным образом. Его длина увеличивается с ростом температуры вследствие термического расширения. Деформирование по схеме РКМУЭ изменяет характер зависимости  $\Delta/l_0$ . У образцов, вырезанных из экструдатов в направлении, перпендикулярном направлению экструзии полимера, зависимость  $\Delta/l_0(T)$  аналогична таковой исходного материала, а абсолютное значение  $\Delta/l_0$  увеличивается с повышением температуры экструзии и температуры нагревания (вставка на рис. 5). Для образцов, вырезанных вдоль направления экструзии, характерно экстремальное изменение знака  $\Delta/l_0$ . При этом “провал” в зависимости  $\Delta/l_0(T)$  тем больше, чем выше  $T_3$ . С ростом температуры экструзии, как и в случае поперечных образцов, отмечается увеличение абсолютного значения  $\Delta/l_0$  при повышенных температурах.

Подобное поведение относительного удлинения наблюдалось в случае РКУЭ аморфно-кристаллического ПЭТФ [7]. Уменьшение величины  $\Delta/l_0$  в работе [7] связано с релаксацией деформированной аморфной фазы, заключенной между кристаллическими ламелями, а последующий рост  $\Delta/l_0$  – с термическим расширением экструдата. Легко представить, что сокращение вытянутой вдоль оси экструдата аморфной компоненты

не скажется на изменении длины образца, вырезанного перпендикулярно направлению экструзии. В то же время для образца, сориентированного вдоль экструдата, сворачивание проходных молекулярных цепей до определенного момента препятствует его удлинению. Этот процесс начинается вблизи температуры стеклования, активизируется с ростом сегментальной подвижности и прекращается при завершении процесса термической усадки [15]. Отсюда следует, что в результате РКМУЭ формируется анизотропная структура с преимущественной ориентацией вдоль оси экструдата. Последнее предположение подтверждается и анизотропией в  $\bar{H}_\mu$  ( $\bar{H}_\mu^{\parallel} > \bar{H}_\mu^{\perp}$ ), характерной для ориентированных полимеров [14].

#### Равноканальная Т-образная экструзия

Равноканальная Т-образная экструзия – один из вариантов деформации в пересекающихся каналах. Большинство схем Т-образной экструзии, применяемых при обработке давлением металлических материалов, предполагает наличие разных по форме и площади поперечного сечения каналов и предназначено в первую очередь для формоизменения исходной заготовки [2]. В отличие от РКУЭ или РКМУЭ, данный метод интенсивной пластической деформации не используется для структурной модификации металлов из-за необходимости создания больших давлений при экструзии. В случае полимеров требуемый уро-



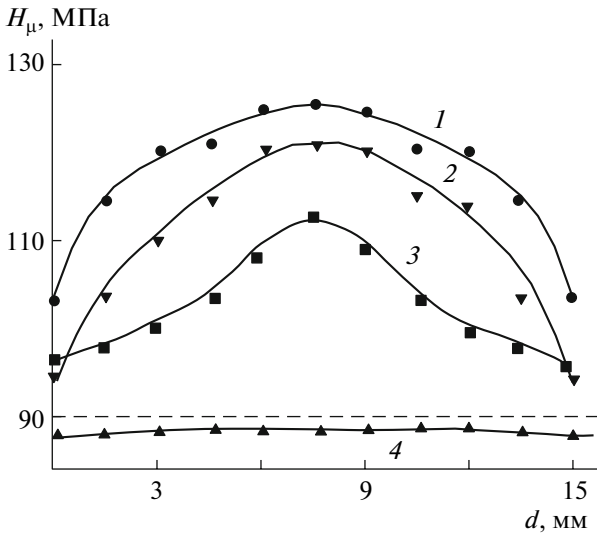


Рис. 6. Распределение микротвердости по поперечному сечению экструдатов ПА при Т-образной экструзии:  $T_3 = 483$  (1), 473 (2), 423 (3) и 373 К (4).

вень давлений выдавливания существенно ниже, что позволяет осуществлять их деформирование без опасности разрушения оснастки.

Распределение  $H_\mu$  по поперечному сечению образцов ПА, подвергнутых равноканальной Т-образной экструзии показано на рис. 6. Оно качественно отличается от того, что наблюдалось в случае РКМУЭ (рис. 2): при  $T_3 \geq 423$  К зависимости имеют куполовидную форму с вершинами, соответствующими центрам экструдатов. Значения  $H_\mu$  возрастают с увеличением  $T_3$  в интервале 423–483 К, а характер распределения микротвердости становится более однородным.

Обращают на себя внимание также различия в поведении  $H_\mu$  экструдатов, полученных при сравнительно низких температурах и при  $T_3$ , близких к  $T_{пл}$ . Для РКМУЭ при  $T_3 = 473$  К отмечается падение величины микротвердости до уровня, не превышающего  $H_\mu$  исходной заготовки (рис. 2). В то же время при Т-образной экструзии вплоть до  $T_{пл}$  этого не случается (рис. 6). В свою очередь при  $T_3 \leq 373$  К не удастся получить образцы полимера правильной цилиндрической формы, как в случае РКМУЭ.

Очевидно, что выявленные особенности поведения материала после РКМУЭ и Т-образной экструзии связаны с различиями схем напряженно-деформированного состояния. При РКМУЭ, как и при РКУЭ, полимер в основном подвергается деформации сдвигом, в результате которой вначале осуществляется разворачивание цепей в аморфной фазе, а при достижении макроскопического предела текучести в этот процесс включа-

ются кристаллиты [16, 17]. При Т-образной экструзии происходят простой сдвиг и значительная вытяжка в продольном направлении. Если РКМУЭ осуществляется при температуре, близкой к  $T_{пл}$ , то относительно незначительная молекулярная ориентация релаксирует в ходе процесса, и полимер не упрочняется. При Т-образной экструзии релаксация в процессе деформирования затруднена из-за мощного ориентирующего воздействия деформации. Вместе с тем  $T_3 \leq 373$  К явно недостаточно как для получения цельных экструдатов правильной формы, так и для достижения повышенных значений  $H_\mu$ . Последнее, вероятно, может быть связано с механодеструкцией молекулярных цепей [18]. С ростом  $T_3$  подвижность последних увеличивается, что снижает вероятность их разрушения при удлинении и способствует повышению  $H_\mu$  (рис. 6).

Аналогичный характер распределения  $H_\mu$  и зависимость величины  $H_\mu$  от  $T_3$  наблюдаются и в продольном сечении экструдатов. Как и в случае РКМУЭ, при Т-образной экструзии возникает анизотропия в распределении  $H_\mu$  по сечениям образца:  $\bar{H}_\mu^{\parallel} > \bar{H}_\mu^{\perp}$ . Необходимо отметить, что  $\bar{H}_\mu^{\parallel}$  на верхней горизонтальной поверхности экструдата значительно превышает  $\bar{H}_\mu^{\parallel}$  на нижней. Такое поведение объясняется разным вкладом простого сдвига и вытяжки на структурные элементы в соответствующих зонах экструдата. Действию простого сдвига больше всего подвергаются структурные элементы, образующие верхнюю горизонтальную поверхность, деформации удлинения — структурные элементы, образующие нижнюю горизонтальную поверхность образца.

Сравнение значений плотности, механических свойств исходных полимерных заготовок и после Т-образной экструзии, измеренных при сжатии (таблица), позволяет говорить о наличии у экструдатов ПА упрочняющего эффекта.

ДСК-исследования показали незначительное смещение температуры плавления в сторону больших значений и существенное увеличение энтальпии плавления экструдатов полимера после Т-образной экструзии (таблица). Такое поведение может быть связано как с повышением степени кристалличности, так и с сильной вытяжкой аморфной фазы [17]. Последнее подтверждается также дилатометрическими исследованиями: для образцов, вырезанных параллельно оси экструдатов, наблюдается нисходящая ветвь зависимости  $\Delta l/l_0(T)$  вплоть до  $T_3 \approx T_{пл}$ .

В месте пересечения каналов основная схема деформированного состояния при Т-образной экструзии аналогична схеме при плоскодеформационном сжатии в ограничивающем канале [19]. Следовательно, механизм деформации в сравни-

ваемых случаях должен иметь сходный характер. В работе [19] он описан на примере ряда гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров. Не останавливаясь на его деталях, можно предположить, что на конечной стадии Т-образной экструзии происходит интенсивная фрагментация ПА и растяжение исходных ламелей. Аморфная компонента ориентируется в направлении макропластического течения образца, молекулы поворачиваются и укладываются в том же направлении, и в конечном итоге полимер приобретает текстурированную структуру.

Очевидно, что степень текстурированности материала, достигаемая в результате Т-образной экструзии, будет существенно выше, чем при РКМУЭ. Это находит отражение в форме зависимостей  $\Delta l/l_0(T)$ . В случае Т-образной экструзии во всем температурном интервале наблюдаются отрицательные значения  $\Delta l/l_0$ .

**Винтовая экструзия**

Винтовая экструзия – эффективный метод получения объемных наноструктурных металлических материалов с улучшенным комплексом деформационно-прочностных характеристик [3]. Последний формируется путем многократного деформирования заготовки при прохождении через матрицу с винтовым каналом. Такой прием по аналогии с результатами, представленными на рис. 3, не применим для полимеров, поскольку многократное циклирование ухудшает свойства, достигнутые после первого прохода через деформирующий канал. Поэтому эксперименты на ПА проводились с учетом данного факта.

На рис. 7 показано распределение микротвердости по поперечному сечению (вдоль диагонали) призматических образцов ПА, деформированных при винтовой экструзии. Видно, что распределение  $H_\mu$  является анизотропным по различным сечениям образца:  $H_\mu^{\parallel} > \bar{H}_\mu^{\perp}$ . Неоднородность в распределении  $H_\mu$  обусловлена действием большого градиента деформации, вызывающего этот эффект. Повышение  $T_3$ , увеличивая абсолютные значения  $H_\mu$ , слабо отражается на характере наблюдаемой зависимости. Наибольшие величины  $H_\mu$  соответствуют  $T_3 = (0.85-0.9)T_{пл}$ . При  $T_3$ , близких к  $T_{пл}$  полимера, эффект упрочнения отсутствует.

Как и в случае РКМУЭ, на кривых ДСК полимера, подвергнутого винтовой экструзии, пик плавления смещается в сторону больших температур и увеличивается  $\Delta H_{пл}$ , а для образцов, вырезанных из экструдатов вдоль направления экструзии, наблюдается экстремальное изменение знака  $\Delta l/l_0$ . В частности, для ПА, подвергнутого

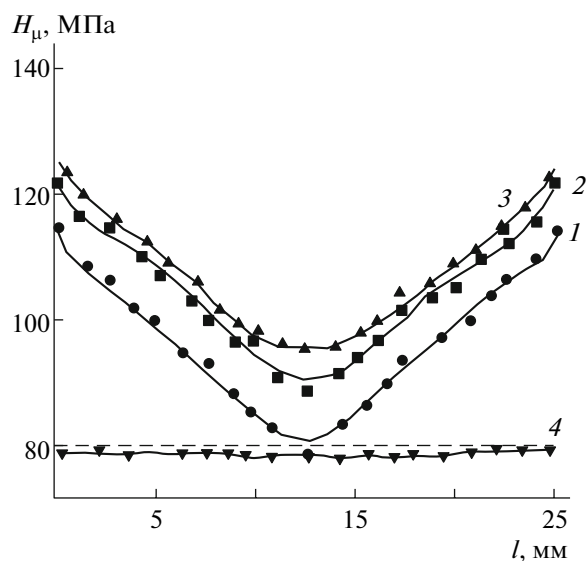


Рис. 7. Распределение микротвердости по поперечному сечению экструдатов ПА при винтовой экструзии:  $T_3 = 373$  (1), 423 (2), 448 (3) и 483 К (4).

винтовой экструзии при 423 К, температура и энтальпия плавления составляют 496 К и 108 Дж/г.

Таким образом, винтовая экструзия может рассматриваться как способ, позволяющий реализовать резко выраженный градиент свойств по сечению прутковой заготовки при экструзии гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров. Наличие упрочненного поверхностного слоя и, как разумно предположить, более пластичной сердцевины может представлять интерес при изготовлении изделий, эксплуатация которых требует сочетания именно таких характеристик.

Авторы выражают благодарность С.В. Прохоренко за проведение дилатометрических исследований.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ward I.M., Taraiya A.K., Coates P.D. // Solid Phase Processing of Polymers / Ed. by I.M. Ward, P.D. Coates, M.M. Dumoulin. Munich: Hanser Publ., 2000.
2. Белошенко В.А., Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н. Твердофазная экструзия полимеров. Киев: Наукова думка, 2008.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.
4. Sue H.-J., Li C.K.-Y. // J. Mater. Sci. Lett. 1998. V. 17. № 10. P. 853.
5. Campbell B., Edward G. // Plast. Rubb. Comp. 1999. V. 28. № 10. P. 467.
6. Phillips A., Zhu P., Edward G. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 17. P. 5796.

7. Xia Z., Sue H.-J., Hsieh A.J., Huang J.W.-L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 12. P. 1394.
8. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. // Физика и техника высоких давлений. 2005. Т. 15. № 1. С. 107.
9. Baltá Calleja F.J. Structure Development During Polymer Processing. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2000.
10. Варюхин В.Н., Спусканюк В.З., Матросов Н.И., Дугадко А.Б., Шевченко Б.А., Медведская Э.А., Сениникова Л.Ф., Спусканюк А.В., Павловская Е.А. // Физика и техника высоких давлений. 2002. Т. 12. № 4. С. 31.
11. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Спусканюк В.З. Теория и практика гидроэкструзии. Киев: Наукова думка, 2007.
12. Ениколопан Н.С., Береснев Б.И., Мясников Г.Д., Прут Э.В., Цыганков С.А., Крючков А.Н., Шишкова Н.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 368.
13. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Минкин Е.В., Радько Ю.М. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы. М.: Машиностроение-1, 2002.
14. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Алоев В.З., Варюхин В.Н. // Физико-химическая механика материалов. 2000. Т. 36. № 3. С. 98.
15. Белошенко В.А., Варюхин В.Н. Эффект памяти формы в полимерах и его применение. Киев: Наукова думка, 2005.
16. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2107.
17. Xia Z., Sue H.-J. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 23. P. 8746.
18. Компаниец Л.В., Дубникова И.Л., Купцов С.А., Жаров А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 524.
19. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.

УДК 541.64:532.135

## ВЛИЯНИЕ ПРИСТЕННОГО СКОЛЬЖЕНИЯ НА СДВИГОВОЕ ТЕЧЕНИЕ ПОЛИМЕРА В КАНАЛЕ С ВОЛНООБРАЗНОЙ СТЕНКОЙ

© 2009 г. И. В. Кравченко\*, С. А. Патлажан\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 02.07.2008 г.

Принята в печать 16.12.2008 г.

Исследовано влияние граничных условий прилипания и пристенного скольжения на особенности сдвигового течения вязкого полимера в ограниченном двумерном канале с волнообразной стенкой. Распределение возмущений скорости течения в поперечном сечении канала рассчитано методом численного моделирования решений уравнения Навье–Стокса несжимаемой жидкости при произвольных значениях амплитуды и волнового числа стенки. Пристенное скольжение моделируется путем введения тонкого слоя маловязкой жидкости на границе стенки. Скольжение приводит к значительному усилению возмущений скорости, включая компоненты, связанные с инерционным переносом вдоль направления сдвига. Полученные результаты согласуются с известными аналитическими решениями для малой амплитуды волны стенки.

### ВВЕДЕНИЕ

Транспорт полимеров в ограниченных каналах зачастую сопровождается нарушением устойчивости течения. Изучению этого явления посвящена обширная научная литература, которая отражена в обзорах [1–3]. Неустойчивость течения может проявляться в виде растущих возмущений на границах раздела термодинамически несовместимых полимеров [4–7] либо искажений свободной поверхности полимера при выходе экструдата из канала [8–10]. Гидродинамическая неустойчивость межфазных границ является одним из основных механизмов смещения несовместимых полимеров, позволяя получать многокомпонентные системы требуемой структуры. Однако нерегулярность поверхности экструдата может существенно ухудшать внешний вид и форму полимерных изделий. Характер течения определяется многими факторами, наиболее существенными из которых являются особенности взаимодействия полимера со стенками канала. Современный интерес к данной проблеме обусловлен также растущим применением микрожидкостных чипов, применяемых для клеточного анализа и исследования структуры биологических молекул в режиме течения [11–13].

Ряд экспериментальных данных свидетельствует о том, что неустойчивость течения полимеров на выходе из канала (экструдера) может быть связана с пристенным скольжением [2, 3, 14–17].

В низкомолекулярных жидкостях скольжение возникает в результате слабого взаимодействия молекул с гидрофобными стенками канала [18]. Более разнообразная физическая картина имеет место в высокомолекулярных системах. В расплавах или концентрированных растворах полимеров эффективное пристенное скольжение может появляться вследствие нарушения адгезии полимера с твердой стенкой [2, 3]; снижения пристенной вязкости, обусловленного уменьшением числа зацеплений или сегрегацией полимера и растворителя (либо коротких и длинных цепей) вблизи стенки [19–21]; когезионных разрывов, вызванных распутыванием связанных со стенкой цепей с макромолекулами в объеме среды [22, 23].

Теоретически было показано, что в канале с плоскопараллельными стенками устойчивость течения вязкоупругих жидкостей не зависит от сдвиговых компонентов напряжений, но нарушается в случае зависимости пристенного скольжения от нормальных напряжений [17]. Отсюда следует, что скольжение может способствовать усилению неустойчивости течения в канале с неровными или шероховатыми стенками. Ранее влияние рельефа внешних границ на гидродинамическую устойчивость вязких жидкостей исследовали применительно к граничным условиям прилипания [24–29].

Отмечалось, что в зависимости от отношения амплитуды выступов и размера канала возмущения скорости могут либо локализоваться вблизи неровной стенки, либо достигать противоположной границы канала. Помимо сдвигового течения

E-mail: sapat@polymer.chph.ras.ru (Патлажан Станислав Абрамович).

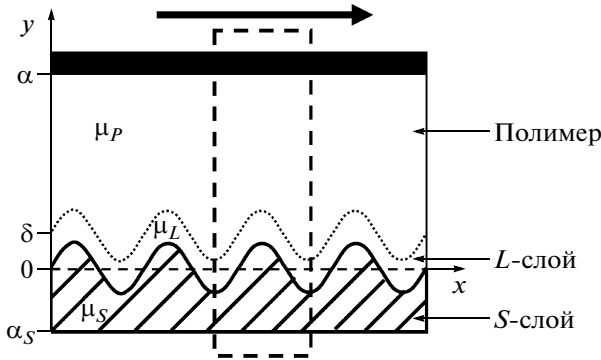


Рис. 1. Модель сдвигового течения вязкого слоя в канале с волнообразной стенкой. Расчетная область отмечена штриховым прямоугольником.

перенос возмущений скорости связан также с действием сил инерции. Последние приводят к смещению фазы гидродинамических возмущений относительно волнообразной границы, стимулируя тем самым нарушение устойчивости течения вязкой жидкости [29, 30]. Применение такого подхода к полимерам ограничено их вязкоупругостью. В многочисленных работах демонстрируется, что срыв устойчивости течения полимеров [31–34] в значительной мере связан с накоплением упругих деформаций [3, 35]. Тем не менее следует ожидать, что при невысокой ММ полимера и небольших скоростях сдвига инерционный механизм гидродинамической неустойчивости будет также важным и для полимерных жидкостей.

В настоящей работе рассматривается вопрос о влиянии граничных условий прилипания и пристенного скольжения на распределение возмущений скорости в процессе сдвигового течения несжимаемой вязкой жидкости в ограниченном канале с волнообразной стенкой. Применимость этого подхода к полимерам ограничена рассмотрением реологических моделей вязкоупругих жидкостей второго порядка. Действительно, согласно теореме Гизекуса–Таннера, безынерционное поле скоростей плоского течения таких жидкостей не зависит от упругого вклада и совпадает с полем скоростей вязкого компонента [36]. Разумеется, это не относится к полю напряжений, которое связано с упругой реакцией полимеров. Такое утверждение остается справедливым и при учете сил инерции, если произведение чисел Рейнольдса и Вейссенберга много меньше каждого из них [37].

Данная задача решается методами численного моделирования, позволяющими выполнять расчеты при произвольной амплитуде неровностей стенки. Показано, что пристенное скольжение приводит к значительному росту возмущений скорости.

## РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Рассматривается двумерный простой сдвиг несжимаемой жидкости, заключенной в ограниченном канале с твердыми стенками (рис. 1). Верхняя граница канала движется с постоянной скоростью, а нижняя — неподвижна и имеет волнообразную форму  $\eta = \eta_0 \cos(kx)$  с амплитудой  $\eta_0$  и волновым числом  $k = 2\pi\lambda^{-1}$ , где  $\lambda$  — длина волны нижней стенки. Полная скорость течения жидкости может быть выражена в виде суперпозиции  $\mathbf{u} = \{u, v\} = \mathbf{U} + \mathbf{u}'$  базовой скорости  $\mathbf{U} = \{\dot{\gamma}y, 0\}$  относительно среднего уровня  $y = 0$  волнообразной стенки и индуцированных ею возмущений скорости  $\mathbf{u}'$ . В данной работе нас интересовала картина распределения возмущений скорости течения в поперечном сечении канала. Как отмечалось во Введении, поле скоростей вязкоупругих жидкостей второго порядка совпадает с полем скоростей вязкой жидкости, если произведение чисел Рейнольдса  $Re$  и Вейссенберга  $Wi = \dot{\gamma}\tau$  ( $\tau$  — характерное время релаксации) мало по сравнению с каждым из них, т.е.  $Re Wi \ll Re, Wi$  [37]. Это ограничение выполняется при двух условиях: достаточно малых скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$ , при которых вклад конвективной составляющей течения в силу инерции остается малым, а также коротких цепях, упругость которых практически не влияет на характер течения, а вязкость полимера  $\mu_p$  остается постоянной. В таком случае скорость течения описывается уравнением Навье–Стокса

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u} = -\nabla p + \beta^2 \Delta \mathbf{u} \quad (1)$$

и условием несжимаемости

$$\nabla \mathbf{u} = 0 \quad (2)$$

Представленные уравнения записаны в безразмерном виде, где в качестве единиц длины и времени приняты обратные значения волнового числа  $k^{-1}$  и базовой скорости сдвига  $\dot{\gamma}^{-1}$  соответственно. Здесь  $p$  — давление,  $\beta = (k^2 \mu_p \dot{\gamma}^{-1} \rho^{-1})^{1/3}$  — вязкая длина,  $\rho$  — плотность жидкости. Безразмерное расстояние между верхней границей и средним уровнем нижней стенки  $\alpha = kh$ , а число Рейнольдса  $Re = \alpha^2 \beta^{-3}$  [29].

Как будет показано далее, стационарные возмущения скорости течения носят периодический характер с длиной волны, совпадающей с периодом нижней стенки  $\lambda$ . В связи с этим численное решение уравнений (1) и (2) правомерно искать в пределах расчетной области ширины  $\lambda$  (рис. 1). На ее боковых границах выполняются условия периодичности  $\mathbf{u}|_{x=-\pi} = \mathbf{u}|_{x=\pi}$ , а на твердых стенках — условия прилипания  $\mathbf{u}(\eta) = 0$  и  $\mathbf{u}(\alpha) = \{\alpha, 0\}$ .

Таким образом, решение уравнений (1) и (2) полностью определяется двумя безразмерными параметрами  $\alpha$  и  $\beta$ . Ранее было показано [29], что рассматриваемая краевая задача имеет точное стационарное аналитическое решение при очень малой амплитуде  $\eta_0$  волны стенки, для которой уравнение Навье–Стокса допускает линеаризацию относительно малых возмущений скорости  $\mathbf{u}'$ . Однако для произвольных значений  $\eta_0$  решение системы уравнений (1) и (2) может быть получено только численно. С этой целью на расчетную область накладывалась равномерная прямоугольная сетка. Дискретные значения проекций скорости и давления рассматривались в разных точках ее ячеек: горизонтальные и вертикальные компоненты скорости – посередине вертикальных и горизонтальных граней соответственно, а давление – в центре ячеек сетки. В зависимости от толщины слоя число ячеек варьировалось в диапазоне  $(512 \times 128)$ – $(512 \times 512)$ .

Для проведения численных расчетов целесообразно расширить область интегрирования уравнения Навье–Стокса ниже волнообразной границы. Такой подход позволяет использовать вычислительные методы, развитые для двухслойных систем. С этой целью нижняя стенка замещалась жидкостью очень большой вязкости  $\mu_S \gg \mu_P$  (псевдотвердый  $S$ -слой). Вязкость  $\mu_S$   $S$ -слоя подбиралась такой, чтобы за время компьютерного эксперимента его волнообразная форма и положение оставались практически неизменными. На границе раздела жидкого слоя и псевдотвердой стенки  $y = \eta$ , а также на нижней границе  $S$ -слоя  $y = -\alpha_S$  были приняты условия прилипания  $\mathbf{u}(\eta) = \mathbf{u}_S(\eta)$  и  $\mathbf{u}_S(-\alpha_S) = 0$  соответственно.

Для определения координат границы раздела вязкой жидкости и  $S$ -слоя использовали метод функции уровня (level set method) [38, 39]. Его суть заключается в рассмотрении гладкой знакопеременной функции  $\phi(x, y, t)$ , значения которой определяются расстоянием от точки  $(x, y)$  до границы раздела в произвольный момент времени  $t$  и подчиняются уравнению переноса

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \phi = 0 \quad (3)$$

Очевидно, что при  $m = \mu_S/\mu_P \gg 1$  функция уровня изменяется во времени очень слабо.

Резкий скачок вязкости на границе раздела слоев приводит к нежелательным математическим особенностям численных решений, которые проявляются в виде паразитных осцилляций. Чтобы избежать подобных артефактов, отношение вязкости  $m$  сопряженных слоев сглаживалось в соответствии с выражением [40]

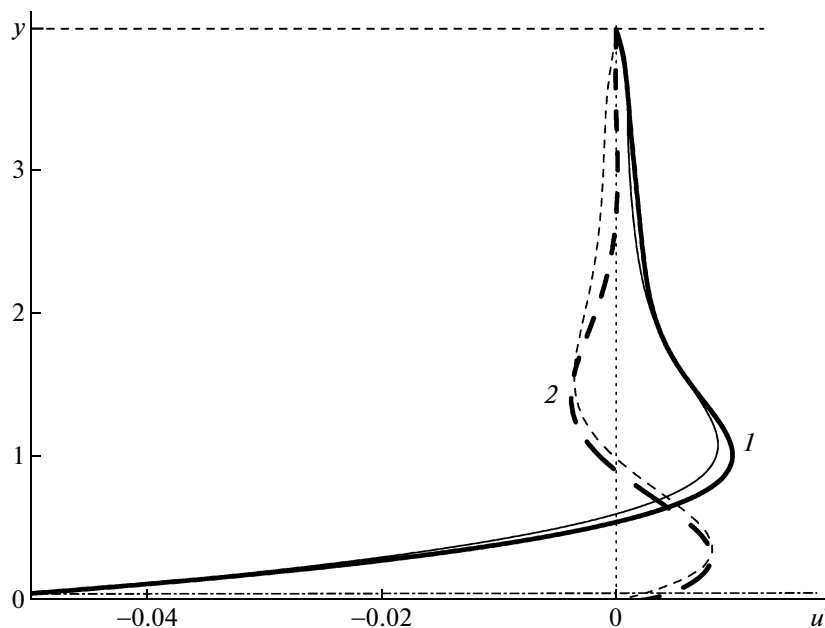
$$m_\varepsilon(\phi) = \begin{cases} m & \text{при } \phi < -\varepsilon \\ m + \frac{1}{2}(1-m) \left[ 1 + \frac{\phi}{\varepsilon} + \frac{1}{\pi} \sin(\pi\phi/\varepsilon) \right] & \text{при } |\phi| \leq \varepsilon \\ 1 & \text{при } \phi > \varepsilon \end{cases} \quad (4)$$

В результате уравнение Навье–Стокса (1) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \beta^3 \nabla \left[ m_\varepsilon(\phi) (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \right] \quad (5)$$

Алгоритм численного решения системы уравнений (2)–(5) основывался на использовании проекционного метода [41], согласно которому уравнение Навье–Стокса разбивалось на три более простых уравнения, сумма которых дает исходное уравнение (5). На первом этапе вычисляется пробное поле скоростей  $\mathbf{u}^*$ , не зависящее от градиента давления. Для его расчета использовали частично неявную схему, предложенную в работе [42]. Так же как применение полностью неявной схемы, данный подход позволяет получить решение первого порядка точности по времени. На следующем временном шаге проводится коррекция скорости течения путем учета градиента давления. Давление рассчитывали из решения уравнения Пуассона, правая часть которого включает дивергенцию пробной скорости. Решение этого уравнения представляет наиболее затратную по вычислительным ресурсам процедуру. Для повышения эффективности расчетов использовали одну из разновидностей многосеточных методов, именуемую Full Multigrid Algorithm [43]. Ее преимущество заключается в том, что поиск решения с определенной точностью осуществляется при помощи заданного числа итераций независимо от размера сетки. Повышение скорости сходимости реализовывали путем использования двух взаимно дополняющих методов – итерационного метода уменьшения высокочастотных осцилляций и последующей его коррекции на более грубой сетке, устраняющей низкочастотные вариации решения.

В отличие от граничного условия прилипания пристенное скольжение приводит к ненулевой скорости движения жидкого слоя на нижней границе. Ее величина пропорциональна экстраполяционной длине  $l$ , которая равна расстоянию от границы твердой стенки до точки пересечения базовой эпюры скоростей с нулем [19]. В данной работе пристенное скольжение моделировали введением тонкого маловязкого слоя  $\mu_L \ll \mu_P$  ( $L$ -слоя), расположенного между полимером и псевдотвердой стенкой (рис. 1). На обеих границах  $L$ -слоя выполнялось условие прилипания. Такой подход оправдан, поскольку эффективная вязкость полимера в приграничной области может значительно уменьшаться вследствие разнообразных причин. Среди них, как уже отмечалось



**Рис. 2.** Численные (полужирные кривые) и аналитические (тонкие кривые) решения для распределения стационарных значений горизонтальной проекции возмущений скорости в поперечном сечении канала при  $\alpha = 4$ ,  $\beta = 2$ ,  $\eta_0 = 0.05$  и условии прилипания к стенкам канала. Сплошные кривые 1 соответствуют синфазным возмущениям скорости, а штриховые 2 – смещенным по фазе на  $90^\circ$  относительно волнообразной стенки. Горизонтальные пунктирные прямые показывают положение верхней и нижней границ при  $y = \alpha$  и  $y = \eta_0$ , а вертикальная пунктирная прямая отвечает нулевому значению возмущений скорости.

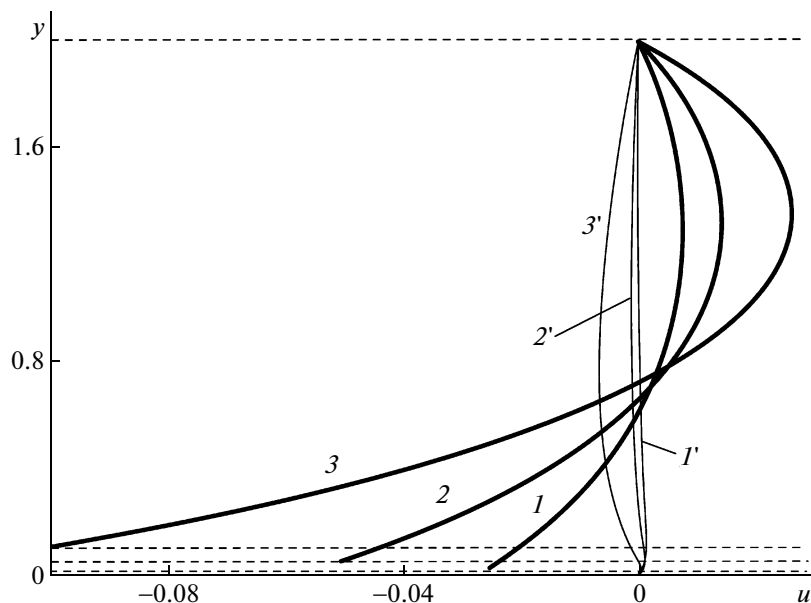
ранее, можно выделить радиальную сегрегацию макромолекул и растворителя в концентрированных растворах или разделение коротких и длинных цепей в полидисперсных расплавах [3, 20, 21, 44], увеличение подвижности молекул в окрестности твердой стенки [45, 46], порообразование у гидрофобной поверхности [47, 48]. Наличие смазочного слоя представляет также самостоятельный интерес. В данном случае экстраполяционная длина определяется отношением вязкостей  $m_L = \mu_L/\mu_P$  и толщины  $\delta$  пограничного  $L$ -слоя как  $l = \delta(m_L^{-1} - 1)$ . В численных расчетах эта величина может слегка варьироваться за счет сглаживания вязкости сопряженных слоев (соотношение (4)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Неровности волнообразной стенки с малой амплитудой  $\eta_0 \ll 1$  инициируют малые возмущения скорости течения  $\mathbf{u}' \ll 1$ . Как отмечалось в работе [29], в этом случае уравнение Навье–Стокса (1) может быть линеаризовано, а краевая задача с граничным условием прилипания допускает стационарное аналитическое решение. Численное моделирование, проведенное по описанному выше алгоритму, подтвердило этот результат: поле скоростей при сдвиговом течении вязкой жидкости над волнообразной стенкой действительно

имеет стационарное решение (ср. рис. 2–4). Это означает, что возникающие возмущения скорости течения являются периодическими функциями, длина волны которых совпадает с периодом  $\lambda$  волнообразной стенки.

На примере горизонтальной проекции возмущений скорости  $u'(y)$  на рис. 2 приведено сравнение численного (полужирные кривые) и аналитического (тонкие кривые) решений, полученных для граничных условий прилипания у обеих стенок канала ( $L$ -слой отсутствует). Расчеты выполнены при следующих значениях параметров системы:  $\alpha = 4$ ,  $\beta = 2$ ,  $\eta_0 = 0.05$ . Сплошные кривые на графике отвечают распределению возмущений скорости в поперечном сечении канала, которые совпадают по фазе с волнообразной стенкой. Штриховые кривые соответствуют возмущениям, фаза которых смещена на четверть периода. Последние образуются в результате инерционного переноса жидкости вдоль направления сдвига и могут быть причиной возникновения неустойчивости течения [29, 30]. На рисунке видно, что теоретические и расчетные кривые хорошо согласуются друг с другом. Небольшое отклонение является следствием сглаженного изменения вязкости сопряженных слоев системы в соответствии с выражением (4), а также влияния нелинейных членов уравнения Навье–Стокса (5). Их вклад возрастает с увеличением амплитуды волны стенки



**Рис. 3.** Распределение горизонтальных проекций возмущения скорости для разных значений амплитуды волнообразной стенки при условии прилипания жидкого слоя ( $\alpha = 2$ ,  $\beta = 2$ ) к стенкам канала:  $\eta_0 = 0.025$  (1, 1'), 0.05 (2, 2') и 0.1 (3, 3'). Полу жирные кривые (1, 2, 3) соответствуют синфазным возмущениям скорости, а тонкие (1', 2', 3') – смещенным по фазе на  $90^\circ$  относительно нижней стенки. Штриховые прямые показывают положение верхней границы и максимумов волнообразной стенки.

(рис. 3). Отметим, что из условия прилипания следует, что возмущения скорости у верхней плоской границы отсутствуют. В то же время на нижней стенке максимальная величина возмущения горизонтальной скорости, которая совпадает по фазе с волнообразной стенкой (синфазное возмущение), равна  $u'(\eta_0) = -U(\eta_0) = -\eta_0$ , в то время как смещенное на четверть периода возмущение скорости равно нулю. Это объясняет значения крайних точек кривых, приведенных на рис. 2. Практическое совпадение численных и теоретических результатов позволяет заключить, что для решения рассмотренного круга задач замена твердой волнообразной стенки на  $S$ -слой высоковязкой жидкости вполне приемлема.

На рис. 3 приведены результаты расчетов горизонтальных проекций возмущений скорости, соответствующих разным значениям амплитуды стенки. Видно, что рост  $\eta_0$  приводит к увеличению как синфазных (полу жирные кривые), так и смещенных на четверть периода (тонкие кривые) возмущений скорости. Это подтверждает интуитивные представления о том, что увеличение амплитуды неровностей может стимулировать неустойчивость сдвигового течения.

В зависимости от размера канала  $\alpha$  и значения вязкой длины полимерного слоя  $\beta$  возмущения скорости могут локализоваться вблизи нижней волнообразной границы либо распространяться вплоть до верхней стенки. Численный анализ показывает, что для граничных условий прилипания

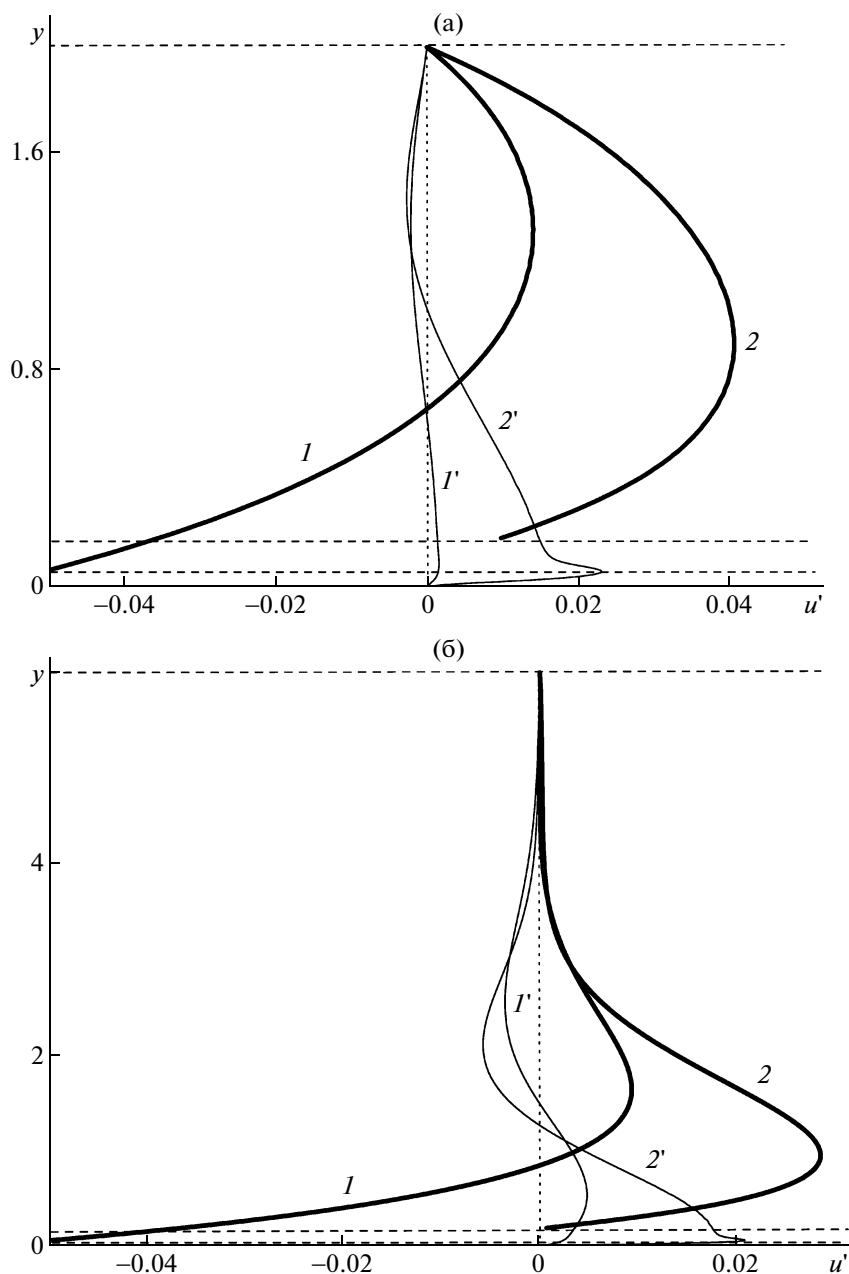
локализация возмущений скорости возникает при условии  $\alpha \geq 6$  и  $\alpha \gg \beta$ , в то время как второй эффект может наблюдаться в достаточно узком канале при  $\alpha \leq 4$  и  $\beta \geq \alpha$ .

Полученный результат качественно справедлив и при наличии скольжения вдоль волнообразной стенки. В то же время видно, что скольжение приводит к значительному усилению возмущений скорости течения (рис. 4). Для рассмотренной экстраполяционной длины  $l = 0.9$ , соответствующей  $L$ -слою с параметрами  $m_L = 0.1$  и  $\delta = 0.1$ , максимальные значения горизонтальных проекций возмущений скорости возрастают в  $\sim 3$  раза по сравнению с граничным условием прилипания. Пристенное скольжение также благоприятствует инерционному переносу жидкого слоя. Это приводит к усилению волны возмущений скорости, смещенной относительно волнообразной стенки на четверть периода, что может вносить заметный вклад в нарушение устойчивости полимерной струи на выходе из канала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено численное моделирование возмущений скорости вязкого несжимаемого слоя при сдвиговом течении в канале с волнообразной стенкой при граничных условиях прилипания и пристенного скольжения. Результаты расчетов согласуются с известными теоретическими выво-





**Рис. 4.** Распределение горизонтальных проекций возмущения скорости жидкого слоя  $\beta = 1$  при  $\alpha = 2$  (а) и  $\alpha = 6$  (б) для граничных условий прилипания ( $I, I'$ ) и пристенного скольжения относительно волнообразной стенки ( $2, 2'$ ). Толстые линии соответствуют синфазным возмущениям, а тонкие – возмущениям скорости, смещенным на  $90^\circ$  относительно нижней стенки. Верхняя пунктирная горизонтальная прямая снизу соответствует верхней границе  $L$ -слоя ( $\delta = 0.1$ ,  $m_L = 0.1$ ), а нижняя – положению гребня волнообразной стенки ( $\eta_0 = 0.05$ ).

дами для малой амплитуды волны стенки. Пристенное скольжение и увеличение амплитуды волнообразной стенки способствуют усилению возмущений скорости, вызванных неровностями стенки. Полученные выводы справедливы для вязкоупругих жидкостей, описываемых реологическими уравнениями второго порядка, при условии, что произведение чисел Рейнольдса и Вайссенберга много меньше каждого из них.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Larson R.G. // Rheol. Acta. 1992. V. 31. № 3. P. 213.
2. Denn M.M. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2001. V. 33. № 1. P. 265.
3. Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. P. 1241.
4. Han C.D., Kim Y.J., Chin H.B. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 4 № 3. P. 177.

5. Anturkar N.R., Papanastasiou T.C., Wilkes J.O. // Polym. Eng Sci. 1993. V. 33. № 23. P. 1532.
6. Khomami B., Su K.C. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2000. V. 91. № 1. P. 59.
7. Valette R., Laure P., Demay Y., Agassant J.-F. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2004. V. 121. № 1. P. 41.
8. Petrie C.J.S., Denn M.M. // AIChE J. 1976. V. 22. № 2. P. 209.
9. Piau J.M., El-Kissi N., Tremblay B. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1988. V. 30. № 2–3. P. 197.
10. Kalika D.S., Denn M.M. // J. Rheol. 1987. V. 31. № 8. P. 815.
11. Stroock A.D., Dertinger S.K.W., Ajdari A., Mezic I., Stone H.A., Whitesides G.M. // Science. 2002. V. 295. № 5555. P. 647.
12. Joanicot M., Ajdari A. // Science. 2005. V. 309. № 5736. P. 887.
13. Abkarian M., Faivre M., Stone H.A. // Proc. Nat. Acad. Sci. 2006. V. 103. № 3. P. 538
14. Vinogradov G.V., Friedman M.L., Yarlykov N.V., Malkin A.Y. // Rheol. Acta. 1970. V. 9. № 3. P. 323.
15. Archer L.A., Larson R.G., Chen Y.-L. // J. Fluid Mech. 1995. V. 301. P. 133.
16. Wang S.Q. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 138. P. 227.
17. Black W.B., Graham M.D. // Phys. Fluid. 1999. V. 7. № 11. P. 1749.
18. Vinogradova O.I. // Int. J. Miner. Process. 1999. V. 56. № 1–4. P. 31.
19. De Gennes, P.G. // C. R. Acad. Sci. Paris. B. 1979. V. 228. № 3. P. 219.
20. Cohen Y., Metzner A.B. // J. Rheol. 1985. V. 29. № 1. P. 67.
21. Muller-Mohnssen H., Lobl H.P., Schawerte W. // J. Rheol. 1987. V. 31. № 4. P. 323.
22. Brochard F., de Gennes P.G. // Langmuir. 1992. V. 8. № 12. P. 3033.
23. Joshi Y.M., Lele A.K., Mashelkar R.A. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2000. V. 94. №. 1. P. 135.
24. Jabbarzadeh A., Atkinson J.D., Tanner R.I. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 1. P. 690.
25. Stroock A.D., Dertinger S.K., Whitesides G.M., Ajdari A. // Anal. Chem. 2002. V. 74. № 20. P. 5306.
26. Wang C.Y. // Phys. Fluids. 2003. V. 15. № 5. P. 1114.
27. Floryan J.M. // Phys. Fluids. 2005. V. 17. № 4. P. 044101.
28. Lilly T.C., Duncan J.A., Nothnagel S.L., Gimelshein S.F., Gimelshein N.E., Ketsdever A.D., Wysong I.J. // Phys. Fluids. 2007. V. 19. № 10. P. 106101.
29. Charru F., Hinch E.J. // J. Fluid Mech. 2000. V. 414. P. 195.
30. Hinch E.J. // J. Fluid Mech. 1984. V. 144. P. 463.
31. Виноградов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 294.
32. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борисенкова Е.К., Ярлыков Б.В., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганова В.Г., Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
33. Vinogradov G.V., Malkin A.Y., Blinova N.K., Sergeev S.I., Zabugina M.P., Titkova L.V., Yanovski Yu.G., Shalганova V.G. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. № 11. P. 1231.
34. Vinogradov G.V., Protasov V.P., Dreval V.E. // Rheol. Acta. 1984. V. 23. № 1. P. 46.
35. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
36. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. Dynamics of Polymer Liquids. New York: Willey-Interscience, 1987. V. 1.
37. Caswell B. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2006. V. 133. № 1. P. 1.
38. Osher S., Sethian J.A. // J. Comput. Phys. 1988. V. 79. № 1. P. 12.
39. Sussman M., Fatemi E., Smereka P., Osher S. // Comput. Fluids. 1998. Т. 27. № 5–6. P. 663.
40. Yoon S.Y., Yabe T. // Comput. Phys. Commun. 1999. V. 119. № 2–3. P. 149.
41. Chorin A.J. // J. Comput. Phys. 1967. V. 2. № 1. P. 12.
42. Li J., Renardy Y., Renardy M. // Phys. Fluids. 1998. V. 10. № 1. P. 12.
43. Trottenberg U., Oosterlee C.W., Schuller A. Multigrid. London: Acad. Press, 2001.
44. Tanaka H. // J. Phys. Condens. Mater. 2001. V. 13. № 5. P. 4637.
45. Толстой Д.М. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 6. С. 1089.
46. Hu X., Jiang Z., Narayanan S., Jiao X., Sandy A.R., Sinha S.K., Lurio L.B., Lal J. // Phys. Rev. E. 2006. V. 74. № 1. P. 010602R.
47. Tyrrell J.W.G., Attard P. // Langmuir. 2002. V. 18. № 1. P. 160.
48. Lauga E., Brenner M.P. // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. № 2. P. 026311.

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА СТЕКЛОВАНИЯ НА АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ ВЫТЯЖКИ ПОЛИМЕРА

© 2009 г. С. Л. Баженов, Е. П. Ковальчук

*Учреждение Российской академии наук  
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 12.02.2008 г.  
Принята в печать 19.01.2009 г.

Численными методами исследовали влияние перехода полимера в высокоэластичное состояние при температуре стеклования на характер возбуждения автоколебательного распространения шейки. Для описания скорости пластического течения полимера вблизи температуры стеклования предложено модифицировать уравнение Эйринга, введя температурную зависимость параметра, связанного с величиной свободного объема. Имеется три интервала скоростей растяжения. При низких скоростях растяжения, когда предел текучести растет при увеличении скорости, распространение шейки является абсолютно устойчивым, и колебания не возбуждаются. При высоких скоростях растяжения, когда в условиях стационарного распространения шейки достигается температура стеклования полимера, возбуждение колебаний носит мягкий характер, существует критическая длина образцов, ниже которой колебания не возбуждаются. В промежуточном скоростном интервале возбуждение носит жесткий характер. В этом случае колебания возбуждаются, если в результате возмущения в переходной области достигается температура стеклования полимера. В координатах скорость растяжения—длина образцов построена диаграмма, описывающая области различного колебательного поведения образцов.

### ВВЕДЕНИЕ

Пластическое деформирование неориентированных полимеров при растяжении часто осуществляется по механизму роста шейки. Однако в определенных температурно-скоростных условиях ориентационная вытяжка полимера может проходить в автоколебательном режиме. В этом случае после достижения предела текучести шейка распространяется не равномерно, а регулярными скачками. Такое поведение сопровождается постоянным изменением растягивающего напряжения. Эффект автоколебаний при растяжении волокон ПЭТФ в 50-х годах XX века обнаружили Hookway [1], а также Roth и Schroth [2].

Как показали Кечекьян, Андрианова и Каргин [3], для появления колебаний в ПЭТФ образец должен иметь достаточную длину. В коротких образцах автоколебания отсутствуют, но при достижении некоторой критической длины они возбуждаются самопроизвольно. Эти же авторы показали [3], что скачкообразное распространение шейки в ПЭТФ сопровождается периодическим разогревом узкой переходной зоны между шейкой и неориентированной частью образца, где ло-

кализовано пластическое деформирование полимера. Такой разогрев является причиной неустойчивости распространения шейки, приводящей к появлению автоколебаний. Небольшое увеличение температуры приводит к ускорению пластического течения материала, возрастает тепловыделение и происходит лавинообразное повышение температуры и скорости распространения шейки, т.е. скачок фронта шейки.

Согласно работе [4], вследствие теплопроводности должен разогреваться некоторый объем полимера в области зоны пластического течения. Для этого образец должен запасти достаточное количество энергии упругой деформации. Таким образом, объясняется существование критической длины образца, ниже которой колебания не возбуждаются, поскольку при малой длине образца энергии упругой деформации недостаточно для разогрева требуемого объема материала. При этом, толщина разогреваемого слоя материала обратно пропорциональна скорости растяжения, поэтому критическая длина образца обратно пропорциональна скорости процесса. Отметим, что разогрев полимера перед фронтом шейки аналогичен разогреву газа во фронте распространяющегося пламени. В науке о горении разогреваемый слой перед фронтом горения характеризуют толщиной “михельсоновской зоны” [5].

E-mail: Vazhenov\_sl@rambler.ru (Баженов Сергей Леонидович).

Существует два режима возбуждения автоколебаний: так называемый мягкий режим возбуждения, при котором для возникновения достаточно самого незначительного отклонения (флуктуации) от равновесного состояния. Второй режим возникновения колебаний называют жестким. В нем для возникновения автоколебаний необходимо значительное начальное возмущение с амплитудой, превышающей некоторое критическое значение [6]. Можно провести аналогию между жестким режимом возникновения колебаний и процессом кристаллизации. При жестком режиме небольшие возмущения затухают, и колебания не появляются. Аналогично, малые зародыши кристаллов неустойчивы и распадаются, а крупные инициируют фазовый переход.

Согласно работе [7], в ПЭТФ может наблюдаться жесткий характер возбуждения. По предположению авторов настоящей работы, это может быть связано с переходом полимера в высокоэластическое состояние при температуре стеклования. Следовательно, цель настоящей работы – исследование связи процесса стеклования полимера и характера возбуждения автоколебаний.

### МОДЕЛЬ

Автоколебательный режим распространения шейки при растяжении полимера является сложным процессом, включающим изменение температуры  $T$ , напряжения вытяжки  $\sigma$  и скорости пластической деформации  $u$ . Рассмотрим математическую модель данного процесса [8]. Разграничив области неориентированного (I) и ориентированного (III) полимера, как показано на рис. 1, поместим систему координат в движущуюся зону тепловыделения (II). Предположим, что полимер ведет себя как идеальный упругопластичный материал. Тогда изменение растягивающего напряжения описывается уравнением [9]

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{v - (\lambda - 1)u}{D}, \quad (1)$$

где  $v$  – скорость растяжения образца,  $u$  – скорость распространения фронта ориентации,  $\lambda = L_2/L_1$  – естественная степень вытяжки полимера при переходе в шейку,  $L_1$  и  $L_2$  – исходная длина рабочей части образца и ее длина сразу после перехода в шейку,  $D$  – упругая податливость образца, равная отношению удлинения к приложенной силе  $\Delta L/F$ . При высокой жесткости испытательной машины и малой длине ориентированной области в расчете на единицу площади поперечного сечения образца  $D = L_1/E$  ( $E$  – модуль упругости материала).

Изменение температуры образца в областях I и III опишем уравнением теплопроводности в движущейся системе координат [10]

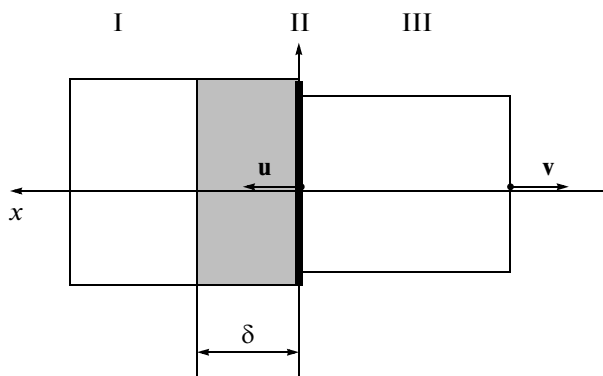


Рис. 1. Модель пластической деформации образца: I – неориентированная часть образца, II – зона тепловыделения ( $x = 0$ ), III – ориентированный полимер,  $\delta$  – длина зоны разогрева.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + u \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{2\beta(T - T_0)}{\rho Ch} + \delta(0) \frac{\sigma u (\lambda - 1)}{\rho C} \quad (2)$$

Здесь  $T$  и  $T_0$  – температура полимера и окружающей среды соответственно,  $a = \sqrt{\frac{k}{C\rho}}$  – коэффициент температуропроводности,  $k$  – коэффициент теплопроводности,  $\rho$  – плотность,  $C$  – теплоемкость полимера,  $x$  – направление движения фронта ориентации,  $\beta$  – коэффициент теплообмена с внешней средой (теплоотдача считается пропорциональной разности температур  $T - T_0$  и площади поверхности),  $h$  – толщина образца,  $\delta(0)$  – дельта-функция Дирака. Второе слагаемое в правой части уравнения описывает движение системы координат, третье слагаемое – теплоотдачу во внешнюю среду, а последнее – выделение тепла в зоне II на рис. 1.

Граничные условия состоят в равенстве температур полимера и окружающей среды на большом удалении от переходной зоны:

$$T|_{x \rightarrow -\infty} = T_0, \quad T|_{x \rightarrow +\infty} = T_0, \quad T|_{x \rightarrow -0} = T|_{x \rightarrow +0} \quad (3)$$

Скорость пластической деформации полимера будем описывать уравнением Эйринга

$$u(t) = \varepsilon_0 d \exp\left(\frac{\alpha\sigma - U}{RT}\right) \quad (4)$$

Константу  $\varepsilon_0$  считали равной частоте атомных колебаний ( $10^{13}$ ), газовая постоянная  $R = 8.31$  Дж/(К моль),  $d$  – длина переходной зоны, которую полагали равной толщине пленки  $h$ ;  $U$  и  $\alpha$  – параметры уравнения Эйринга, энергия активации процесса пластического течения и свободный объем соответственно.

Переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние сопровождается постепенным увеличением свободного объема. Функциональная зависимость свободного объема

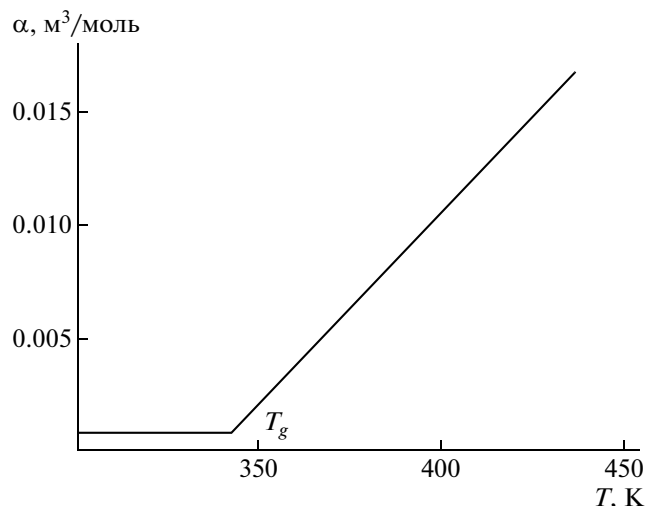


Рис. 2. Изменение свободного объема  $\alpha$  с увеличением температуры.

ма от температуры считали константой ниже  $T_g = 343$  К и линейно возрастающей выше  $T_g$ :

$$\alpha = \begin{cases} 0.0008412, & \dots T < 343 \text{ К} \\ 0.0008412[1 + (T - 343)/5], & \dots T > 343 \text{ К} \end{cases} \quad (5)$$

Соответствующий график представлен на рис. 2. Логарифмирование уравнения (4) позволяет определить зависимость напряжения вытяжки от скорости растяжения

$$\sigma = \frac{U}{\alpha} + \frac{RT}{\alpha} \ln \left[ \frac{\dot{\nu}}{(\lambda - 1)\epsilon_0 d} \right] \quad (6)$$

Согласно формуле (6), нижний предел текучести логарифмически возрастает при увеличении скорости растяжения и линейно снижается при повышении температуры (рис. 3, кривая 1). Последнее обусловлено тем, что выражение под логарифмом меньше единицы. Отметим, что уравнения (5) и (6) описывают резкое снижение предела текучести вблизи температуры стеклования (рис. 3, кривая 2).

Систему уравнений (1)–(4) решали численными методами [8]. Использовали значения теплофизических коэффициентов, соответствующих ПЭТФ [9]:  $\rho = 1332$  кг/м<sup>3</sup>,  $k = 0.14$  Вт/м К,  $C = 1300$  Дж/кг К,  $E = 4$  ГПа. При расчетах степень вытяжки полимера в шейке считали равной четырем, толщину пленки  $h = 170$  мкм, коэффициент теплообмена  $\beta = 50$  Вт/м<sup>2</sup> К, а температуру окружающей среды  $T_0 = 293$  К.

Для решения указанной системы нелинейных уравнений использовали разностную четырехточечную неявную схему, абсолютно устойчивую при любых значениях временного  $\tau$  и пространственного шагов. Расчет проводили на плоской неравномерной по времени сетке. При решении использовали метод прогонки и метод Рунге–

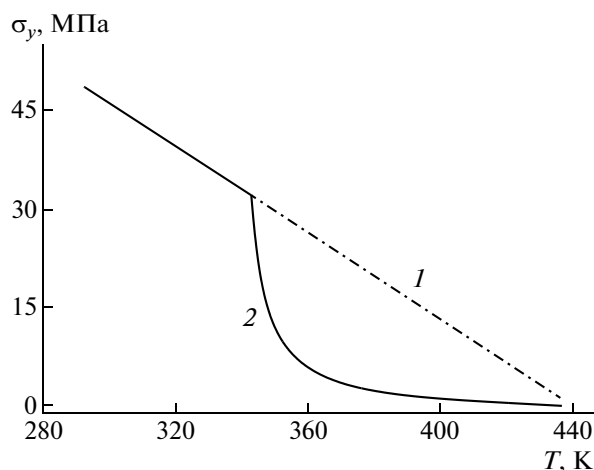


Рис. 3. Зависимость нижнего предела текучести от температуры при постоянном (1) и изменяющемся, согласно уравнению (5), значении параметра  $\alpha$  (2).

Кутта шестого порядка. Максимальную скорость пластической деформации ограничивали условием  $u_{max} = 100 \dot{\nu}/(\lambda - 1)$ , т.е. предполагалось, что скорость течения не превышала в 100 раз скорость равномерного распространения шейки. Для обеспечения устойчивой работы вычислительной программы уменьшали временной шаг, чтобы выполнялось условие  $u(\tau + \Delta\tau)/u(\tau) < 1.01$ .

Для исследования влияния флуктуаций на возбуждение колебаний при постоянной скорости распространения шейки находили стационарное растягивающее напряжение и распределение температуры по координате. После этого вносили возмущение путем умножения величины разогрева (разницы между температурой в каждой точке и температурой окружающей среды) на некоторый коэффициент  $\Lambda$ . Результаты численного решения полученной системы уравнений приведены ниже.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 показана зависимость нижнего предела текучести ПЭТФ от скорости растяжения  $\dot{\nu}$  в отсутствие колебаний. Расчеты проводили при малой длине образцов, чтобы не возникал автоколебательный режим распространения шейки и можно было использовать уравнения (1)–(5). Переход в высокоэластическое состояние моделировали, считая, что выше  $T_g$  коэффициент  $\alpha$  линейно возрастает (уравнение (5)). Результаты приведены на кривой 1. Для сравнения показаны расчет при постоянном значении  $\alpha$  (кривая 2) и экспериментальные данные (кривая 3). Кривые имеют N-образный вид. При низких скоростях ( $\dot{\nu} < 7$  мм/мин), наблюдается рост нижнего предела текучести с увеличением  $\dot{\nu}$ . Шейка в этой обла-

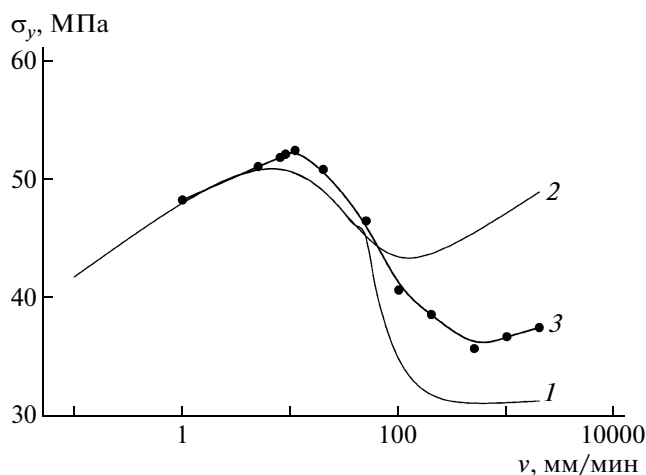


Рис. 4. Зависимость нижнего предела текучести от скорости растяжения при изменяющемся, согласно уравнению (5), ( $I$ ) и постоянном значении параметра  $\alpha$  (2); 3 – экспериментальные данные.

сти скоростей распространяется устойчиво при любой длине образцов. В области  $\nu > 7$  мм/мин рост шейки может быть колебательным.

Если при стационарном распространении шейки максимальная температура полимера в области разогрева не достигает  $T_g$ , кривые 1 и 2 совпадают. Если температура превышает  $T_g$ , то учет эффекта перехода полимера в высокоэластичное состояние приводит к более сильному снижению напряжения в области высоких скоростей растяжения. Согласие с экспериментом в данном случае несколько лучше, чем без учета этого эффекта. В области высоких скоростей наблюдается рост нижнего предела текучести с повышением скорости, причем при учете стеклования указанный эффект менее выражен.

Зависимость температуры переходной зоны от скорости растяжения представлена на рис. 5. При учете эффекта перехода в высокоэластичное состояние (кривая 1) температура переходной зоны лишь незначительно превышает температуру стеклования полимера. Это имеет простое объяснение. Разогрев полимера обусловлен переходом в тепло механической работы, совершаемой испытательной машиной. Работа равна произведению растягивающей силы и величины удлинения. В области температуры стеклования растягивающее напряжение падает, что приводит к снижению величины производимой работы. По этой причине уменьшается величина разогрева полимера, которая ограничена температурой стеклования  $T_g$  (343 К = 70°C), а также не слишком сильно снижается предел текучести. Сравнение с рис. 4 показывает, что при наличии автоколебаний напряжение может снижаться гораздо сильнее. Иными словами, моделировать про-

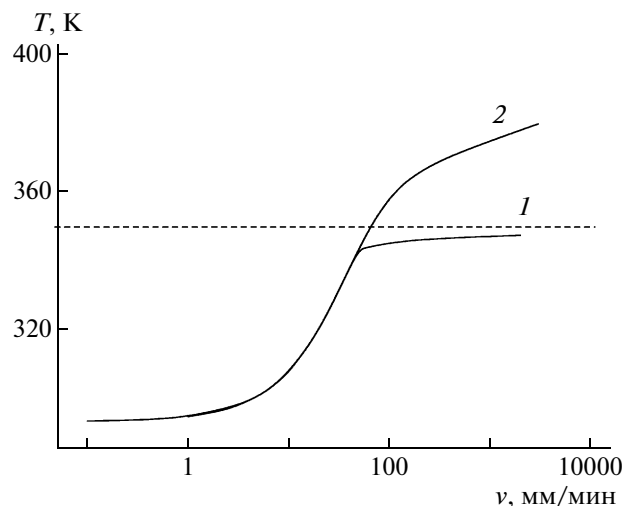


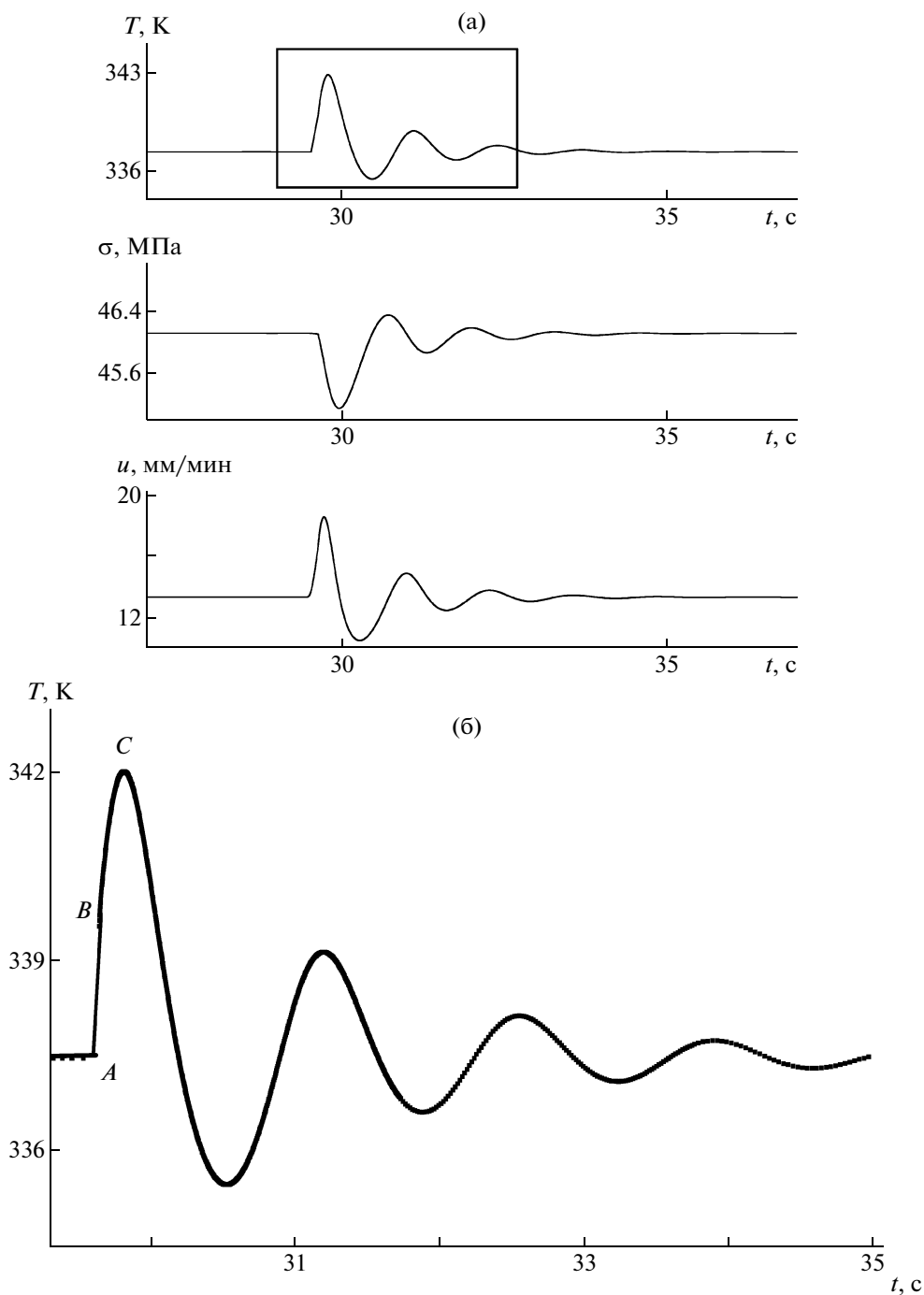
Рис. 5. Зависимость максимальной температуры в зоне перехода полимера в ориентированное состояние от скорости растяжения при учете перехода в высокоэластичное состояние ( $I$ ) и при постоянном значении параметра  $\alpha$  (2). Штриховая прямая соответствует  $T_g = 343$  К.

цесс разогрева полимера в условиях автоколебаний испытаниями при повышенных температурах нельзя.

Ниже будет показано, что жесткий характер возбуждения колебаний обусловлен переходом полимера в высокоэластичное состояние. Для анализа реакции системы на некоторую флуктуацию температуры вначале находили растягивающее напряжение и стационарное распределение температуры по оси  $x$  при отсутствии колебаний. После этого имитировали появление флуктуации температуры, умножая величину разогрева полимера  $T(x) - T_0$  на некоторый коэффициент  $\Lambda > 1$ . Реакция системы на внесение возмущения выразилась в повышении температуры и скорости распространения шейки и, как следствие, в уменьшении напряжения вытяжки. Затем рост шейки замедляется, напряжение повышается и появляются колебания всех трех контролируемых параметров. Будут ли такие колебания затухающими или устойчивыми, зависит от длины образца и величины вносимого возмущения.

#### Режимы возбуждения колебаний

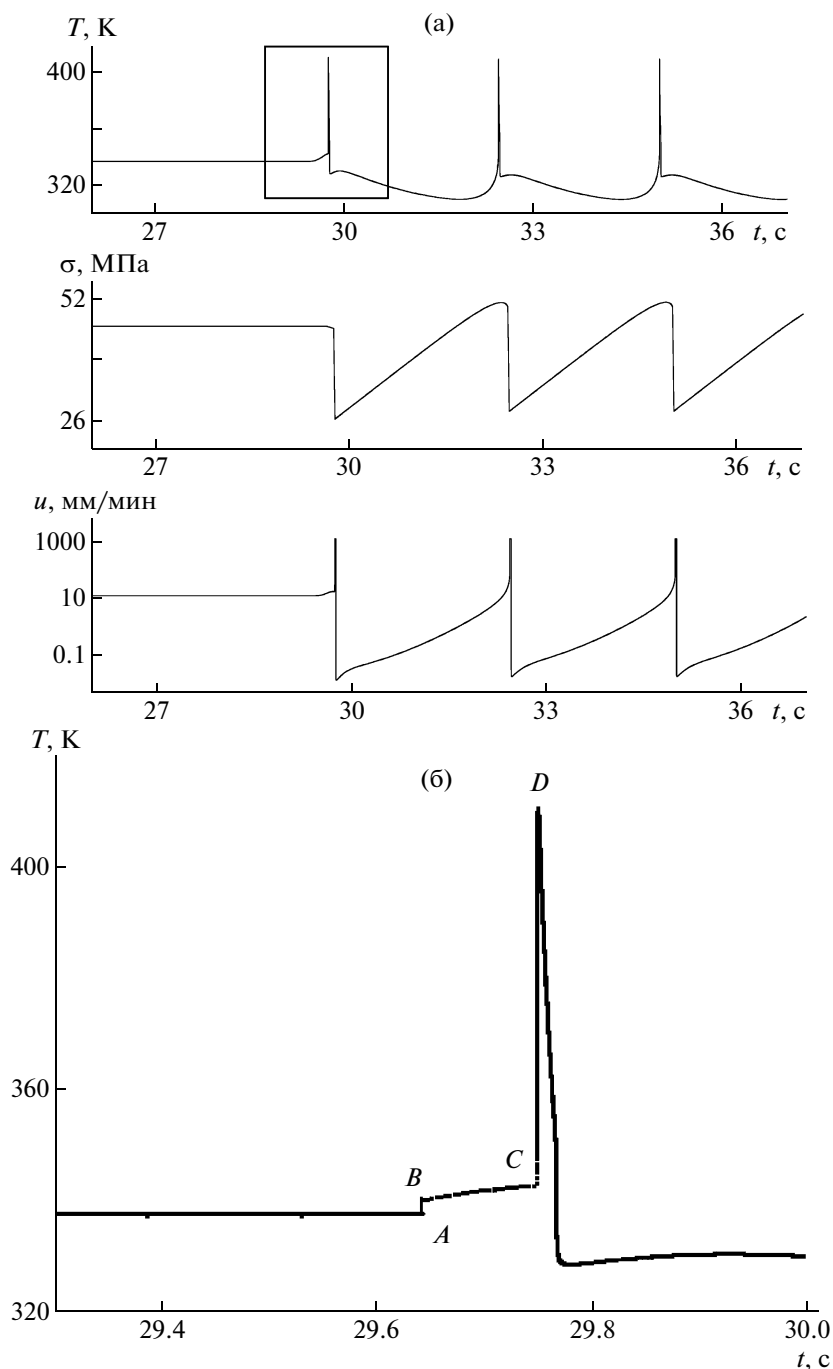
Рисунок 6а иллюстрирует реакцию полимера на мгновенное изменение температуры при длине образца 250 мм и скорости растяжения 40 мм/мин. При относительно небольших возмущениях температуры (например, при  $\Lambda = 1.04$ ) колебания затухали, и параметры процесса возвращались к исходному (стационарному) значению. Увеличенный фрагмент графика (рис. 6б) показывает весьма необычный отклик температу-



**Рис. 6.** а – Изменение температуры  $T$  переходной зоны, напряжения  $\sigma$  и скорости распространения шейки  $u$  после введения возмущения температуры, длина образца 250 мм; б – увеличенный фрагмент зависимости  $T(t)$ . В точке  $A$  температура соответствует стационарному значению 337.5 К, точка  $B$  – температура сразу после введения возмущения при  $\Lambda = 1.04$ , точка  $C$  – максимальное значение температуры через некоторое время после введения флуктуации. Здесь и на рис. 7–11 скорость растяжения 40 мм/мин.

ры на вносимое возмущение. Мгновенное увеличение температуры (точка  $B$ ) инициирует ее дальнейший рост, и в точке  $C$  достигается максимум, после которого температура начинает снижаться, и колебания переходят в затухающий режим. Повышение температуры сразу после ее

резкого увеличения объясняется тем, что разогрев приводит к возрастанию скорости пластической деформации, вследствие чего увеличивается тепловыделение и происходит дальнейший рост температуры, несмотря на затухающий характер колебаний.

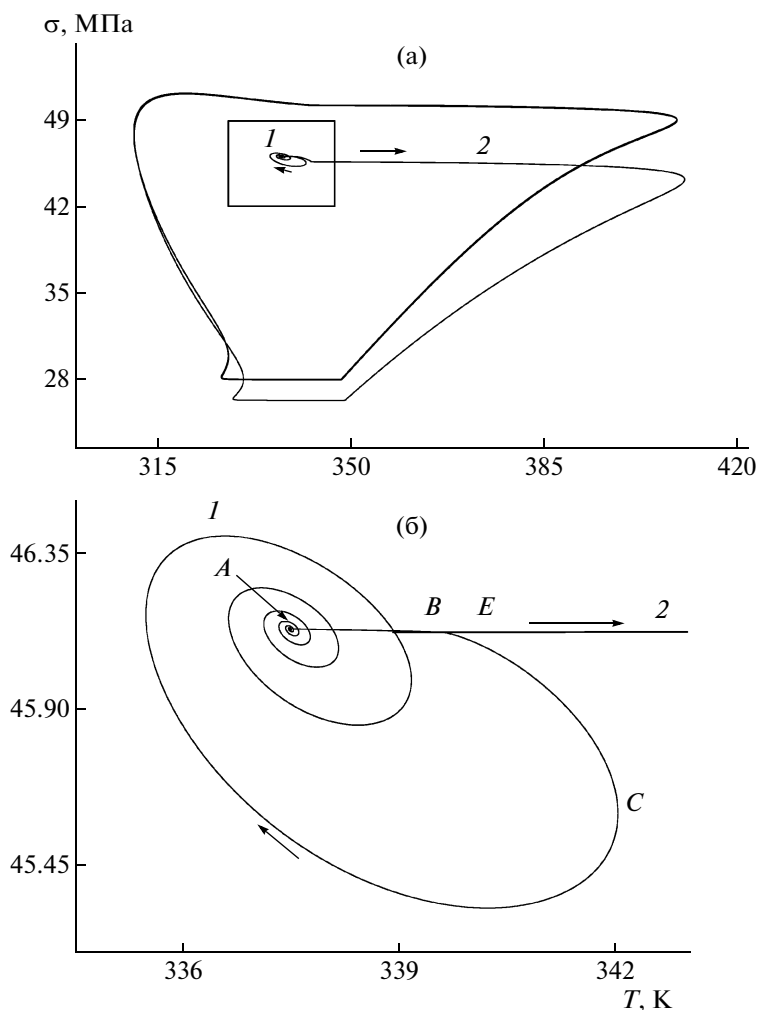


**Рис. 7.** а – Появление регулярных колебаний температуры  $T$  переходной зоны, напряжения  $\sigma$  и скорости распространения шейки  $u$  после введения большого возмущения температуры, длина образца 250 мм; б – увеличенный фрагмент зависимости  $T(t)$ . Амплитуда возмущения описывается  $\Lambda = 1.05$ . Точки  $A$ ,  $B$  и  $C$  соответствуют рис. 6, в точке  $D$  достигается температура 410 К.

Увеличение амплитуды возмущения от  $\Lambda = 1.04$  до  $1.05$  инициирует устойчивые колебания (рис. 7а). Такое поведение соответствует жесткому режиму возбуждения автоколебаний. В данном случае первоначальное отклонение приводит к дальнейшему постепенному повышению тем-

пературы, как и в случае затухающих колебаний (рис. 6б). Но при достижении температуры стеклования 343 К (точка  $C$ ) температура резко подскакивает до 410 К и устанавливаются стационарные колебания. Фазовые диаграммы колебаний при относительно небольшом “толчке”, когда ко-





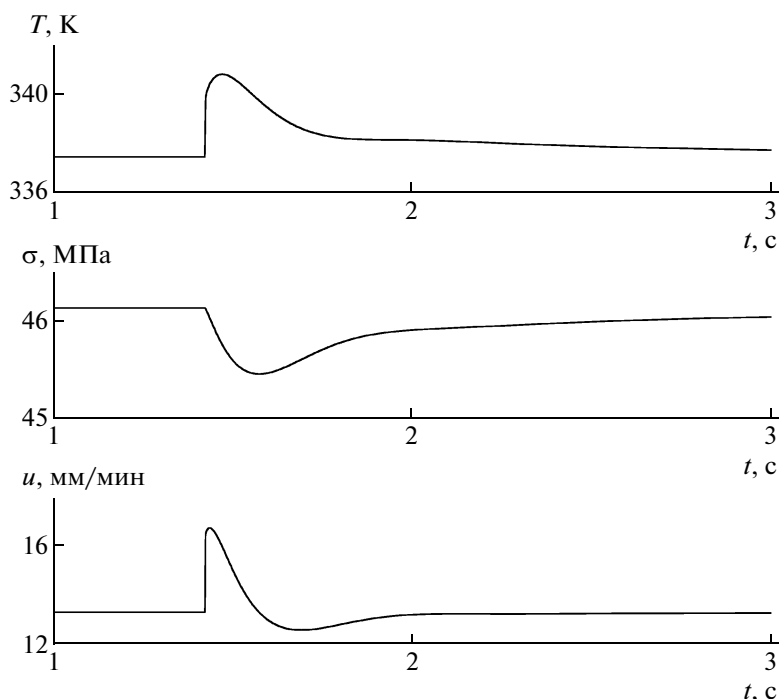
**Рис. 8.** а – Фазовая диаграмма напряжение–температура переходной зоны при возмущении разогрева  $\Lambda = 1.04$  (1) и 1.05 (2), длина образца 250 мм; б – увеличенный фрагмент графика. Точки A, B и C соответствуют точкам на рис. 6б, E – точка начального возмущения, отвечающего  $\Lambda = 1.05$ .

лебания затухают, и при возмущении выше критического значения, когда они возбуждаются, приведены на рис. 8.

Ввиду весьма необычного характера колебаний обсудим их детали. При фиксированном значении вносимого возмущения характер колебаний зависит от длины образца. Как показано на рис. 9, при малой длине моделируемого образца (80 мм) асимптотически затухают все три исследуемые параметра системы, причем система не проявляет колебательного поведения и при  $\Lambda = 1.05$ . Таким образом, величина критического отклонения, при котором возбуждаются колебания, возрастает при уменьшении длины образца. Увеличение длины образца до 150 мм способствует появлению колебательного характера изменения параметров системы, которые аналогичны показанным на рис. 6. При увеличении длины до 230 мм характер колебаний остается тем же, но затухание происходит медленнее, чем при длине

150 мм. Таким образом, декремент затухания возрастает при уменьшении длины образцов. Дальнейшее увеличение длины при постоянной амплитуде возмущения  $\Lambda = 1.05$  приводит к возбуждению устойчивых колебаний, аналогичных представленным на рис. 7.

Исследования изменения температуры переходной зоны со временем при разных длине образца и амплитуде возмущения позволили выявить условия появления устойчивых колебаний. На рис. 10 показана зависимость максимального значения температуры (в точке C на рис. 6а) после максимально сильного возмущения, еще не приводящего к возникновению устойчивых колебаний. Температура переходной зоны при этом постоянна и равна 342.9 К (кривая 1). Более сильное возмущение, приводящее к достижению температуры стеклования  $T_g$  (343 К), приводит к появлению устойчивых колебаний. Таким образом,



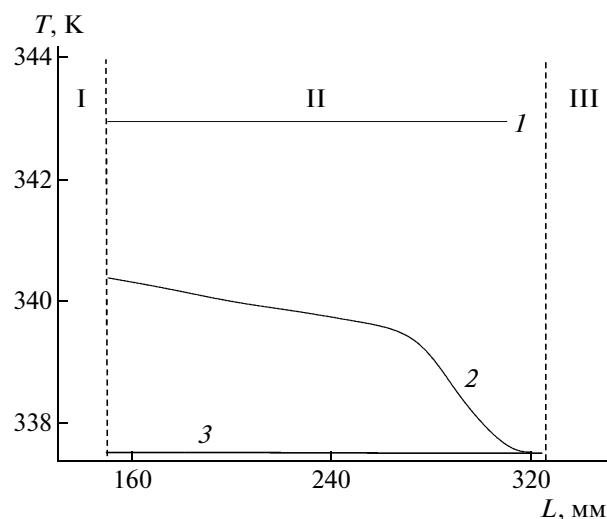
**Рис. 9.** Затухание температуры  $T$  переходной зоны, напряжения  $\sigma$  и скорости распространения шейки  $u$  после введения возмущения температуры, описываемого  $\Lambda = 1.05$ . Длина образца 80 мм.

колебания возбуждаются, если температура переходной зоны достигает  $T_g$ . Если после “толчка” температура стеклования не достигается, колебания затухают. Отметим, что такое поведение наблюдается лишь в некотором интервале значений длины образцов и скоростей растяжения.

Зависимость температуры непосредственно после введения возмущения от длины образца приведена на рис. 10 (кривая 2). Температура при стационарном распространении шейки была равна 337.5 К (кривая 3). На рисунке можно выделить три области. При малой длине образцов  $L < 150$  мм (область I) колебания не возникают даже при очень больших возмущениях, и распространение шейки является абсолютно устойчивым (рис. 11а). В области II при  $150 < L < 325$  мм распространение шейки носит относительно устойчивый характер. Незатухающие колебания возбуждаются, если после “толчка” максимальное значение температуры (в точке С на рис. 6б) достигает  $T_g$  полимера. Величина критического возмущения  $\Lambda$ , достаточного для возникновения устойчивых колебаний, уменьшается при увеличении длины образца  $L$ . Если  $L > 325$  мм, наблюдается самопроизвольное возбуждение колебаний (рис. 11б). Данная область III является областью абсолютно неустойчивого распространения шейки.

На рис. 12 приведена зависимость критической длины образца при самопроизвольном возбуждении колебаний (без толчков)  $L_{cr}$  от скоро-

сти растяжения. Кривая 1 получена расчетом при постоянном значении коэффициента  $\alpha$  уравнения Эйринга во всех температурных интервалах, т.е. в этом случае пренебрегается переходом поли-



**Рис. 10.** Зависимость максимального значения температуры (в точке С на рис. 6а) после первоначального максимально сильного возмущения, не инициирующего устойчивые колебания (1); температура непосредственно после введения возмущения, инициирующего устойчивые колебания (2), и температура при стационарном распространении шейки (3). I – область абсолютной устойчивости, II – область относительной неустойчивости, III – область абсолютной неустойчивости.

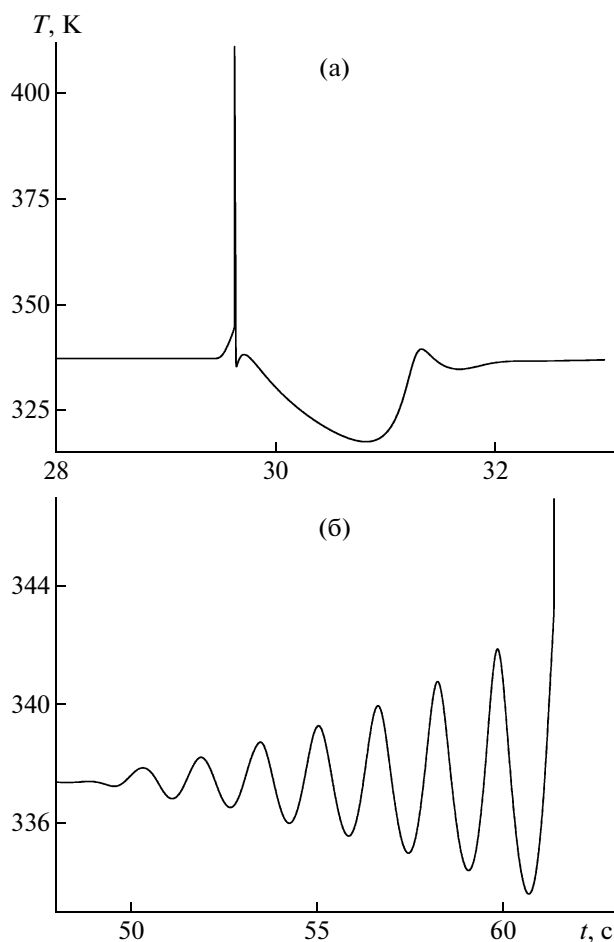


Рис. 11. Затухающие колебания при длине 125 мм и возмущении относительного разогрева  $\Lambda = 1.14$  (а), а также самопроизвольное возбуждение устойчивых колебаний при длине 325 мм (б).

мера в высокоэластическое состояние. Кривая 2 соответствует расчету, учитывающему переход полимера в высокоэластическое состояние. Достижение  $T_g$  приводит к резкому падению критической длины. Кривая 3 описывает экспериментальные данные [11]. Количественное совпадение экспериментальных и теоретических данных не слишком хорошее, но нужно учитывать, что в эксперименте при повышенных скоростях растяжения образцы короче 5 мм не испытывали. Тем не менее качественное согласие наблюдается. В частности, при  $v < 7$  мм/мин колебания не возникают даже при очень большой длине образцов.

Зависимость критической длины образца от скорости растяжения представлена на рис. 13. При малых скоростях (в области I) колебания не возникают, и распространение шейки абсолютно устойчивое. При больших скоростях распространение шейки устойчивое при малой длине образца (область II) и неустойчивое при большой длине (область III). В области III малейшие флуктуа-

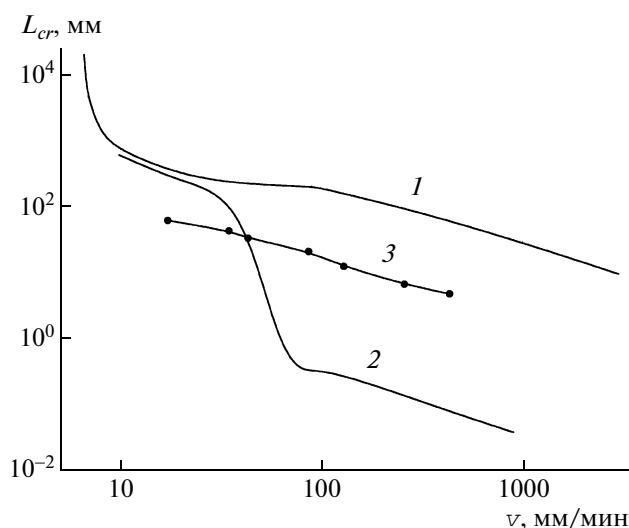


Рис. 12. Зависимость критической длины от скорости растяжения при постоянном (1) и изменяющемся согласно уравнению (5) значении параметра  $\alpha$  уравнения Эйринга (2); 3 – экспериментальные данные [11].

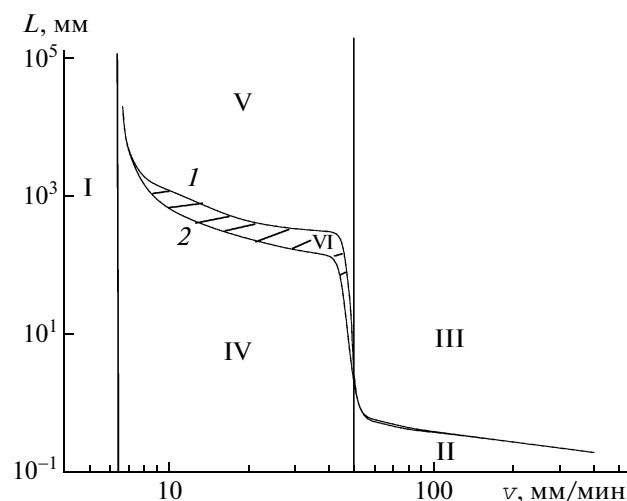


Рис. 13. Зависимость критической длины от скорости растяжения. Кривая 1 соответствует критической длине, выше которой происходит самопроизвольное возбуждение; кривая 2 – минимальная длина при самовозбуждении колебаний. I – низкоскоростная область отсутствия колебаний, II и III – высокоскоростные области отсутствия и самовозбуждения колебаний, области IV и V – области абсолютно устойчивого и абсолютно неустойчивого распространения шейки, VI – область жесткого возбуждения автоколебаний заштрихована.

ции приводят к возбуждению колебаний. Иными словами, характер возбуждения при больших скоростях растяжения является мягким. При средних скоростях растяжения ( $6.6 < v < 50$  мм/мин) можно выделить три области. В области IV (малой длины и промежуточной скорости) распространение шейки абсолютно устойчивое, в области V

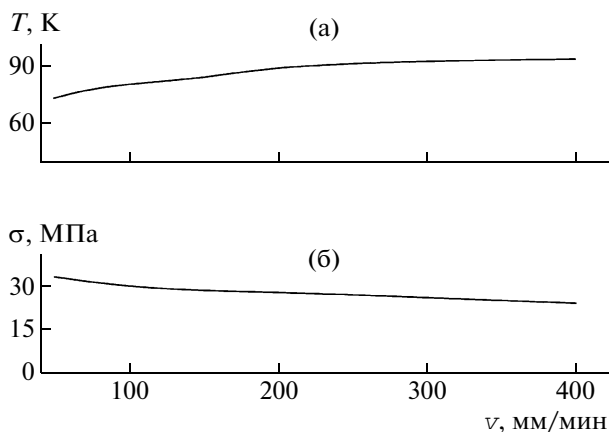


Рис. 14. Зависимости амплитуды температуры переходной зоны (а) и напряжения (б) от скорости растяжения.

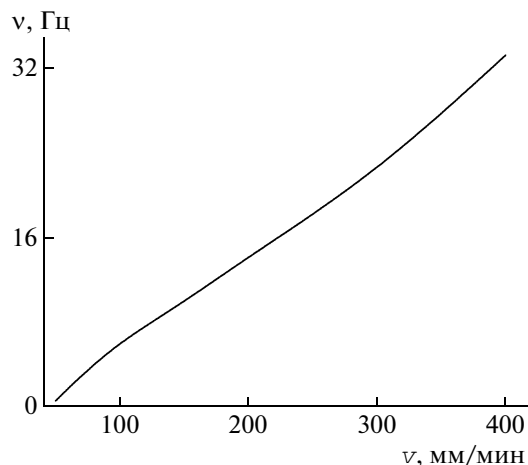


Рис. 15. Зависимость частоты колебаний от скорости растяжения.

(средняя скорость и большая длина) — абсолютно неустойчивое. В этой области малейшие флуктуации приводят к самопроизвольному возбуждению колебаний. В области VI (средних скорости и длины) возбуждение колебаний носит жесткий характер. Малые возмущения затухают, а большие инициируют появление незатухающих колебаний. Кривая 1 соответствует критической длине, выше которой происходит самопроизвольное возбуждение, кривая 2 — длине, ниже которой колебания затухают при любой амплитуде возмущения.

Граница области отсутствия колебаний (область I) равна 6.6 мм/мин. Данное значение совпадает со скоростью растяжения, при которой предел текучести (кривые 1 и 2) на рис. 4 имеет максимум. Таким образом, граница между областью I и областью появления жестких колебаний (область VI) определяется скоростью начала снижения предела текучести при увеличении скорости, т.е. должен выполняться критерий [12]

$$d\sigma/dv < 0,$$

который иногда называют критерий Давиденкова. Правая граница области VI равна 50 мм/мин. Именно при этой скорости в условиях стационарного растяжения достигается температура стеклования полимера, и кривые 1 и 2 на рис. 4 начинают расходиться. Таким образом, правая граница области существования жестких колебаний совпадает с температурой, при которой при стационарном распространении шейки достигается  $T_g$  полимера.

На рис. 14а показано изменение амплитуды колебаний температуры переходной зоны и напряжения при повышении скорости растяжения

образца. При увеличении скорости амплитуда колебаний температуры несколько возрастает, а амплитуда напряжения уменьшается.

Зависимость частоты колебаний от скорости растяжения представлена на рис. 15. Частоту колебаний можно описать линейной функцией  $\nu = 0.09v - 3.47$ . При больших скоростях растяжения частота практически пропорциональна скорости растяжения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hookway D.C. // J. Textile Institute. 1958. V. 49. № 1. P. 292.
2. Roth W., Schroth R. // Faserforsch. Textiltechn. 1960. V. 11. № 2. P. 312.
3. Кечекьян А.С., Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2424.
4. Баженов С.Л., Родионова Ю.А., Кечекьян А.С., Рогозинский А.К. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1131.
5. Михельсон В.А. Собрание сочинений. М.: Новый агроном, 1930. Т. 1.
6. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М.: Наука, 1981.
7. Баженов С.Л., Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 629.
8. Баженов С.Л., Ковальчук Е.П. // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 3. С. 353.
9. Баженов С.Л., Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 63.
10. Toda A. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3638.
11. Родионова Ю.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: Моск. пед. гос. ун-т, 2007. С. 151.
12. Давиденков Н.Н. // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. № 8. С. 2458.

УДК 541.64:539.199

## ТЕОРИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ СИЛЬНО ВЫТЯНУТОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ, ПРОЯВЛЯЮЩИХСЯ В АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Д. А. Маркелов\*, \*\*, И. М. Неелов\*, \*\*\*, А. И. Неелов\*\*\*\*, Ю. Я. Готлиб\*, А. А. Даринский\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

\*\*\*University of Leeds, Leeds, UK

\*\*\*\*University of Basel, Basel, Switzerland

Поступила в редакцию 18.02.2008 г.

Принята в печать 24.12.2008 г.

Построена теория деформации модельной макромолекулы, растягиваемой за концы большой постоянной и малой периодической силами. Макромолекула состоит из мономерных звеньев, имеющих три конформационных состояния. Теория описывает режим сильного растяжения макромолекулы, вытянутой до длины близкой к контурной длине, и растяжение происходит за счет конформационных переходов между разными состояниями мономерных звеньев. Получена связь между структурными параметрами мономерного звена и вязкоупругими характеристиками, которые рассчитывают из результатов эксперимента по деформации отдельной макромолекулы в частотной атомно-силовой микроскопии. Установлено, что для мономерного звена с тремя конформациями в силовых зависимостях вязкоупругих характеристик (эффективных коэффициентов упругости и трения) может наблюдаться один или два минимума. Показано, что если в экспериментальных зависимостях этих величин есть два минимума, то звено может иметь три и более равновесных состояний. В этом случае для трехконформационной модели мономерного звена из вязкоупругих свойств макромолекулы можно однозначно определить все структурные параметры мономера. Если в силовой зависимости вязкоупругих характеристик наблюдается только один минимум, то звено может иметь два и более состояний, и выбор между двух- и трехконформационной моделями можно провести по значениям вязкоупругих характеристик в минимуме. Тогда для трехконформационной модели из экспериментальных данных удастся найти только равновесные параметры звена (положение и энергию минимумов); динамические параметры (положение и высота барьеров, разделяющих равновесные состояния) остаются неопределенными. Разработанная теория применена для интерпретации вязкоупругих характеристик декстрана, полученных методом атомно-силовой микроскопии. Показано, что трехконформационная модель звена декстрана лучше согласуется с экспериментальными данными, чем двухконформационная модель.

### 15ВВЕДЕНИЕ

Метод АСМ [1–3] широко используют для изучения структуры и динамики полимеров, адсорбированных на поверхности. В последнее время стало возможным исследовать этим методом поведение отдельной полимерной молекулы [4–16],

когда один конец молекулы фиксируется на поверхности, а второй присоединяется к подвижному кантилеверу. Кантилевер может или смещаться с постоянной скоростью перпендикулярно поверхности, или находиться под действием постоянной внешней силы (статический метод), или находиться под действием суперпозиции большой постоянной и малой переменной сил (динамический метод).

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов: 08-03-00150 и 08-03-00565), Федеральной целевой программы “Интеграция”, Отделение химии и науки о полимерах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”, фонда INTAS (грант 05-100004-7747) и EPSRC (EP/C528336/1).

E-mail: markeloved@gmail.com (Маркелов Денис Анатольевич).

В статическом методе изучают деформацию макромолекулы под действием постоянной растягивающей силы. На основе этих данных делают выводы о структурных изменениях, происходящих в отдельных макромолекулах при их деформации. Такого рода исследования были проведены для многих биополимеров (белков, полисахар-

ридов и нуклеиновых кислот) [4–15] и синтетических полимеров [16–18].

В динамическом варианте метода АСМ-цепочка находится под действием большой постоянной силы  $F_0$ , на которую накладывается малая периодическая сила  $f(t)$ . Изучение реакции макромолекулы на эту периодическую силу (либо флуктуаций макромолекулы под действием постоянной силы в отсутствие  $f(t)$ ) при разных значениях  $F_0$  [19, 20] позволяет делать выводы о конформационном потенциальном рельефе молекулы, растянутой силой  $F_0$ .

Для интерпретации экспериментальных результатов обычно используют эффективную вязкоупругую модель, параметры которой зависят от конформационной структуры макромолекулы и силы  $F_0$  [19, 20].

Для характеристики вязкоупругих свойств различных макромолекул, исследуемых с помощью частотной АСМ, принято использовать коэффициент упругости и эффективный коэффициент внутреннего трения. Первый получают из экспериментальной зависимости растяжения от силы, а второй может быть вычислен на основе экспериментальной частотной зависимости спектральной плотности потерь [19, 20].

Интерес исследователей привлекают полимеры, в которых под действием постоянной силы  $F_0$  происходят скачкообразные изменения конформационного состава мономерных звеньев полимера. Эти изменения проявляются как в статическом (изменение упругости), так и в динамическом (изменение характерных времен релаксации) поведении цепей. Одним из наиболее изученных полимеров такого типа является декстран (линейный 1-6 полисахарид, состоящий из шестичленных глюкопиранозных циклов ( $\alpha$ -D-glucopyranose), связанных в линейную цепочку). В декстране под действием внешней силы возможны переходы между конформационными состояниями (“креслами” и “лодками”) глюкопиранозных циклов [7–13].

Для установления связи между конформационной структурой мономерных звеньев декстрана и вязкоупругими параметрами, полученными методом динамической АСМ, в работах [19, 20] была рассмотрена дискретная динамическая модель двух состояний. В этой модели изменение длины звена при растяжении молекулы происходит за счет перескоков звеньев из одного конформационного состояния в другое с преодолением соответствующего потенциального барьера. Были получены зависимости деформации цепи от растягивающей силы  $F_0$ , а также зависимости спектральной плотности потерь [19, 20] от частоты  $\omega$  малой периодической силы  $f(t) = f_0 \cos(\omega t)$  при различных значениях постоянной силы  $F_0$ .

Зависимости использовали для оценки параметров соответствующей вязкоупругой модели из экспериментальных данных по декстрану.

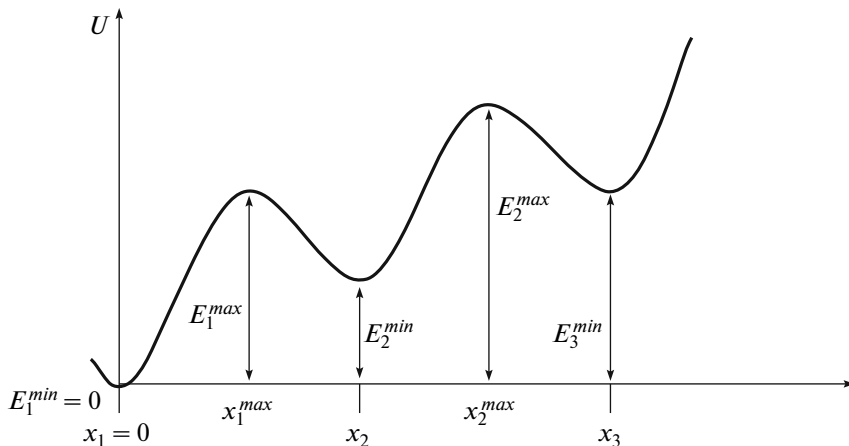
В последнее время появились данные, основанные как на прямых экспериментах [21], так и на результатах молекулярно-динамического моделирования [22–25], что мономер декстрана может находиться в трех конформационных состояниях (“кресло”, “обратное кресло” и “лодка”), различающихся как энергией, так и расстоянием между концами мономера. Поэтому возникают следующие вопросы. Как повлияет наличие дополнительного третьего состояния на зависимость растяжения макромолекулы от внешней силы; при каких условиях наличие такого состояния проявится в динамическом поведении полимера, наблюдаемом в экспериментах по частотной АСМ.

В настоящей работе эти вопросы рассматриваются как в общем случае, так и применительно к декстрану.

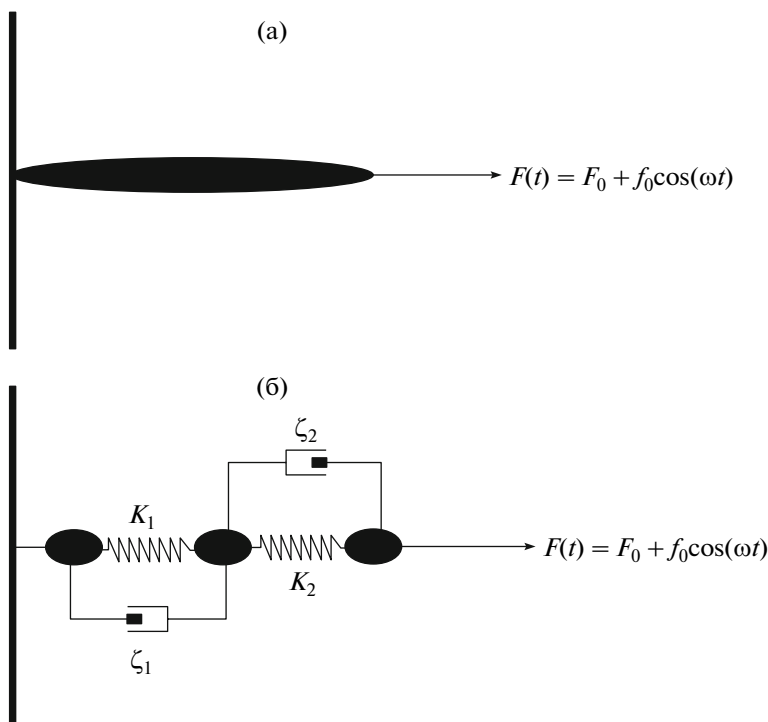
## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Полимерная цепь состоит из звеньев, каждое из которых может находиться в одном из трех конформационных состояний (изомеров), характеризующихся энергией  $E_i^{min}$  и расстоянием между концами  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). Кроме того, параметрами модели являются высота барьеров между этими состояниями  $E_i^{max}$  и их положения  $x_i^{max}$  ( $i = 1, 2$ ). Все величины длины и энергии отсчитываются от самого короткого конформационного состояния (т.е.  $x_1 = 0$  и  $E_1^{min} = 0$ ). Схематически кривая потенциальной энергии изображена на рис. 1. Цепь находится под действием приложенных к ее концам постоянной большой внешней силы  $F_0$  и переменной малой силы  $f(t) = f_0 \cos(\omega t)$ , где  $t$  – время,  $\omega$  – частота колебаний,  $f_0$  – амплитуда силы (рис. 1а). Сила  $F_0$  настолько велика, что макромолекула практически вытянута вдоль направления растяжения, и ее деформация происходит за счет переходов между короткими и более длинными изомерами мономерных звеньев. Предполагается, что перестройки отдельных звеньев в цепи осуществляются независимо друг от друга. Поэтому для описания динамического поведения всей цепи достаточно рассмотреть динамическое поведение отдельного звена, находящегося под действием двух указанных выше сил. Предполагается также, что основным фактором, определяющим динамику перестроек, является не внешнее трение о растворитель (которое считается малым), а внутреннее трение, связанное с преодолением барьеров внутреннего вращения.

При наличии большой постоянной силы  $F_0$ , но в отсутствие малой периодической силы равно-



**Рис. 1.** Кривая потенциальной энергии звена  $U$ , имеющего три поворотнo-изомерных состояния, в отсутствие растягивающей силы.  $E_i^{min}$  – энергия  $i$ -го поворотнo-изомерного состояния,  $x_i$  – длина звена в  $i$ -м поворотнo-изомерном состоянии,  $E_i^{max}$  – высота  $i$ -го потенциального барьера,  $x_i^{max}$  – положение  $i$ -го потенциального барьера.



**Рис. 2.** Схема механизма деформации макромолекулы при растяжении за концы с силой  $F(t)$  (а) и описывающая эту деформацию вязкоупругая модель, состоящая из двух последовательно соединенных элемента Кельвина (б).  $K_i$  – коэффициенты упругости элементов,  $\zeta_i$  – коэффициенты внутреннего трения элементов.

весная вероятность  $p_i^0$  нахождения звена в состоянии  $i$  определяется формулой

$$p_i^0 = \frac{\exp\left(-\frac{U_i^{min}}{k_B T}\right)}{\sum_{j=1}^3 \exp\left(-\frac{U_j^{min}}{k_B T}\right)}, \tag{1}$$

где энергия  $i$ -го состояния в присутствии силы  $F_0$

$$U_i^{min} = E_i^{min} - F_0 x_i, \tag{2}$$

$T$  – температура,  $k_B$  – константа Больцмана.

Сумма всех вероятностей  $p_i^0$  отвечает условиям нормировки

$$\sum_{i=1}^3 p_i^0 = 1 \tag{3}$$

При наличии малой осциллирующей силы на фоне большой постоянной растягивающей силы вероятность  $i$ -го состояния звена  $p_i(t)$  будет зависеть от времени и может быть представлена в виде

$$p_i(t) = p_i^0 + \delta p_i(t) \quad (4)$$

В силу условия нормировки

$$\sum_{i=1}^3 \delta p_i(t) = 0 \quad (5)$$

Изменения  $p_i(t)$  под воздействием малой осциллирующей силы описываются кинетическими уравнениями

$$\frac{dp_1(t)}{dt} = -p_1(t)\lambda_{12}(t) + p_2(t)\lambda_{21}(t) \quad (6)$$

$$\frac{dp_2(t)}{dt} = -p_2(t)(\lambda_{21}(t) + \lambda_{23}(t)) + p_1(t)\lambda_{12}(t) + p_3(t)\lambda_{32}(t) \quad (7)$$

$$\frac{dp_3(t)}{dt} = -p_3(t)\lambda_{32}(t) + p_2(t)\lambda_{23}(t), \quad (8)$$

где  $\lambda_{ij}$  – частоты перехода из  $i$ -го в  $j$ -е состояние, которые имеют вид [26]

$$\lambda_{i,i+1} = \lambda_0 \exp \left[ -\frac{U_i^{max} - U_i^{min} - f_0 \cos(\omega t)(x_i^{max} - x_i)}{k_B T} \right] \quad (9)$$

$$\lambda_{i+1,i} = \lambda_0 \exp \left[ -\frac{U_i^{max} - U_{i+1}^{min} - f_0 \cos(\omega t)(x_i^{max} - x_{i+1})}{k_B T} \right] \quad (10)$$

Здесь высота барьера, разделяющего  $i$ -е и  $(i + 1)$ -е состояния в присутствии силы  $F_0$

$$U_i^{max} = E_i^{max} - F_0 x_i^{max} \quad (11)$$

При выводе кинетических уравнений предполагается, что переходы возможны только между соседними состояниями, т.е. запрещены прямые переходы из первого состояния в третье и наоборот.

В отсутствие периодической силы средние частоты переходов имеют вид

$$\lambda_{i,i+1}^0 = \lambda_0 \exp \left[ -\frac{U_i^{max} - U_i^{min}}{k_B T} \right] \quad (12a)$$

$$\lambda_{i+1,i}^0 = \lambda_0 \exp \left[ -\frac{U_i^{max} - U_{i+1}^{min}}{k_B T} \right] \quad (12b)$$

При расчетах используются уравнения детального баланса

$$p_1^0 \lambda_{12}^0 = p_2^0 \lambda_{21}^0; \quad p_2^0 \lambda_{23}^0 = p_3^0 \lambda_{32}^0, \quad (13)$$

следующие из соотношений (1), (2) и (12).

Так как амплитуда периодической силы  $f_0$  мала по сравнению с постоянной растягивающей силой  $F_0$ , выражения (9) и (10) можно разложить в ряд по степеням  $f_0/F_0$ . Оставляя слагаемые только первой степени малости для частот перехода  $\lambda_{ij}$ , находим выражения

$$\lambda_{i,i+1} = \lambda_{i,i+1}^0 \left( 1 + \frac{f_0 \cos(\omega t)(x_i^{max} - x_i)}{k_B T} \right) \quad (14a)$$

$$\lambda_{i+1,i} = \lambda_{i+1,i}^0 \left( 1 + \frac{f_0 \cos(\omega t)(x_i^{max} - x_{i+1})}{k_B T} \right) \quad (14b)$$

Используя соотношение (5), можно исключить уравнение (7) из системы уравнений (6)–(8). Подставляя выражения (14) в уравнения (5), (6), (8), получаем уравнения для  $\delta p_i(t)$ . Полагая, что флуктуации вероятностей населенности состояний линейны по отношению к возбуждающей малой силе (т.е. что  $\delta p_i(t) \sim (f_0/k_B T)$ ) и оставляя слагаемые только первой степени малости по  $f_0/k_B T$ , уравнения (6) и (8) с учетом (4), (5) и (14) преобразуем к форме

$$\left( \lambda_{12}^0 + \lambda_{21}^0 + \frac{d}{dt} \right) \delta p_1(t) + \delta p_3(t) \lambda_{21}^0(t) = -p_2^0 \lambda_{21}^0 \frac{f_0 x_2}{k_B T} \cos(\omega t) \quad (15)$$

$$\left( \lambda_{23}^0 + \lambda_{32}^0 + \frac{d}{dt} \right) \delta p_3(t) + \delta p_1(t) \lambda_{23}^0(t) = -p_2^0 \lambda_{23}^0 \frac{f_0 (x_3 - x_2)}{k_B T} \cos(\omega t) \quad (16)$$

Решения системы уравнений (15), (16) ищутся в виде  $\delta p_i(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)$  ( $A$  и  $B$  – константы, не зависящие от времени). С учетом (3), (5) и (13) из уравнений (15), (16) находятся изменения вероятностей состояний, связанные с воздействием слабой осциллирующей силы, в момент времени  $t$



$$\delta p_1(t) = \frac{f_0}{k_B T (\tau_1 - \tau_2)} \sum_{i=1}^2 (-1)^{i-1} \left[ \frac{\left( \frac{p_1^0 p_3^0}{\lambda_{23}} x_2 - (p_1^0 p_2^0 x_2 + p_1^0 p_3^0 x_3) \tau_i \right) (\cos(\omega t) + \omega \tau_i \sin(\omega t))}{1 + (\omega \tau_i)^2} \right] \quad (17)$$

$$\delta p_2(t) = \frac{f_0}{k_B T (\tau_1 - \tau_2)} \times \sum_{i=1}^2 (-1)^{i-1} \left[ \frac{\left( p_1^0 p_3^0 \left( \frac{x_3 - x_2}{\lambda_{21}} - \frac{x_2}{\lambda_{23}} \right) + \left( (p_1^0 p_2^0 + p_2^0 p_3^0) x_2 - (p_1^0)^2 x_3 \right) \tau_i \right) (\cos(\omega t) + \omega \tau_i \sin(\omega t))}{1 + (\omega \tau_i)^2} \right] \quad (18)$$

$$\delta p_3(t) = \frac{f_0}{k_B T (\tau_1 - \tau_2)} \times \sum_{i=1}^2 (-1)^{i-1} \left[ \frac{\left( -\frac{p_1^0 p_3^0}{\lambda_{21}} (x_3 - x_2) + (p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2) + p_1^0 p_3^0 x_3) \tau_i \right) (\cos(\omega t) + \omega \tau_i \sin(\omega t))}{1 + (\omega \tau_i)^2} \right] \quad (19)$$

Здесь  $\tau_i$  – времена релаксации мономера:

$$\tau_{1,2} = \frac{2}{(\lambda_{12}^0 + \lambda_{21}^0 + \lambda_{23}^0 + \lambda_{32}^0) \left( 1 \mp \sqrt{1 - \frac{4(\lambda_{12}^0 \lambda_{23}^0 + \lambda_{12}^0 \lambda_{32}^0 + \lambda_{21}^0 \lambda_{32}^0)}{(\lambda_{12}^0 + \lambda_{21}^0 + \lambda_{23}^0 + \lambda_{32}^0)^2}} \right)} \quad (20)$$

Полные вероятности населенностей равновесных состояний  $p_i(t)$  получаются подстановкой (18)–(20) в уравнение (4). Используя эти результаты, можно определить временную зависимость длины мономерного звена

$$L(t) = L_0 + p_2(t)x_2 + p_3(t)x_3, \quad (21)$$

где  $L_0$  – длина мономерного звена в начальном конформационном состоянии (т.е. при  $F_0 = 0$ ).

Полагая, что деформация отдельных звеньев происходит независимо друг от друга, выражение для длины всей макромолекулы  $L_{tot}(t)$ , состоящей из  $N$  звеньев, в момент времени  $t$  можно представить в виде

$$L_{tot}(t) = NL(t)$$

Длина цепи, усредненная по времени, записывается как

$$\langle L_{tot} \rangle = N \left( L_0 + p_2^0 x_2 + p_3^0 x_3 \right), \quad (22)$$

поскольку средняя вероятность  $\langle p_i(t) \rangle$  нахождения мономера в  $i$ -м состоянии равна равновесной населенности  $p_i^0$  в отсутствие малой периодической силы. Величина  $\langle L_{tot} \rangle$  может быть определена в экспериментах со статическим растяжением макромолекул при отсутствии периодической силы.

С помощью соотношений (18)–(22) находится выражение для  $L_{tot}(t)$  при наличии большой постоянной и малой осциллирующей сил:

$$L_{tot}(t) = \langle L_{tot} \rangle + \frac{Nf_0}{k_B T(\tau_1 - \tau_2)} \times \left[ \frac{\left( -p_1^0 p_3^0 \left( \frac{x_2^2}{\lambda_{23}^0} + \frac{(x_3 - x_2)^2}{\lambda_{21}^0} \right) + (p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2) \tau_1 \right) (\cos(\omega t) + \omega \tau_1 \sin(\omega t))}{1 + (\omega \tau_1)^2} + \frac{\left( p_1^0 p_3^0 \left( \frac{x_2^2}{\lambda_{23}^0} + \frac{(x_3 - x_2)^2}{\lambda_{21}^0} \right) - (p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2) \tau_2 \right) (\cos(\omega t) + \omega \tau_2 \sin(\omega t))}{1 + (\omega \tau_2)^2} \right] \quad (23)$$

Величины  $p_i^0$ ,  $\lambda_{ij}^0$  и  $\tau_k$  в выражении (23) являются функциями постоянной растягивающей силы  $F_0$  (см. формулы (1), (2), (11), (12) и (20)).

### ПЕРЕХОД ОТ ДИСКРЕТНОЙ К ВЯЗКОУПРУГОЙ МОДЕЛИ

Динамика растяжения дискретной модели макромолекулы с двумя конформационными состояниями характеризуется одним временем релаксации [19, 20]. В соответствующей вязкоупругой модели каждое мономерное звено рассматривается как один элемент Кельвина, имеющий коэффициент упругости  $K_1$  и коэффициент внутреннего трения  $\zeta_1$  (или  $K_1$  и время релаксации  $\tau_1$ ). В модели с тремя конформационными состояниями и двумя временами релаксации вязкоупругая модель звена будет состоять из двух элементов Кельвина, каждый из которых характеризуется своим коэффициентом упругости  $K_i$  и своим ко-

эффициентом внутреннего трения  $\zeta_i$  ( $i = 1, 2$ ). Для такой модели выражение для отклонения длины цепочки от среднего значения  $L'(t) = (L_{tot}(t) - \langle L_{tot} \rangle)$  под действием осциллирующей силы приводится к виду (рис. 2б)

$$L'(t) = Nf_0 \left( \frac{(\cos(\omega t) + \omega \tau_1 \sin(\omega t))}{K_1(1 + (\omega \tau_1)^2)} + \frac{(\cos(\omega t) + \omega \tau_2 \sin(\omega t))}{K_2(1 + (\omega \tau_2)^2)} \right), \quad (24)$$

где характерное время релаксации  $i$ -го элемента (20)

$$\tau_i = \zeta_i / K_i \quad (25)$$

Связь коэффициентов упругости вязкоупругих элементов с параметрами дискретной модели можно получить из сопоставления выражений (23) и (24). Она дается формулами

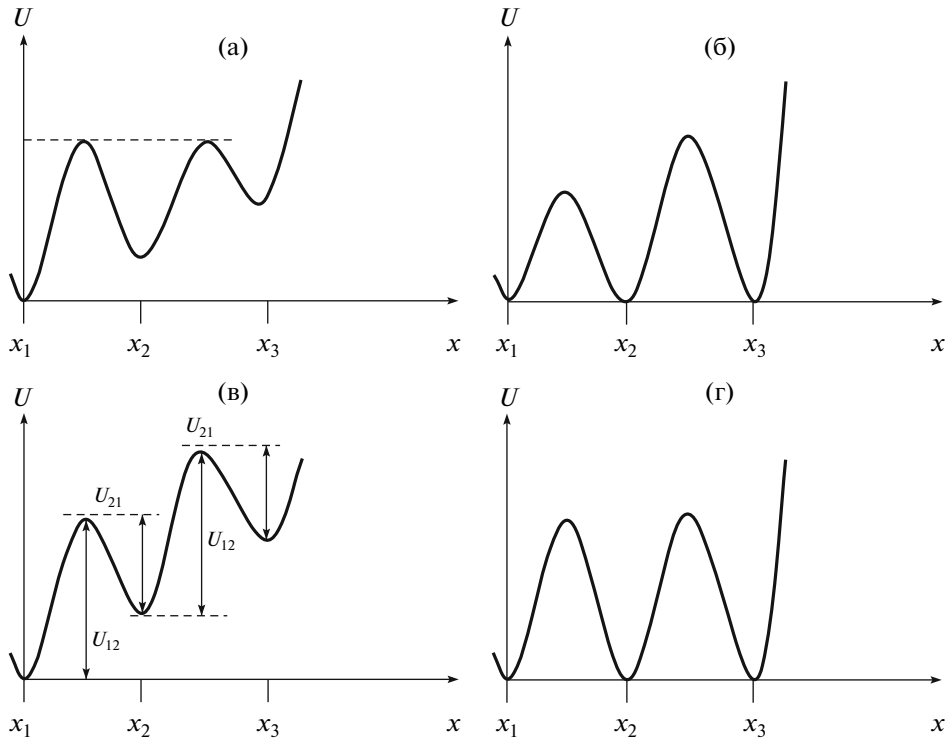
$$K_1 = \frac{k_B T(\tau_1 - \tau_2)}{\left( -p_1^0 p_3^0 \left( \frac{x_2^2}{\lambda_{23}^0} + \frac{(x_3 - x_2)^2}{\lambda_{21}^0} \right) + (p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2) \tau_1 \right)} \quad (26)$$

$$K_2 = \frac{k_B T(\tau_1 - \tau_2)}{\left( p_1^0 p_3^0 \left( \frac{x_2^2}{\lambda_{23}^0} + \frac{(x_3 - x_2)^2}{\lambda_{21}^0} \right) - (p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2) \tau_2 \right)} \quad (27)$$

Величины коэффициентов внутреннего трения  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  можно получить из выражения (25), используя соответствующие времена релаксации дискретной модели (см. выражение (20)). В настоящей работе представляется более удобным оперировать переменными  $\tau_i$  и  $K_i$ .

Отметим, что вязкоупругие параметры ( $\tau_i$  и  $K_i$ ) не соответствуют какому-либо одному конформационному состоянию или переходу из одного

состояния в другое. Они зависят от сложной комбинации стационарных вероятностей  $p_i^0$  и средних частот переходов через барьер  $\lambda_{i,j}^0$ . В некоторых случаях эти выражения упрощаются. Например, когда один из потенциальных барьеров равен бесконечности ( $U_1^{max} = \infty$  или  $U_2^{max} = \infty$ ), в выражении для длины цепочки (24) остается только второе слагаемое вследствие того, что все-



**Рис. 3.** Схема различных видов рельефа потенциальной энергии мономерных звеньев. а:  $U_1^{max} = U_2^{max}$ ; б:  $U_1^{min} = U_2^{min} = U_3^{min}$ ; в:  $U_{12} = U_{23}$ ,  $U_{21} = U_{32}$ ; г:  $U_1^{max} = U_2^{max}$ ,  $U_1^{min} = U_2^{min}$ .

гда обращается в бесконечность первое время релаксации  $\tau_1$ . В данном случае выражения для конечного времени релаксации и соответствующего коэффициента упругости совпадают с аналогичными выражениями, полученными в работах [19, 20] для модели звена с двумя изомерами. Другие виды рельефов потенциальной энергии звена с тремя состояниями (рис. 3), для которых вид вязкоупругих параметров звена (20), (26) и (27) упрощается, представлены в Приложении А.

### ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ОТ ЕЕ ДЕФОРМАЦИИ

В этом разделе проводится сравнение вязкоупругих параметров для двух- и трехконформационной моделей мономерного звена и устанавливается связь между вязкоупругими характеристиками, проявляющимися при деформации макромолекулы, и внутренними параметрами звеньев.

Эффективный коэффициент упругости всей макромолекулы может быть получен из силовой зависимости средней длины макромолекулы при статическом растяжении

$$K_{\Delta} = \left( \frac{d}{dF_0} \langle L_{rot} \rangle \right)^{-1} \quad (28)$$

В динамическом методе исследования обычно определяется величина, пропорциональная частотной зависимости спектральной плотности потерь (точнее, спектральной плотности мнимой части податливости)  $S(\omega)$  [20]

$$S(\omega) = \frac{2k_B T}{\omega} J''(\omega), \quad (29)$$

где  $J''$  – мнимая часть комплексной податливости  $J = J' + J''$ , которая связывает изменение длины цепочки  $L'(t)$  с переменной силой  $f_0 \cos(\omega t)$  (см. работу [26])

$$L'(t) = f_0 (J'(\omega) \cos(\omega t) + J''(\omega) \sin(\omega t)) \quad (30)$$

Коэффициент упругости может быть также определен по вещественной части податливости цепи с помощью выражения

$$K_{\Delta} = \left( \frac{1}{J'(\omega)} \right)_{\omega=0} \quad (31)$$

В качестве динамической характеристики макромолекулы обычно используется эффективный коэффициент внутреннего трения  $\zeta_{\Delta}$ , который выражается через спектральную плотность потерь при нулевой частоте  $S(\omega = 0)$  и эффективный коэффициент упругости  $K_{\Delta}$  [19, 20] как

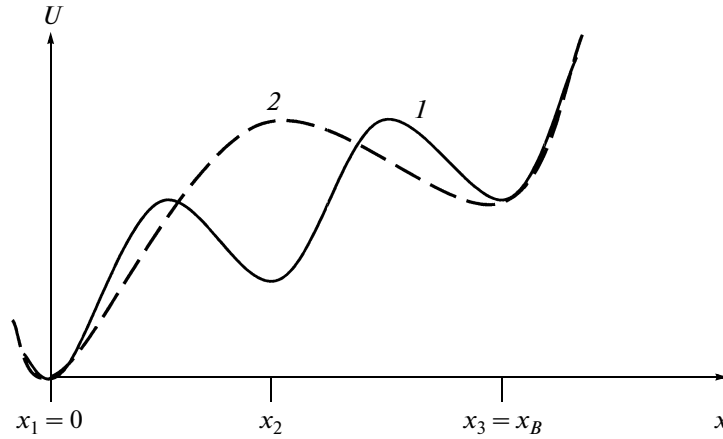


Рис. 4. Схема рельефа потенциальной энергии для модели звеньев с тремя (1) и двумя (2) поворотно-изомерными состояниями.

$$\zeta_{\Delta} = (K_{\Delta})^2 \frac{S(\omega)_{\omega=0}}{2k_B T} \quad (32)$$

Из соотношений (29) и (32) можно получить выражение для  $\zeta_{\Delta}$  через мнимую часть комплексной податливости  $J''(\omega)$ :

$$\zeta_{\Delta} = (K_{\Delta})^2 \left[ \frac{J''(\omega)}{\omega} \right]_{\omega=0} \quad (33)$$

Результаты эксперимента обычно представляют в виде зависимости вязкоупругих параметров ( $K_{\Delta}$  и  $\zeta_{\Delta}$ ) от величины постоянной растягивающей силы  $F_0$ . Поскольку в модель для звена с тремя состояниями входят два вязкоупругих элемента, выражения для вещественной и мнимой частей податливости определяются соотношениями (24) и (30) и имеют вид

$$J'(\omega) = N \left( \frac{1}{K_1(1+(\omega\tau_1)^2)} + \frac{1}{K_2(1+(\omega\tau_2)^2)} \right) \quad (34)$$

$$J''(\omega) = N \left( \frac{\omega\tau_1}{K_1(1+(\omega\tau_1)^2)} + \frac{\omega\tau_2}{K_2(1+(\omega\tau_2)^2)} \right) \quad (35)$$

В этом случае эффективный коэффициент упругости (31) с учетом (20), (26), (27) и (34) можно представить следующим образом:

$$K_{\Delta} = \frac{k_B T}{N(p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2)} \quad (36)$$

Эффективный коэффициент внутреннего трения (33) с учетом (35) выражается через коэффициенты упругости и времена релаксации как

$$\zeta_{\Delta} = (K_{\Delta})^2 \left[ \frac{\tau_1}{K_1} + \frac{\tau_2}{K_2} \right]$$

Коэффициент внутреннего трения  $\zeta_{\Delta}$  можно выразить через вероятности и длину мономерного

звена в различных состояниях, используя выражения (1), (3), (13), (20), (26), (27) и (A1):

$$\zeta_{\Delta} = \frac{K_{\Delta}}{\lambda_{23}^0} \left[ \frac{p_3^0}{p_2} (1 - p_3^0) + \frac{p_1^0}{p_2} g (1 - p_1^0) - \frac{x_2^2 + g(x_3 - x_2)^2}{\frac{p_2^0}{p_3} x_2^2 + \frac{p_2^0}{p_1} (x_3 - x_2)^2 + x_3^2} \right] \quad (37)$$

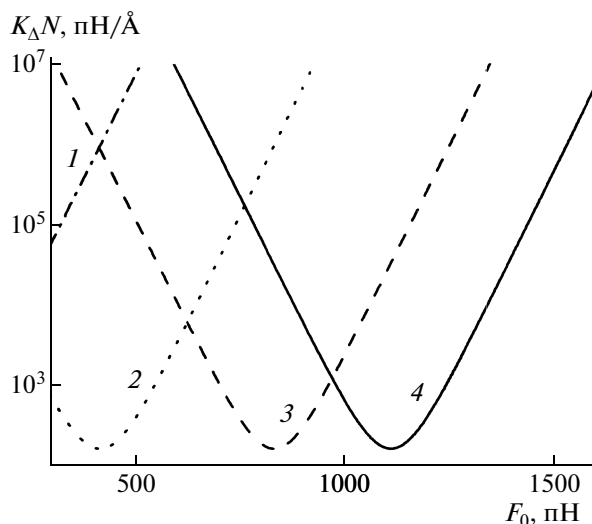
Выражения (36) и (37) могут быть применены для решения обратной задачи – определения по наблюдаемым силовым зависимостям вязкоупругих параметров  $K_{\Delta}$  и  $\zeta_{\Delta}$  конформационных параметров звена, таких как число состояний, энергия состояний и высота потенциальных барьеров, разделяющих эти состояния.

Сопоставление силовых зависимостей эффективного коэффициента упругости  $K_{\Delta}$  проводится для двух моделей мономерного звена. В первой модели существуют только два состояния, а во второй – три, причем предполагается, что в обеих моделях длина начального и конечного состояний совпадает (рис. 4)

$$x_1 = x_A = 0; x_3 = x_B \quad (38)$$

Связь  $K_{\Delta}$  с параметрами мономера для двухконформационной модели была получена в работах [19, 20] и рассмотрена в Приложении Б.

Силовые зависимости эффективного коэффициента упругости  $K_{\Delta}$  для звеньев с различными рельефами потенциальной энергии представлены на рис. 5 и 6. Для двухконформационной модели звена силовая зависимость  $K_{\Delta}$  может либо иметь один минимум, либо не иметь минимума вообще

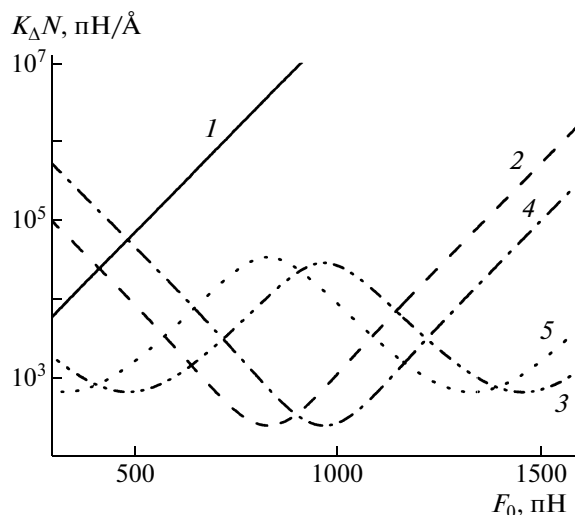


**Рис. 5.** Зависимость коэффициента упругости  $K_{\Delta}$  от постоянной растягивающей силы  $F_0$  для звеньев с двумя поворотно-изомерными состояниями при значениях энергии конечного состояния  $E_B = 0$  (1), 25.14 (2), 50.28 (3) и 58.66 кДж/моль (4).  $N$  – число звеньев в цепочке,  $x_B = 1 \text{ \AA}$  – изменение длины звена при переходе в конечное состояние.

(рис. 5). Минимум  $K_{\Delta}$  наблюдается при значении постоянной растягивающей силы  $F_{min}$ , которое отвечает равенству вероятностей заселенности двух состояний (см. Приложение Б или работу [20]). Этот факт позволяет получить простое выражение для расчета энергии конечного конформационного состояния в отсутствие растягивающей силы  $E_B^{min}$  (Б8)

$$E_B^{min} = F_{min}x_B \quad (39)$$

Для макромолекулы, состоящей из звеньев с тремя состояниями, в силовой зависимости эффективного коэффициента упругости  $K_{\Delta}$  может быть один или два минимума или не быть ни одного (рис. 6). Когда энергия конечного состояния меньше, чем начального ( $E_3^{min} < E_1^{min}$ , рис. 7а), в силовой зависимости  $K_{\Delta}$  не будет наблюдаться минимум. Если энергия конечного состояния больше начального, но меньше промежуточного ( $E_2^{min} > E_3^{min} > E_1^{min}$ , рис. 7б), то  $K_{\Delta}$  будет иметь один минимум. В случае, когда наименьшую энергию имеет начальное конформационное состояние, а наибольшую энергию – конечное ( $E_3^{min} > E_2^{min} > E_1^{min}$ , рис. 7в), в зависимости от структурных параметров звена (см. формулу (В4)) в силовой зависимости  $K_{\Delta}$  может наблюдаться один или два минимума. Подробный анализ наличия одного или двух минимумов в силовой зависимости  $K_{\Delta}$  представлен в Приложении В.



**Рис. 6.** Зависимость коэффициента упругости  $K_{\Delta}$  от постоянной растягивающей силы  $F_0$  для звеньев с тремя поворотно-изомерными состояниями при различных значениях энергии второго ( $E_2^{min}$ ) и третьего ( $E_3^{min}$ ) состояний.  $E_2^{min} = 0$  (1), 25.14 (2), 16.76 (3), 29.33 (4) и 14.67 кДж/моль (5);  $E_3^{min} = 0$  (1), 50.28 (2, 3) и 58.66 кДж/моль (4, 5).  $x_2 = 0.5 \text{ \AA}$  – изменение длины звена при переходе из первого состояния во второе,  $x_3 = 1 \text{ \AA}$  – изменение длины звена при переходе из первого состояния в третье.

Если существует два минимума в силовой зависимости  $K_{\Delta}$ , их положение позволяют получить простые выражения для энергий поворотно-изомерных состояний  $E_i^{min}$  (В5)–(В6)

$$E_2^{min} = F_1^{min}x_2, \quad (40)$$

$$E_3^{min} = F_1^{min}x_2 + F_2^{min}(x_3 - x_2), \quad (41)$$

так как в этих точках населенность двух из трех конформационных состояний равна.

Когда в силовых зависимостях  $K_{\Delta}(F_0)$  для звена с тремя состояниями имеется один минимум (рис. 6), неравенство (В4) не выполняется. Иными словами, промежуточное состояние при любых значениях  $F_0$  не становится наиболее энергетически выгодным. Поэтому второе состояние явным образом не проявляется в силовой зависимости  $K_{\Delta}$  (т.е. наблюдается один минимум). Значение силы  $F_{min}$ , при которой наблюдается минимум  $K_{\Delta}$ , позволяет определить энергию конечного состояния  $E_3^{min}$  (соотношение (В8))

$$E_3^{min} = F_{min}x_3 \quad (42)$$

Из выражений (39) и (42) следует, что в случае одного минимума его положение определяется только значением энергии конечного состояния. Это означает, что если в силовой зависимости

$K_{\Delta}(F_0)$  имеется только один минимум, то он может отвечать энергии конечного состояния как для двухпозиционной модели звена  $E_B^{min}$ , так и для трехпозиционной модели мономера  $E_3^{min}$ . Следовательно, в данном случае по положению минимума  $K_{\Delta}(F_{min})$  нельзя найти число состояний звена макромолекулы, поскольку всегда можно считать, что энергии конечного состояния для обоих типов звеньев совпадают

$$E_3^{min} = E_B^{min} \quad (43)$$

Для силовых зависимостей  $K_{\Delta}$  с одним минимумом поворотнo-изомерную структуру звена удобней всего определить по значению эффективного коэффициента упругости в точке минимума  $K_{min} = K_{\Delta}(F_{min})$ .

Величина  $K_{min}$  для макромолекулы, состоящей из звеньев с двумя равновесными состояниями, обозначаемая через  $K'_{min}$ , находится из соотношений (Б1) и (Б6) и представляется в форме

$$K'_{min} = 4k_B T / N x_B^2 \quad (44)$$

Интересно отметить, что выражение (44) не зависит от энергий равновесных состояний, т.е. если в силовой зависимости  $K_{\Delta}(F_0)$  макромолекулы, состоящей из звеньев с двумя равновесными состояниями, наблюдается минимум, то значение  $K_{\Delta}$  в точке минимума  $K'_{min}$  будет задаваться формулой (44).

Если в силовой зависимости  $K_{\Delta}(F_0)$  для звена с тремя состояниями имеется только один минимум, то он соответствует условию (В7). В этом случае величина минимума  $K''_{min} = K_{\Delta}(F_{min})$  зависит от параметров как конечного, так и промежуточного состояния. В общем случае значение  $K''_{min}$  зависит от безразмерного параметра

$$z = [(E_3^{min}/x_3)(E_2^{min}/x_2)]$$

Поскольку параметры конечного состояния совпадают для различных типов звеньев (см. выражения (38) и (43)), изменения  $z$  зависят от параметров промежуточного состояния ( $E_2^{min}$  и  $x_2$ ), а величина ( $E_3^{min}/x_3$ ) определяет характерный масштаб изменений. Наибольшее значение  $K''_{min}(z)$  достигается при  $z = 1$  и равно

$$\max(k''_{min}) = \frac{9k_B T}{N(x_2^2 + (x_3 - x_2)^2 + x_3^2)} \quad (45)$$

При уменьшении  $z$  величина  $K''_{min}(z)$  уменьшается и стремится к значению  $K'_{min}$ , соответствующему двухконформационному звену (44). Фактически получается, что при увеличении энергии проме-

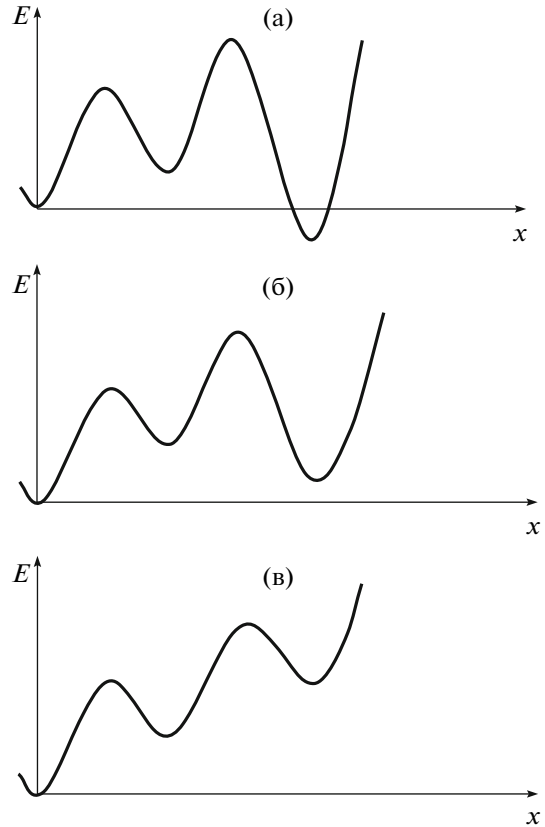
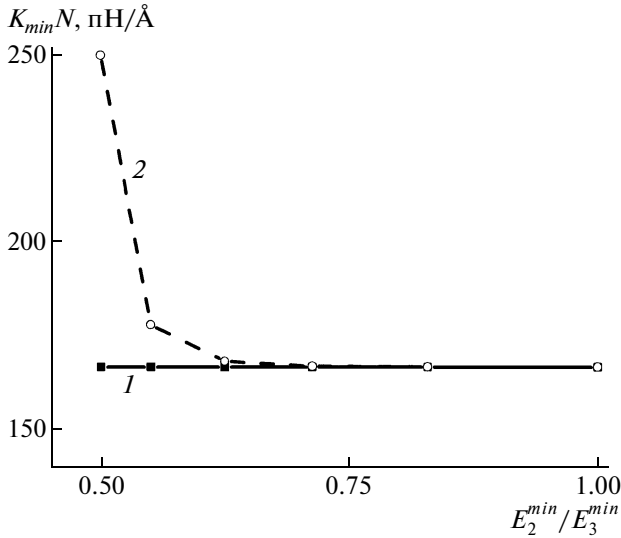


Рис. 7. Схемы рельефа потенциальной энергии звена с тремя поворотнo-изомерными состояниями, для которых в силовой зависимости  $K_{\Delta}$  нет (а), наблюдается один (б) или два минимума (в).

жуточного состояния в отсутствие постоянной растягивающей силы (т.е.  $E_2^{min}$ ) данное состояние становится менее выгодным по сравнению с конечным состоянием. Это означает, что звенья при возрастании растягивающей силы переходят сразу из начального состояния в конечное. Такой переход в звене с тремя состояниями будет аналогичен переходам в звене с двумя состояниями, а силовые зависимости эффективного коэффициента упругости  $K_{\Delta}(F_0)$  для обоих типов звеньев будут совпадать. Для примера на рис. 8 изображена зависимость  $K''_{min}(z)$ , когда  $x_3 = 2x_2$ .

Для звена с тремя состояниями минимальное значение равновесного коэффициента упругости  $K''_{min} = K_{\Delta}(F_{min})$  при использовании выражений (1)–(3), (36) и (В7) позволяет вычислить энергию промежуточного состояния  $E_2^{min}$

$$E_2^{min} = F_{min} x_2 - \ln \left( \left( \frac{N K_{min} (x_2^2 + (x_3 - x_2)^2)}{2k_B T} - 2 \right) + \right)$$



**Рис. 8.** Зависимость минимального значения коэффициента упругости  $K_{\Delta}$  от отношения  $E_2^{min}/E_3^{min}$  для двух- (1) и трехконформационного звена (2) при  $E_B^{min} = E_3^{min} = 50.28$  кДж/моль.  $x_B = x_3 = 1$  Å – изменение длины мономера при переходе из начального состояния в конечное.

$$+ \sqrt{\left( \frac{NK_{min}(x_2^2 + (x_3 - x_2)^2)}{2k_B T} - 2 \right)^2 + \left( \frac{NK_{min}x_3^2}{k_B T} - 4 \right)}$$

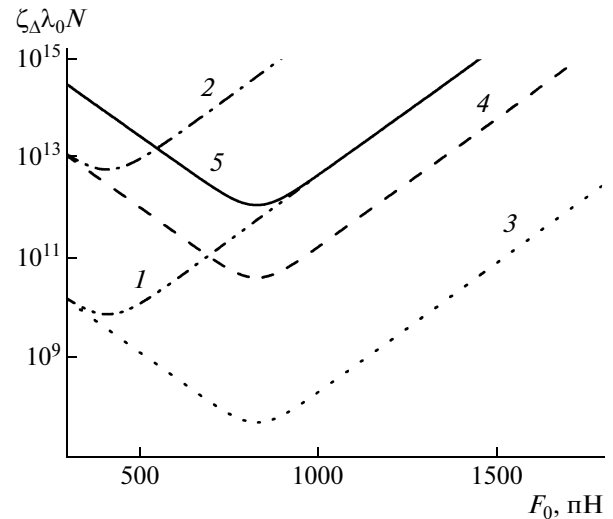
Если в силовых зависимостях  $K_{\Delta}(F_0)$  для макромолекулы, состоящей из звеньев с тремя состояниями, минимум отсутствует (рис. 6), соотношения (Б6) и (В1) не выполняются. Такая ситуация возможна только, если при  $F_0 = 0$

$$p_3^0 \geq p_1^0, \quad p_3^0 \geq p_2^0; \quad p_B^0 \geq p_A^0$$

Иными словами, при любых значениях постоянной растягивающей силы (в том числе и при ее отсутствии) конечное состояние в обоих типах звеньев всегда является наиболее выгодным. Поэтому в данном случае поворотной-изомерной структура звена фактически не проявляется и установить число равновесных состояний звена по силовой зависимости  $K_{\Delta}(F_0)$  невозможно.

*Исследование силовых зависимостей эффективного коэффициента внутреннего трения  $\zeta_{\Delta}$  для различных типов звеньев проводили в предположении, что энергия  $E_{max}$ , соответствующая вершине барьера для двухконформационного звена, равна энергии  $E_2^{max}$  для вершины последнего барьера трехпозиционного мономера. Предполагается также, что для обоих типов моделей положения, отвечающие вершинам барьеров, находятся по середине между ближайшими равновесными состояниями, т.е.*

$$x^{max} = x_B/2; \quad x_1^{max} = x_2/2; \quad x_2^{max} = (x_2 + x_3)/2 \quad (46)$$



**Рис. 9.** Зависимость коэффициента внутреннего трения  $\zeta_{\Delta}$  от постоянной растягивающей силы  $F_0$  для макромолекулы, состоящей из звеньев с двумя поворотной-изомерными состояниями при  $E_B^{min} = 25.14$  (1, 2) и  $50.28$  кДж/моль (3–5);  $E_{max} = 58.66$  (1, 3),  $75.42$  (2, 4) и  $83.8$  кДж/моль (5).

На рис. 9 и 10 представлены зависимости эффективного коэффициента внутреннего трения  $\zeta_{\Delta}$  от постоянной растягивающей силы  $F_0$  для двух- и трехпозиционной модели звеньев. При рассмотренных различных значениях энергии звеньев указанные зависимости характеризовались минимумами. Положения минимумов совпадают с минимумами силовой зависимости  $K_{\Delta}(F_0)$  для обоих типов звеньев, поэтому они отвечают соотношениям (Б6) и (В1) и определяются параметрами равновесных состояний.

Случай, когда в силовых зависимостях  $\zeta_{\Delta}(F_0)$  отсутствует минимум, не рассматривался, поскольку фактически при растяжении таких макромолекул механизм изменения поворотной-изомерной структуры звеньев не проявляется.

Для двухконформационной модели звена в силовой зависимости  $\zeta_{\Delta}(F_0)$  может наблюдаться только один минимум (рис. 9). Используя значения  $\zeta_{min} = \zeta_{\Delta}(F_{min})$  и  $K'_{min}$  в точке минимума и соотношения (Б1)–(Б3), (Б6) и (46), можно определить эффективную энергию потенциального барьера звена как

$$E_{max} = F_{min} \frac{x_B}{2} + k_B T \ln \left[ \frac{2\lambda_0 \zeta_{min}}{K'_{min}} \right]$$

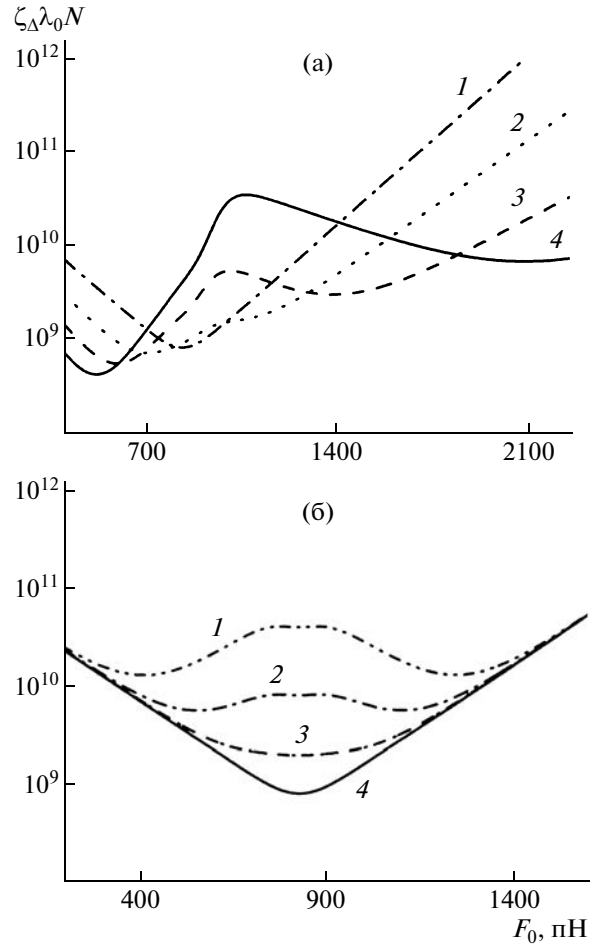
В случае звена с тремя равновесными состояниями на силовой зависимости  $\zeta_{\Delta}(F_0)$  может быть один или два минимума.

Когда силовые зависимости  $\zeta_{\Delta}(F_0)$  характеризуются двумя минимумами (рис. 10), то, как и в

случае  $K_{\Delta}(F_0)$ , это означает, что звено растягиваемой макромолекулы имеет три поворотно-изомерных состояния. Как уже упоминалось выше, значения сил, при которых наблюдаются минимумы, совпадают с положениями минимумов  $K_{\Delta}(F_0)$  и определяются параметрами равновесных состояний (см. выражение (В1)). Значения минимумов  $\zeta_i^{min} = \zeta_{\Delta}(F_i^{min})$  позволяют получить два соотношения для вычисления эффективных энергий барьеров в дискретной модели звена с тремя состояниями:

$$\zeta_1^{min} = \frac{K_1^{min}}{\lambda_{23}(F_1^{min})} \left[ (1 - 2p_2^0(F_1^{min})) + g(F_1^{min})(1 - p_2^0(F_1^{min})) - \frac{x_2^2 + g(F_1^{min})(x_3 - x_2)^2}{\frac{p_2^0(F_1^{min})}{(1 - 2p_2^0(F_1^{min}))}x_2^2 + (x_3 - x_2)^2 + x_3^2} \right] \quad (47)$$

$$\zeta_2^{min} = \frac{K_2^{min}}{\lambda_{23}(F_2^{min})} \left[ (1 - p_2^0(F_2^{min})) + g(F_2^{min})(1 - 2p_2^0(F_2^{min})) - \frac{x_2^2 + g(F_2^{min})(x_3 - x_2)^2}{x_2^2 + \frac{p_2^0(F_2^{min})}{(1 - 2p_2^0(F_2^{min}))}(x_3 - x_2)^2 + x_3^2} \right] \quad (48)$$



**Рис. 10.** Зависимость коэффициента внутреннего трения  $\zeta_{\Delta}$  от постоянной растягивающей силы  $F_0$  для макромолекулы, состоящей из звеньев с тремя состояниями с  $E_3^{min} = 50.28$  кДж/моль,  $E_1^{max} = 50.28$  кДж/моль,  $E_2^{max} = 75.42$  кДж/моль. а:  $x_2 = 0.5$  (1),  $0.6$  (2),  $0.7$  (3) и  $0.8$  Å (4) и  $E_2^{min} = 25.14$  кДж/моль; б:  $E_2^{min} = 12.57$  (1),  $16.76$  (2),  $20.95$  (3) и  $25.14$  кДж/моль (4) и  $x_2 = 0.5$  Å.  $x_3 = 1$  Å – изменение длины звена при переходе из начального состояния в конечное состояние.

С использованием (1)–(3) и (11)–(13) из выражений (47) и (48) находятся эффективные энергии барьеров

$$E_1^{max} = E_2^{max} + k_B T \ln \left( \frac{\frac{K_1^{min} B_1}{\lambda_0 \zeta_1^{min}} \exp\left(\frac{-F_1^{min}(x_2 - x_1^{max}) + F_2^{min}(x_2^{max} - x_1^{max})}{k_B T}\right) - \frac{K_2^{min} B_2}{\lambda_0 \zeta_2^{min}} \exp\left(\frac{F_2^{min}(x_2^{max} - x_2)}{k_B T}\right)}{\frac{K_2^{min} A_2}{\lambda_0 \zeta_2^{min}} \exp\left(\frac{(F_2^{min} - F_1^{min})(x_2^{max} - x_1^{max})}{k_B T}\right) - \frac{K_1^{min} A_1}{\lambda_0 \zeta_1^{min}}}\right) \quad (49)$$



$$E_2^{max} = E_2^{min} + k_B T \ln \left( \frac{\frac{\lambda_0 \zeta_1^{min}}{K_1^{min} B_1} \exp \left( \frac{F_1^{min} (x_2^{max} - x_2^{min})}{k_B T} \right) - \frac{\lambda_0 \zeta_2^{min}}{K_2^{min} B_2} \exp \left( \frac{F_2^{min} (x_2^{max} - x_2^{min})}{k_B T} \right)}{\frac{A_1}{B_1} \exp \left( \frac{(F_2^{min} - F_1^{min}) (x_2^{max} - x_1^{max})}{k_B T} \right) - \frac{A_2}{B_2}} \right), \quad (50)$$

где

$$A_1 = 1 - 2p_2^0(F_1^{min}) - \frac{x_2^2}{\frac{p_2^0(F_1^{min})}{(1 - 2p_2^0(F_1^{min}))} x_2^2 + (x_3 - x_2)^2 + x_3^2}$$

$$B_1 = 1 - p_2^0(F_1^{min}) - \frac{(x_3 - x_2)^2}{\frac{p_2^0(F_1^{min})}{(1 - 2p_2^0(F_1^{min}))} x_2^2 + (x_3 - x_2)^2 + x_3^2}$$

$$A_2 = 1 - p_2^0(F_2^{min}) - \frac{x_2^2}{x_2^2 + \frac{p_2^0(F_2^{min})}{(1 - 2p_2^0(F_2^{min}))} (x_3 - x_2)^2 + x_3^2}$$

$$B_2 = 1 - 2p_2^0(F_2^{min}) - \frac{(x_3 - x_2)^2}{x_2^2 + \frac{p_2^0(F_2^{min})}{(1 - 2p_2^0(F_2^{min}))} (x_3 - x_2)^2 + x_3^2}$$

Если в силовой зависимости  $\zeta_\Delta(F_0)$  наблюдается только один минимум, вычислить величину барьеров для звена с тремя конформационными состояниями не удастся вследствие того, что имеется только одно уравнение, соответствующее значению коэффициента внутреннего трения в точке минимума  $\zeta_{min} = \zeta_\Delta(F_{min})$ , для двух неизвестных величин ( $E_1^{max}$  и  $E_2^{max}$ ).

Таким образом, наличие двух минимумов в силовых зависимостях вязкоупругих параметров ( $\zeta_\Delta(F_0)$  и  $K_\Delta(F_0)$ ) макромолекулы означает, что звено макромолекулы имеет три конформационных состояния. Энергия этих состояний и высота барьеров вычисляются с помощью выражений (40), (41), (49) и (50). В данном случае находится однозначная связь между параметрами дискретной модели звена и вязкоупругими свойствами макромолекулы при растяжении ее за концы. Если в силовых зависимостях вязкоупругих параметров наблюдается один минимум, то определить число состояний можно по значению минимумов указанных зависимостей. Тогда для трехконформационной модели звена из экспериментальных данных удастся найти только равновесные параметры конформационных состояний звена.

### СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В работах [7–13, 19, 20] экспериментальные данные для декстрана были интерпретированы на базе модели мономера с двумя изомерными состояниями. Получены оценки длины ( $x_A$ ,  $x_B$ ) и энергий ( $E_A^{min}$ ,  $E_B^{min}$ ), отвечающих каждому изомеру, а также положения  $x^{max}$  и высота барьера для переходного состояния  $E^{max}$ . С использованием этих оценок, которые приведены ниже, и (Б1)–(Б5) были построены теоретические зависимости  $K_\Delta$  и  $\zeta_\Delta$  от растягивающей силы (рис. 11 и 12).

Энергия	$E^{max}$	$E_A^{min}$	$E_B^{min}$
Значение, кДж/моль	75.42	0	50.28
Длина	$x_A$	$x_B$	$x^{max}$
Значение, нм	0	0.1	0.05

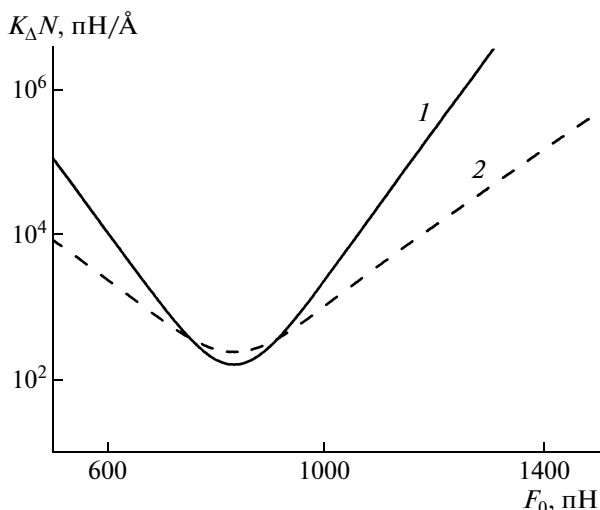
При выборе параметров модели с тремя состояниями мы исходили из результатов экспериментальной работы [21] и работ по молекулярно-динамическому моделированию декстрана [22–25], где показано, что положение промежуточного состояния отвечает середине расстояния между начальным и конечным состояниями (т.е.  $x_2 \approx (x_3 - x_1)/2$ ). Что касается формы потенциала звена, то нами использован наиболее простой случай симметричного потенциала (рис. 3в), в котором энергии промежуточного состояния и соответствующего барьера задаются соотношениями

$$E_2^{min} = (E_1^{min} + E_3^{min})/2,$$

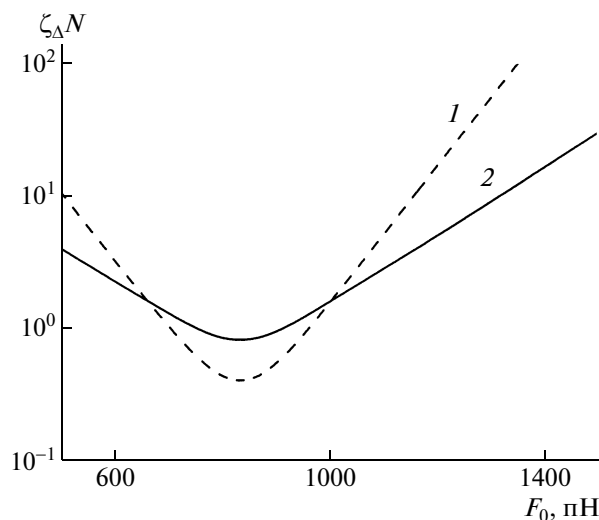
$$E_1^{max} = E_2^{max} - E_2^{min}$$

Энергии начального и конечного состояний для звена с тремя состояниями полагали равными соответствующим энергиям для двухпозиционной модели (т.е.  $E_3^{min} = E_B^{min}$ ,  $E_2^{max} = E^{max}$ ). Выбранные параметры звена с тремя состояниями приведены ниже.

Энергия	$E_1^{max}$	$E_2^{max}$	$E_1^{min}$	$E_2^{min}$	$E_3^{min}$
Значение, кДж/моль	50.28	75.42	0	25.14	50.28
Длина	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1^{max}$	$x_2^{max}$
Значение, нм	0	0.05	0.1	0.025	0.075



**Рис. 11.** Зависимость коэффициента упругости  $K_{\Delta}$  от постоянной растягивающей силы  $F_0$  для двух- (1) и трехконформационной модели звена декстрана (2).



**Рис. 12.** Зависимость коэффициента внутреннего трения  $\zeta_{\Delta}$  от постоянной растягивающей силы  $F_0$  для двух- (1) и трехконформационной модели звена декстрана (2).

Для этих значений параметров с помощью соотношений (1), (2), (11), (12), (36) и (37) построены теоретические зависимости  $K_{\Delta}$  и  $\zeta_{\Delta}$  от растягивающей силы (рис. 11 и 12). Для обеих моделей на силовых зависимостях  $K_{\Delta}$  и  $\zeta_{\Delta}$  наблюдается только один минимум. Как отмечалось выше, такое поведение в общем случае характерно для двухпозиционной модели. Трехпозиционная модель в общем случае должна давать два минимума, однако возможны такие соотношения параметров мономера, когда проявляется только один минимум. Именно такой случай реализуется для используемой трехпозиционной модели декстрана.

Возникает вопрос, можно ли даже в этом случае установить, какой модели, двух- или трехпозиционной, соответствуют экспериментальные данные для декстрана?

Ответ на поставленный вопрос дает сравнение предсказаний теории для коэффициента упругости в точке минимума  $K_{min}$  (см. предыдущий раздел) с экспериментальными данными. Если звено декстрана имеет только два конформационных состояния, то в этой точке теория предсказывает величину эффективного коэффициента упругости (см. выражение (44) с учетом оценок параметров звена)

$$K_{min} = K'_{min} \approx (167/N) \text{ пН/Å} \quad (51)$$

В случае трехпозиционной модели мономера теория предсказывает, что  $K''_{min}(z)$  в зависимости от потенциальной энергии промежуточного состоя-

ния может (в соответствии с (44) и (45)) меняться в интервале

$$(167/N) \text{ пН/Å} \leq K''_{min}(z) \leq (250/N) \text{ пН/Å} \quad (52)$$

Для используемого потенциала (см. приведенные выше параметры звена) параметр  $K_{\Delta}$  в точке минимума имеет наибольшую величину

$$K_{min} = K''_{min} = (250/N) \text{ пН/Å} \quad (53)$$

Экспериментальное значение  $K_{min} = K_{\Delta}(F_{min})$  может быть получено из данных работ [19, 20], где определяли силовую зависимость величины  $\tilde{K}_{\Delta}(F_0)$ , которая не зависит от числа звеньев в цепочке  $N$  и связана с  $K_{\Delta}(F_0)$  соотношением

$$\tilde{K}_{\Delta}(F_0) = K_{\Delta}(F_0) \langle L_{tot} \rangle (F_0)$$

Тогда

$$K_{min}(F_{min}) = \tilde{K}_{min}(F_{min}) / \langle L_{tot} \rangle (F_{min})$$

Наименьшее наблюдаемое значение в области минимума  $\tilde{K}_{\Delta}(F_{min})$  находится в интервале

$$1100 \text{ пН} \leq \tilde{K}_{\Delta}(F_{min}) \leq 1300 \text{ пН}$$

Для оценки экспериментального значения  $K_{min}$  необходимо знать полную длину цепи  $\langle L_{tot} \rangle (F_{min})$ .

В точке минимума вероятность нахождения звена в начальном и конечном состояниях одинакова (см. выражения (Б6) и (В7)), тогда из (22) и  $x_2 \approx (x_3 - x_1)/2$  получаем

$$\langle L_{tot} \rangle (F_{min}) = N(L_0 + x_3/2)$$

Заметим, что, поскольку  $x_3 = x_B$ , длина  $\langle L_{tot} \rangle (F_{min})$  для обеих моделей одинакова.

Из экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования [7–13, 19–25] следует, что  $L_0$  может принимать значения в интервале  $4.4 \text{ \AA} \leq L_0 \leq 5.2 / \text{ \AA}$  и соответственно  $4.9 \text{ \AA} \leq \frac{\langle L_{tot} \rangle (F_{min})}{N} \leq 5.7 / \text{ \AA}$  (см. значения  $x_3$ , приведенные выше).

Таким образом, экспериментальное значение  $K_{min}$  находится в интервале

$$(193/N) \text{ пН/ \AA} \leq K'_{min} \leq (263/N) \text{ пН/ \AA} \quad (54)$$

Из сравнения соотношений (51)–(54) следует, что экспериментальное значение  $K_{min}$  существенно превышает величину, предсказываемую теорией для двухконформационной модели, и в то же время находится в допустимом интервале для трехконформационной. Этот результат является еще одним подтверждением того, что для мономерного звена декстрана существуют три конформационных состояния.

Теория также предсказывает различия в значениях эффективного коэффициента трения в точке минимума  $\zeta_{min}$  для рассматриваемых моделей, и сравнение с экспериментальными данными могло бы служить дополнительным аргументом в пользу одной из них. Однако точность имеющихся значений  $\zeta_{min}$ , полученных из данных динамического метода АСМ при растяжении декстрана [19, 20], не позволяет сделать корректный выбор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена теория вязкоупругого поведения силно вытянутой макромолекулы, состоящей из звеньев, имеющих три конформационных состояния. Получена связь между параметрами звена и вязкоупругими характеристиками (коэффициентами упругости и внутреннего трения), которые определяются по данным статических и динамических экспериментов с деформированной макромолекулой в частотной АСМ.

Установлено, что в силовых зависимостях вязкоупругих параметров в случае трехконформационного звена может наблюдаться один или два минимума, тогда как в модели с двумя состояниями всегда имеется только один минимум. Таким образом, наличие на экспериментальных зависимостях двух минимумов означает, что мономерное звено имеет более двух равновесных состояний. В данном случае можно однозначно опреде-

лить параметры (энергии состояний, высоты барьеров и их положения) трехконформационной модели звена по вязкоупругим свойствам растянутой макромолекулы.

Если в силовых зависимостях вязкоупругих параметров наблюдается один минимум, то существует возможность выбора между двух- и трехконформационными моделями по значениям параметров в этом минимуме. В данном случае для трехпозиционной модели звена из данных по частотной АСМ удастся найти только равновесные параметры конформационных состояний звена (энергию состояний и их положение).

Разработанная теория была применена для анализа экспериментальных вязкоупругих характеристик макромолекулы декстрана, у которой имеется один минимум. Для декстрана значения экспериментальных вязкоупругих характеристик лучше соответствуют трехконформационной модели звена декстрана.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### *А. Вязкоупругие параметры мономерного звена для различных типов звеньев с тремя состояниями*

В данном приложении рассматриваются различные типы звеньев с тремя конформационными состояниями (рис. 3), в которых их вязкоупругие параметры (20), (26) и (27) упрощаются. Представленные на рис. 3 рельефы потенциальной энергии звена могут также наблюдаться для одного и того же звена при различных значениях постоянной растягивающей силы. Постоянная сила  $F_0$  влияет на вязкоупругие параметры через величины  $p_i^0$  и  $\lambda_{i,j}^0$ , которые зависят от потенциального рельефа звена, определяемого внутримолекулярными взаимодействиями (через  $E_i^{min}$ ,  $E_i^{max}$ ,  $x_i$  и  $x_i^{max}$ ) и действием силы  $F_0$ .

Выражения (20), (26) и (27) упрощаются, в частности в том случае, когда сила  $F_0$  такова, что эффективные энергии потенциальных барьеров оказываются одинаковыми ( $U_1^{max} = U_2^{max}$ ) при произвольных  $U_i^{min}$ , рис. 3а) и соответственно средние значения частоты переходов  $\lambda_{23}^0$  и  $\lambda_{21}^0$  становятся равными. В этом случае, используя формулы (1), (2) и (11)–(13), выражения (20), (26) и (27) можно привести к виду

$$\tau_{1,2} = \frac{2}{\lambda_{21}^0 \left( \frac{1-p_3^0}{p_1^0} + \frac{1-p_1^0}{p_3^0} \mp \sqrt{4 + \left( \frac{1-p_3^0}{p_1^0} - \frac{1-p_1^0}{p_3^0} \right)^2} \right)}$$

$$K_1 = \frac{k_B T (\tau_1 - \tau_2)}{\left( -\frac{p_1^0 p_3^0}{\lambda_{21}^0} (x_2^2 + (x_3 - x_2)^2) + (p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2) \tau_1 \right)}$$

$$K_2 = \frac{k_B T (\tau_1 - \tau_2)}{\left( \frac{p_1^0 p_3^0}{\lambda_{21}^0} (x_2^2 + (x_3 - x_2)^2) - (p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2) \tau_2 \right)}$$

В другом частном случае, когда все конформационные состояния имеют равные вероятности населенностей  $p_i^0 = 1/3$  (т.е. имеют одинаковую

равновесную энергию  $U_i^{min} = 0$ , см. формулу (1) и рис. 3б), выражения (20), (26) и (27) с учетом (3), (12) и (13) представляются в виде

$$\tau_{1,2} = \frac{1}{\lambda_{21}^0 (1 + g \mp \sqrt{1 - g + g^2})}$$

$$K_1 = \frac{3k_B T \sqrt{1 - g + g^2}}{\left[ -\left( x_2^2 + g(x_3 - x_2)^2 \right) + g \left( x_2^2 + (x_3 - x_2)^2 + x_3^2 \right) / \left( 1 + g - \sqrt{1 - g + g^2} \right) \right]}$$

$$K_2 = \frac{3k_B T \sqrt{1 - g + g^2}}{\left[ \left( x_2^2 + g(x_3 - x_2)^2 \right) - g \left( x_2^2 + (x_3 - x_2)^2 + x_3^2 \right) / \left( 1 + g + \sqrt{1 - g + g^2} \right) \right]}$$

где  $g = \lambda_{23}^0 / \lambda_{21}^0$  – безразмерный параметр, зависящий от разницы высоты потенциальных барьеров

$$g = \exp \left[ -\frac{U_2^{max} - U_1^{max}}{k_B T} \right] \quad (A1)$$

В случае используемого нами потенциала, для которого  $U_1^{max} = U_2^{max} - U_2^{min}$  и  $U_1^{max} - U_2^{min} = U_2^{max} - U_3^{min}$  (рис. 3в), выполняются равенства  $\lambda_{12}^0 = \lambda_{23}^0$  и  $\lambda_{21}^0 = \lambda_{32}^0$ , выражения (20), (26) и (27) с использованием (13) можно представить так:

$$\tau_{1,2} = \frac{1}{\lambda_{12}^0 \left( 1 + \frac{p_1^0}{p_2^0} \mp \sqrt{\frac{p_1^0}{p_2^0}} \right)}$$

$$K_1 = \frac{2k_B T \sqrt{\frac{p_1^0}{p_2^0}} / \left( 1 + 2\frac{p_1^0}{p_2^0} \right)}{\left( -p_1^0 p_3^0 x_2^2 - p_1^0 p_2^0 (x_3 - x_2)^2 + (p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2) \lambda_{12}^0 \tau_1 \right)}$$

$$K_2 = \frac{2k_B T \sqrt{\frac{p_1^0}{p_2^0}} / \left( 1 + 2\frac{p_1^0}{p_2^0} \right)}{\left( p_1^0 p_3^0 x_2^2 + p_1^0 p_2^0 (x_3 - x_2)^2 - (p_1^0 p_2^0 x_2^2 + p_2^0 p_3^0 (x_3 - x_2)^2 + p_1^0 p_3^0 x_3^2) \lambda_{12}^0 \tau_2 \right)}$$

Для этого потенциала величины энергии конформационных состояний и высоты барьеров становятся равными в минимуме. Иначе говоря, при  $F_0 = F_{min}$  значения  $U_i^{min}(F_{min}) = 0$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и  $U_1^{max}(F_{min}) = U_2^{max}(F_{min})$  (рис. 3г) и можно получить простые соотношения между вязкоупругими характеристиками элементов и параметрами дискретной модели звена. Выражения (20), (26) и (27)

с использованием (1)–(3), (11)–(13) приводятся к виду

$$\tau_1 = \left( \lambda_0 \exp \left[ -\frac{E_1^{max} - F_{min} x_1^{max}}{k_B T} \right] \right)^{-1} = \left( \lambda_0 \exp \left[ -\frac{E_2^{max} - E_2^{max} - F_{min} (x_2^{max} - x_2)}{k_B T} \right] \right)^{-1}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{3} \left( \lambda_0 \exp \left[ -\frac{E_1^{max} - F_{min} x_1^{max}}{k_B T} \right] \right)^{-1} =$$

$$= \frac{1}{3} \left( \lambda_0 \exp \left[ -\frac{E_2^{max} - E_2^{max} - F_{min} (x_2^{max} - x_2)}{k_B T} \right] \right)^{-1}$$

$$K_1 = k_B T \left( \frac{9}{x_2^2 + (x_3 - x_2)^2 + x_3^2} \right)$$

$$K_2 = k_B T \left( \frac{18}{(x_3 - 2x_2)^2} \right)$$

В этом случае  $\tau_1 = 3\tau_2$ . Интересно отметить, что при  $x_3 = 2x_2$  (т.е. когда второе состояние находится точно посередине между первым и третьим) будет проявляться только одно время релаксации –  $\tau_1$ , так как коэффициент упругости второго элемента равен бесконечности или вклад второго времени релаксации в изменение длины цепочки (24) равен нулю ( $K_2^{-1} = 0$ ). Данный эффект связан с тем, что средние частоты перехода во второе состояние и из него одинаковы и, следовательно, населенность второго состояния не меняется. Звено фактически “проскакивает” второе состояние и непосредственно переходит из первого состояния в третье. Тогда динамическая модель описывается только одним вязкоупругим элементом.

*Б. Вязкоупругие параметры цепочки, состоящей из звеньев с двумя поворотно-изомерными состояниями*

Для модели звена с двумя конформационными состояниями в работах [19, 20] были получены выражения для эффективного коэффициента упругости  $K_\Delta$  и эффективного коэффициента внутреннего трения  $\zeta_\Delta$ , которые могут быть рассчитаны из экспериментальных данных по растяжению цепочки методом АСМ.

$$K_\Delta = \frac{k_B T}{N p_A^0(F_0) p_B^0(F_0) x_B^2} \quad (Б1)$$

$$\zeta_\Delta = K_\Delta \tau, \quad (Б2)$$

где характерное время релаксации звена в двухконформационной модели

$$\tau = \lambda_0^{-1} \left( \exp \left[ -\frac{E_{max} - F_0 x^{max}}{k_B T} \right] + \right. \\ \left. + \exp \left[ -\frac{E_{max} - E_B^{min} + F_0 (x_B - x^{max})}{k_B T} \right] \right)^{-1} \quad (Б3)$$

В формулы (Б1)–(Б3) входят вероятность начального состояния

$$p_A^0 = \frac{1}{1 + \exp \left( -\frac{E_B^{min} - F_0 x_B}{k_B T} \right)} \quad (Б4)$$

и вероятность конечного состояния

$$p_B^0 = \frac{\exp \left( -\frac{E_B^{min} - F_0 x_B}{k_B T} \right)}{1 + \exp \left( -\frac{E_B^{min} - F_0 x_B}{k_B T} \right)}, \quad (Б5)$$

$E_B^{min}$  – энергия конечного состояния в отсутствие внешней растягивающей силы,  $E^{max}$  – эффективная энергия барьера между равновесными состояниями, отсчитываемая от энергии начального состояния ( $E_A^{min} = 0$ ); и длины:  $x_B$  и  $x^{max}$  – длина звена в конечном состоянии и положение барьера, отсчитываемые от начального состояния ( $x_A = 0$ ).

В силовой зависимости коэффициента упругости цепочки  $K_\Delta$  минимум наблюдается при значении постоянной растягивающей силы  $F_{min}$ , отвечающем соотношению [20]

$$p_A^0(F_{min}) = p_B^0(F_{min}) = 1/2 \quad (Б6)$$

Из условия (47) с учетом формул (39), (40) следует неравенство

$$E_B^{min} > 0, \quad (Б7)$$

которое является условием существования минимума в силовой зависимости эффективного коэффициента упругости  $K_\Delta$  для модели звена с двумя состояниями. Соотношение (Б6) с учетом (Б4) и (Б5) позволяет вычислить энергию конечного конформационного состояния  $E_B^{min}$  для модели мономера с двумя состояниями

$$E_B^{min} = F_{min} x_B \quad (Б8)$$

*В. Исследование силовой зависимости коэффициента упругости цепочки  $K_\Delta$*

Как и для двухконформационной модели мономерного звена, минимумы силовой зависимости коэффициента упругости  $K_\Delta$  соответствуют равенству заселенностей любых двух состояний. В данном приложении исследуется вопрос о количестве минимумов в силовой зависимости  $K_\Delta$  и на этой основе проводится расчет параметров звена.

В общем виде условие существования минимума  $K_\Delta$  может быть представлено в форме

$$p_i^0 = p_j^0; \quad p_i^0 \geq p_k^0 \quad (Б1)$$

Здесь индексы  $i, j$  и  $k$  обозначают номера конформационных состояний и могут принимать значения 1, 2 и 3.

Для звена, изображенного на рис. 7в, в силовой зависимости  $K_{\Delta}(F_0)$  наблюдается два минимума. С возрастанием растягивающей силы  $F_0$  вначале становятся одинаковыми населенности первого и второго состояний, и в первом минимуме

$$p_1^0(F_1^{min}) = p_2^0(F_1^{min}); \quad p_2^0(F_1^{min}) > p_3^0(F_1^{min}) \quad (B2)$$

( $F_1^{min}$  – положение минимума  $K_{\Delta}(F_0)$  с меньшим значением постоянной силы  $F_0$ ). При дальнейшем увеличении  $F_0$  второе состояние становится более выгодным, чем первое. Дальнейший рост  $F_0$  приводит к тому, что вероятности второго и третьего состояний сравниваются, и общее соотношение для минимумов (B1) принимает во втором минимуме форму

$$p_2^0(F_2^{min}) = p_3^0(F_2^{min}), \quad p_2^0(F_2^{min}) > p_1^0(F_2^{min}), \quad (B3)$$

где  $E_2^{min}$  – положение второго минимума  $K_{\Delta}(F_0)$ , отвечающего большему значению постоянной силы  $F_0$ . При дальнейшем увеличении растягивающей силы практически все звенья цепи будут находиться в конечном состоянии (т.е.  $p_3^0 \approx 1$ ).

Из условия (B2) с учетом формул (1)–(3) следует, что в силовой зависимости  $K_{\Delta}(F_0)$  могут быть два минимума, если выполняется неравенство

$$\left[ E_2^{min}/x_2 \right] < \left[ E_3^{min}/x_3 \right] \quad (B4)$$

Определение сил  $F_i^{min}$ , при которых наблюдаются минимумы силовой зависимости коэффициента упругости, позволяет с использованием (1)–(3), (B2) и (B3) получить простые выражения для величин энергий поворотного-изомерных состояний  $E_i^{min}$ :

$$E_2^{min} = F_1^{min} x_2, \quad (B5)$$

$$E_3^{min} = F_1^{min} x_2 + F_2^{min} (x_3 - x_2) \quad (B6)$$

Когда в силовых зависимостях  $K_{\Delta}(F_0)$  для звена с тремя состояниями имеется один минимум (рис. 6), условия (B1) выполняются только в случае

$$p_1^0(F_{min}) = p_3^0(F_{min}), \quad p_3^0(F_{min}) \geq p_2^0(F_{min}) \quad (B7)$$

Это означает, что населенность промежуточного состояния  $p_2^0(F_0)$  при любых значениях постоянной растягивающей силы  $F_0$  не является наибольшей (т.е. неравенства  $p_2^0 > p_1^0$  и  $p_2^0 > p_3^0$  одновременно не выполняются). Соотношение (B7) с учетом формул (1) и (2) позволяет определить энергию конечного состояния  $E_3^{min}$

$$E_3^{min} = F_{min} x_3 \quad (B8)$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noncontact Atomic Force Microscopy. NanoScience and Technology / Ed. by S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer. Heidelberg: Springer, 2002.
2. Giessibl F. // Advances in Atomic Force Microscopy. Revs. Modern Phys. 2003. V. 75. № 3. P. 949.
3. Gallyamov M.O., Tartsch B., Mela P., Borner H., Matyjaszewski K., Sheiko S., Khokhlov A., Moller M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 3. P. 346.
4. Mitsui K., Hara M., Ikai A. // FEBS Lett. 1996. V. 385. № 1–2. P. 29.
5. Evans E., Ritchie K. // Biophys. J. 1997. V. 72. № 4. P. 1541.
6. Rief M., Gautel M., Oesterhelt F., Fernandez J., Gaub H. // Science. 1997. V. 276. № 5315. P. 1109.
7. Rief M., Oesterhelt F., Heymann B., Gaub H. // Science. 1997. V. 275. № 5304. P. 1295.
8. Marszalek P., Oberhauser A., Pang Y., Fernandez J. // Nature. 1998. V. 396. P. 661.
9. Li H., Rief M., Oesterhelt F., Gaub H. // Adv. Mater. 1999. V. 10. № 4. P. 316–319.
10. Rief M., Fernandez J., Gaub H. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 21. P. 4764.
11. Rief M., Clausen-Schaumann H., Gaub H. // Nat. Struct. Biol. 1999. V. 6. № 4. P. 346.
12. Marszalek P., Li H., Oberhauser A., Fernandez J. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99. № 7. P. 4278.
13. Fisher T.E., Marszalek P.E., Oberhauser A.F., Vazquez M.C., Fernandez J.M. // J. Physiol. 1999. V. 520. № 1. P. 5.
14. Clausen-Schaumann H., Rief M., Toksodorf C., Gaub H.E. // Biophys. J. 2000. V. 78. № 4. P. 1997.
15. Anselmetti D., Fritz J., Smith B., Fernandez-Busquets X. // Single Molecules. 2000. V. 1. № 1. P. 53.
16. Kienberger F., Pastushenko V.Ph., Kada G., Gruber H.J., Riener C., Schindler H., Hinterdorfer P. // Single Molecules. 2000. V. 1. № 2. P. 123.
17. Li H., Zhang W., Zhang X., Shen J., Liu B., Gao C., Zou G. // Macromol. Rapid. Commun. 1998. V. 19. № 12. P. 609.
18. Ortiz C., Hadziioannou G. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 3. P. 780.
19. Kawakami M., Byrne K., Khatri B., McLeish T.C.B., Radford S.E., Smith D.A. // Langmuir. 2004. V. 20. № 21. P. 9299.
20. Khatri B.S. // Ph.D. Thesis. Great Britain: Univ. Leds, 2006.
21. Walther K.A., Brujic J., Li H.B., Fernandez J.M. // Biophys. J. 2006. V. 90. № 10. P. 3806.
22. Neelov I., Adolf D., Ratner M., Zhicol O., McLeish T. // Macromol. Symp. 2006. V. 237. P. 81.
23. Neelov I., Adolf D., McLeish T., Paci E. // Biophys. J. 2006. V. 91. P. 3579.
24. Neelov I., Adolf D., McLeish T. // Lecture Notes in Computer Science. 2006. V. 3980. P. 711.
25. Neelov I., Adolf D., McLeish T. // Macromol. Symp. 2007. V. 252. № 1. P. 140.
26. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

УДК 541.64:539.199

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНОЙ РЕАКЦИИ В СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО<sup>1</sup>

© 2009 г. А. В. Чертович\*, Д. В. Гусева\*, Е. Н. Говорун\*,  
Я. В. Кудрявцев\*\*, А. Д. Литманович\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 21.07.2008 г.

Принята в печать 21.10.2008 г.

С помощью динамического континуального метода Монте-Карло проведено моделирование автокаталитической полимераналогичной реакции  $A \rightarrow B$  в смеси, исходно состоящей из двух контактирующих слоев совместимых гомополимеров А и В. Исследована эволюция численной плотности звеньев А и звеньев, вначале принадлежавших цепям гомополимера А, в ходе реакции и взаимодиффузии. Рассчитаны локальные характеристики распределения цепей сополимера по составу и блокам А и В по длине в любой момент времени. Дисперсии этих распределений значительно превышают соответствующие величины для бернуллиева сополимера такого же среднего состава несмотря на случайный характер реакции. Указанный эффект может быть обусловлен изменением состава смеси на масштабе реагирующей цепи, а также диффузионным перемешиванием таких цепей. Уширение композиционного распределения продуктов полимераналогичной реакции предсказано также для теоретической модели, описывающей взаимодиффузию в реагирующей системе на масштабах, существенно превышающих размер полимерной цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимераналогичные реакции, в ходе которых основная цепь макромолекулы остается неизменной, а боковые группы подвергаются химическим превращениям, давно являются удобным объектом как для разработки теории макромолекулярных реакций, так и для экспериментальных исследований [1, 2]. В последние годы наиболее активно изучаются реакции в расплавах и смесях полимеров [3]. В этой области многие проблемы, пока не доступные для лабораторного исследования, удаётся анализировать в численном эксперименте, причем круг решаемых задач постоянно расширяется.

Цель данной работы — показать возможность применения метода Монте-Карло для моделирования полимераналогичной реакции в пространственно неоднородной смеси полимеров. Для этого использована континуальная версия метода [4, 5], позволяющая избежать появления артефактов, проявляющихся в существенном замедлении релаксационных процессов при моделиро-

вании динамики случайных сополимеров на решетке по алгоритму флуктуирующей длины связи [6, 7]. Отметим, что динамический континуальный метод Монте-Карло был ранее успешно использован для моделирования реакции межцепного обмена на границе несовместимых полимеров [8]. Таким образом, представленная работа расширяет класс макромолекулярных реакций, протекание которых в смесях полимеров можно изучать методами компьютерного эксперимента.

Помимо методической цели, в данной работе поставлена конкретная задача вычисления локальной дисперсии распределения цепей по составу и блокам по длине. В недавней теоретической статье [9] предсказано, что диффузионное перемешивание цепей случайных сополимеров может приводить к существенному росту локальной дисперсии композиционной неоднородности, величина которой, в свою очередь, влияет на скорость взаимодиффузии, а в реагирующей системе — и на кинетику химической реакции. Нами будет рассмотрена та же простая модель расплава полимерной смеси, что и в работе [9]: в исходной двухслойной системе из совместимых гомополимеров А и В начинается автокаталитическая реакция превращения звеньев  $A \rightarrow B$ . Удобно называть звенья А реагирующими, а В — катализирующими, а по отношению к цепям, ис-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00988).

E-mail: chertov@polly.phys.msu.ru (Чертович Александр Викторович).

ходно состоящим из звеньев А, употреблять термин “реагирующие цепи”. Как показано в работе [10], экспериментальная реализация подобной модели возможна для смеси сополимеров *трет*-бутилакрилат–стирол и акриловая кислота–стирол, в которой происходит превращение звеньев *трет*-бутилакрилата в звенья акриловой кислоты, а звенья стирола играют роль инертного разбавителя, улучшающего совместимость системы.

Чтобы облегчить изучение роли диффузионных процессов, будем учитывать ускоряющее действие только внешних соседей выбранного звена А (межцепной эффект) и пренебрежем влиянием соседних по цепи звеньев. В однородной системе такая реакция приводит к образованию бернуллиева сополимера АВ, распределение звеньев в цепях которого является полностью случайным. Исключим также полидисперсность по длине цепи, влияние которой на взаимодиффузию в неоднородных смесях полимеров обсуждается в работе [11].

Из-за ограничений на вычислительные мощности в данной работе не ставится вопрос о прямой проверке теоретических результатов, относящихся к пространственно-временным масштабам, заметно превышающим характерные размер и время диффузионной релаксации отдельной макромолекулы. С помощью численного моделирования будет изучена неоднородность распределения цепей по составу и блоков по длине на малых масштабах, вне пределов применимости макроскопической теории. Это даст важную информацию об эволюции детальной структуры реагирующей полимерной смеси непосредственно вблизи межфазной границы. Такие данные, существенные для понимания процессов реакционной компатибилизации и управления ими, как правило, трудно получить экспериментально.

Следующий раздел статьи посвящен изложению модели и метода расчета, использованных в компьютерном эксперименте, а также теоретической модели [9] и описывающих ее реакционно-диффузионных уравнений. Далее приводится обсуждение и сопоставление результатов моделирования и теоретических расчетов.

## МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

### Компьютерное моделирование

В рамках стандартной континуальной модели [4] макромолекула представляется системой “бусинок” (звеньев), соединенных “пружинками” (связями). Каждая бусинка соответствует группе атомов в основной цепи и является центром приложения потенциалов, а пружинки заменяют химические связи.

Полная энергия полимерного расплава складывается из двух составляющих:

$$U = U_{bond} + U_{nonbond},$$

где  $U_{bond}$  – энергия ковалентных связей в макромолекулах,  $U_{nonbond}$  – энергия объемных взаимодействий между мономерными звеньями.

Энергия связей дается формулой

$$U_{bond} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{N-1} U(l_{ij})$$

Здесь  $m$  – число цепей (в рассматриваемом монодисперсном случае каждая цепь включает в себя  $N - 1$  связь),  $l_{ij}$  – длина связи, т.е. расстояние между  $i$ -м и  $(i + 1)$ -м звеньями на  $j$ -й цепи, выраженное во внутренних единицах длины. Взаимодействие между соседними по цепи звеньями описывается обрезанным потенциалом гармонического осциллятора

$$U(l) = k_s(l - l_0)^2, \quad l_{min} < l < l_{max}$$

$$U(l) = \infty, \quad l \leq l_{min}, \quad l \geq l_{max}$$

$$l_0 = \frac{l_{min} + l_{max}}{2},$$

где  $k_s$ ,  $l_{min}$ ,  $l_{max}$  – соответственно жесткость, минимально и максимально разрешенная длина каждой пружинки. Потенциалы валентных углов и углов внутреннего вращения не вводятся, в силу выбранной степени округления модели.

Объемные взаимодействия между звеньями задаются потенциалом Морзе

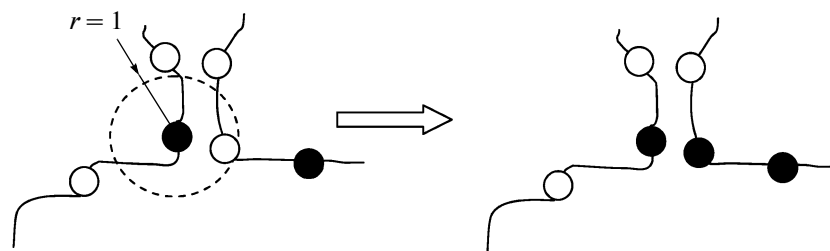
$$U_{nonbond} = \sum_{i < j} U_M(r_{ij})$$

$$U_M(r)/E = \exp[-2\alpha(r - r_{min})] - 2\exp[-\alpha(r - r_{min})]$$

Параметр  $r_{min}$  определяет положение минимума потенциала,  $\alpha$  задает радиус взаимодействия,  $E$  – характерное значение потенциала в единицах  $k_B T$ .

Выбирая параметры равными  $E = 0.1 - 1.0$ ,  $\alpha = 24$ , а внутренние единицы длины так, что  $r_{min} = 0.9$ , с высокой степенью точности можно считать, что  $U_M(1) \approx 0$ . Следовательно, радиус обрезки потенциала равен единице и сопоставим с размером мономерного звена. Это позволяет использовать алгоритм связанного списка [12] для быстрого составления таблицы взаимодействующих звеньев с линейным размером ячейки, равным единице, что значительно повышает производительность программы. Параметры модели можно выбрать таким образом ( $l_{min} = 0.4$ ,  $l_{max} = 1$ ,  $k_s = 10$ ), чтобы вероятность пересечения связей полимера во время случайного перемещения звеньев оказалась пренебрежимо малой. В этом случае не нужно делать соответствующую проверку, что также заметно повышает скорость счета. Изучение вопроса о соответствии внутренних про-





**Рис. 1.** Схема автокаталитической полимераналогичной реакции  $A \rightarrow B$ . Светлые кружки – звенья А, темные – звенья В.

граммных единиц реальным масштабам [8, 13] приводит к выводу, что средняя длина пружинки ( $l_0 \approx 0.7$ ) близка к длине двух связей С–С.

Более подробно модель, ее применение для исследования различных полимерных систем и сопоставление с экспериментальными результатами описаны в обзоре [4].

Динамику системы как результат диффузионных движений мономерных звеньев моделировали по известному алгоритму Метрополиса. Каждое новое положение (конформацию) макромолекулы получали из предыдущего смещением произвольно выбранного звена (бусинки) на вектор  $\Delta \mathbf{r} = \{\Delta x, \Delta y, \Delta z\}$ , где  $\Delta x, \Delta y, \Delta z$  – случайные величины, равномерно распределенные в интервале  $-0.25 \dots +0.25$ . Вероятность такого перехода определяется разностью потенциальной энергии  $\Delta U$  в конечном и исходном состояниях: изменение конформации происходит, если величина  $W = \exp(-\Delta U/T)$  ( $T$  – эффективная безразмерная температура) превысит случайное число из интервала  $0 \dots 1$ , в противном случае конформация макромолекулы остается прежней.

После определенного количества  $\tau$  конформационных шагов Монте-Карло, описанных выше, проводили шаг, моделирующий автокаталитическую полимераналогичную реакцию (рис. 1). Алгоритм этого шага был следующим: выбирали катализирующее звено В; проверяли, имеются ли среди звеньев, удаленных от этого звена В менее чем на единичное расстояние и не являющихся его соседями по цепи, звенья А; если такие звенья обнаруживали, случайным образом выбирали одно из них и изменяли его тип на В. Подобным образом за один шаг реакции перебирали все катализирующие звенья. Малые значения  $\tau$ , которые варьировали в пределах  $10^2$ – $10^6$ , соответствуют быстрой химической реакции, а большие – медленной.

В настоящей работе использовали кубическую ячейку XYZ  $16 \times 16 \times 16$  (внутренних единиц длины), в которую в исходном состоянии помещали 256 регулярно расположенных гомополимерных цепей из 16 звеньев (128 цепей гомополимера А и

одной половине ячейки при  $0 \leq z \leq 8$  и 128 цепей гомополимера В при  $8 \leq z \leq 16$ ). В целом в системе находилось 4096 мономерных звеньев, что соответствовало объемной доле полимера  $\approx 0.27$ . Вдоль осей X и Y использовали периодические граничные условия, а вдоль оси Z предполагали существование непроницаемой стенки на границах ячейки.

Прежде всего необходимо было сформировать начальное состояние смеси – соприкасающиеся слои гомополимеров А и В. Для этого моделировали динамику системы по алгоритму Метрополиса при значительно более выгодном притягивающем взаимодействии одноподобных звеньев ( $E_{AA} = E_{BB} = 10E_{AB}$ ). Контроль за достижением системой равновесного состояния осуществляли путем расчета среднеквадратичного смещения мономерного звена  $d$  относительно его исходного положения. За время формирования начальной расслоенной системы принимали такое количество конформационных шагов Монте-Карло, при удвоении которого профили плотности звеньев разного типа практически не изменяются. Расчеты показывают, что за это время каждое мономерное звено смещается на расстояние порядка размера слоя ( $4 < d < 8$ ). Чтобы уменьшить это время, при приготовлении начального состояния увеличивали подвижность цепей за счет повышения эффективной температуры.

### Теория

Рассмотрим модель расплава гомополимеров А и В со степенью полимеризации  $N_A$  и  $N_B$  соответственно. Предположим, что полимеры совместимы (параметр Флори–Хаггинса  $\chi \leq 0$ ) и разделены вначале межфазным слоем характерной ширины  $2\Delta \gg R_A, R_B$ , где  $R_A$  ( $R_B$ ) – среднеквадратичный радиус цепи А (В). Этому условию отвечает выбор начального профиля мольной доли звеньев А в виде  $\rho(z, t = 0) = \rho_0(z) = (1 - \text{th}(z/\Delta))/2$ , где координата  $z$  отсчитывается вдоль оси, перпендикулярной границе между полимерами А и В. Для простоты примем, что звенья А и В занимают одинаковый объем, так что

можно не различать мольную и объемную доли звеньев каждого типа.

Пусть в момент  $t = 0$  в системе начинается реакция превращения звеньев  $A \rightarrow B$ , протекающая с ускоряющим межцепным эффектом. Вероятность превращения любого выбранного звена  $A$  в единицу времени задается произведением константы скорости реакции  $\gamma$  и локальной доли  $1 - \rho$  звеньев  $B$ . Локальную долю звеньев реагирующих цепей обозначим через  $\phi$ , а их средний состав через  $p = \rho/\phi$ . Реакция в смеси совместимых полимеров сопровождается взаимодиффузией, при этом подвижность каждой цепи в расплаве описывается моделью Рауза с коэффициентами самодиффузии  $D_A \sim 1/N_A$ ,  $D_B \sim 1/N_B$ .

Макроскопическую динамику системы удобно описывать в коллективных переменных  $\{\phi_i(z)\}$ , где  $\phi_i$  – локальная доля звеньев, принадлежащих реагирующим цепям, содержащим  $i$  звеньев типа  $A$  [9, 14]. Локальные моменты  $\mu_k$  распределения цепей по составу задаются как

$$\mu_k = \sum_{j=1}^{N_A} (j/N_A)^k \phi_j, \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

при этом  $\mu_0 = \phi$ ,  $\mu_1 = \rho$ . Через введенные моменты можно выразить дисперсию композиционной неоднородности реагирующих цепей:

$$\sigma^2 = \sum_{i=0}^{N_A} \frac{i^2}{N_A^2} \phi_i / \sum_{i=0}^{N_A} \phi_i - \left( \sum_{i=0}^{N_A} \frac{i}{N_A} \phi_i / \sum_{i=0}^{N_A} \phi_i \right)^2 = \mu_2/\mu_0 - \mu_1^2/\mu_0^2$$

В работе [9] в рамках линейной неравновесной термодинамики выведены реакционно-диффузионные уравнения для моментов  $\mu_k$  в виде

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_A \frac{\partial \mu_k}{\partial z} + \frac{\mu_k}{\phi} (D_{int} - D_A) \frac{\partial \phi}{\partial z} - 2\chi \left( \frac{\rho}{\phi} \left( \frac{\Lambda_{int}}{\phi} - N_A D_A \right) \mu_k + N_A D_A \mu_{k+1} \right) \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) - \gamma (1 - \rho) \sum_{l=1}^k C_k^{l-1} \mu_l (-1)^{k-l} N_A^{l-k}, \quad (1)$$

где  $C_k^{l-1} = \frac{k!}{(l-1)!(k-l+1)!}$  – биномиальный коэффициент,

$$D_{int} = \Lambda_{int} \left( \frac{1}{\phi N_A} + \frac{1}{(1-\phi) N_B} \right),$$

$$\Lambda_{int} = \phi(1-\phi)((1-\phi)N_A D_A + \phi N_B D_B).$$

В уравнении для нулевого момента  $\mu_0 = \phi$  реакционное слагаемое отсутствует.

Нетрудно убедиться, что система уравнений (1) в общем случае не замкнута, поскольку в урав-

нении для  $\mu_k$  присутствует  $\mu_{k+1}$ . В работе [9] рассмотрены различные способы замыкания указанной системы, позволяющие приближенно рассчитывать профили  $\phi(z)$ ,  $\rho(z)$ ,  $\sigma^2(z)$  в различные моменты времени. Здесь остановимся на частном случае  $\chi = 0$ , в котором уравнения (1) могут быть решены численно без каких-либо дополнительных предположений.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

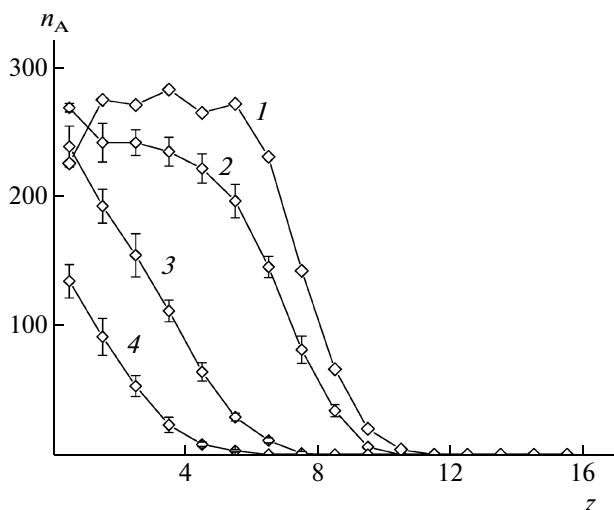
После формирования начального состояния смеси полимеров изучали одновременно протекающие в ней процессы взаимодиффузии и химической реакции. Моделирование проводили при  $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$ , что соответствует допущению  $\chi = 0$  в теоретической модели. Полагали также  $N_A = N_B = N = 16$  и  $T = 1$ .

В ходе компьютерного эксперимента на основе первичной информации – координат  $(x, y, z)$  и типа каждого мономерного звена, а также его принадлежности к той или иной цепи, рассчитывали пространственное распределение звеньев реагирующих цепей и цепей гомополимера  $B$ , звеньев разного типа, а также усредненные локальные характеристики распределения реагирующих цепей по составу и блоков  $A$  и  $B$  по длине для различных значений эффективного времени  $t_{MC}$  (числа конформационных шагов Монте-Карло).

Для каждого набора параметров системы моделирование проводили 50 раз из заданного начального состояния. Усреднение результатов позволило получить достаточно гладкие кривые. Так, на рис. 2 показано распространение фронта химической реакции: для разных моментов времени построен профиль численной плотности реагирующих звеньев  $n_A(z)$ , где  $z$  – координата в направлении, перпендикулярном исходной границе между слоями полимеров  $A$  и  $B$ . Для каждой точки на кривых 2–4 отмечено среднее квадратичное отклонение, при этом видно, что со временем точность расчетов не уменьшается.

На рис. 3 построены зависимости  $n_A(z)$  и численной плотности звеньев реагирующих цепей  $n_{react}(z)$  – фронта взаимодиффузии для различных значений  $\tau$  – параметра, определяющего относительную скорость диффузии и реакции в системе. Отметим, что примерно одинаковая конверсия звеньев  $A$ , составляющая во всех случаях  $\approx 90\%$ , достигается за разное время  $t_{MC}$ .

В то время как в случаях, изображенных на рис. 3б и 3в, химическое превращение реагирующих цепей и их диффузионное перемешивание с цепями гомополимера  $B$  протекают одновременно, профиль  $n_{react}$  для быстрой реакции на рис. 3а мало отличается от исходного: взаимодиффузия реагирующих и каталитических цепей за время



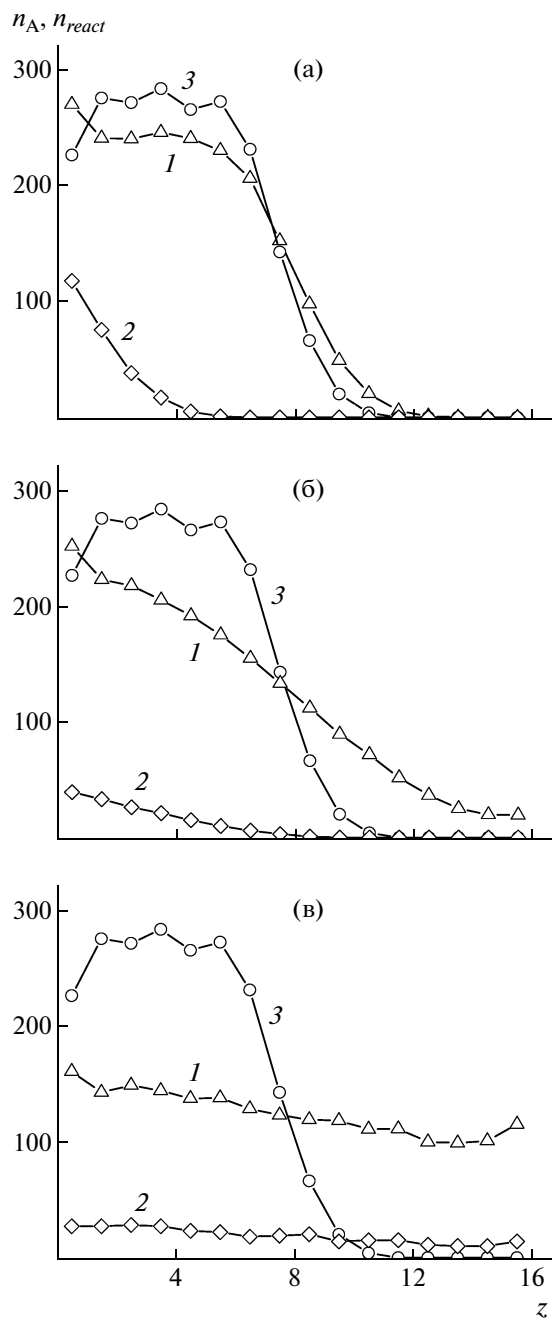
**Рис. 2.** Численная плотность реагирующих звеньев  $n_A$  в зависимости от координаты  $z$ . Профили построены при  $\tau = 10^2$  для моментов времени  $t_{MC} \times 10^{-3} = 0$  (1), 2.6 (2), 6.1 (3) и 8.2 (4). Показано среднеквадратичное отклонение при усреднении по 50 реализациям процесса.

почти полного превращения звеньев А протекает незначительно. В данном случае реакция распространяется вглубь слоя полимера А за счет контактов между звеньями А и В реагирующих цепей. Поскольку среднее расстояние между соседними звеньями в системе равно единице — как раз тому максимальному расстоянию, на котором возможно превращение звена А при его контакте со звеном В, — реакция может протекать до значительной конверсии и в системе неподвижных цепей по механизму “химической эстафеты” [3]. Конформационная подвижность образующихся сополимеров АВ позволяет им полностью прореагировать и превратиться в гомополимер В.

На рис. 4, 5 показаны характеристики композиционного распределения реагирующих цепей — средний состав цепи  $p_{1A}(z)$  и дисперсия по составу цепи  $\sigma^2(z)$ . Указанные величины зависят от способа локального усреднения по распределению звеньев в реагирующих цепях.

Во-первых, можно по-разному выбрать цепи, имеющие одинаковую координату  $z$ , поскольку шаг по координате  $z$  (единица) меньше среднеквадратичного размера цепи, равного четырем. Один вариант — учитывать цепь при локальном усреднении в слое с координатой  $z$ , если в этот слой, т.е. внутрь интервала  $z - 0.5 \dots z + 0.5$ , попадет хотя бы одно звено данной цепи, другой — распределять цепи между слоями по положению их центров масс.

Во-вторых, само локальное усреднение по выбранным реагирующим цепям может быть численным (основанным на случайном выборе цепи),



**Рис. 3.** Численная плотность звеньев реагирующих цепей  $n_{react}$  (1) и звеньев А  $n_A$  (2) в зависимости от координаты  $z$ ;  $\tau = 10^2$  (а),  $10^4$  (б) и  $10^6$  (в);  $t_{MC} = 8.7 \times 10^3$  (а),  $9.8 \times 10^4$  (б) и  $5.2 \times 10^5$  (в). Во всех случаях конверсия  $\approx 90\%$ . 3 — Исходный профиль  $n_{react}(z, t_{MC} = 0) = n_A(z, t_{MC} = 0)$ .

массовым (на выборе звена) и т.д. Проведенные расчеты показали, что при любом способе усреднения качественных различий в поведении профилей  $p_{1A}(z)$  не возникает, а количественные расхождения наиболее заметны на начальной стадии реакции в области, исходно занимаемой полиме-

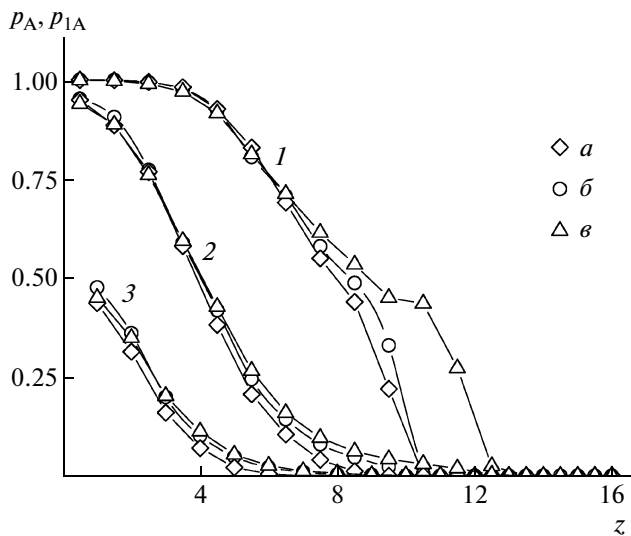


Рис. 4. Локальный состав смеси  $p_A(z) = n_A(z)/n_{react}(z)$  (а) и средний состав реагирующей цепи  $p_{1A}(z)$  (усреднение проводится по цепям, у которых попадает в интервал  $z - 0.5 \dots z + 0.5$  центр масс (б) или любое звено (в)). Профили построены при  $\tau = 10^2$  для моментов времени  $t_{MC} \times 10^{-3} = 2.6$  (1), 5.6 (2) и 8.7 (3).

ром В, в которую отдельные звенья реагирующих цепей проникают гораздо легче, чем центры масс этих цепей (рис. 4). Из этого рисунка также следует, что незначительны различия между  $p_{1A}(z)$  и локальным составом смеси  $p_A(z) = n_A(z)/n_{react}(z)$ .

Эволюция локальной дисперсии по составу также слабо зависит от способа усреднения. В то же время оказалось, что в области фронта реакции уже спустя небольшое время после ее начала  $\sigma^2(z)$  существенно превосходит дисперсию бернуллиева сополимера  $\sigma_{Bern}^2(z) = p_{1A}(z)(1 - p_{1A}(z))/N$  с таким же значением среднего состава цепи  $p_{1A}(z)$  (ср. рис. 5а и 5б). Заметим, что в силу полностью случайного механизма реакции никаких корреляций между типом соседних по цепи звеньев не возникает. В то же время разные участки одной реагирующей цепи могут находиться в областях смеси, характеризующихся разным средним составом  $p_A(z)$ , поэтому образующийся в ходе реакции сополимер АВ в целом не является бернуллиевым. Другим фактором, обуславливающим рост дисперсии реагирующих цепей по составу, является их диффузионное перемешивание, в результате которого состав цепей, находящихся в одном и том же слое (имеющих одну и ту же координату  $z$ ), может заметно отличаться.

Наблюдаемое в компьютерном эксперименте уширение композиционного распределения продуктов реакции качественно согласуется с теоретическими предсказаниями [9]. На рис. 6 построены рассчитанные по уравнениям (1) при  $\chi = 0$  и

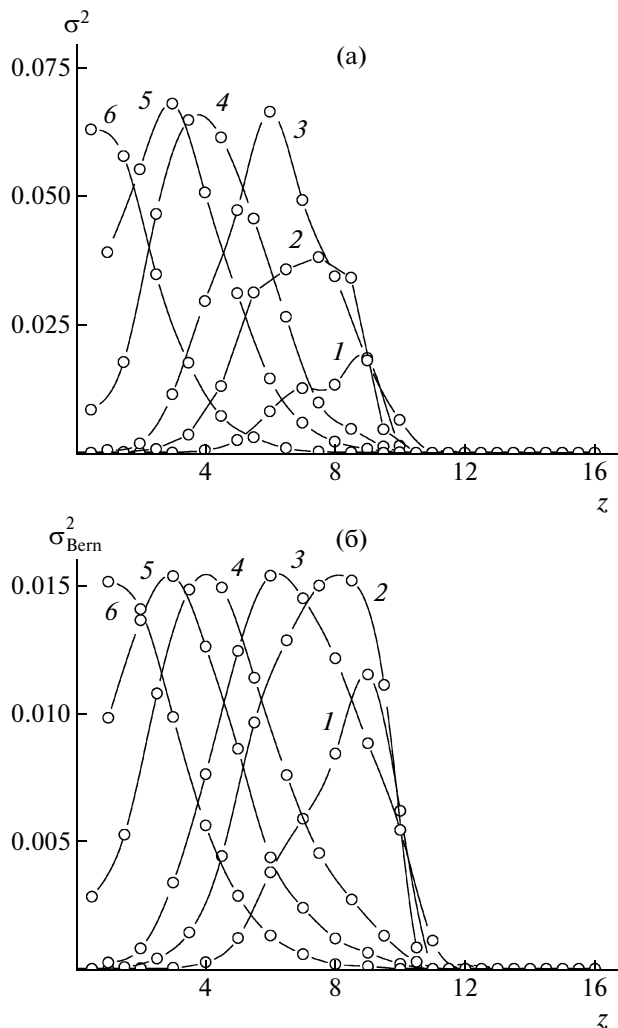
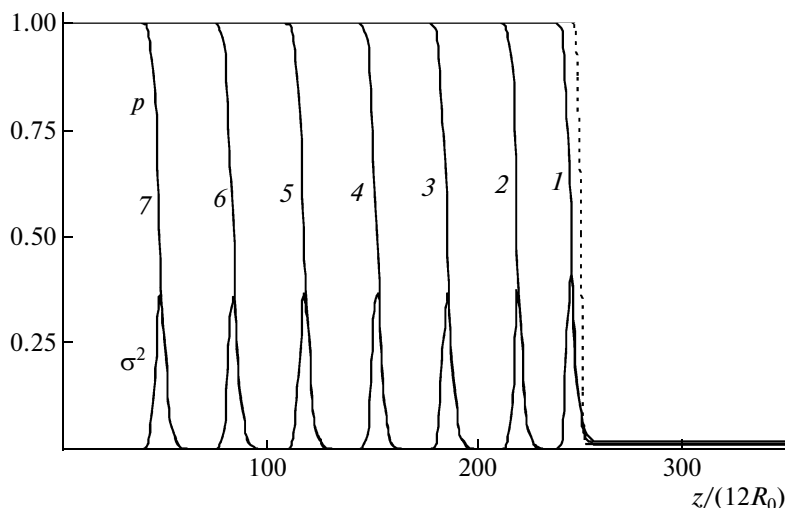


Рис. 5. Локальная дисперсия реагирующих цепей по составу  $\sigma^2(z)$  (усреднение проводится по цепям, у которых центр масс попадает в интервал  $z - 0.5 \dots z + 0.5$ ) (а) и дисперсия  $\sigma_{Bern}^2(z)$  бернуллиева сополимера такого же среднего состава цепи  $p_{1A}(z)$  (б). Профили построены при  $\tau = 10^2$  для моментов времени  $t_{MC} \times 10^{-3} = 1.5$  (1), 2.6 (2), 4.1 (3), 5.6 (4), 7.2 (5) и 8.7 (6).

$N_A = N_B = N = 16$  зависимости среднего локального состава смеси  $p$  и дисперсии по составу  $\sigma^2$  от безразмерной координаты  $z/(12R_0)$  для разных значений безразмерного времени  $t/\tau_0$ . Здесь  $R_0$  и  $\tau_0$  – соответственно среднеквадратичный радиус цепи и время диффузии ее центра масс на расстояние  $R_0$ ; предполагается, что эти величины одинаковы для всех цепей в системе.

Анализ диффузионно-реакционных уравнений для рассматриваемой модели [9, 15] привел к выводу, что движение профиля  $p_A(z)$  начиная с некоторого момента времени является автоволновым и описывается решением известного уравне-



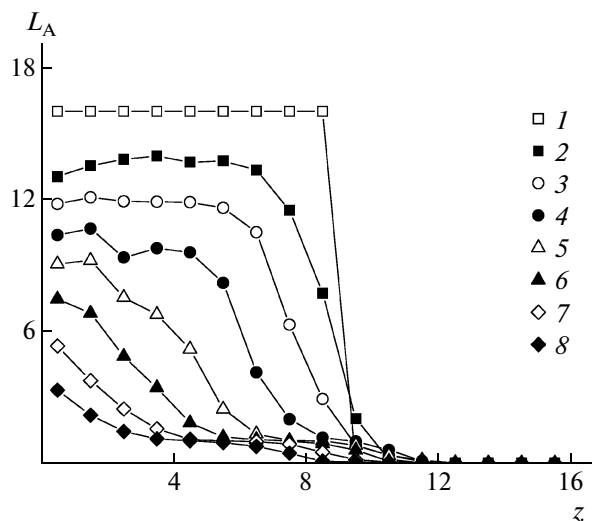
**Рис. 6.** Локальный средний состав смеси  $p(z)$  и дисперсия по составу  $\sigma^2(z) \times 10$  – теоретический расчет по уравнениям (1) при  $\chi = 0$ ,  $\gamma\tau_0 = 0.01$ . Профили построены для моментов времени  $(t/\tau_0) \times 10^{-3} = 0.4$  (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6) и 12 (7). Начальная граница между звеньями А и В  $p(z, t = 0)$  показана пунктиром.

ния Фишера [16], при этом скорость профиля  $c_0 = 2(D_A\gamma)^{1/2}$  и его характерная ширина  $L_0 = 4c_0/\gamma = 8(D_A\gamma)^{1/2}$  остаются постоянными. Как показывают численные расчеты, возникновения автоволнового режима можно ожидать при любом  $\chi \leq 0$  [9], при этом профиль дисперсии  $\sigma^2(z)$  движется с той же скоростью, что и  $p_A(z)$  (рис. 6). Установившаяся величина дисперсии оказывается в несколько раз большей, чем для бернуллиева сополимера соответствующего среднего состава. Эта разница увеличивается с ростом длины цепи  $N$ , поскольку  $\sigma_{\text{Берн}}^2 \propto N^{-1}$ , а  $\sigma^2 \propto N^0$  [9].

Отметим также, что теоретический расчет приводит приблизительно к вдвое меньшим значениям дисперсии, чем численное моделирование при тех же параметрах системы. Установление причины такого расхождения требует дополнительного анализа. В частности, оно может быть обусловлено существенной разницей между моделями полимерного расплава, которые используются в теории Флори и при непрерывном моделировании методом Монте-Карло. Кроме того, в крупномасштабной теоретической модели градиент состава смеси на масштабе одной цепи пренебрежимо мал, поэтому рост композиционной неоднородности происходит только вследствие взаимодиффузии реагирующих цепей разного состава, в то время как при моделировании могут оказывать влияние оба упомянутых фактора.

На рис. 7 и 8 представлены результаты расчетов распределения по длине блока А в реагирующих цепях. Хотя, как показано на рис. 3а, взаимодиффузия реагирующих цепей и цепей гомополи-

мера В при  $\tau = 10^2$  происходит медленно, средняя длина блока  $L_A$  интенсивно уменьшается, причем вначале практически равномерно по всему слою (рис. 7). Заметим, что первый, отличный от исходного, профиль  $L_A(z)$  (кривая 2) соответствует моменту времени  $t_{\text{MC}} = 10^3$ , т.е. десяти шагам реакции. За это время реакция уже может распространиться на весь слой исходного полимера А исключительно за счет химической эстафеты. Отметим, что ширина области, где  $L_A(z) = \text{const}$ , примерно равна ширине области, в которой



**Рис. 7.** Локальная средняя длина блока из звеньев А  $L_A(z)$ . Здесь и на рис. 8 профили построены при  $\tau = 10^2$  для моментов времени  $t_{\text{MC}} \times 10^{-3} = 0$  (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.6 (4), 4.1 (5), 5.6 (6), 7.2 (7) и 8.7 (8).

$p_A(z) \approx p_{1A}(z) \approx 1$  (ср. кривые 4 на рис. 7 и 1 на рис. 4, построенные для одинакового момента времени). Такое поведение отвечает ситуации, когда на самой ранней стадии превращенные звенья образуют тонкие нити, проходящие через весь слой реагирующих цепей, а фронт реакции (профиль  $n_A(z)$ ) начинает двигаться от границы вглубь этого слоя несколько позже.

Дисперсия распределения по длине блока А  $\sigma_A^2$  (рис. 8) существенно отличается от значений, характерных для бернуллиева сополимера соответствующего среднего состава  $p_{1A}$ . Действительно, при  $p_{1A} < 1 - 1/N$  можно записать  $\sigma_{ABern}^2 = p_{1A}/(1 - p_{1A})^2 + O(1/N)$ . Рассмотрим значение  $p_{1A} = 0.5$ , которое достигается в точках  $z \approx 9$  при  $t_{MC} = 2.6 \times 10^3$ ,  $z \approx 4$  при  $t_{MC} = 5.6 \times 10^3$  и  $z \approx 1$  при  $t_{MC} = 8.7 \times 10^3$  (рис. 4). В этих точках (рис. 8, кривые 4, 6 и 8)  $\sigma_A^2$  принимает значение  $\approx 1$ , 12 и 7, в то время как  $\sigma_{ABern}^2 \approx 2$ . Пусть теперь  $p_{1A} = 0.75$ , что соответствует  $z \approx 6.5$  при  $t_{MC} = 2.6 \times 10^3$  и  $z \approx 2.5$  при  $t_{MC} = 5.6 \times 10^3$  (рис. 4). В данном случае в обеих точках  $\sigma_A^2 \approx 30$  (рис. 8, кривые 4 и 6), а  $\sigma_{ABern}^2 \approx 12$ . Подробный анализ показывает, что в большинстве случаев  $\sigma_A^2$  заметно больше  $\sigma_{ABern}^2$ , т.е. распределение блоков А по длине также существенно уширяется в ходе распространения реакции вглубь слоя реагирующих цепей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование методом Монте-Карло полимераналогичной реакции с межцепным эффектом в неоднородной смеси полимеров. Использование континуальной модели с реалистичными потенциалами взаимодействия звеньев позволило детально проанализировать эволюцию локальных характеристик строения реагирующей полимерной системы, сопоставить вклад реакции и диффузии в динамику процесса.

Для рассмотренной модельной системы рост неоднородности по составу и длине блока реагирующих цепей в полимерной смеси происходит уже на масштабах, сопоставимых с размером цепи. Это обусловлено протеканием реакции в условиях неоднородной по составу системы, а также диффузионной подвижностью реагирующих цепей. Характер эволюции параметров композиционного распределения цепей качественно не отличается от предсказаний теории [9] для значительно больших масштабов.

Можно ожидать [9, 15], что локальная неоднородность полимерной смеси будет, в свою очередь, влиять на кинетику реакции и скорость движения ее фронта. Исследование данного вопроса с помощью моделирования не являлось целью

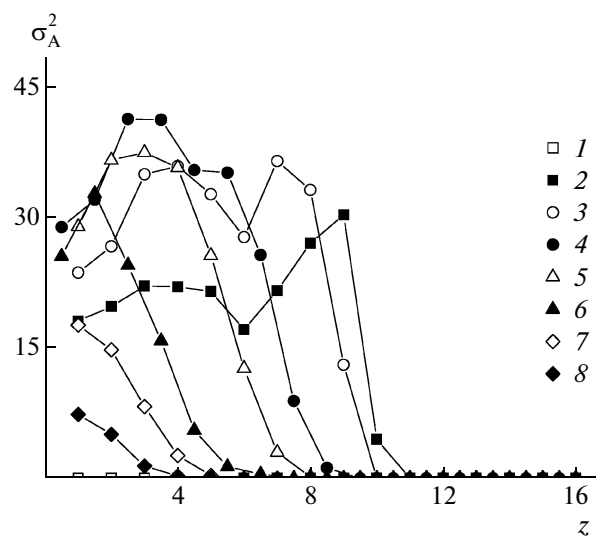


Рис. 8. Дисперсия распределения по длине блоков А  $\sigma_A^2$ .

настоящей работы, но в дальнейшем было бы интересно проверить, насколько существенны эти эффекты на ранних стадиях, когда фронт реакции еще только формируется.

Значимость результатов, полученных в данной работе с помощью численного моделирования, обусловлена тем, что локальное строение реагирующих полимерных цепей чрезвычайно трудно описать в ходе реальных экспериментов [1, 3]. В будущем предполагается исследовать методами компьютерного эксперимента протекание полимераналогичных реакций в несовместимых смесях полимеров, что имеет важное значение для развития методов контроля реакционной компатибилизации и создания новых многокомпонентных и мультифункциональных материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
2. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент. М.: Наука, 2008.
4. Binder K., Milchev A. // J. Comp.-Aided Mater. Design. 2002. V. 9. № 1. P. 33.
5. Milchev A., Paul W., Binder K. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 6. P. 4786.
6. Carmesin I., Kremer K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2819.
7. Deutsch H., Dickman R. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 12. P. 8983.

8. Чертович А.В., Гусева Д.В., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 689.
9. Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N. // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 21. № 3. P. 263.
10. Kudryavtsev Y.V., Litmanovich A.D., Makeev A.G., Bogomolov S.V. // Macromol. Theory Simul. 1999. V. 8. № 2. P. 161.
11. Yashin V.V., Balazs A.C. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 6. P. 2833.
12. Allen M., Tildesley D. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford Univ. Press, 1987.
13. Гальперин Д.Е., Иванов В.А., Мазо М.А., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 78.
14. Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1893.
15. Yashin V., Kudryavtsev Ya., Govorun E., Litmanovich A. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 1. P. 247.
16. Марри Дж. Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. Лекции о моделях. М.: Мир, 1983.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2009, том 51, № 8, с. 1525–1537

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:547.952

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛОВЫХ И МОНОВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 2009 г. Л. Я. Царик, Н. И. Скобеева, О. Н. Новиков, О. А. Эдельштейн

*Иркутский государственный университет  
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1*

Обобщены результаты исследований сополимеризации дивиниловых мономеров с моновиниловыми по радикальному и катионному механизмам. Рассмотренные системы мономеров предложены для получения сшитых сополимеров, не содержащих в цепях блоков из звеньев дивинилового мономера. Рассмотрены особенности гелеобразования и кинетические данные о процессе трехмерной сополимеризации дивиниловых мономеров, необходимые для характеристики сшитых сополимеров как матриц для получения сорбентов.

#### ВВЕДЕНИЕ

Трехмерная сополимеризация дивиниловых мономеров широко используется при производстве сорбентов и других практически важных химических продуктов. Однако до сих пор нет однозначно установленной взаимосвязи между природой применяемых мономеров, условиями полимеризации и свойствами получающихся сорбентов. В значительной степени технология базируется на эмпирически найденных закономерностях. Поэтому исследования в данной области актуальны, несмотря на солидный возраст науки о трехмерной полимеризации.

Королев с соавторами [1] представили данные, завершающие становление концепции микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации. Рассмотрены химические и структурно-физические процессы и явления, ответственные за образование полимерного тела микрогетерогенной сетчатой структуры при радикальной полимеризации неперелетных олигомеров. Изучены реакции трехмерной полимеризации на примере ненасыщенных олигоэфиров класса акрилатов и метакрилатов. Такие олигомеры и их смеси послужили моделями, на которых получены сведения о кинетике и механизме формирования трехмерной сетки. Твердо установлено, что трехмерная радикальная сополимеризация — это микрогетерогенный процесс [1–4].

Несистематизированным остается большой экспериментальный материал по сополимеризации дивиниловых мономеров различного химического строения, используемых для получения сорбентов. Обзор [4] по сополимеризации дивиниловых мономеров как основы для матриц сорбентов включает литературу по 1987 г.

В данной статье мы рассматриваем работы по сополимеризации дивиниловых мономеров, которые используются для получения полимерных матриц, не содержащих в молекулярной структуре блоков из звеньев дивиниловых мономеров. Такими мономерами являются *n*-дивинилбензол (ДВБ), дивинилалкиловые эфиры, дивинилариловые эфиры, дивинилсульфид (ДВС), т.е. мономеры, выполняющие роль шивателя при формировании трехмерной молекулярной структуры сорбентов. Обобщение имеющихся сведений необходимо для установления взаимосвязи между химическим строением мономеров, механизмом их сополимеризации и свойствами сшитых сополимеров на их основе.

#### КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Главные особенности сополимеризации с участием неконъюгированных дивиниловых мономеров, впервые сформулированные Гиббсом [5], состоят в следующем: 1) дивиниловые мономеры имеют две реакционноспособные группы, каждая из которых может реагировать с активным радикалом, т.е. начальная, эффективная концентра-

E-mail: tsarik@chem.isu.ru (Царик Людмила Яковлевна).



ция двойных связей дивиниловых мономеров равна удвоенной концентрации самого мономера; 2) радикал, образованный одной из двойных связей дивинилового мономера, может вступать как в обычную реакцию межмолекулярного роста, так и в реакцию внутримолекулярной циклизации; таким образом, природа растущего макрорадикала изменяется не только в результате реакции с сомономером, но и после внутримолекулярной циклизации; 3) если радикал, образованный дивиниловым мономером, не циклизуется, а реагирует с другой молекулой, то в системе создается еще один реакционный центр.

Значения  $r_1$  и  $r_2$ , полученные различными авторами для системы ДВБ–стирол, приведены в работе [4], где убедительно продемонстрировано их изменение в зависимости от степени превращения и возрастающего участия в реакции второй винильной группы ДВБ, находящейся в полимерной цепи. В результате система становится трехкомпонентной уже на начальной стадии реакции. Неоднозначна оценка не только констант сополимеризации для системы ДВБ–стирол, но и соотношение реакционной способности изомеров ДВБ и обеих двойных связей в них.

#### *Сополимеризация простых виниловых эфиров*

Все известные работы по расчету  $r_1$  и  $r_2$  оперируют эффективными значениями  $r_1$  и  $r_2$ , полученными, когда не доказано строение сополимеров, выделенных на начальной стадии реакции. При этом практически игнорируется тот факт, что по мере развития процесса в системе образуется дополнительный реакционный центр – непрореагировавшая двойная связь в растущем радикале, принадлежащая звену дивинилового компонента, и сополимеризацию в данном случае следует рассматривать как трехкомпонентную (моновиниловый мономер, дивиниловый мономер и непрореагировавшая двойная связь). Основной чертой исследований в работе [4] является проведение золь-гель-анализа по ходу сополимеризации и выделение растворимых сополимеров в начальный период реакции. Таким образом, получали растворимый сополимер, в каждом звене дивинилового мономера которого имелась непрореагировавшая двойная связь [6–10]. Это позволяло рассчитывать  $r_1$  и  $r_2$ , пользуясь обычными уравнениями состава сополимера. Следовательно, константы сополимеризации, определенные по уравнению состава бинарных сополимеров, характеризуют относительную реакционную способность мономеров только на начальной стадии процесса. Применение дифференциального уравнения состава сополимера при  $r_1 \gg r_2$  влечет за собой существенные ошибки, даже когда поли-

меризация прервана на небольшой глубине превращения. Эти изменения особенно значительны, когда неактивный мономер присутствует в небольших количествах. Константы сополимеризации дивинилового эфира гидрохинона (ДВЭГ) с различными моновиниловыми мономерами – стиролом, ММА, метилакрилатом (МАК), бутилакрилатом (БА), акрилонитрилом (АН) рассчитывали по интегральному уравнению состава сополимера Майо-Льюиса. Для определения первичных значений констант полимеризации обрывалась на глубине превращения 1–2%, когда по данным ИК-спектроскопии практически все звенья ДВЭГ, вошедшие в сополимер, имеют непрореагировавшую винильную группу. Константу  $r_2$  и параметр  $P$  вычисляли на ЭВМ путем попарного решения уравнений состава сополимеров, полученных для различных исходных соотношений мономеров. Всего получали

$\frac{n!}{2(n-2)!}$  значений  $r_2$  и  $P$  ( $n$  – число опытов). В конечном счете находили эффективные средние значения  $r_1$  и  $r_2$ . Были определены также константы относительной реакционной способности винилового эфира  $n$ -метоксифенола (ВЭМФ) при сополимеризации его с теми же мономерами. Молекулу ВЭМФ можно считать моновиниловым аналогом дивинилового эфира, моделирующим винилароксигруппу в растворимых сополимерах ДВЭГ с различными мономерами. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

В молекуле ДВЭГ электронное влияние структурных элементов характеризуется слабой конкуренцией винильной группы и бензольного кольца при взаимодействии с эфирным кислородом, и это влияние носит характер ослабленного  $\pi$ - $p$ - $\pi$  сопряжения [4]. Полученные значения констант сополимеризации подтверждают, что простые виниловые эфиры проявляют в радикальной сополимеризации меньшую активность по сравнению со стиролом и акрилатами. Молекулы виниловых эфиров реагируют преимущественно с радикалами акрилатов и стирола. Молекулы последних присоединяются как к “своему”, так и к “чужому” радикалам, причем активность присоединения молекулы винилового эфира к радикалу  $M_2$  в обоих случаях возрастает в ряду стирол–ММА–МАК–БА–АН. Наблюдается склонность к чередованию мономерных звеньев в сополимерах ДВЭГ с изученными мономерами, за исключением стирола. Это подтверждается также расчетом внутримолекулярного распределения звеньев, результаты которого свидетельствуют о полном отсутствии в сополимерах последовательностей звеньев типа–ДВЭГ–ДВЭГ–[6].

Во второй серии опытов сополимеризация указанных систем обрывалась на более глубокой стадии превращения (4–5%), когда в первом при-

Таблица 1. Константы сополимеризации

Мономер $M_2$	$r_1$	$r_2$	$1/r_2$	$r_1 r_2$
ДВЭГ				
Стирол	$0.042 \pm 0.01$	$16.78 \pm 0.16$	0.059	0.705
МАК	$0.042 \pm 0.01$	$1.41 \pm 0.011$	0.709	0.024
БА	$0.008 \pm 0.002$	$0.84 \pm 0.012$	1.187	0.006
ММА	$0.012 \pm 0.004$	$3.58 \pm 0.014$	0.279	0.043
АН	$0.011 \pm 0.003$	$0.48 \pm 0.02$	2.080	0.005
ВЭМФ				
Стирол	$0.033 \pm 0.011$	$28.45 \pm 0.21$	0.035	0.854
МА	$0.011 \pm 0.004$	$2.89 \pm 0.01$	0.346	0.032
БА	$0.007 \pm 0.003$	$1.11 \pm 0.094$	0.909	0.008
ММА	$0.011 \pm 0.020$	$6.84 \pm 0.14$	0.142	0.068
АН	$0.005 \pm 0.002$	$0.964 \pm 0.017$	1.037	0.005

Примечание. Здесь и в табл. 2–4 [ДАК] = 0.2 мас. %,  $T = 60^\circ\text{C}$ .

ближении для вычисления констант  $r_1$  и  $r_2$  еще можно пользоваться дифференциальным уравнением состава сополимера. При этом предполагалось, что в данном случае сополимеризующуюся систему можно рассматривать как содержащую три компонента: мономерную молекулу ДВЭГ, моновиниловый мономер (АН или ММА) и непрореагировавшую двойную связь в сополимере. Используя приближенное уравнение Алфрея–Гольдфингера (1), выведенное для сополимеризации в трехкомпонентных системах при условии, что ДВЭГ и непрореагировавшая двойная связь в сополимере имеют исчезающе малые скорости взаимодействия со “своими” радикалами, а ДВЭГ не присоединяется к непрореагировавшей двойной связи, и полагая, что частный случай реализуется в изучаемых системах, мы оценили реакционную способность непрореагировавшей винилокси группы в сополимере:

$$\frac{([m_1]/[m_2]) - 1}{[m_1^0]/[m_2^0]} = \frac{k_{11}}{k_{12}} + \frac{k_{13}}{k_{12}} \times \frac{[m_3^0]}{[m_1^0]}, \quad (1)$$

где  $m_1^0$ ,  $m_1$  – мольные концентрации АН и ММА в мономерной смеси и в сополимере;  $m_2^0$ ,  $m_2$  – мольные концентрации ДВЭГ;  $m_3^0$ ,  $m_3$  – концентрации непрореагировавшей двойной связи.

Изложенные выше предположения основаны на известном факте о неспособности простых виниловых эфиров к радикальной гомополимеризации. Графическое решение этого уравнения для систем ММА–ДВЭГ и ДВЭГ–АН подтверждает правомерность такого подхода:  $r_{13}/r_{12} = r_{13}/r_{11} = 0.5$ , т.е. реакционная способность непрореагировавшей двойной связи в растворимом сополимере в обоих случаях практически равна таковой для

ВЭМФ, и на оси ординат прямые отсекают отрезки, равные  $r = 0.50$  (для АН) и 3.60 (для ММА) [6].

Для более точного определения зависимости состава сополимера от степени превращения было использовано дифференциальное уравнение Уоллинга–Бригса, описывающее состав тройных сополимеров, когда мольная доля непрореагировавшей двойной связи сополимера в начальной смеси невелика по сравнению с концентрацией мономера  $M_1$ :

$$[m_1] : [m_2] : [m_3] = \left\{ \frac{[m_1^0]}{r_{21}} \right\} : \left\{ [m_2^0] + \frac{[m_1^0]}{r_{21}} + \frac{[m_3^0]}{r_{23}} \right\} : \left\{ \frac{[m_3^0]}{r_{23}} \right\}$$

Интегрирование этого уравнения на ЭВМ для тех случаев, когда концентрация ДВЭГ в реакционной смеси не превышает 30 мол. %, показало, что в обоих случаях на относительно большой глубине превращения наблюдается несоответствие теоретически рассчитанных интегральных составов сополимеров с найденными экспериментально. Содержание ДВЭГ в сополимерах сильно занижено по сравнению с теоретическим. Наиболее вероятной причиной этого является гетерогенность системы вследствие гелеобразования (наступление геля-точки как с АН, так и с ММА происходит уже на относительно небольших глубинах превращения – 7–20%). После образования в системе второй фазы (геля) полимеризация может протекать в жидкой фазе (непрореагировавшие мономеры), на поверхности раздела фаз гель–мономеры и внутри геля-фазы (между частично сшитыми и разветвленными макромолекулами). Эти процессы, идущие с разной скоростью, определяют состав образующихся сополимеров. Обогащение сополимера монови-

Таблица 2. Константы сополимеризации дивиниловых мономеров с МА и АН

Система		$r_1$	$1/r_1$	$r_2$	$1/r_2$	$r_1 r_2$
$M_1$	$M_2$					
МА	ДВЭГ	$0.100 \pm 0.070$	10	$0.016 \pm 0.010$	62.5	0.002
МА	ДВЭДЭГ	$0.010 \pm 0.006$	100	$0 \pm 0.007$	142.8	0.000
МА	ДВБ	$0.090 \pm 0.010$	11.1	$0.010 \pm 0.010$	100.0	0.001
АН	ДВБ	$0 \pm 0.050$	—	$0.450 \pm 0.040$	2.2	0.022

ниловыми мономерами (ММА и АН) может объясняться преимущественной сорбцией их как более полярных мономеров на поверхности полимера, что свидетельствует о превалировании реакций на границе раздела фаз. Следует отметить, что обогащение сополимеров ММА при сополимеризации с ДВЭГ выражено менее отчетливо, чем в случае сополимеризации ДВЭГ с АН. Это вызвано тем, что ММА является менее полярным мономером по сравнению с АН, и его адсорбционная способность ниже, что подтверждается результатами сополимеризации в тройной системе ДВЭГ–АН–ММА; в процессе полимеризации происходит одностороннее обогащение сополимеров АН.

В отличие от сетчатых матриц известных сополимеров на основе ДВБ при сополимеризации ДВЭГ с акрилатами этот дивиниловый мономер не образует блоков своих звеньев в молекулярных цепях.

**Система ДВЭГ–малеиновый ангидрид (МА).** При рассмотрении системы данных мономеров, не склонных к гомополимеризации в изученных условиях, обнаружено появление полос в области 270 нм в электронных спектрах растворов МА и дивиниловых мономеров, указывающих на образование донорно-акцепторных комплексов мономеров [7]. В результате донорно-акцепторного взаимодействия МА с ДВЭГ и дивиниловым эфиром диэтиленгликоля образуются  $\pi$ -комплексы со слабым переносом заряда с внешней орбитали эфира на низшую вакантную молекулярную орбиталь МА. На начальной стадии реакции между МА и ДВЭГ выделен растворимый сополимер, имеющий соотношение мономеров 1 : 1. Характеристическая вязкость растворимого сополимера в диоксане равна 0.16 дл/г и не отличается от вязкости олигомеров – продуктов сополимеризации МА с ВЭМФ и винилфениловым эфиром, для которых по данным ГПХ  $M_n = (1-2) \times 10^3$ ,  $M_w = (3-12) \times 10^3$ . Значения констант сополимеризации (табл. 2) свидетельствуют о регулярном чередовании звеньев сомономеров. Анализ модели Стюарта–Бриглеба показал, что по отношению друг к другу звенья МА и ДВЭГ расположены в *транс*-конфигурации.

#### Чередующаяся сополимеризация

**Система ДВБ–АН.** Разработана методика получения растворимых полимеров путем радикальной сополимеризации ДВБ и АН в растворителе в присутствии передатчика цепи [8]. С целью предотвращения процесса сшивания растворимых сополимеров проводили присоединение брома к двойным связям дивинилбензольных звеньев. Эффективные значения  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали по интегральному уравнению Майо–Льюиса (табл. 2). Произведение констант сополимеризации свидетельствует о чередовании звеньев АН и ДВБ. Сополимеры *n*-ДВБ и АН изучали методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Проводили отнесение сигналов ядер атомов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворимых сополимеров ДВБ и АН. По отношению интенсивностей сигналов ароматического кольца и группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$  определяли состав и параметры блочности сополимеров. При эквивалентном составе мономерной цепи показано образование сополимера, в микроструктуре которого имеются триады типа АН–ДВБ–АН и ДВБ–АН–ДВБ, а также блоки из звеньев как АН, так и ДВБ.

**Система *n*-ДВБ–МА.** Особенностью сополимеризации ДВБ и МА является наличие межмономерного донорно-акцепторного взаимодействия [9], приводящего к чередующейся сополимеризации (табл. 2). В отличие от малеинового ангидрида ДВБ в изученных условиях образует блоки из своих звеньев.

**Системы *n*-ДВБ–диэфиры малеиновой и фумаровой кислот.** По данным анализа ПМР-спектров рассчитан состав растворимых сополимеров [10]. Установлено, что содержание двойных связей в растворимом сополимере равно содержанию в нем звеньев ДВБ. Показана независимость состава растворимого сополимера от содержания звеньев ДВБ в мономерной смеси. Независимо от состава мономерной смеси, содержащей фумараты с различным строением алкильного радикала, состав растворимых сополимеров остается постоянным, и в каждом звене ДВБ имеется свободная винильная группа. При сополимеризации ДВБ с малеинатами и фумаратами в изученных условиях образуются чередующиеся сополимеры (табл. 3).

Таблица 3. Константы сополимеризации ДВБ с производными малеиновой и фумаровой кислот

$M_1$	$M_2^*$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$	$r_1 r_2$	$1/r_2$
Стирол	ДЭМ	$6.50 \pm 0.30$	$0.003 \pm 0.007$	0.15	0.02	333.3
Стирол	ДЭФ	$0.24 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.01$	3.50	0.017	16.6
Стирол	ФИМ	$0.30 \pm 0.1$	$0.1 \pm 0.01$	3.30	0.003	10.0
ДВБ	ДЭФ	$0.15 \pm 0.03$	$0.001 \pm 0.01$	5.90	0	1000.0
ДВБ	ДЭМ	$0.50 \pm 0.2$	$0 \pm 0.1$	2.00	0	—
ДВБ	ФИМ	$0.03 \pm 0.01$	$0.003 \pm 0.01$	33.3	0	333.3

\* ДЭМ, ДЭФ – диэтиловые эфиры малеиновой и фумаровой кислот; ФИМ – фенилимид малеиновой кислоты.

Наиболее регулярно чередуются мономерные звенья в сополимерах ДВБ с ДЭФ. Чередование мономерных звеньев для этих систем может быть обусловлено значительно большими значениями констант перекрестного роста цепи по сравнению со значениями констант гомополимеризации. Из табл. 3 видно, что ДЭФ по сравнению с ДЭМ менее склонен к гомополимеризации. В свою очередь способность ДВБ к гомополимеризации несколько выше при реакции с малеинатом, чем с фумаратом. Зависимость параметра микроблочности (параметр Харвуда) от содержания ДВБ в мономерной смеси (рис. 1) свидетельствует о наиболее регулярном строении макромолекулярной цепи в системе ДЭФ–ДВБ в интервале содержания ДВБ, равном 20–50 мол. %. Наименьшая композиционная неоднородность “мгновенного” состава сополимеров соответствует составу с максимальным значением параметра Харвуда, наблюдаемому для системы ДВБ–ДЭФ.

Значения  $1/r_1$  и  $1/r_2$  указывают на то, что макрорадикал, оканчивающийся звеном  $M_2$ , легче присоединяет ДВБ, чем стирол. В то же время  $M_2$  охотнее присоединяется к макрорадикалам с концевыми звеньями ДВБ, чем стирола. Все изученные бинарные системы приводят к чередующимся сополимерам. Несколько снижена способность к регулярному чередованию в системе АН–ДВБ, при сополимеризации которой отмечается присутствие в макромолекулах блоков из звеньев ДВБ. Системы с МА дают регулярные сополимеры, что связано с влиянием донорно-акцепторного взаимодействия на процесс сополимеризации. Превалирование констант перекрестного роста цепи в системах с малеинатами и фумаратами приводит к формированию регулярной микроструктуры растворимых сополимеров.

**Сополимеризация дивинилсульфида.** Сополимеризация ДВС со стиролом, ММА, АН изучена в работах [11, 12]. Судя по константам относительной активности мономеров для системы ДВС–ММА характерны элементарные реакции присоединения ДВС к звеньям ММА и наоборот, а также реакции роста цепи из звеньев ММА и в мень-

шей мере акты роста с участием ДВС. Наиболее сильна тенденция к чередованию в системе ДВС–АН, когда  $r_1 r_2$  максимально приближается к нулю. Наименее выражено чередование звеньев при сополимеризации ДВС и стирола. Относительная реакционная способность мономеров (АН, ММА, стирол) при их присоединении к макрорадикалам, оканчивающимся звеном ДВС, изменяется по аналогии с системами на основе ДВЭГ.

**Сополимеризация ДВС и МА [12].** Присутствие комплекса ДВС и МА подтверждено появлением широкой полосы УФ-поглощения в области  $28000\text{--}33000\text{ см}^{-1}$  со слабо выраженным максимумом при  $32000\text{ см}^{-1}$ . Значение  $K_p = 0.11$  моль/л для комплекса с участием ДВС несколько выше, чем для аналогичного комплекса с дивиниловым эфиром. Ближайший аналог ДВС дивиниловый эфир проявляет склонность к циклосополимеризации с МА, образуя растворимые полимеры линейного строения. Казалось, что и ДВС, имеющий близкую с ним геометрию молекул и сходство в распределении плотности зарядов, должен образовывать сополимеры, принципиально не отличающиеся строением от сополимеров ДВЭ и МА. Полученные экспериментальные данные по

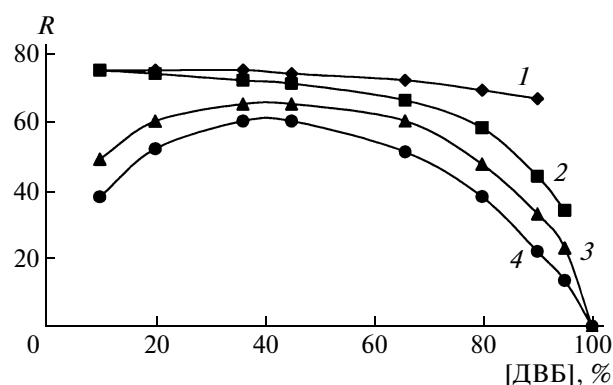
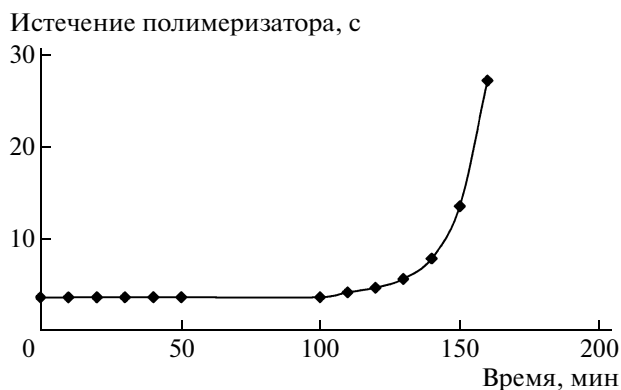


Рис. 1. Зависимость параметра микроблочности  $R$  от содержания ДВБ в мономерной смеси: 1 – диэтилфумарат; 2 – дипропилфумарат; 3 – дибутилфумарат; 4 – фенилимид малеиновой кислоты.



**Рис. 2.** Зависимость времени истечения полимеризатора от продолжительности реакции. Система ДВЭГ (5 мол. %)–ММА, в массе, [ДАК] = 0.5 мас. %, 60°C.

системе ДВС–МА могут быть объяснены в рамках схемы, представленной в работе [10].

Подводя итоги, отметим следующие моменты. Впервые рассчитана активность непрореагировавшей двойной связи в растворимом сополимере, при этом установлено, что для дивинилового мономера величина  $r$  практически равна  $r$  для моновинилового аналога. Можно утверждать, что и для ДВБ будет соблюдаться подобное. Расчеты корректны, поскольку проводились для растворимого сополимера, когда каждое звено дивинилового мономера содержало непрореагировавшую двойную связь.

Таким образом, привлекая изученные системы мономеров для химического конструирования микроструктуры сетки, можно создавать молекулярную структуру сеток с заранее заданным распределением в ней звеньев дивинилового мономера. Поскольку ДВЭГ не способен к гомополимеризации, но способен присоединяться к

звеньям моновинилового мономера (акрилаты), то в молекулярной микроструктуре сополимеров отсутствуют блоки из звеньев ДВЭГ. При чередующейся сополимеризации с МА образуются регулярные сополимеры.

Микрогетерогенность систем и конверсионная зависимость  $r_1$  и  $r_2$  не позволяют из-за диффузионных осложнений, возникающих в ходе сополимеризации, конструировать сетки с прогнозируемой микроструктурой [14]. Это в полной мере относится к системам мономеров, которые хорошо гомополимеризуются. В нашем случае образуются сополимеры, в молекулярной структуре которых отсутствуют локальные блоки звеньев ДВМ.

## ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ

### Системы ДВЭГ–ММА, ДВЭГ–АН

Установлено, что при низкой конверсии (менее 5%) образуются растворимые сополимеры ДВЭГ и ММА, имеющие непрореагировавшую двойную связь в каждом звене дивинилового мономера. Затем довольно быстро наступает момент гелеобразования, во время которого резко повышается вязкость полимеризата (рис. 2), при этом наблюдается автоускорение процесса. Период связывания микрогелевых частиц между собой происходит по данным золь-анализа при конверсии 70%. В работе [6] детально изучалось гелеобразование в системах ДВЭГ–ММА, ДВЭГ–АН. Время гелеобразования и конверсия в гель-точке определяются исходным содержанием сшивателя – ДВЭГ (табл. 4). Время гелеобразования независимо от температуры реакции уменьшается с повышением содержания ДВЭГ в исходной смеси до ~50 мол. %. Дальнейшее увеличение доли дивинилового эфира вызывает замедление процесса гелеобразования. Конверсия в гель-точке изменяется симбатно с изменением времени

**Таблица 4.** Гелеобразование при сополимеризации ДВЭГ с ММА и АН в массе

ДВЭГ в смеси, мол. %	Время гелеобразования, мин		Глубина превращения в гель-точке, мас. %		ДВЭГ в сополимере, мол. %		Содержание непрореагировавшей двойной связи (мол. %) от звеньев ДВЭГ в геле	
	ММА	АН	ММА	АН	ММА	АН	ММА	АН
5	52	50	12.4	21.2	0.92	6.26	10.1	Следы
10	45	35	7.8	9.8	2.48	14.09	38.3	25.0
25	40	37	6.9	6.5	7.02	28.41	36.7	32.0
35	–	–	–	4.8	–	31.64	–	28.0
50	32	60	8.0	5.9	18.38	36.72	34.2	35.4
75	48	70	9.2	8.4	33.17	44.63	48.9	30.0

гелеобразования (табл. 4). ДВЭГ — типичный представитель простых виниловых эфиров. Известно, что с ростом содержания этих эфиров в мономерной смеси снижается конверсия и ММ сополимеров, что свидетельствует о большой роли реакции обрыва цепей. Реакция сшивания с участием ДВЭГ осуществляется в такой ситуации. Поэтому введение в мономерную смесь значительного избытка ДВЭГ приводит к аномальной зависимости гелеобразования и конверсии в геле от концентрации сшивающего агента. Определение двойных связей в геле (система ДВЭГ–АН) показало, что сополимеры, полученные при начальной концентрации ДВЭГ 5 мол. %, содержат следовые количества остаточной ненасыщенности. Данное явление можно объяснить тем, что в присутствии небольших количеств ДВЭГ сополимеризация с АН протекает как гетерофазная еще до образования геля (сополимер не растворим в мономерной смеси). В связи с этим в момент, предшествующий формированию единой трехмерной структуры полимера, существенную роль играют процессы, протекающие внутри полимерной фазы, и полимеризация непрореагировавшей двойной связи может весьма интенсивно инициироваться захваченными радикалами АН. Такой вывод полностью подтверждается данными по определению непрореагировавших двойных связей в сополимерах, полученных в присутствии осадителя. Сополимеры с небольшим содержанием ДВЭГ имеют значительное количество непрореагировавших двойных связей, поскольку увеличение степени гетерогенности вследствие выпадения полимера в осадок приводит к снижению роли реакций внутри полимерной фазы. Большое значение приобретает полимеризация на границе раздела фаз, и непрореагировавшие двойные связи оказываются “блокированными” внутри выпавших в осадок полимерных частиц. В сополимерах с содержанием ДВЭГ 28–40 мол. % экранирование непрореагировавших двойных связей сказывается сильнее, так как этот сшиватель отличается низкой реакционной способностью.

Проведение реакции при более высоких температурах (70–75°C) показало, что относительное содержание непрореагировавших двойных связей в сополимерах резко уменьшается, сам процесс сопровождается ускорением гелеобразования и увеличением выхода геле-фракции. Это происходит вследствие возрастания общей скорости реакции и увеличения подвижности “винильных подвесок”.

По результатам наших исследований можно сделать вывод о том, что ДВЭГ при сополимеризации с акрилатами можно рассматривать как модельный дивиниловый мономер. Он не образует сочетаний своих звеньев в цепях макромолекул с моновиниловым мономером и, будучи “сшивате-

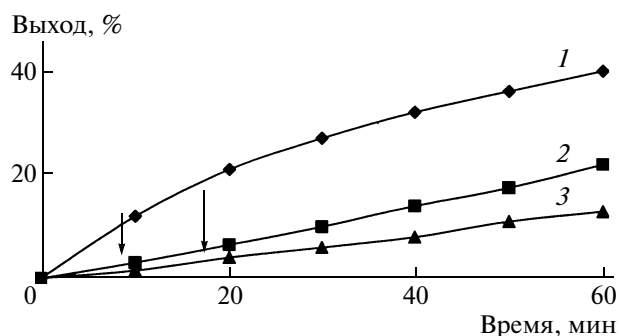


Рис. 3. Золь-гель-анализ (система МА–ДВБ). МА : ДВБ = 2 : 1 (1), 1 : 1 (2) и 1 : 2 (3); [ДАК] =  $3 \times 10^{-3}$  моль/л; 60°C; растворитель — уксусный ангидрид, [мономеры] = 5 моль/л. Стрелками показаны геле-точки.

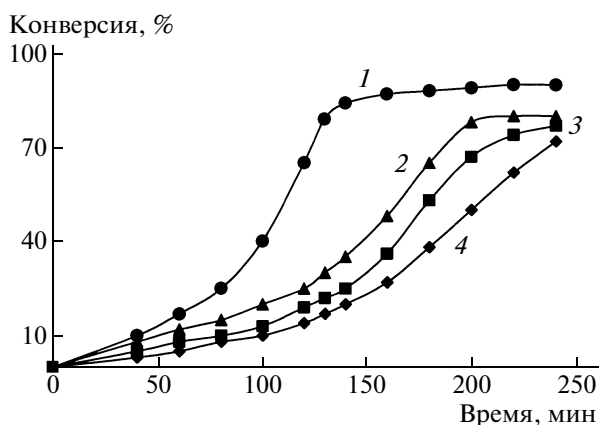
лем”, одновременно ингибирует развитие сетчатой структуры сополимеров.

#### Система ДВЭГ–МА

При трехмерной чередующейся сополимеризации МА и ДВЭГ потеря текучести полимеризата связана с процессом сшивания, поскольку на положение геле-точки не накладывается эффект повышения вязкости за счет гомополимеризации каждого из сомономеров. Обнаруженной особенностью является независимость глубины превращения в точке гелеобразования от состава мономерной смеси [7]. Эта особенность, возможно, связана с формированием сетки, характеризующейся постоянством состава мономерных звеньев. Базируясь на соображениях, вытекающих из рассмотрения данных золь-анализа и определения точки гелеобразования, формирование сетки можно представить следующим образом. В объеме полимеризата локально возникают микрогели, состоящие из олигомерных цепей с чередующимися звеньями МА и ДВЭГ и обладающие высокой функциональностью. В олигомерных цепях происходит внутрицепная циклизация. К моменту гелеобразования внешние области микрогелей соединяются между собой, при этом возникают агрегаты микрогелей. Продолжительность наступления точки гелеобразования не противоречит медленной кинетике процесса и может быть связана с определяющей ролью стерических затруднений и диффузионных факторов на стадии сшивания микрогелевых частиц чередующихся олигомеров МА и ДВЭГ.

#### Система n-ДВБ–МА

Сополимеризация идет с более высокой скоростью, чем в системе ДВЭГ–МА. Золь-фракция не образуется при стехиометрическом соотношении мономеров [9]. При эквимольном их соотно-



**Рис. 4.** Сополимеризация ДВЭГ и ММА. Содержание ДВЭГ в мономерной смеси 0 (1), 0.5 (2), 10.0 (3) и 30.0 мол. % (4); [ДАК] =  $5 \times 10^{-3}$  моль/л, в массе, 60°C.

шении и при избытке ДВБ обнаружен золь, представляющий собой сильно разветвленный продукт реакции (рис. 3). Точка гелеобразования наступает много быстрее, чем в системе ДВЭГ–МА. Отличия в поведении этих систем связаны, видимо, с возможными процессами гомополимеризации ДВБ, а также высокой ММ полимера, благоприятной перекрыванию периферийных областей микрогелей. Микрогелевый механизм радикальной чередующейся трехмерной сополимеризации четко прослеживается на данных золь-гель-анализа [9]. В работе [15] представлена качественная модель трехмерной сополимеризации стирола и ДВБ, близкая по смыслу к концепции Storey [16], который первичные агрегаты называет микрогелями. Авторы [17] говорят об автокаталитическом характере процесса внутрицепной циклизации, при котором каждый последующий акт сшивания увеличивает вероятность циклизации. Механизм гелеобразования изучается на протяжении десятков лет, по-разному трактуется несоответствие теории и эксперимента [13, 15, 17, 18]. Вывод о величине критической конверсии, сделанный в работе [19], впоследствии был подвергнут сомнению [20].

#### Сополимеризация дивинилсульфида

Результаты золь-гель-анализа свидетельствуют об образовании золя, количество которого возрастает для всех изученных систем с увеличением содержания ДВС в мономерной смеси и уменьшается в ряду мономеров стирол–ММА–МА–АН [12]. Максимальное количество гель-фракции (90%) и наиболее плотная трехмерная структура образуются при сополимеризации АН с 5–15 мол. % ДВС. В процессе чередующейся сополимеризации ДВС и АН подавляются процессы циклополимеризации ДВС, и его можно рас-

сматривать как эффективный сшивающий агент для АН. В случае сополимеризации со стиролом низкая эффективность сшивания при помощи ДВС объясняется теми же причинами, что и для системы ДВЭГ–стирол.

Состав сополимеров гель-фракции близок к постоянному с соотношением мономерных звеньев МА : ДВС = 1.5 : 1.0. Схема циклополимеризации ДВС и МА представлена в работе [10].

Подводя итог изучению процесса гелеобразования на основании результатов золь-гель-анализа, можно говорить о большой информативности этого метода при изучении механизма трехмерной радикальной сополимеризации.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### Системы ДВЭГ–акрилаты

Особенностью кинетики реакции между ДВЭГ и виниловыми мономерами является снижение скорости, глубины превращения (рис. 4) и степени полимеризации с повышением содержания винилового эфира в мономерной смеси.

Все эти явления свидетельствуют о малой величине константы роста цепи в реакциях с участием виниловых эфиров. Для системы винилфениловый эфир–ММА, моделирующей систему ДВЭГ–ММА, определены некоторые кинетические параметры, позволяющие судить о преимущественной роли реакции перекрестного обрыва цепи с участием разноименных радикалов [4]. На примере кинетических кривых (рис. 4) сополимеризации ДВЭГ и ММА видно сглаживание гель-эффекта по мере введения в реакцию дивинилового мономера. Началу автоускорения полимеризации отвечает образование в реакционной системе микрогелевых частиц. В целом эффективность сшивания при содержании ДВЭГ до 20 мол. % в реакции сополимеризации с акрилатами и АН достаточно высока, на что указывает выход гель-фракции до 98%.

### Система ДВЭГ–МА

Кинетические закономерности сополимеризации ДВЭГ и МА изучали на протяжении всего процесса и сравнивали с особенностями кинетики реакции ВЭМФ и МА [7]. Из данных о порядке реакции по произведению концентрации мономеров, учитывая малые величины  $k_p$ , следует, что образование чередующихся сополимеров ВЭМФ и МА, а также сополимеров ДВЭГ и МА происходит за счет последовательного присоединения мономеров к концу растущей цепи, а не их донорно-акцепторных комплексов. Начальная скорость практически не изменилась с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя,

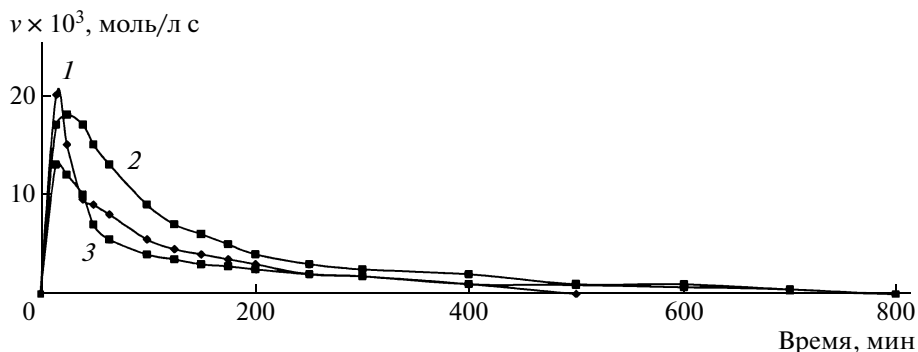


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации  $v$  от продолжительности реакции. Система МА–ДВБ, соотношение компонентов 2 : 1 (1), 3 : 1 (2) и 1 : 1 (3); [мономеры] = 2.5 моль/л; [ДАК] =  $3 \times 10^{-3}$  моль/л; 60°C; растворитель – уксусный ангидрид.

что может быть, если донорные (МА–ДВЭГ $\cdot$ ) и акцепторные (ДВЭГ–МА $\cdot$ ) макрорадикалы близки по своей активности. Сравнительный анализ доли участия свободных мономеров и мономеров, связанных в комплексы, показал более высокие значения констант скорости реакции присоединения свободных мономеров. Независимость положения максимальной скорости реакции от суммарной концентрации мономеров ВЭМФ и МА позволила предположить, что и реакция роста цепи при образовании сополимеров из МА и ДВЭГ не протекает по смешанному типу.

Кинетические исследования показали, что при концентрации сшивающего агента не более 50 мол. % наблюдается равномерное увеличение скорости реакции на протяжении всего процесса. Одновременно обнаруживается сходство в проявлении автоускорения между системами ДВЭГ–МА и ВЭМФ–МА, что может быть следствием общности механизма роста цепи. При концентрации ДВЭГ более 50% реакция протекала в гетерофазных условиях, при этом автоускорение наблюдалось с конверсии 4–6%.

#### Система ДВБ–МА

При обработке данных микрокалориметрических исследований за теплоту сополимеризации *n*-ДВБ с МА была выбрана величина 80.6 кДж, равная теплоте сополимеризации МА и стирола. Это правомерно на стадии образования растворимого сополимера. Экспериментально определенная величина порядка начальной скорости сополимеризации по инициатору  $0.45 \pm 0.02$ . Наблюдаемый порядок начальной скорости реакции по произведению концентрации мономеров равен  $1.05 \pm 0.02$ . Эффективная энергия активации, определенная в интервале 50–70°C, составляет  $75 \pm 4$  кДж/моль. На рис. 5, 6 представлены зависимости скорости сополимеризации и конверсии от времени. Сопоставление зависимости скоро-

сти линейной сополимеризации МА и стирола от времени с аналогичными зависимостями, полученными при трехмерной сополимеризации МА и ДВБ [9], свидетельствует о том, что ускорение и торможение сополимеризации МА и *n*-ДВБ, имеющие место на начальных глубинах превращения, связаны с образованием и развитием трехмерной макромолекулярной структуры в этом процессе. В то же время, как при линейной сополимеризации МА и стирола, ускорения процесса практически не наблюдается, а торможение происходит на значительно более глубоких стадиях, чем в системе с *n*-ДВБ.

Поскольку торможение трехмерной сополимеризации связано с “замораживанием” подвижности реагирующих групп в сформированной сетке, очевидно, что более плотная сетка будет способствовать более яркому проявлению автоторможения трехмерной сополимеризации. Из сопоставления кинетических кривых, представленных на рис. 5, видно, что процесс торможения сополимеризации МА и ДВБ наиболее выражен для реакционной смеси

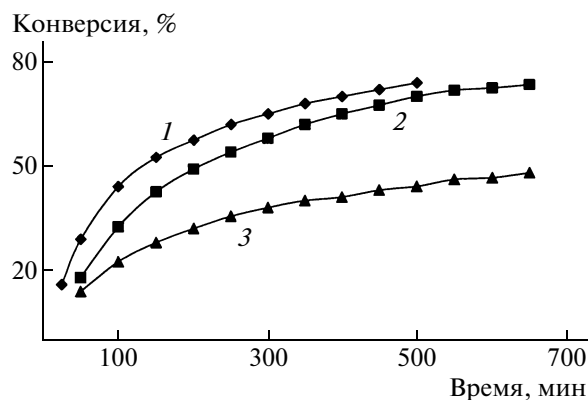


Рис. 6. Зависимость конверсии от продолжительности сополимеризации МА с ДВБ. МА : ДВБ = 2 : 1 (1), 3 : 1 (2) и 1 : 1 (3).



стехиометрического состава. Это свидетельствует о том, что в данном случае образуется наиболее плотная трехмерная сетка. Исследования кинетики сополимеризации МА и ДВБ (рис. 6) показали также, что начальная скорость сополимеризации превышает скорость гомополимеризации ДВБ [9]. Вместе с тем эффективная энергия активации сополимеризации МА и ДВБ меньше, чем при гомополимеризации ДВБ. Эти результаты [9] наряду с данными, полученными при исследовании состава сополимеров, выделенных на начальных степенях превращения и закономерностей гелеобразования при сополимеризации МА и ДВБ, свидетельствуют в пользу преимущественно процесса сополимеризации указанных мономеров.

### ИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Изучалась способность дивинилариловых эфиров к совместной полимеризации со стиролом, а также ВФЭ и виниловым эфиром *n*-хлорфенола (ВЭХФ). В качестве катализатора использован диэтиловый эфир трехфтористого бора. Для трех мономерных систем ДВЭГ–ВЭХФ, ДВЭГ–стирол, дивиниловый эфир резорцина–стирол рассчитаны константы сополимеризации (температура реакции 0°C), которые приведены в работе [4]. Найденные величины  $r_1$  и  $r_2$  показывают, что растущая цепь, оканчивающаяся звеном дивинилового эфира, реагирует предпочтительнее с двойной связью “своего”, чем “чужого”, мономера. При 0–10°C получены сополимеры ДВЭГ, дивиниловых эфиров резорцина и *n,n'*-дифенилпропана с ВЭХФ, отличающиеся разнообразием состава в зависимости как от условий получения, так и от строения взятого в реакцию дивинилового мономера. В процессе сополимеризации дивиниловых эфиров гидрохинона, резорцина и *n,n'*-дифенилпропана с ВЭХФ и стиролом, а также дивинилового эфира *n,n'*-дифенилпропана с виниловым эфиром образуются растворимые и нерастворимые полимеры.

Минимальное исходное количество ДВЭ, необходимое для сшивания, составляет не менее 50 мол. % при сополимеризации с винилфениловым эфиром и ВЭХФ. В реакции сополимеризации ДВЭГ и стирола нерастворимый сополимер образуется при наличии в исходной реакционной смеси 20 мол. % дивинилового мономера.

Судя по значениям ММ полученных растворимых сополимеров дивинилариловых эфиров и характеру набухания нерастворимых сополимеров, а также полидивинилариловых эфиров, дивиниловые эфиры двухатомных фенолов не проявляют склонности к образованию высокомолекулярных соединений в процессе катионной полимеризации. Последнее, видимо, и придает своеобразие свойствам продуктов полимериза-

ции этих дивиниловых мономеров. Чтобы получить сведения о реакциях, которые можно рассматривать как реакции ограничения роста цепи в процессе катионной полимеризации винилариловых эфиров [4], определены некоторые функциональные группировки у полимеров арилвиниловых эфиров. В олигомерах фенолвинилового эфира обнаружено (реакция бромирования и спектры ПМР) наличие связи  $>C=C<$ , а с помощью метода оксимирования и ацидиметрии показано присутствие в них альдегидных групп. Последние обнаружены также в полимерах ДВЭГ и его сополимерах с ВФЭ. Появление указанных группировок может быть связано с осуществлением реакций обрыва цепи. Кроме того, одновременно с реакцией полимеризации в изученных условиях возможен каталитический распад виниловых эфиров, продукты которого принимают участие в обрыве цепи. В работе [6] исследовали совместную катионную полимеризацию ДВЭГ со стиролом в бензоле при 10 и 20°C, а также в массе при 0°C. Образование сетчатого полимера происходит в первом случае при значительном (более 50 мол. %) содержании ДВЭГ в мономерной смеси. При полимеризации в массе нерастворимый продукт получается при содержании ДВЭГ не менее 20 мол. %. По данным ИК-спектроскопии количество непрореагировавших двойных связей в растворимых сополимерах и в гель-фракции весьма незначительно, что свидетельствует о расходовании непрореагировавших двойных связей в процессе внутрицепного сшивания. Константы относительной активности мономеров оказались равными:  $r_{\text{ДВЭГ}} = 9.87 \pm 0.53$ ;  $r_{\text{стирола}} = 0.041 \pm 0.002$  (концентрация мономеров в бензоле 1.22 моль/л, эфирата трехфтористого бора  $4 \times 10^{-3}$  моль/л). Исследование зависимости составов сополимеров от глубины реакции показало, что с увеличением степени превращения происходит значительное обогащение сополимеров стиролом по сравнению с теоретически предполагаемым. Для системы ВЭМФ–стирол  $r_{\text{ВЭМФ}} = 4.18 \pm 0.34$ ,  $r_{\text{стирола}} = 0.054 \pm 0.003$ . ДВЭГ более активен, чем ВЭМФ. К макрокатиону, оканчивающемуся звеном ДВЭГ, стирол присоединяется несколько труднее, чем к концевому звену ВЭМФ. Если двойная связь ВЭМФ моделирует непрореагировавшую двойную связь в растворимом сополимере ДВЭГ и стирола, то непрореагировавшая двойная связь имеет практически в 2 раза более низкую активность, чем первая двойная связь мономера ДВЭГ. Установлена обратимость реакции роста цепи при сополимеризации стирола с ВЭМФ и ДВЭГ [6]. По данным ИК-спектроскопии, количество непрореагировавших двойных связей как в растворимом сополимере, так и в гель-фракции весьма незначительно. Это может быть следствием процессов внутрицепного сшивания, протеканию которого способствует обра-

зование блоков ДВЭГ как более реакционноспособного мономера.

### ДИВИНИЛОВЫЕ МОНИМЕРЫ КАК СШИВАТЕЛИ ПРИ СОЗДАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ СОРБЕНТОВ

#### *Система АН–ДВБ*

В работах [21, 22] АН использован в качестве полярной добавки при полимеризации ДВБ с целью получения более равномерно сшитого полимера. Сополимеризация ДВБ с АН детально изучена и показано, что звенья обоих мономеров чередуются в молекулярной структуре сетки [8]. При суспензионной сополимеризации в среде разбавителя (изоамиловый спирт) получены сополимеры пористой структуры. Сополимеры пригодны для химической модификации по нитрильным группам звеньев АН. Отличаются эти матрицы от известных сшитых сополимеров АН возможностью получения продуктов с регулярным распределением в цепях модифицированных акрилонитрильных звеньев.

#### *Система ДВЭДЭГ–АН–стирол*

Ранее было показано, что дивиниловый эфир диэтиленгликоля очень склонен к внутрицепной циклизации, используя же тройную систему удалось получать сшитые сополимеры с хорошо варьируемой степенью набухания [23].

#### *Система МА–ДВБ*

Процесс радикальной сополимеризации данных мономеров протекает очень медленно, поэтому при суспензионной сополимеризации удается получить сферические частицы, в том числе микросферические, без применения стабилизатора суспензии [9].

#### *Системы диметил(этил)фумараты (малеинаты)–ДВБ*

При суспензионной полимеризации в среде термообратимых гелей в присутствии разбавителей [24–26] формируется пористая структура сферических частиц с общим объемом пор  $3.3 \text{ см}^3/\text{г}$  и более, что может быть следствием однородной, плотно сшитой структуры сополимеров. Сорбент на основе диэтилфумарата и ДВБ, полученный при эквимольном соотношении мономеров, эффективно разделяет спирты, алканы, ароматические соединения и может служить сорбентом для газовой хроматографии. При гидролизе эфирных групп сополимеров образуются карбоксилсодержащие сетки, в молекулярной структуре которых звенья с парой карбоксильных групп чередуются со звеньями ДВБ. Эти матрицы

отличаются повышенной селективностью в разделении аминокислот и пептидов по сравнению с акрилатными катионитами [27–29].

#### *Системы акрилаты–ДВЭГ*

При содержании до 5 мол. % ДВЭГ формируется полимерная сетка с высоким выходом сшитого полимера. Получены сшитые сополимеры ДВЭГ с ММА и АН, имеющие пористую структуру, изучены их свойства и применение как насадок для ГПХ [30–36].

#### *Система стирол–АН–ДВЭГ [6]*

Система дает возможность вовлекать стирол в трехмерную сополимеризацию с ДВЭГ. Последний дает со стиролом слабо сшитые сополимеры (радикальный механизм) или образует их только при значительном избытке эфира в исходной смеси (катионный процесс). Тем не менее получение сетчатых сополимеров со стиролом имеет принципиальное значение [37]. С этой целью проводилась совместная, радикальная полимеризация в тройной системе ДВЭГ–АН–стирол. АН здесь является своеобразным “связующим звеном” между трудно сополимеризуемыми дивиниловым эфиром и стиролом. В ходе исследования варьировали соотношение всех трех компонентов. Были определены теоретические интегральные составы сополимеров, которые на небольшой степени превращения хорошо совпали с экспериментальными. При расчете использовали константы сополимеризации, определенные для соответствующих бинарных систем (табл. 1). Для расчетов применяли константы относительной активности  $r_{\text{стирол}} = 0.391 \pm 0.040$ ,  $r_{\text{АН}} = 0.061 \pm 0.003$ .

С увеличением степени превращения (после гель-точки) происходит значительное обогащение сополимеров АН. Однако в отличие от бинарной сополимеризации в данном случае наряду с аномальным обогащением сополимеров АН наблюдается некоторое увеличение количества дивинильного компонента, т.е. полимер избирательно сорбирует АН, который в свою очередь вовлекает в реакцию дивиниловый эфир.

Принимая во внимание тенденцию к чередованию звеньев в соответствующих бинарных сополимерах, можно предполагать, что тройные сополимеры имеют чередующееся строение с соблюдением последовательности звеньев стирол–АН–ДВЭГ–АН–стирол. Склонность к чередованию можно существенно увеличить, вводя в реакционную среду соли координационно-ненасыщенных металлов, например  $\text{ZnCl}_2$ .

В настоящей работе установлено, что даже незначительные добавки хлористого цинка (соот-

ношение  $ZnCl_2 : AN = 0.01-0.02$ ) весьма существенно влияют на скорость реакции, время гелеобразования и состав образующихся сополимеров. Причем влияние комплексобразователя наблюдается до самого конца процесса. Это можно объяснить, в частности, тем, что  $ZnCl_2$ , адсорбируясь на поверхности геля, все время находится в области наибольшей концентрации АН и его макрорадикалов, образуя с ним комплексы. Как и следовало ожидать, максимальное чередование мономерных звеньев в сополимере имеет место при эквимольном содержании стирола и акрилонитрила в исходной смеси, если концентрация ДВЭГ относительно невелика (до 10 мол. %). При этом мольное отношение АН : стирол и ДВЭГ : АН в сополимере сохраняется практически постоянным до конца процесса.

#### Система малеиновый ангидрид–ДВЭГ

Данные мономеры регулярно чередуются в сшитой структуре сополимера. Реакция трехмерной сополимеризации в таком случае протекает очень медленно, при стехиометрическом и эквимольном соотношении звеньев МА и ДВЭГ образуются прозрачные твердые сополимеры с модулем упругости до 12000 кг/см<sup>2</sup>, у которых отсутствуют “подвешенные” двойные связи. Сшитые тройные сополимеры с участием моновинилового мономера представлены в работах [38, 39].

#### Система АН–ДВС

Эта система перспективна для создания матриц с участием малоизученного сшивателя ДВС, поскольку обеспечивает максимальное вхождение в сополимер звеньев ДВС, исключая их циклизацию. Сорбенты на основе АН и ДВС охарактеризованы в работе [40]. Получены сильно набухающие сетки с высокой емкостью по растворителям.

Новые сорбенты на основе описанных в данном обзоре дивиниловых мономеров представлены в работах [41–50].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
2. Роцупкин В.П., Курмаз С.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 247.
3. Okay O., Kurz M., Lutz K. // Macromolecules. 1995. № 28. P. 2728.
4. Царик Л.Я. Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1990.
5. Gibbs W.E., Murrey I.T. // J. Polym. Sci. A. 1962. V. 58. P. 1211.
6. Скобеева Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1973.
7. Царик Л.Я., Анциферова Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 486.
8. Царик Л.Я., Манциводо Г.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. № 5. С. 94.
9. Зилев С.В., Царик Л.Я., Ратовский Г.В., Иванова Н.А., Чувашев Д.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2026.
10. Tsarik L. Ya., Novikov O. N., Magdinet V. V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 371.
11. Вокина О.Г., Эдельштейн О.А., Царик Л.Я. // Тез. докл. Всерос. семинара “Химия органических соединений кремния и серы”. Иркутск, 2001. С. 14.
12. Асалханова П.И., Манциводо Г.П., Царик Л.Я., Эдельштейн О.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 33. № 8. С. 589.
13. Антова Т.А., Бабушкин Ю.А., Гукасова Е.А., Егоров В.Е., Королев Г.В., Макарова С.Б., Смирнов Б.Р., Чернявская Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1246.
14. Королев Г.В., Батурина А.А., Березин М.П., Курмаз С.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 656.
15. Бабушкин Ю.Я. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВНИИ хим. реактивов, 1978.
16. Storey B.T. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 265.
17. Dusek K. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1970. V. 11. № 2. P. 536.
18. Yabana S.S., Chompf A.T. Polymer Networks. New York; Youclou: Plenum Press, 1971. P. 453.
19. Matsumoto A., Okuno S., Aota H. // Angew. Makromol. Chem. 1996. № 240. S. 275.
20. Иржак В.И., Иржак Т.Ф., Королев Г.В. Критическая конверсия при трехмерной полимеризации. Препринт. Черноголовка, 2002. 32 с.
21. Schwachola G., Popov G. // J. Pure Appl. Chem. 1982. V. 54. № 11. P. 2103.
22. Люстгартен Е.И., Завадовская А.С., Пашков А.Б. // Новые типы полистирольных матриц / Под ред. А.С. Пашкова. М.: НИИТЭХим, 1983. С. 40.
23. Скобеева Н.И., Царик Л.Я. А.с. 395410 СССР // Б.И. 1973. № 35.
24. Новиков О.Н., Зуев С.Н., Царик Л.Я. Пат. 1551710 СНГ // Б.И. 1990. № 11.
25. Новиков О.Н., Царик Л.Я., Рохин А.В., Тюкова И.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 40. № 2. С. 228.
26. Новиков О.Н., Царик Л.Я. // Пласт. массы. 1989. № 5. С. 20.
27. Новиков О.Н., Царик Л.Я. Пат. 1392076 СНГ // Б.И. 1988. № 16. С. 12.
28. Новиков О.Н., Царик Л.Я., Ратовский Г.В., Вокина О.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 31. № 6. С. 93.
29. Tsarik L. Ya., Fedorin A. Ya., Kozarenko T. D. // Lab. J. 2001. V. 5. № 6. P. 278.
30. Сулова Е.Н., Скобеева Н.И., Царик Л.Я., Кузаев А.И. // Гель-проникающая хроматография. Черноголовка, 1974. С. 101.

31. Царик Л.Я., Калабина А.В., Вокина О.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2395.
32. Вокина О.Г., Царик Л.Я., Калабина А.В., Кузаев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1378.
33. Вокина О.Г., Царик Л.Я., Кузаев А.И. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 4. С. 820.
34. Григорьева В.А., Вокина О.Г., Царик Л.Я., Батулин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2527.
35. Царик Л.Я., Вокина О.Г., Скобеева Н.И., Уманец В.А. // Пласт. массы. 1984. № 3. С. 10.
36. Ратовский Г.В., Вокина О.Г., Царик Л.Я., Степанова Г.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. № 9. С. 86.
37. Царик Л.Я., Есеновская Л.Н., Федорин А.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 5. С. 69.
38. Царик Л.Я., Манциводо Г.П. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 3. С. 624.
39. Царик Л.Я., Манциводо Г.П., Калабина А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 2. С. 268.
40. Царик Л.Я., Эдельштейн О.А., Турчанинова Л.П., Амосова С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 852.
41. Tsarik L.Ya., Fedorin A.Ya., Novikov O.N. // Int. BRI Workshop Bioencapsulation. Prague, 2002. P. 170.
42. Новиков О.Н., Царик Л.Я., Рохин А.В., Тюкова И.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 228.
43. Царик Л.Я., Федорин А.Ю., Дроздов А.С. // Матер. докл. Всерос. конф. "Химический анализ веществ и материалов". М., 2000. С. 160.
44. Вокина О.Г., Эдельштейн О.А., Царик Л.Я., Амосова С.В. // Тез. докл. Всерос. симп. по химии органических соединений кремния и серы. Иркутск, 2001.
45. Tsarik L.Ya. // Abstrs Int. Workshop Bioencapsulation. Potsdam, 1996. P. 8.
46. Новиков О.Н., Царик Л.Я. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 8. С. 1502.
47. Царик Л.Я., Кондратьев С.В., Кузнецов В.И., Томилова З.И. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1775.
48. Tsarik L.Ya., Novikov O.N., Fedorin A.Ya. // Prepr. 39 Int. Symp. on Macromolecules. Beijing, China, 2002. Pt. 2. С. 170.
49. Эдельштейн О.А., Царик Л.Я. // Тез. 9 Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "ОЛИГОМЕРЫ-2005". Москва—Черноголовка—Одесса, 2005. С. 232.
50. Tsarik L.Ya., Novikov O.N. // Abstrs Eur. Polymer Congress. M., 2005. P. 432.

УДК 541.64:547.313.2

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА САМОИММОБИЛИЗУЮЩИХСЯ БИС(ФЕНОКСИИМИННЫХ) КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ<sup>1</sup>

© 2009 г. С. С. Иванчев\*, М. Ю. Васильева\*, Н. И. Иванчева\*,  
В. К. Бадаев\*, И. И. Олейник\*\*, Е. В. Свиридова\*, Г. А. Толстиков\*\*

\* Учреждение Российской академии наук  
Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН  
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

\*\* Учреждение Российской академии наук  
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Поступила в редакцию 14.05.2008 г.

Принята в печать 26.02.2009 г.

Изучены кинетические особенности полимеризации этилена на активированных метилалюмоксаном пяти самоиммобилизующихся бис(феноксииминных) комплексах хлорида титана: бис-{2-[(4-аллилоксифенилимино)метил]-6-*трет*-бутилфенокси}TiCl<sub>2</sub>, бис-{2-[(4-аллилоксифенилимино)метил]-4,6-ди-*трет*-бутилфенокси}TiCl<sub>2</sub>, бис-{2-[(4-аллилоксифенилимино)метил]-6-кумилфенокси}TiCl<sub>2</sub>, бис-{2-[(4-аллилоксифенилимино)метил]-4,6-дикумилфенокси}TiCl<sub>2</sub>, бис-{2-[(4-аллилоксифенилимино)метил]-6-1-(4-*трет*-бутилфенил)этилфенокси}TiCl<sub>2</sub>. Определена активность полученных комплексов при полимеризации этилена в интервале 20–80°C и давлении этилена 0.3 МПа как в гомогенном виде, так и в связанном с полимерной матрицей состоянии. Показано, что изученные самоиммобилизующиеся каталитические системы обладают высокой активностью (до 40000 кг<sub>ПЭ</sub>/моль<sub>кат</sub> МПа ч) и образуют сверхвысокомолекулярный ПЭ ( $M = (2-7) \times 10^6$ ) с улучшенной морфологией частиц полимера.

Открытые сравнительно недавно исследовательской группой Т. Фуджита каталитические системы на основе бис(феноксииминных) комплексов широко изучаются многими исследовательскими коллективами и стали предметом обзорных исследований [1–4]. В работах последнего времени были уточнены влияние структуры лигандов и роли переходных металлов на каталитическую активность бис(феноксииминных) систем при полимеризации этилена [5–7]. Были опубликованы исследования об особенностях полимеризации с использованием нанесенных на неорганический носитель феноксииминных комплексов [8].

Сравнительно новым подходом в исследовании катализаторов на основе феноксииминных комплексов является изучение функционализированных лигандов, содержащих в своей структуре способные к сополимеризации оксиаллильные группы. Ранее такой подход был продемонстри-

рован при совершенствовании бисиминных каталитических комплексов [9].

Так, в работе [10] на примере бис-[N-(3-*трет*-бутилсалицилиден)-4-аллилоксианилинато]ZrCl<sub>2</sub> и бис-[N-(3-*трет*-бутилсалицилиден)-3-аллилоксианилинато]ZrCl<sub>2</sub> изучены особенности полимеризации этилена и характеристики ПЭ. Авторами отмечена гетерогенизация полимеризационной системы в процессе полимеризации без использования носителей катализатора. Гетерогенизация происходит вследствие формирования привитого активного каталитического комплекса непосредственно на образующемся полимере. Авторы назвали получаемые ими катализаторы “самоиммобилизующимися катализаторами полимеризации”. Ими же отмечен эффект улучшения морфологии ПЭ.

Следует отметить, что в цитируемой работе [10] авторы не исследовали степень самоиммобилизации каталитической системы, ограничившись изучением влияния как гомогенного, так и гетерогенного катализа на полимеризацию с использованием самоиммобилизующегося комплекса.

Учитывая, что при использовании этих самоиммобилизующихся комплексов при полимеризации

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения Российской академии наук в рамках комплексного интеграционного проекта № 4.6.

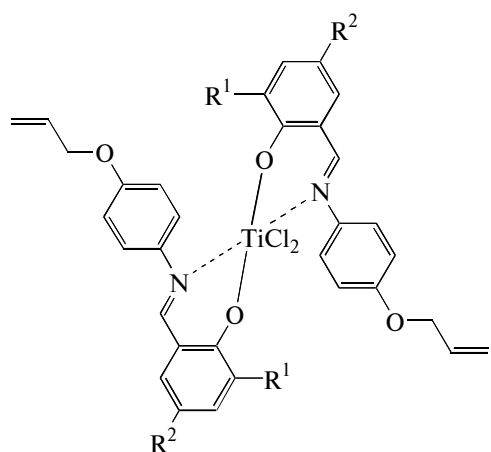
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).

зации этилена мы сталкиваемся с сосуществованием в полимеризационной системе процесса катализа комплексом в гомогенном состоянии и в состоянии, связанном с полимерной матрицей, с нашей точки зрения очень интересно было бы разделить эти процессы, определить и сопоставить активность комплекса в гомогенном и привитом на полимер состоянии.

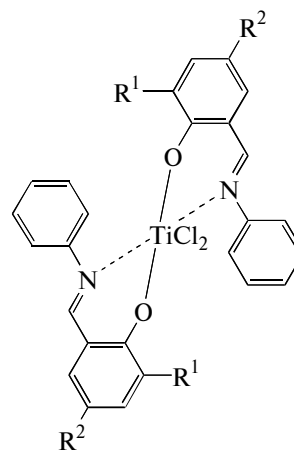
В связи с этим в недавно вышедшей работе [11] на примере *бис*-(*N*-(3-*трет*-бутилсалицилиден)-4'-аллилоксианилинато)TiCl<sub>2</sub> и *бис*-(*N*-(3,5-ди-*трет*бутилсалицилиден)-4'-аллилоксианилинато)TiCl<sub>2</sub>, активированных метилалюмоксаном (MAO), впервые сделана попытка исследовать кинетические особенности полимеризации этилена на самоиммобилизующихся на образующемся ПЭ каталитических системах с выявлением вклада гомогенного и самоиммобилизованного катализатора.

В настоящей работе мы сосредоточили внимание не только на расширении круга самоиммобилизующихся каталитических систем, но и на рассмотрении влияния структуры лиганда комплексов на особенности самоиммобилизованного полимеризационного процесса. С целью уточнения роли оксиаллильной группы в *бис*(феноксиминном) лиганде нами были изучены особенности полимеризации этилена для аналогов самоиммобилизующихся *бис*(феноксиминных) лигандов, не содержащих оксиаллильных заместителей в фенильной группе иминного азота.

Структура исследуемых *бис*(феноксиминных) катализаторов представлена ниже.



( $R^1 = \textit{трет}$ -Bu,  $R^2 = \text{H}$  (1);  $R^1 = R^2 = \textit{трет}$ -Bu (2);  $R^1 = \text{кумил}$ ,  $R^2 = \text{H}$  (3);  $R^1 = R^2 = \text{кумил}$  (4);  $R^1 = 4$ -(*трет*-бутилфенил)этил,  $R^2 = \text{H}$  (5)).



( $R^1 = R^2 = \textit{трет}$ -Bu (6);  $R^1 = \text{кумил}$ ,  $R^2 = \text{H}$  (7);  $R^1 = R^2 = \text{кумил}$  (8);  $R^1 = 4$ -(*трет*-бутилфенил)этил,  $R^2 = \text{H}$  (9)).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты и растворители

Этилен с содержанием основного продукта не менее 99.5% и аргон (в.с.) перед подачей в реактор сушили пропуская через колонки, заполненные прокаленным оксидом алюминия, после чего содержание влаги в этилене не превышало 10–20 м.д., а в аргоне – 10 м.д.

Толуол (о.с.ч.) сушили в течение 24 ч над прокаленным оксидом алюминия, затем перегоняли в токе аргона над металлическим натрием и хранили в присутствии металлического натрия в атмосфере аргона.

*n*-Гексан квалификации о.с.ч. трижды сушили в течение 24 ч над прокаленным оксидом алюминия и хранили в присутствии металлического натрия в атмосфере аргона.

Изопропиловый спирт (х.ч.) использовали без дополнительной обработки.

MAO производства фирмы “CK Witko GmbH” (торговое название Eugesen Al 5 100/10 T) применяли в виде 10%-ного раствора в толуоле. Согласно данным фирмы, общее содержание алюминия в MAO составляло 4.6–5.6 мол. %, а относительное содержание алюминия в пересчете на триметилалюминий – 32–36 мол. %.

Декалин производства фирмы “Merck” использовали для измерения ММ с добавлением стабилизатора Ирганокса (1010).

1,2,4-трихлорбензол производства фирмы “Merck” служил растворителем для определения молекулярных характеристик методом ГПХ.

*Синтез бис(феноксиминовых) комплексов  $TiCl_2$ , содержащих оксиаллильные группы, и полимеризация этилена в их присутствии*

Феноксиминовые лиганды с оксиаллильными группами синтезировали взаимодействием соответствующего альдегида с гидрохлоридом *n*-аллилоксианилина в присутствии триэтиламина. Комплексы 1–5 получали действием раствора  $TiCl_2(O-i-Pr)_2$  на соответствующие феноксимины при комнатной температуре [12, 13]. Состав и строение лигандов и соответствующих комплексов титана 1–5 подтверждены методами элементного анализа, ЯМР  $^1H$  и ИК-спектроскопии.

*Получение и выделение иммобилизованных на ПЭ активных катализаторов 1П–5П*

Получение и выделение иммобилизованных на ПЭ активных катализаторов 1П–5П осуществляли проведением полимеризации с использованием соответствующих катализаторов 1–5 по методике, приведенной в работе [14] для иммобилизации на ПЭ бис(имино)пиридинов железа, содержащих алкенилфункциональные группы. Процесс проводили в среде толуола в стеклянном реакторе с двумя тубусами (один для непрерывной подачи этилена, другой для загрузки MAO, катализатора и подачи аргона). В реактор вначале вводили расчетное количество толуола, MAO и раствор комплекса при непрерывной подаче этилена при атмосферном давлении (~760 мм рт. ст.), температуре 20°C в течение 2–3 мин (общий объем раствора 20 мл). Затем в реактор подавали аргон для сдувки остатков этилена из газовой фазы. Давлением аргона через фильтр удаляли маточный раствор в специально подготовленную емкость. Следует подчеркнуть, что растворы катализатора имели интенсивную окраску в зависимости от концентрации комплекса. В процессе полимеризации окрашивалась вся полимеризационная система. Окраска выделяемого полимера соответствовала концентрации иммобилизованного на нем комплекса. Выделенный ПЭ дважды отмывали смесью гексана с толуолом (1 : 1). Маточный раствор и промывные воды, менее интенсивно окрашенные, чем исходный раствор комплекса катализатора с MAO в толуоле, и содержащие остатки катализатора, не вошедшего в полимерную цепь, анализировали с помощью спектрофотометра СФ-2000 по изменению интенсивности окраски растворов в области 400–500 нм. Количество самоиммобилизованного в полимере катализатора и соответственно концентрацию титана рассчитывали по различию интенсивности окраски этих растворов.

Полученные полимеры, содержащие самоиммобилизованные катализаторы, названные нами по аналогии с авторами работы [3] полимеризо-

ванными катализаторами, в инертной атмосфере переносили в стальной реактор для исследования их активности при полимеризации этилена.

Полимеризацию этилена проводили по методике [5].

*Методики исследования полученных ПЭ*

ММ образующихся полимеров определяли вискозиметрически в декалине при 135°C и рассчитывали по уравнению  $[\eta] = 6.2 \times 10^{-4} M^{0.70}$  [15].

Полидисперсность ПЭ оценивали методом гель-хроматографии с использованием хроматографа “Alliance GPCV2000” (“Waters”, США), колонки стирогелевые HT3, HT5 (“Waters”), растворитель 1,2,4-трихлорбензол, скорость элюирования 0.5 мл/мин. Калибровка – универсальная по ПС-стандарту (“Waters”), с  $M_n = (1.1 \times 10^3) - (1.0 \times 10^6)$ .

Термические характеристики ( $T_{пл}$ ,  $\Delta H_{пл}$ ) полученных полимеров определяли методом ДСК на приборе DSC-60 фирмы “Shimadzu”.

Содержание концевых винильных и метильных групп в ПЭ находили методом ИК-Фурье спектроскопии на приборе фирмы “Shimadzu” модели FTIR-8300. Содержание катализатора в промывных водах оценивали с использованием спектрофотометра СФ-2000 в герметичной кварцевой кювете.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты изучения особенностей полимеризации этилена на катализаторах 1–5 и на соответствующих полимеризованных комплексах 1П–5П и некоторые свойства полученных полиэтиленов. Параллельно в табл. 2 представлены результаты, полученные в присутствии аналогичных бис(феноксиминовых) комплексов  $TiCl_2$  6–9, не содержащих оксиаллильных групп.

Сравнение данных, представленных в табл. 1 и 2, для изучаемых каталитических систем 1–5 и их нефункционализированных аналогов 6–9 показало более высокую активность комплексов, лиганды которых содержат оксиаллильные группы. По-видимому, это связано с тем, что оксиаллильная группа вступает в  $\rho$ - $\pi$ -сопряжение с фенильным кольцом иминного азота, что обеспечивает более высокую каталитическую активность, особенно для комплексов 1, 3, 5. Для простых бис(феноксиминовых) комплексов 6–9 с повышением температуры каталитическая активность либо проходит через максимум, либо монотонно снижается. Различие в поведении комплексов 1–5 по сравнению с комплексами 6–9 заключается в сохранении сравнительно высокой активности и сверхвысоких ММ полученных ПЭ при темпера-

**Таблица 1.** Результаты полимеризации этилена на гомогенных комплексах 1–5 и соответствующих полимеризованных комплексах 1П–5П (условия полимеризации: объем толуола 50 мл, давление этилена 0.3 МПа, MAO : Ti = 500 (комплексы 1–5) и 700 (комплексы 1П–5П))

Катали- загор	T, °C	Ti, мкмоль	Выход, г	Активность, $\frac{\text{кгПЭ}}{\text{моль}_{\text{кат}} \cdot \text{МПа} \cdot \text{ч}}$	Свойства полимеров		Катали- загор	Ti, мкмоль	T, °C	Выход, г	Активность, $\frac{\text{кгПЭ}}{\text{моль}_{\text{кат}} \cdot \text{МПа} \cdot \text{ч}}$	Свойства полимеров	
					кристаллич- ность, %	$M_n \times 10^{-5}$						кристаллич- ность, %	$M_n \times 10^{-5}$
1	20	0.5	4.94	32900	84	20	1П	0.25	20	0.70	9300	90	19
	40	0.5	8.13	54200	86	25		0.3	40	0.90	10000	90	33
	60	0.5	6.51	43400	81	28		0.35	60	0.70	6700	82	35
	80	0.5	4.30	28700	88	30		0.21	80	0.40	6300	95	32
2	20	0.5	4.10	27300	81	30	2П	0.4	20	3.98	33200	95	28
	40	0.5	4.95	33000	84	43		0.32	40	2.36	24600	90	46
	60	0.5	1.34	8900	86	25		0.34	60	1.10	10800	89	36
	80	0.5	1.41	9400	91	33		0.35	80	1.15	11000	90	42
3	20	0.7	8.06	38400	91	25	3П	0.15	20	1.07	23800	78	34
	40	0.7	7.25	34500	83	56		0.7	40	6.42	30600	82	57
	60	0.7	9.42	44900	86	67		0.6	60	5.30	29400	83	73
	80	0.7	4.96	23600	90	61		0.7	80	3.58	17000	84	60
4	20	0.7	6.90	32900	84	29	4П	0.23	20	2.10	30400	94	66
	40	0.7	7.20	34300	84	31		0.36	40	3.60	33300	93	64
	60	0.7	5.20	24800	94	71		0.52	60	1.10	7050	84	52
	80	0.7	1.81	8600	94	64		0.4	80	0.40	3300	83	58
5	30	0.9	6.27	23200	73	8	5П	0.36	30	1.66	15400	80	11
	50	0.9	7.27	26900	83	11		0.4	50	2.25	18800	80	12
	70	0.9	8.60	31850	74	35		0.4	70	1.93	16100	77	24
	80	0.9	10.89	40300	62	42		0.255	80	1.90	24800	80	32



**Таблица 2.** Результаты полимеризации этилена на гомогенных комплексах 6–9 (условия полимеризации: объем толуола 50 мл, давление этилена 0.3 МПа, MAO : Ti = 500)

Катализатор	T, °C	Ti, мкмоль	Выход, г	Активность, $\frac{\text{кг}_{\text{ПЭ}}}{\text{моль}_{\text{кат}} \text{ МПа ч}}$	Свойства полимеров	
					кристалличность, %	$M_n \times 10^{-5}$
6	30	2	8.80	14700	84	6.5
	50	2	14.05	23400	82	6.4
	70	2	5.05	8400	86	5.2
7	30	1	9.14	30450	87	5.4
	50	1	7.30	24300	83	8.0
	70	1	3.19	10600	86	11.0
8	30	2	7.80	13000	84	3.6
	50	2	11.60	19300	78	10.0
	70	2	4.40	7300	85	7.0
9	30	2	18.10	30200	82	13.0
	50	2	15.80	26300	94	19.0
	70	2	9.04	15100	88	31.0

туре полимеризации выше 50°C. При изучении зависимости ММ образующихся ПЭ при использовании комплексов 1–5 от времени процесса нами зафиксировано существенное увеличение ММ, что указывает на “живой” характер полимеризации для всех самоиммобилизованных каталитических систем. Так, например, при использовании комплекса 1 при атмосферном давлении и температуре 20°C через 2 мин полимеризации выделяемый полимер имел  $M_n = 30 \times 10^3$ , через 10 мин –  $240 \times 10^3$ , а через 60 мин –  $2000 \times 10^3$ ; для комплекса 2 – через 3 мин –  $158 \times 10^3$ , 5 мин –  $192 \times 10^3$ , 10 мин –  $342 \times 10^3$ , 60 мин –  $3000 \times 10^3$ . Полагаем, что закрепление молекулы катализатора на полимере может препятствовать реакциям дезактивации растущей полимерной цепи, что определяет образование сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Изменение морфологии порошка полимера (его укрупнение и форма образующихся частиц), а также практически отсутствие его налипания на стенки реактора при полимеризации этилена с использованием самоиммобилизующихся комплексов 1–5 указывают на протекание процесса на привитых каталитических системах [9, 10].

Данные, приведенные в табл. 1, по сопоставлению активности гомогенных и закрепленных

на полимерной матрице катализаторов, свидетельствуют о том, что по своему поведению комплексы 1 и 5 отличаются от комплексов 2–4. Для каталитических систем 1 и 5, содержащих в феноксигруппе *трет*-бутил (1) и 4-(*трет*-бутилфенил)этил (5), наблюдается заметное понижение активности при переходе к самоиммобилизованному в ПЭ комплексам 1П и 5П.

Активность каталитических систем 2–4 при переходе к самоиммобилизованному в ПЭ комплексам 2П–4П остается на прежнем уровне или даже возрастает. Это позволяет предположить, что самоиммобилизация комплексов 2–4 происходит быстро, в течение первых минут процесса, т.е. фактически полимеризация идет на нанесенных на ПЭ катализаторах. Данный факт согласуется с тем, что значения ММ образующихся на гомогенных катализаторах 2–4 полимеров близки или ниже молекулярных масс ПЭ, полученных на системах 2П–4П. Об этом также свидетельствует большая доля (~80%) вхождения катализаторов 2–4 в полимерную цепь в первые минуты процесса при проведении реакции самоиммобилизации катализаторов 2–4 и формирования катализаторов 2П–4П.

Таким образом, можно утверждать, что умеренно объемные заместители в феноксигруппе лиганда каталитической системы способствуют

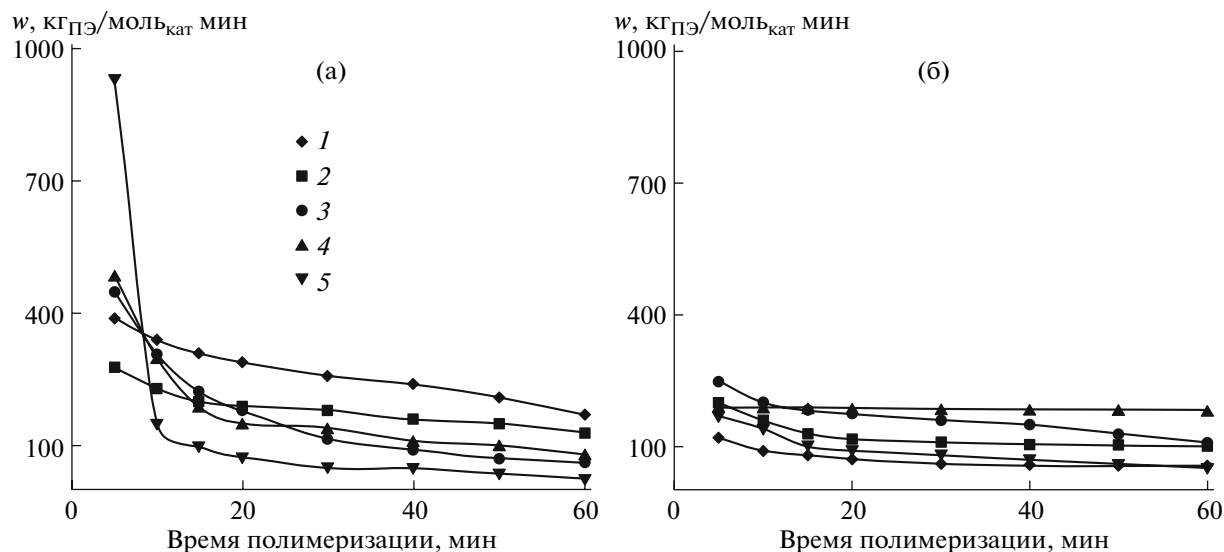


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена с использованием комплексов 1–4 при 40°C и 5 при 50°C (а), а также комплексов 1П–4П при 40°C и 5П при 50°C (б). Условия полимеризации указаны в табл. 1.

самоиммобилизации комплекса в полимер и соответственно определяют высокую каталитическую активность на полимеризованных комплексах по сравнению с малыми (*трет*-бутил) или очень объемными (4-(*трет*-бутилфенил)этил) заместителями в феноксигруппе.

Кинетические кривые полимеризации этилена при 40°C на комплексах 1–5 и 1П–5П, представленные на рис. 1, подтверждают сказанное выше.

Для комплекса 1 характер кинетической кривой полимеризации указывает на то, что процесс самоиммобилизации в ПЭ происходит в течение долгого времени (60 мин) (рис. 1а, кривая 1), поэтому активность комплексов 1 и 1П существенно различается (рис. 1б).

Характер кинетических кривых протекания на самоиммобилизующихся комплексах 2–4 (рис. 1а) показывает, что процесс самоиммобилизации катализаторов на ПЭ заканчивается через 10–20 мин, а затем реакция идет на гетерогенизированном комплексе.

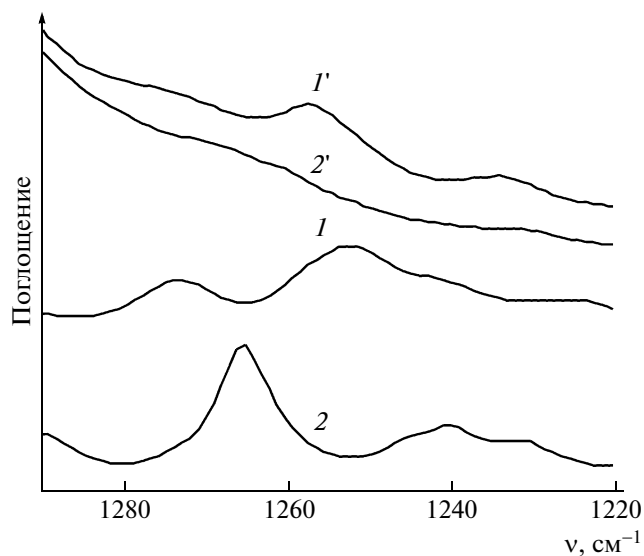
Особое место в ряду исследований самоиммобилизующихся катализаторов занимает комплекс 5, у которого наблюдается другой ход кинетической кривой полимеризации (рис. 1а, кривая 5). Она характеризуется резким падением скорости во времени, а затем скорость процесса постоянная и низкая. Объяснить особенности поведения этой каталитической системы пока затруднительно.

Нами было подсчитано количество входящего катализатора 2 в одну макромолекулу ПЭ и был рассчитан “молярный” выход выделенного полимеризованного катализатора 2П. Оказалось, что

на одну молекулу загруженного катализатора образуется одна макромолекула ПЭ с  $M_w \sim (150–300) \times 10^3$ , а  $M_w/M_n \sim 2.0–2.6$ . Это свидетельствует о том, что вхождение в одну макромолекулу ПЭ двух или более каталитических комплексов маловероятно.

Поскольку проблему гетерогенизации полимерной системы и ее механизм по аналогии с работой [10] мы связываем с возможностью прививки каталитического комплекса за счет оксиаллильной функциональной группы, для доказательства этого механизма нами были поставлены дополнительные эксперименты. Были изучены ИК-спектры ПЭ, полученных на начальной стадии полимеризации (время полимеризации 3 мин) в присутствии комплекса 2, содержащего оксиаллильную группу, и комплекса на основе лиганда, близкого по структуре и не содержащего оксиаллильной группы – *bis*-[N-(3-*трет*-бутил-5-метилсалицилиден)анилинато]TiCl<sub>2</sub>. Ранее [16, 17] было показано, что *bis*-[N-(3-*трет*-бутил-5-метилсалицилиден)анилинато]TiCl<sub>2</sub> катализирует процесс полимеризации по “живому” механизму с возможностью получения блоксополимеров. Спектры ПЭ были сняты после тщательной промывки полученных полимеров в смеси спирта с HCl и последующих промывок спиртом и сушки. Промывка приводит к удалению каталитических комплексов, связанных с растущим полимером по механизму “живой” полимеризации, и в полимерах сохраняются только химически связанные комплексы.

На рис. 2 приведены ИК-спектры полученных ПЭ и изучаемых каталитических комплексов в одной из свободных от постороннего поглощения



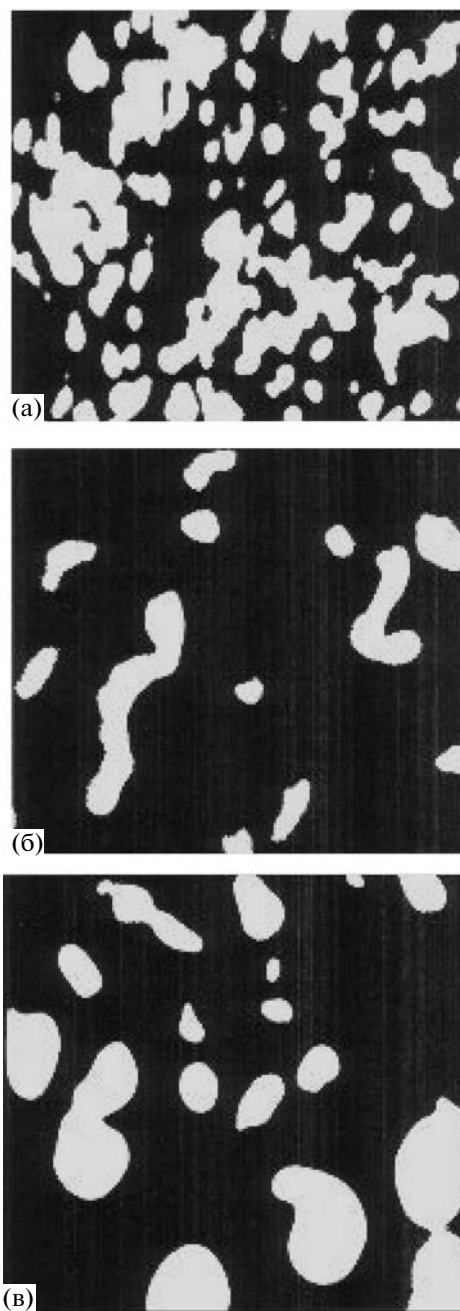
**Рис. 2.** ИК-спектры каталитических комплексов 2 (1) и бис-[N-(3-*трет*-бутил-5-метилсалицилиден)анилиinato]TiCl<sub>2</sub> (2), а также ПЭ, полученных в их присутствии (1' и 2').

областей. Видно, что группа полос поглощения с центром около 1255 см<sup>-1</sup> (характерная для феноксигруппы) имеется как в спектре комплекса 2 (кривая 1), так и в спектре ПЭ, полученного на этом комплексе (кривая 1'). В ИК-спектре ПЭ, синтезированного на катализаторе бис-[N-(3-*трет*-бутил-5-метилсалицилиден)анилиinato]TiCl<sub>2</sub> (кривая 2'), характеристической полосы исходного катализатора (кривая 2) идентифицировать не удалось.

Эти результаты позволяют интерпретировать поведение новой группы функционализированных комплексных систем на примере комплекса 2 как их самоиммобилизацию на ПЭ в процессе полимеризации этилена.

ПЭ, полученный на всех изученных комплексах в присутствии MAO по данным ИК-спектрокопии практически не содержит метильных и винильных групп, что указывает на линейную структуру продукта. Температура плавления полученных ПЭ составляет 140–142°C, что подтверждает их высокую кристалличность.

Большим преимуществом каталитических систем, способных к самоиммобилизации является то, что на них формируется ПЭ улучшенной морфологии, не налипающий на стенки реактора в процессе полимеризации. На рис. 3 представлены фотографии частиц ПЭ в реальном масштабе. Эти данные показывают, что на бис(феноксимиинном) комплексе 6 аналогичного строения, не содержащем оксиаллильной группы, частицы ПЭ оказываются разного размера и неправильной формы, в то время как на комплексе 2 и соответственно полимеризованном комплексе 2П обра-



**Рис. 3.** Фотографии частиц ПЭ, полученных на катализаторе 6, не содержащем оксиаллильной группы при 50°C (а); на катализаторе 2, содержащем оксиаллильную группу при 40°C (б); и на полимеризованном катализаторе 2П при 40°C (в). Условия полимеризации указаны в табл. 1 и 2.

зуется ПЭ с более крупными частицами и формой ближе к сферической за счет эффекта репликации частиц нанесенного на ПЭ катализатора.

Описанные в настоящей работе исследования показали возможность улучшения каталитических и технологических свойств каталитических систем на основе бис(феноксимиинных) ком-

плексов титана путем введения оксиаллильной группы в лигандное окружение комплекса, что в свою очередь приводит к самоиммобилизации катализатора за счет сополимеризации ее с этиленом и встраиванием таким образом в полимерную цепь.

Самоиммобилизующиеся каталитические системы обладают высокими каталитическими свойствами, сохраняют высокую каталитическую активность при высоких температурах и образуют сверхвысокомолекулярный ПЭ с улучшенной морфологией частиц. Процесс самоиммобилизации и кинетические особенности поведения каталитических систем зависят от лигандной структуры используемого модифицированного феноксииминного комплекса.

Авторы выражают благодарность С.Я. Хайкину за определение структурных и термических характеристик ПЭ, М.Г. Еремеевой и В.С. Мисину за помощь в проведении экспериментов по полимеризации этилена.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mitani M., Saito J., Ishii S.-J., Nakayama J., Makio M., Matsukawa N., Matsui S., Mohri J., Furuyama R., Terao H., Bando H., Tanaka H., Fujita J.* // *Chem. Record.* 2004. V. 4. P. 137.
2. *Иванчев С.С.* // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 7. С. 669.
3. *Zhang J., Wang X., Jin G.-X.* // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 95.
4. *Domski J.D., Rose J.M., Coates G.W., Bolig A.D., Brookhart M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2007. V. 32. P. 30.
5. *Малинская М.Ю., Иванчева Н.И., Олейник И.И., Толстиков Г.А., Иванчев С.С.* // *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80. № 9. С. 1479.
6. *Иванчев С.С., Трунов В.А., Рыбаков В.Б., Альбов Д.В., Рогозин Д.Г.* // *Докл. РАН.* 2005. Т. 404. № 1. С. 57.
7. *Якиманский А.В., Иванчев С.С.* // *Докл. РАН.* 2006. Т. 410. С. 217.
8. *Nakayama Y., Saito J., Bando H., Fujita T.* // *Eur. Chem. J.* 2006. V. 12. P. 7546.
9. *Zhu H.B., Jin G.-X., Hu N.H.* // *J. Organomet. Chem.* 2002. V. 655. P. 167.
10. *Zhang D., Jin G.-X.* // *Appl. Catal. A.* 2004. V. 262. P. 85.
11. *Иванчева Н.И., Малинская М.Ю., Олейник И.И., Хайкин С.Я., Иванчев С.С., Толстиков Г.А.* // *Докл. РАН.* 2007. Т. 417. № 2. С. 213.
12. *Matsui S., Mitani M., Saito J., Tohi Y., Makio H., Matsukawa N., Takagi Y., Tsuru K., Nitabaru M., Nakano T., Tanaka H., Kashiwa N., Fujita T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 28. P. 6847.
13. *Mitani M., Mohri J., Yoshida Y., Saito J., Ishii S., Tsuru K., Matsui S., Furuyama R., Nakano T., Tanaka H., Koyoh S., Matsugi T., Kashiwa N., Fujita T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 13. P. 3327.
14. *Kaul F.A.R., Puchta G.T., Schneider H., Bielert F., Mihalios D., Herrman W.A.* // *Organomet.* 2002. V. 21. № 1. P. 74.
15. *Chiang R.* // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 36. P. 91.
16. *Иванчев С.С., Трунов В.А., Рыбаков В.Б., Альбов Д.В., Рогозин Д.Г.* // *Докл. РАН.* 2005. Т. 404. № 1. С. 57.
17. *Иванчев С.С., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Хайкин С.Я.* // *Докл. РАН.* 2004. Т. 394. № 5. С. 639.

УДК 541.64:547.313.2:546.262-31

## ЧЕРЕДУЮЩАЯСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА НА НАНЕСЕННОМ ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2009 г. О. М. Чуканова, Ю. М. Шульга, Г. П. Белов

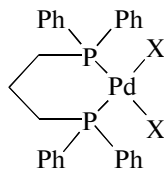
Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка Московской обл., ул. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 18.08.2008 г.

Принята в печать 26.02.2009 г.

Изучена кинетика чередующейся сополимеризации этилена с монооксидом углерода в присутствии нанесенного на полимерный носитель палладиевого катализатора в различных средах (метаноле, толуоле, гептане). Показано, что активность нанесенного катализатора при применении углеводородных растворителей сравнима с активностью гомогенной системы в среде метанола. Установлено, что температура плавления синтезированного сополимера и ММ зависят от среды проведения процесса. В работе представлены данные по ИК-спектрам отражения активного палладиевого комплекса и синтезированного сополимера этилена с монооксидом углерода.

Фосфиновые комплексы Pd (II) со слабо координирующимися анионами являются эффективными катализаторами карбонилирования олефинов [1, 2]. При использовании этих катализаторов может быть получен широкий спектр продуктов: от метилпропионата и олигомеров до высокомолекулярных поликетонов [3]. Среди наиболее эффективных катализаторов сополимеризации этилена с монооксидом углерода можно выделить комплексы палладия с дифосфиновым лигандом  $\text{Rh}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  (dppp), в которых положительный заряд на Pd сбалансирован слабо координируемыми ионами  $\text{X}^-$  [2, 4]:



Активность катализатора  $\text{dpppPdX}_2$  ( $\text{X}^- = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  ( $\text{TsO}^-$ ),  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ) составляет 6–7 кг сополимера в расчете на 1 г Pd за 1 ч при 90°C, 4.5 МПа,  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO} = 1 : 1$ ,  $[\text{Pd}] < 2 \times 10^{-4}$  моль/л [4, 5] и зависит от отношения  $\text{X} : \text{Pd}$ , от концентрации Pd [1, 6].

Гетерогенные аналоги палладиевых катализаторов не описаны в открытой печати, хотя их разработка представляет несомненный интерес. Нанесенные катализаторы могут быть использованы как в суспензионной полимеризации в различных средах, так и в газофазной полимеризации. В патентной литературе можно выделить лишь от-

дельные примеры, в которых представлены подходы к созданию гетерогенных катализаторов на основе комплексов палладия. Фирма “Shell” впервые применила следующую методику: носитель (сополимер этилена с СО (ПОК)) пропитывали каталитическим раствором и использовали в газофазной сополимеризации [7–9]. Для каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2/\text{MeOPh}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\text{OMe}/\text{CF}_3\text{COOH}$  (метанол, ТГФ как растворители) активность такого катализатора составила 9.8 кг<sub>ПОК</sub>/(г<sub>Pd</sub> ч) при давлении 5.5 МПа (0.5 МПа  $\text{H}_2$ ) и температуре 85°C. Однако выход полимера был невысок: за 18 ч полимеризации получено всего 10–15 г сополимера в расчете на грамм носителя (около 0.8 г<sub>ПОК</sub>/(г<sub>носителя</sub> ч)) [8].

Иной метод формирования каталитической системы с использованием закрепленных комплексов  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{NHEt}_2)_2$  представлен в патенте [10]. Соединение палладия закрепляли на поверхности силикагеля через функциональные группы носителя, остальные компоненты каталитической системы (dppp,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) вводили в раствор в метаноле. В процессе суспензионной полимеризации наблюдали частичный переход Pd в раствор. Выход сополимера был высок и составлял около 60 г<sub>ПОК</sub>/(г<sub>носителя</sub> ч) при 80°C, давлении смеси этилена с СО, равном 5.6 МПа. Недостатком такого метода синтеза катализатора является то, что часть компонентов каталитической системы вводится в раствор в большом избытке по отношению к Pd (dppp : Pd = 10 : 1,  $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{Pd} = 200$ ). Использование других комплексов палладия, например  $\text{Pd}(\text{OCOSH}_2)_2$ ,

E-mail: olchukan@icp.ac.ru (Чуканова Ольга Михайловна).

приводит к формированию неактивного катализатора, что резко сужает возможности синтеза нанесенного катализатора таким способом.

Общим недостатком представленных подходов является то, что нанесенный катализатор не сформирован в виде конечного твердого продукта, компоненты катализатора (полностью или частично) вводятся в виде растворов. Поэтому задачей настоящей работы был синтез такого нанесенного палладиевого катализатора, который было бы удобно применять в процессах сополимеризации, расфасовывать или хранить.

Синтез нанесенного катализатора проводили с использованием в качестве носителя сополимера  $C_2H_4$  с  $CO$ , полученного в гомогенных условиях. Представляло интерес изучить активность нанесенного катализатора  $dpppPd(TsO)_2$  при полимеризации в суспензионном режиме в различных средах: метаноле, толуоле, гептане, поскольку данные об активности указанной каталитической системы в апротонных средах отсутствуют.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты

Компоненты каталитической системы  $Pd(CH_3COO)_2$  ( $Pd(AcO)_2$ ),  $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$  ( $dppp$ ) ("Aldrich"),  $CH_3C_6H_4SO_3H$  ( $TsOH$ ),  $CF_3COOH$  квалификации х.ч. использовали без очистки.

Метанол (х.ч.) с содержанием воды до 0.5%, определенной по методу Фишера, применяли без дополнительной очистки. Гептан, толуол очищали по стандартной методике и перегоняли над молекулярными ситами 4–5 Å.

### Синтез катализатора

Комплекс палладия  $dpppPd(TsO)_2$  (I) синтезировали согласно методике [11] при мольном соотношении реагентов  $Pd(AcO)_2 : dppp : TsOH = 1 : 1 : 2$  в смеси растворителей метанол–толуол. Формирование гомогенной системы для сополимеризации  $C_2H_4$  с  $CO$  проводили при соотношении реагентов  $Pd(AcO)_2 : dppp : TsOH = 1 : 1 : 6$ . Для синтеза нанесенного катализатора в раствор комплекса I вводили необходимое количество носителя ПОК, полученного в гомогенных условиях по методике [12]. Носитель представлял собой мелкодисперсный порошок с размером частиц 15–30 мкм. Кристалличность такого сополимера, синтезированного в гомогенных условиях с использованием комплекса I, составляет 55–85% [13]. Из полученной суспензии растворитель медленно удаляли в вакууме при перемешивании. Приготовленный сухой нанесенный катализатор с содержанием палладия  $10^{-4}$

моль/ $\Gamma_{кат}$  расфасовывали в атмосфере аргона и использовали в полимеризации.

Анализ комплекса I (элементный состав, регистрация ИК-спектров) проводили после удаления растворителя из реакционной смеси, расфасовку комплекса осуществляли в атмосфере аргона.

ИК-спектры отражения регистрировали на приборе "Perkin-Elmer FT-IR" с ATR-приставкой с кристаллом из Ge.

Содержание Pd определяли по методике [14] с использованием нитрозодифениламина методом спектрофотометрии. В комплексе I содержание элементов составило  $12 \pm 1\%$  Pd,  $8.2 \pm 1\%$  S,  $55 \pm 2\%$  C и  $4.3 \pm 0.5\%$  H при расчетных значениях 12.4, 7.4, 57.2, 4.6 соответственно.

### Сополимеризация этилена с CO

Сополимеризацию проводили в металлической установке высокого давления с термостатируемым реактором объемом 200 см<sup>3</sup>, снабженным мешалкой. Кинетику реакции изучали, измеряя падение давления смеси этилена с CO в мерном баллоне. Предварительно реактор откачивали, заполняли аргоном, в токе аргона заливали в реактор растворитель и суспензию нанесенного катализатора в 5 мл гептана. Атмосферу откачивали, реактор нагревали до 90°C, вводили смесь этилена с CO (объемное соотношение  $C_2H_4 : CO = 1 : 1$ ), поднимали давление до 4 МПа и выдерживали его в течение опыта. В конце эксперимента реактор быстро охлаждали и сбрасывали давление до атмосферного. Синтезированный сополимер отфильтровывали, высушивали, определяли содержание Pd в полимере, регистрировали ИК-спектры отражения, методом вискозиметрии измеряли характеристическую вязкость раствора полимера в *m*-крезоле при 25°C, находили содержание C, H. Оно составило соответственно  $64-65 \pm 2\%$  и  $7-7.6 \pm 0.5\%$  при расчетных значениях 64.3 и 7.1.

Средневязкостную молекулярную массу сополимера  $M_\eta$  рассчитывали по уравнению [5]

$$[\eta] = 1.01 \times 10^{-4} M_\eta^{0.85}$$

Температуру плавления сополимеров  $T_{пл}$  определяли на приборе ДСМ-2М по данным кривых ДСК в первом цикле нагревание–охлаждение при скорости нагревания 16 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез комплекса I

На первом этапе работы проводили синтез и исследование комплекса I, полученного аналогично описанной в литературе методике [11] при соотношении реагентов  $Pd(AcO)_2 : dppp : TsOH =$

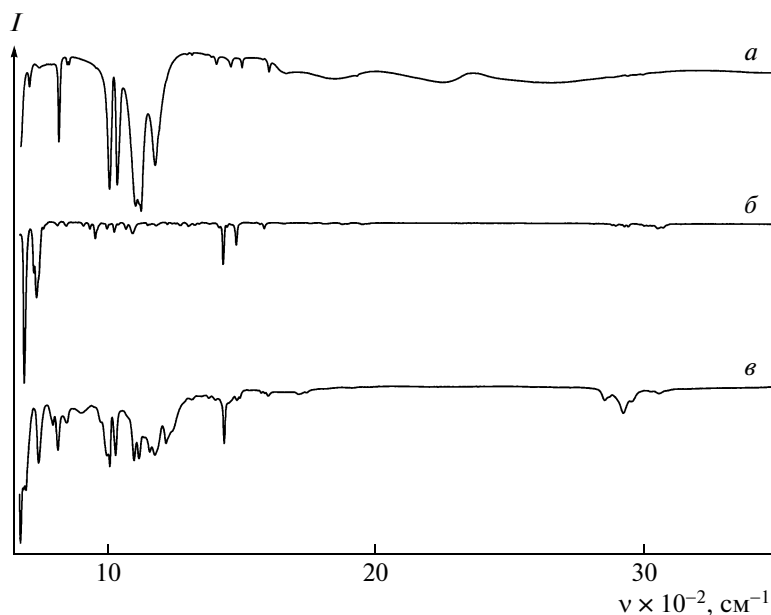
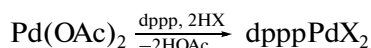
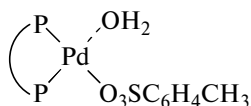


Рис. 1. ИК-спектры отражения  $\text{TsOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (а),  $\text{dppr}$  (б) и  $\text{dpprPd(TsO)}_2$  (в).

= 1 : 1 : 2, который в дальнейшем наносили на носитель ПОК для формирования гетерогенного катализатора.



Для изучения состава и ИК-спектра комплекса I растворитель удаляли в вакууме, полученный твердый продукт расфасовывали в атмосфере аргона. Это соединение не образует кристаллов и формируется в виде карамелеобразного продукта коричнево-красного цвета. Такие свойства делают неудобным использование этого комплекса без носителя, поскольку продукт легко электризуется, налипает на стенки стеклянной посуды и при расфасовке значительная его часть теряется. Хотя комплекс не был получен в виде кристаллов, в литературе описана структура его гидратированного аналога —  $[\text{Pd}(\text{dppr})(\text{H}_2\text{O})(\text{TsO})][\text{TsO}]$  [11], которая показывает, что атомы палладия находятся в плоско-квадратном окружении атомов P и O:



Для синтеза гидратированного комплекса и выделения его в виде кристаллов применяли несколько отличающуюся методику поэтапного синтеза с дополнительным введением воды. Авторы отмечают, что формирование комплекса с одновременным введением реагентов не приводит к образованию кристаллогидратов.

ИК-спектр комплекса I и спектры исходных компонентов  $\text{dppr}$ ,  $\text{TsOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  представлены на

рис. 1. В спектре комплекса I видны интенсивные полосы поглощения связанного лиганда  $\text{dppr}$  в области  $679\text{--}746\text{ см}^{-1}$ , смещенные относительно полос поглощения исходного  $\text{dppr}$ , а также интенсивные полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп  $\text{SO}_3^-$  в области  $1010\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ , смещенные относительно полос поглощения толуолсульфокислоты (рис. 1, спектр а). Описание спектров представлено в табл. 1. Положение полос поглощения групп  $\text{SO}_3^-$  в исследуемом комплексе близко к положению полос поглощения этих групп в комплексе  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{TsO})_2$  по данным [15]. В работе не описан полностью ИК-спектр комплекса палладия, однако отмечается, что полосы поглощения, относящиеся к группам  $\text{SO}_3^-$  в указанном комплексе и в дегидратированном  $[\text{Pd}(\text{TsO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , расположены в диапазоне  $1008\text{--}1227$  и  $1002\text{--}1253\text{ см}^{-1}$  соответственно. Переход гидратированного комплекса в негидратированную форму наблюдался при повышении температуры до  $60^\circ\text{C}$  в толуоле и гексане, однако в присутствии воды при более низкой температуре реакция была обратима.

Таким образом, полученные экспериментальные данные по содержанию элементов Pd, S, C, H (см. Экспериментальную часть), а также результаты ИК-спектроскопии подтверждают предполагаемый состав комплекса I, который далее использовали для синтеза нанесенного катализатора.

**Таблица 1.** Полосы поглощения в ИК-спектре отражения TsOH · nH<sub>2</sub>O, dppp и комплекса I

Соединение	$\nu$ (см <sup>-1</sup> ) ( <i>I</i> , усл. ед.)	Отнесение
TsOH · nH <sub>2</sub> O	816.2(0.12)	$\nu_{(C-S)}$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H (предположительно)
	1005.6(0.20)	$\nu_{(S-O)}$ , SO <sub>3</sub> H
	1034.1(0.19)	
	1103.4(0.23)	
	1124.2(0.24)	
	1174.9(0.16)	
	1401.3(0.02)	$\delta_{(CH)}$ , $\nu_{(C-C)}$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	1455.2(0.03)	
	1497.3(0.03)	
	1597.6(0.03)	
1661.8(0.03)	$\delta_{(O-H)}$ , H <sub>2</sub> O	
1842.3(0.04)	$\nu_{(O-H)}$ , TsOH	
2241.7(0.04)		
2646.8(0.04)		
3425.9(0.03)	$\nu_{(O-H)}$ , H <sub>2</sub> O	
dppp	694.3(0.10)	$\nu_{(P-C)}$ , P-Ph, P-CH <sub>2</sub>
	728.2(0.03)	
	739.0(0.04)	
	955.2(0.01)	Смешанные колебания Ph
	1026.2(<0.01)	
	1095.6(<0.01)	
1432.4(0.02)	$\delta_{(CH_2)}$ , $\delta_{(CH)}$ , $\nu_{(C-C)}$ , Ph, CH <sub>2</sub>	
1481.4(0.01)		
Комплекс I	679.0(0.08)	$\nu_{(P-C)}$ , P-Ph, P-CH <sub>2</sub>
	694.0(0.05)	
	699.9(0.05)	
	746.1(0.04)	
	817.7(0.03)	$\nu_{(C-S)}$ , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H
	1011.0(0.04)	$\nu_{(S-O)}$ , SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	1032.6(0.03)	
	1101.5(0.03)	
	1120.0(0.03)	
	1159.6(0.03)	
	1178.4(0.03)	
	1220.2(0.03)	
1437.0(0.02)	$\delta_{(CH_2)}$ , CH <sub>2</sub>	
2854.2(<0.01)	$\nu_{(CH_2)}$ , $\nu_{(CH)}$ , Ph, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
2923.5(0.01)		



**Таблица 2.** Сополимеризация  $C_2H_4$  с  $CO$  в различных средах: на гомогенной системе  $Pd(AcO)_2/dppp/TsOH$  (опыт 1) и на нанесенном катализаторе (опыты 2–9) (условия сополимеризации:  $90^\circ C$ , 4 МПа,  $C_2H_4 : CO = 1 : 1$ , объем растворителя 70 мл, в гептан и толуол вводили 5 мл метанола с  $TsOH$ , содержание  $Pd$  в катализаторе составляет  $10^{-4}$  моль $_{Pd}/\Gamma_{КАТ}$ )

Опыт, №	ХН : Pd	Среда	Вес нанесенного катализатора, г	$t$ , мин	Выход ПОК, г	Активность А1, кг $_{ПОК}/(\Gamma_{Pd}$ ч)	Активность А2, кг $_{ПОК}/(\Gamma_{КАТ}$ ч)	$T_{пл}$	$M_n \times 10^{-3}$
1*	6.08	Метанол	—	60	5.7	1.60	—	242	5.8
2	2 + 4.3	Метанол	0.18	60	1.32	0.69	7.3	240	5.0
3	2 + 4.4	Толуол	0.19	100	8.11	2.00	21	235	9.4
4**	2 + 4.2	Толуол	0.18	80	4.7	1.91	20.6	241	14.1
5	2 + 4	Гептан	0.19	60	2.31	1.15	12.2	240	13.6
6	2 + 10	Гептан	0.125	120	2.9	1.09	11.6	240	15.1
7	5 + 0	Гептан	0.13	120	0.97	0.35	3.7	—	—
8	5 + 10	Гептан	0.185	120	1.31	0.33	3.5	—	—
9***	2 + 7.5	Толуол	0.21	60	0.42	0.19	2	224	6.7

\* Гомогенная система,  $3.34 \times 10^{-5}$  моль  $Pd$ ,  $[Pd] = 4.8 \times 10^{-4}$  моль/л.

\*\* Сополимеризацию проводили с добавлением  $CF_3COOH$  и \*\*\* без метанола с 0.1 мл  $H_2O$ .

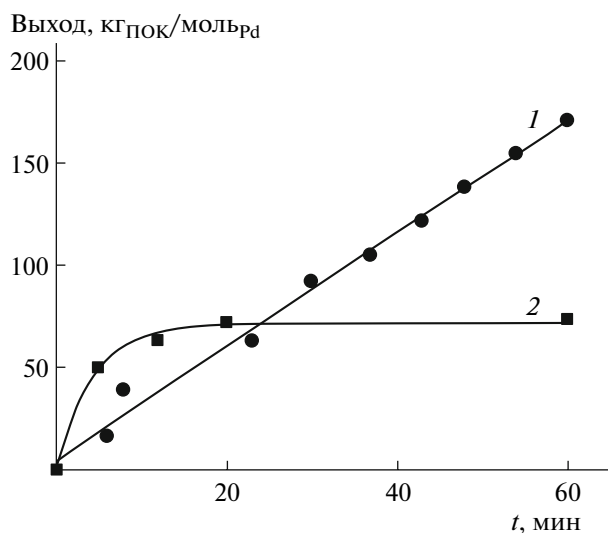
### Сополимеризация $C_2H_4$ с $CO$

Исследование сополимеризации на нанесенном катализаторе проводили, сравнивая с аналогичной гомогенной системой, сформированной по методике [12] при взаимодействии реагентов  $Pd(AcO)_2/dppp/TsOH$ . Одним из важных параметров, определяющих активность палладиевых комплексов, является соотношение кислоты к палладию (ХН : Pd). В работах [5, 6, 12] показано, что гомогенная система наиболее активна при соотношении ХН : Pd = 5–10 в процессе сополиме-

ризации  $C_2H_4$  с  $CO$  в метаноле, поэтому в настоящей работе формирование каталитической системы проводили при ХН : Pd = 6. Данные по выходу сополимера ПОК на гомогенной системе и нанесенном катализаторе представлены в табл. 2.

Активность гомогенной системы в метаноле составила 1.6 кг $_{ПОК}/(\Gamma_{Pd}$  ч) ( $[Pd] = 4.8 \times 10^{-4}$  моль/л). Это значение близко к данным, представленным в литературе. Например, активность каталитической системы  $Pd(AcO)_2/dppp/HCOOH$  при  $90^\circ C$ , 4.5 МПа составляет 8, 4 и 0.5 кг $_{ПОК}/(\Gamma_{Pd}$  ч) при концентрации  $Pd$  0.11, 0.4 и  $2 \times 10^{-3}$  моль/л соответственно [6].

На первом этапе для сравнения гомогенной и гетерогенной каталитической системы сополимеризацию проводили в одинаковых условиях в среде метанола. При синтезе комплекса I соотношение ХН : Pd = 2, поэтому в процессе сополимеризации вводили дополнительное количество кислоты. В табл. 2 представлено общее соотношение введенной кислоты к Pd, которое складывается из соотношения ХН : Pd в синтезе катализатора и ХН : Pd, добавленной при синтезе сополимера. При прочих равных условиях активность нанесенного катализатора в 2.3 раза ниже активности гомогенной системы (табл. 2, опыты 1, 2). Исследование кинетики сополимеризации выявило значительные различия в каталитическом поведении гомогенной и гетерогенной каталитической системы. Выход сополимера ПОК в зависимости от времени в среде метанола представлен на рис. 2. Если в случае гомогенной каталитической системы скорость процесса в течение 1 ч практически не изменяется (рис. 2, прямая 1), то при сополимеризации на нанесенном катализа-



**Рис. 2.** Зависимость удельного выхода сополимера ПОК от времени в среде метанола: 1 — гомогенная система (табл. 2, опыт 1); 2 — нанесенный катализатор (табл. 2, опыт 2).

торе в тех же условиях она максимальна в начальный момент, однако через 10 мин процесс практически останавливается (рис. 2, кривая 2). Далее сополимеризация продолжается с очень низкой скоростью. Такое различие в кинетике может быть связано с быстрым образованием полимера на частицах нанесенного катализатора, который капсулирует активные центры на поверхности носителя и препятствует дальнейшей реакции. Некоторая часть катализатора, по-видимому, успевает перейти в раствор, так как комплекс I растворяется в метаноле, что обеспечивает низкую скорость сополимеризации после 10 минут реакции.

Как отмечалось выше, сополимеризацию  $C_2H_4$  с CO на катионных комплексах Pd обычно проводят в среде метанола, применение неполярных апротонных растворителей нехарактерно для данной каталитической системы. В литературе есть данные о сополимеризации CO с олефинами в среде толуола при использовании алкильных комплексов Pd и полиметилалюмоксана (MAO). Например, катализатор  $PdCl(Me)(P^*P)$  с различными дифосфиновыми лигандами позволяет осуществлять сополимеризацию в присутствии MAO в толуоле с активностью  $0.5 \text{ кг}_{\text{ПОК}}/(\Gamma_{\text{Pd}} \text{ ч})$  [16], т.е. более чем в 10 раз ниже активности комплекса I в метаноле.

В этой связи особый интерес представляло изучение сополимеризации на нанесенных катализаторах в толуоле и гептане. Каталитический комплекс I слабо растворим в толуоле и не растворим в гептане. Сополимеризацию на нанесенном катализаторе в этих растворителях проводили при введении небольших (5 мл) добавок метанола в реакционную среду, так как для активации комплекса Pd необходимо присутствие метанола [3] или воды [6].

При проведении реакции на нанесенном катализаторе в среде толуола активность катализатора возрастает и достигает  $2 \text{ кг}_{\text{ПОК}}/(\Gamma_{\text{Pd}} \text{ ч})$  (табл. 2, опыт 3). Значительный рост выхода сополимера связан с изменением кинетики процесса: после индукционного периода (20 мин) сополимеризация протекает с постоянной скоростью в течение 1.5 ч (рис. 3, кривая 1). При вскрытии реактора было обнаружено, что формирующийся в толуоле сополимер представляет собой набухшую массу. В процессе синтеза при  $90^\circ\text{C}$  сополимер, по-видимому, сильно набухает и не препятствует проникновению мономеров к активному центру, что приводит к изменению кинетики и увеличению выхода продукта.

Влияние природы кислоты на активность нанесенного катализатора при сополимеризации в среде толуола было исследовано на примере двух кислот: TsOH и  $CF_3COOH$ . Активность каталитической системы при этом значительно не измени-

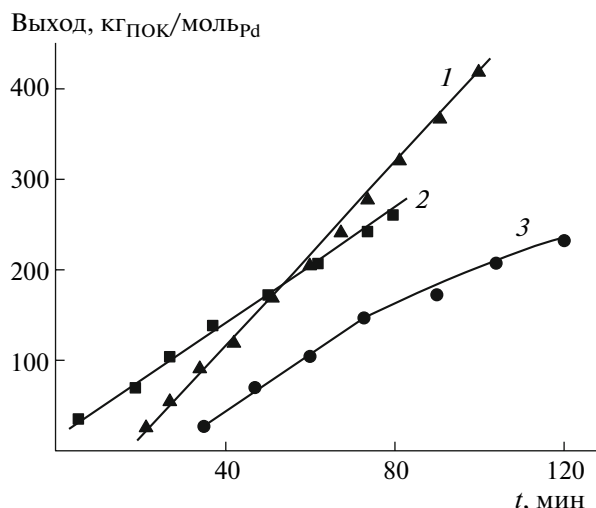


Рис. 3. Зависимость удельного выхода сополимера ПОК от времени на нанесенном катализаторе в толуоле (1, 2) и гептане (3) (табл. 2, опыты 3, 4, 5 соответственно).

лась (табл. 2, опыты 3, 4). Наблюдались некоторые изменения в кинетике сополимеризации: при использовании  $CF_3COOH$  отсутствует индукционный период (рис. 3, кривая 2). На данном этапе трудно сделать определенный вывод о причинах возникновения индукционного периода. Вероятно, это связано с различной растворимостью кислот в толуоле. Можно лишь отметить, что различные кислоты можно применять для формирования активной каталитической системы.

Синтез сополимера в среде гептана в тех же условиях вызывает некоторое снижение активности нанесенного катализатора до  $1.2 \text{ кг}_{\text{ПОК}}/(\Gamma_{\text{Pd}} \text{ ч})$  (табл. 2, опыт 5). Изучение кинетики показало, что в среде гептана увеличивается индукционный период, по окончании которого сополимеризация протекает с постоянной скоростью и некоторым замедлением после 1 ч (рис. 3, кривая 3). По-видимому, образующийся сополимер также набухает в гептане, что обеспечивает хорошую активность нанесенного катализатора.

Одним из важных параметров, определяющих активность каталитической системы, является соотношение  $XH : Pd$ . Кислота  $XH$  вводится на стадии синтеза как катализатора, так и сополимера, поэтому было исследовано влияние величины соотношения  $XH : Pd$  на активность нанесенного катализатора на обеих стадиях при проведении реакции в среде гептана. На стадии синтеза катализатора увеличение мольного соотношения  $XH : Pd$  от 2 до 5 сопровождается трехкратным уменьшением активности нанесенного катализатора от  $1.15$  до  $0.35-0.33 \text{ кг}_{\text{ПОК}}/(\Gamma_{\text{Pd}} \text{ ч})$  (табл. 2, опыты 7, 8). На стадии синтеза сополимера его

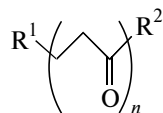
повышение от 4 до 10 вызывает незначительное изменение активности каталитической системы от 1.15 до 1.09 кг<sub>ПОК</sub>/(г<sub>Pd</sub> ч) (табл. 2, опыты 5, 6). Таким образом, стехиометрическое соотношение ХН : Pd = 2 является оптимальным при синтезе нанесенного катализатора, а увеличение содержания кислоты приводит к уменьшению активности нанесенного катализатора.

Сополимеризация на палладиевых катализаторах может быть инициирована как метанолом, так и добавками воды [1, 4]. В работе исследована возможность проведения сополимеризации C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с СО на нанесенном катализаторе в среде толуола без метанола при введении небольшого (0.1 мл) количества воды. Активность каталитической системы в этом случае составила около 0.2 кг<sub>ПОК</sub>/(г<sub>Pd</sub> ч) (табл. 2, опыт 9), что примерно в 10 раз ниже активности системы в присутствии метанола. Однако эти данные свидетельствуют о том, что проведение сополимеризации без метанола возможно, хотя и с низким выходом сополимера. Без введения метанола или воды образования сополимера не наблюдалось.

При синтезе сополимера в суспензионном режиме на нанесенном катализаторе одним из важных аспектов является анализ доли катализатора в растворе. Анализ содержания Pd в полимере показал, что при проведении процесса в среде метанола около 70% Pd обнаруживается в полимере, вероятно, из-за частичного перехода его в раствор. При использовании толуола и гептана и дополнительном введении кислоты при соотношении ХН : Pd = 4 весь введенный в реакцию палладий обнаруживается в синтезированном полимере. Интересно, что при увеличении количества кислоты до соотношения ХН : Pd = 10 количество Pd в полимере уменьшается до 80%. Наблюдаемый факт, возможно, объясняется образованием низкомолекулярных продуктов при повышении концентрации кислоты, которые растворяются в толуоле или гептане. Синтез низкомолекулярных продуктов из СО и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на фосфиновых комплексах Pd интенсивно исследуется [3]. В данном случае, возможно, также образуется низкомолекулярная фракция, однако изучение этих реакций требует дополнительных исследований.

#### Свойства синтезированного сополимера

На каталитической системе Pd(AcO)<sub>2</sub>/dppp/TsOH в среде метанола формируется чередующийся сополимер C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с СО, не растворимый в метаноле [1–3]:



(R<sup>1</sup> = H, C(O)OMe; R<sup>2</sup> = OMe, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). По данным [5], M<sub>η</sub> синтезированного в гомогенных условиях сополимера достигает значений 36.8 × 10<sup>3</sup> (90°C, 4.5 МПа, [Pd] = 3.1 × 10<sup>-5</sup> моль/л). Температура плавления сополимера составляет 255–257°C [17, 18].

В настоящей работе исследование сополимеров проводили, определяя средневязкостную молекулярную массу, температуру плавления и содержание С, Н, изучая ИК-спектры отражения. Данные по молекулярным массам и температуре плавления сополимеров, синтезированных в различных средах, представлены в табл. 2. У сополимера, полученного при синтезе на нанесенных катализаторах, температура плавления ниже, чем у полученного на гомогенной системе, и ее величина зависит от условий синтеза. При проведении процесса в среде метанола и гептана T<sub>пл</sub> сополимера составляет 240°C, в среде толуола она уменьшается до 235°C, еще ниже она при синтезе сополимера без метанола (T<sub>пл</sub> = 224°C). Таким образом, сополимеризация на нанесенном катализаторе позволяет уменьшить температуру плавления сополимера, что может облегчить переработку продукта.

Значения ММ изменяются при изменении полимеризационной среды: в метаноле значения M<sub>η</sub> = (5–5.8) × 10<sup>3</sup>, при использовании толуола и гептана они выше и лежат в диапазоне (9.4–15.1) × 10<sup>3</sup> (табл. 2). При проведении сополимеризации без метанола в присутствии небольшого количества воды наблюдается некоторое уменьшение M<sub>η</sub> по сравнению с M<sub>η</sub> сополимера, полученного в среде толуола с добавкой метанола. Отличие значений ММ сополимера, синтезированного в наших экспериментах в гомогенных условиях, от литературных данных [5], возможно, связано с различием в концентрациях катализатора. Сополимер с M<sub>η</sub> = 3.5 × 10<sup>4</sup> получен при [Pd] = 3.1 × 10<sup>-5</sup> моль/л, в то время как в настоящей работе [Pd] = 4.8 × 10<sup>-4</sup> моль/л.

Исследование ИК-спектров отражения сополимеров показало, что все образцы ПОК аналогичны. Для примера на рис. 4 представлены спектры сополимера, синтезированного в среде метанола и толуола на нанесенном катализаторе. Они совпадают со спектром чередующегося поликетона, представленным в работе [19]. В спектре присутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям карбонильных групп (1693 см<sup>-1</sup>), валентным (2913 см<sup>-1</sup>) и деформационным (812, 1335, 1408 см<sup>-1</sup>) колебаниям СН<sub>2</sub>-групп, колебаниям С–С в полимерной цепи (1057 см<sup>-1</sup>).

Таким образом, изучение ИК-спектров синтезированного поликетона, а также аналитические данные по содержанию С и Н в сополимере пока-

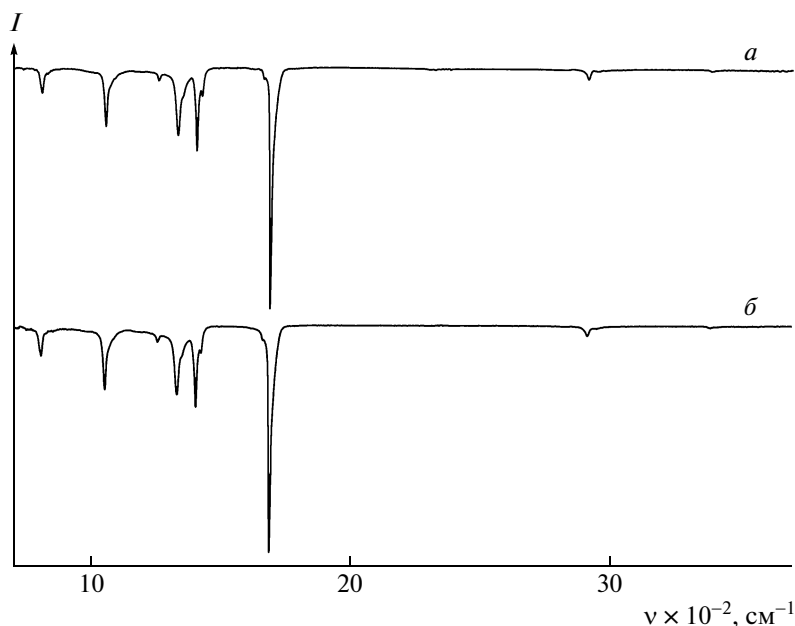


Рис. 4. ИК-спектры отражения сополимеров ПОК, синтезированных в среде толуола (а, табл. 2, опыт 3) и метанола (б, табл. 2, опыт 1).

зывают, что при использовании нанесенного катализатора получен чередующийся сополимер  $C_2H_4$  с  $CO$ , аналогичный сополимеру, образующемуся на гомогенной системе в среде метанола.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о том, что представленная в работе методика синтеза нанесенного катализатора  $dpppPd(TsO)_2$ /носитель перспективна как с точки зрения простоты формирования каталитической системы, удобства ее использования, так и с точки зрения ее активности. Применение гетерогенного аналога известной каталитической системы позволило впервые получить данные о сополимеризации  $C_2H_4$  с  $CO$  в среде толуола и гептана. Интересным фактом является стационарный характер реакции на нанесенном катализаторе в этих средах, что приводит к довольно высокому выходу продукта: при сополимеризации в среде толуола выход сополимера ПОК составил 2 кг/(г<sub>Pd</sub> ч) (21 г в расчете на 1 г носителя за час). Температура плавления синтезированного сополимера уменьшается при использовании нанесенного катализатора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.П., Новикова Е.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
2. Bianchini C., Meli A. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 225. № 1–2. P. 35.

3. Robertson R.A.M., Cole-Hamilton D.J. // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 225. № 1–2. P. 67.
4. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. // J. Mol. Catal., Chem. 2004. V. 215. № 1–2. P. 63.
5. Fabrello A., Vavasori A., Dall'Acqua F., Toniolo L. // J. Mol. Catal., Chem. 2007. V. 276. № 1–2. P. 211.
6. Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L. // J. Mol. Catal., Chem. 2003. V. 191. № 2. P. 209.
7. Doyle M.J., van Ravenswaay-Claasen J.C., Resenbrand G.G., Wije R.L. Eur. Pat. 0248483 A2. 1987.
8. Gautier P.A., Wijngaarden R.J., Keijsper J.J. Eur. Pat. 0534570 A1. 1992.
9. Keijsper J.J. Eur. Pat. 0572087 A1. 1993.
10. Sommazzi A., Luqli G., Carderazzo F., Belli del'Amico D., Garbassi F. Eur. Pat. 0559288 B1. 1993.
11. Benetollo F., Bertani R., Bombieri G., Toniolo L. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 233. № 1–2. P. 5.
12. Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 419.
13. Lommerts B.J. // Structure Development in Polyketone and Polyalcohol Fibers. Ph. D. Thesis. Groningen: Acad. Press, 1994.
14. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. Ч. 2. С. 209.
15. Cavinato G., Vavasori A., Toniolo L., Dolmella A. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 9. P. 2737.
16. Bianchini C., Meli A., Oberhauser W., Segarra A.M., Claver C., Suarez E.J.G. // J. Mol. Catal., Chem. 2006. V. 265. № 2. P. 291.
17. Holt G.A., Spruiell J.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 10. P. 2124.
18. Drent E., Broekhoven J.A.M., Doyle M.J. // J. Organomet. Chem. 1991. V. 417. № 1–2. P. 235.
19. De Vito S., Ciardelli F., Benedetti E., Bramanti E. // Polymers Adv. Technol. 1997. V. 8. № 2. P. 53.

УДК 541.64:542.952:532.72

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С АКРИЛАТОМ НАТРИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2009 г. В. Ф. Куренков\*, А. В. Куренков\*, Ф. И. Лобанов\*\*

\*Казанский государственный технологический университет  
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

\*\*Общество с ограниченной ответственностью “Ашленд Евразия”  
117403 Москва, Востряковский пр., 10Б, стр. 2

Поступила в редакцию 27.10.2008 г.

Принята в печать 22.01.2009 г.

Изучены кинетические закономерности гомогенной радикальной сополимеризации 2-акрилами-до-2-метилпропансульфоната натрия ( $M_1$ ) с акрилатом натрия ( $M_2$ ) в концентрированных раство-рах в воде и в водных растворах NaCl при pH 9 и  $T = 60^\circ\text{C}$  при иницировании персульфатом калия. Значения начальной скорости сополимеризации возрастают с увеличением концентрации каждого мономера, суммарной концентрации сомономеров ( $M_1 + M_2$ ), инициатора и NaCl, а также экс-тремально изменяются при увеличении содержания  $M_2$  в исходной мономерной смеси. ММ со-полимера экстремально зависит от содержания  $M_2$  в исходной мономерной смеси, падает с уве-личением концентрации NaCl и не изменяется с конверсией. При сополимеризации в воде и в 2 М NaCl  $r_2 > r_1$ . Содержание звеньев  $M_2$  в сополимере не изменяется с конверсией и возрастает при добавлении NaCl вследствие увеличения  $r_2$ .

Радикальная сополимеризация солей 2-акрил-амидо-2-метилпропансульфокислоты (АМС) с солями акриловой кислоты (АК) заслуживает внимания исследователей необычными с пози-ций классической теории закономерностями (со)полимеризации ионогенных мономеров [1–3] и разнообразными возможностями примене-ния образующихся сополимеров, которые могут совмещать свойства гомополимеров АМС и АК. Известно, что полимеры АМС являются эффек-тивными загустителями, флокулянтами, антиста-тическими агентами, ионообменными смолами и полупроницаемыми мембранами [4, 5], а полиме-ры АК — связующими, пленкообразователями, шликтующими агентами, флокулянтами и стаби-лизаторами дисперсных систем [6].

На процесс радикальной (со)полимеризации ионогенных мономеров существенно влияет при-рода реакционной среды и, в частности, ионная сила раствора [1–3], которая определяет характер внутри- и межмолекулярных электростатических взаимодействий в реакционной системе, что от-ражается на реакционной способности мономер-ов и макрорадикалов. Влияние ионной силы на сополимеризацию в водных растворах изучено для натриевой соли АМС (Na-АМС) [7, 8] и на-

триевой соли АК (Na-АК) [9, 10] с акриламидом [7, 9] и N-винилпирролидоном [8, 10], но подоб-ное влияние на сополимеризацию Na-АМС с Na-АК не исследовано. Поэтому в настоящей работе рассмотрены основные закономерности ради-кальной сополимеризации Na-АМС с Na-АК в воде и в водных растворах NaCl.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали АМС фирмы “Lubrizol Corp.” (Англия) с  $T_{\text{пл}} = 186^\circ\text{C}$ . Na-АМС получали ней-трализацией водных растворов АМС водным рас-твором NaOH (ч.д.а.) до pH 9, Na-АК — биоката-литическим методом (содержание основного ве-щества 19.5%). Персульфат калия (ч.) применяли после двукратной перекристаллизации из водных растворов с содержанием основного вещества 97.8%, определенным окислительно-восстанови-тельным методом. Остальные реактивы — квали-фикации х.ч., аргон — высокой чистоты. Все рас-творы готовили в дистиллированной воде.

Сополимеризацию проводили до малых кон-версий ( $x < 3\%$ ) в дилатометрах и до глубоких кон-версий (за время сополимеризации 1 ч) — в стек-лянных бюксах с пришлифованными пробками. Для приготовления реакционного раствора в мер-ный цилиндр загружали последовательно рассчи-танные количества раствора Na-АК, навеску

E-mail: kurenk@rambler.ru (Куренков Валерий Федорович).

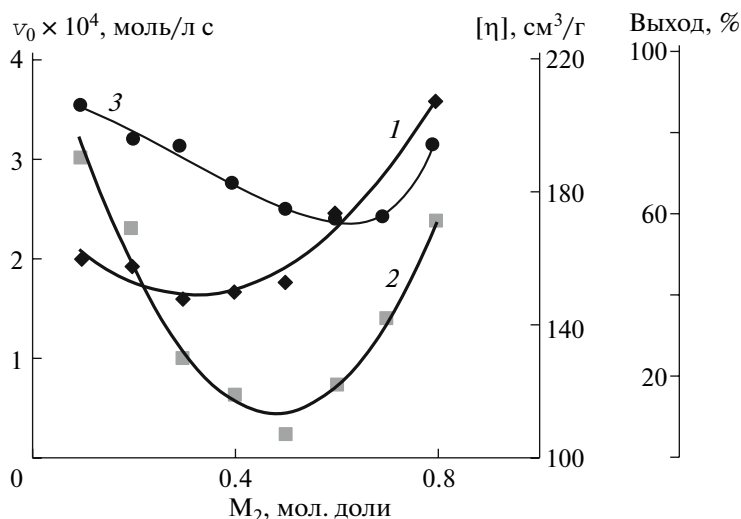


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации  $v_0$  (1),  $[\eta]$  (2) и выхода (3) сополимера Na-AMC с Na-AK от содержания Na-AK ( $M_2$ ) в исходной мономерной смеси.

AMC и заливали дистиллированной водой до метки. Затем с помощью раствора NaOH довели pH до 9. Раствор помещали в стеклянный сосуд, дном которого являлся мелкопористый фильтр Шотта, и барботировали через раствор аргон в течение 10 мин. Затем добавляли раствор инициатора персульфата калия и с помощью шприца заливали в дилатометр и бюкс, который закрывали шлифованной пробкой. Далее дилатометр и бюкс погружали в термостат с температурой 60°C. В капилляре дилатометра контролировали изменение во времени мениска раствора с помощью катетометра КМ-8.

По данным дилатометрии определяли начальную скорость сополимеризации  $v_0$  при малых конверсиях. Конверсию рассчитывали по формуле

$$x = [\Delta v / (v k')] \times 100, \quad (1)$$

где  $v$  и  $\Delta v$  – первоначальный объем реакционного раствора в дилатометре и его изменение со временем (см<sup>3</sup>),  $k'$  – фактор контракции для сополимеризации

$$k' = k''_{\text{Na-AMC}} \omega + k''_{\text{Na-AK}} (1 - \omega)$$

Здесь  $k''_{\text{Na-AMC}}$  и  $k''_{\text{Na-AK}}$  – факторы контракции для гомополимеризации Na-AMC и Na-AK,  $\omega$  – содержание Na-AMC в исходной мономерной смеси.

Значения  $k''_{\text{Na-AMC}}$  и  $k''_{\text{Na-AK}}$  находили по формуле

$$k''_{\text{Na-AMC}}, k''_{\text{Na-AK}} = (\rho_{\text{п}} - \rho_{\text{м}}) / \rho_{\text{м}}$$

( $\rho_{\text{п}}$  и  $\rho_{\text{м}}$  – плотность полимера и мономера).

После сополимеризации сополимеры выделяли из водных растворов в большой избыток аце-

тона, промывали ацетоном и сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Выход сополимера определяли гравиметрическим методом, содержание звеньев Na-AMC в нем – элементарным анализом на серу [11].

О ММ сополимеров судили по значениям характеристической вязкости  $[\eta]$ , так как  $[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha}$  согласно уравнению Марка–Куна–Хаувинка. Значения  $[\eta]$  измеряли в 0.5 моль/л водных растворах NaCl при 30°C в вискозиметре ВПЖ-3 ( $d_r = 0.56$  мм).

Измерения pH проводили на иономере И-120.2 с индикаторным стеклянным электродом (ЭСЛ-63-07) и хлоридсеребряным электродом сравнения (ЭВЛ-1М3) при 25°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию Na-AMC ( $M_1$ ) с Na-AK ( $M_2$ ) проводили в 20%-ных водных растворах при pH 9 и 60°C в присутствии инициатора персульфата калия ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л). Поддержание pH 9 обеспечивало эффективность инициирования [12] и постоянство скорости инициирования при изменении ионной силы раствора (за счет изменения концентрации ионогенных мономеров и добавок NaCl) [13], а также исключало возможность гидролиза Na-AMC [5]. В условиях эксперимента в отсутствие инициатора спонтанного образования сополимеров не наблюдалось, а в присутствии персульфата калия реакция протекала в гомогенных условиях.

Влияние состава исходной мономерной смеси на сополимеризацию Na-AMC с Na-AK в воде показано на рис. 1. Приведенная зависимость  $v_0$

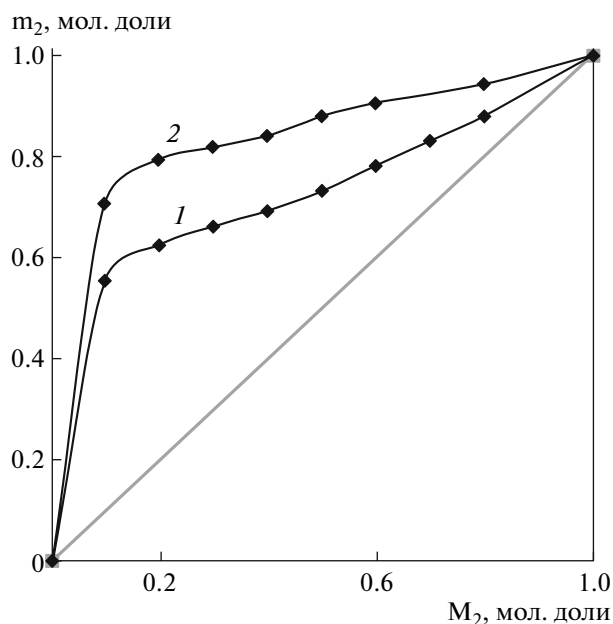


Рис. 2. Зависимость мгновенного содержания звеньев Na-AK  $m_2$  в сополимере Na-AMC с Na-AK (при  $x < 3\%$ ) от содержания Na-AK в исходной мономерной смеси ( $M_2$ ) при сополимеризации в воде (1) и в 2 М NaCl (2).

от содержания Na-AK в исходной мономерной смеси ( $M_2$ ) является экстремальной (минимум — при содержании  $M_2 \approx 0.3$  мол. доли). В соответствии с данными [14] и рис. 1 Na-AMC характеризуется меньшей реакционной способностью при радикальной полимеризации по сравнению с Na-AK, что объясняется влиянием стерического фактора. Поэтому скорость сополимеризации имеет промежуточные значения между скоростями гомополимеризации Na-AMC и Na-AK. Согласно данным рис. 1, симбатно  $v_0$  изменяется ММ сополимеров (судили по значениям  $[\eta]$ ), что является характерным для сополимеризации ионногенных мономеров [1–3]. Экстремальная зависимость  $[\eta] = f(M_2)$  с минимумом при содержании

Эффективные значения  $r_1$  и  $r_2$  для сополимеризации Na-AMC с Na-AK в различных условиях

Среда	$r_1$ (Na-AMC)	$r_2$ (Na-AK)	Метод определения
Вода	$0.083 \pm 0.04$	$1.50 \pm 0.04$	Файнемана—Росса
	$0.085 \pm 0.03$	$1.53 \pm 0.03$	Келена—Тюдеша
2 М NaCl	$0.13 \pm 0.04$	$3.60 \pm 0.04$	Файнемана—Росса
	$0.13 \pm 0.03$	$3.60 \pm 0.03$	Келена—Тюдеша

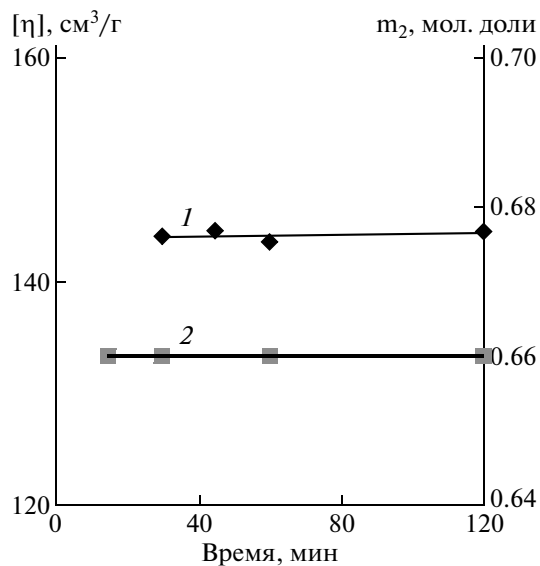


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  (1) и содержания звеньев Na-AK ( $m_2$ ) в сополимере Na-AMC с Na-AK (2) от продолжительности сополимеризации в воде.  $[M_1] : [M_2] = 7 : 3$ .

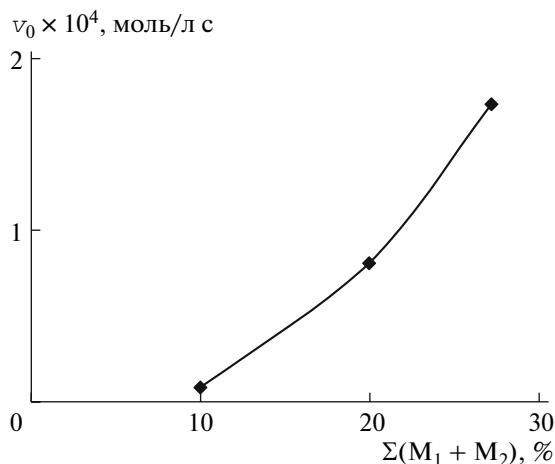
$M_2 \approx 0.5$  мол. доли, очевидно, обусловлена перекрестным обрывом цепей. Из рис. 1 также следует, что в условиях эксперимента сополимеризация протекает с высоким выходом (кривая 3).

Зависимость мгновенного состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси при сополимеризации Na-AMC с Na-AK в воде приведена на рис. 2 (кривая 1). В широкой области отношений  $[M_1]/[M_2]$  получаются сополимеры, обогащенные звеньями Na-AK, что указывает на большую реакционную способность Na-AK при сополимеризации по сравнению с Na-AMC. По данным рис. 2 была определена методами Файнемана—Росса и Келена—Тюдеша относительная активность мономеров при сополимеризации:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ (для Na-AMC)}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \text{ (для Na-AK)}$$

Согласно данным таблицы, значения  $r_1$  и  $r_2$ , найденные различными методами, хорошо согласуются между собой. При этом  $r_2 > r_1$ , что количественно подтверждает большую реакционную способность Na-AK при сополимеризации по сравнению с Na-AMC.

Изменение характеристической вязкости и содержания звеньев Na-AK в сополимере в ходе сополимеризации показано на рис. 3. Состав и ММ сополимера не изменяются с увеличением конверсии. Аналогичные данные отмечаются и при сополимеризации других водорастворимых мономеров в водных растворах [15]; они объясняются образованием в концентрированных растворах



**Рис. 4.** Зависимость начальной скорости сополимеризации Na-AMC с Na-AK в воде от суммарной концентрации мономерной смеси.  $[M_1] : [M_2] = 5 : 5$ , [персульфат калия] =  $8.97 \times 10^{-4}$  моль/л.

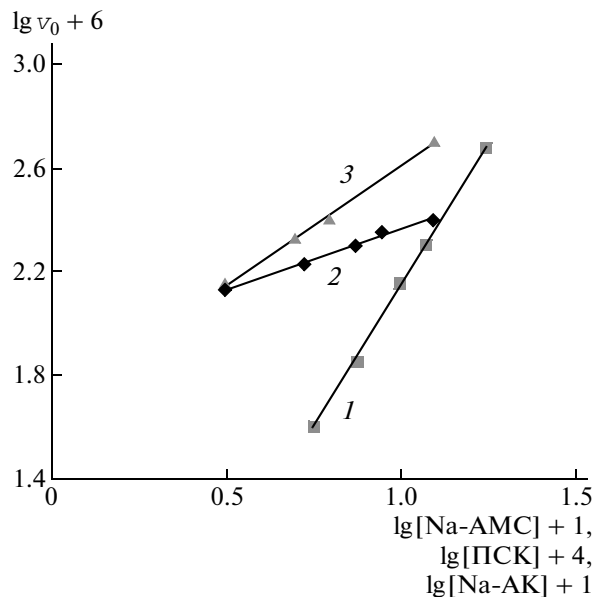
ассоциатов типа мицелл, имеющих внутри гидрофобные, а снаружи — гидрофильные группы. Вследствие стерических затруднений проникновение Na-AMC к макрорадикалу внутрь мицелл более ограничено по сравнению с Na-AK. Проникновение внутрь мицелл молекул Na-AK компенсирует уменьшение их содержания с увеличением конверсии при сополимеризации, что способствует поддержанию постоянного состава мономерной смеси вблизи макрорадикала и обеспечивает неизменность состава сополимера.

На рис. 4 показано влияние концентрации исходной смеси ( $M_1 + M_2$ ) на сополимеризацию. Согласно приведенным данным, значения  $v_0$  возрастают с увеличением суммарной концентрации мономеров в смеси.

Чтобы найти уравнение общей скорости сополимеризации Na-AMC с Na-AK в воде проводили опыты при переменных значениях Na-AMC, Na-AK и персульфата калия в условиях постоянства остальных условий эксперимента. Результаты этой серии опытов представлены на рис. 5. Как видно, с увеличением концентрации сомономеров и инициатора значения  $v_0$  возрастают. Линейность приведенных на рис. 5 билогарифмических зависимостей позволила определить кинетические порядки реакции сополимеризации по концентрации компонентов мономерной смеси и инициатора. В результате получено эмпирическое уравнение общей скорости  $v_c$  сополимеризации Na-AMC с Na-AK в воде:

$$v_c = k_c [\text{Na-AMC}]^{2.2} [\text{Na-AK}]^{1.0} [\text{персульфат калия}]^{0.5},$$

где  $k_c$  — константа скорости сополимеризации. Порядок реакции по инициатору в приведенном



**Рис. 5.** Зависимость начальной скорости сополимеризации Na-AMC с Na-AK от концентрации Na-AMC (1), персульфата калия (ПСК) (2) и Na-AK (3) в логарифмических координатах.  $[\text{Na-AK}] = 0.30$  (1) и  $0.93$  моль/л (2);  $[\text{Na-AMC}] = 0.93$  и  $1.19$  моль/л (3); [персульфат калия] =  $8.97 \times 10^{-4}$  моль/л (1, 3) и const (2).

уравнении, равный 0.5, свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей.

Влияние NaCl на сополимеризацию Na-AMC с Na-AK оценивали в интервале  $0.5\text{--}3.0$  моль/л (рис. 6). По мере повышения концентрации NaCl возрастает  $v_0$  (кривая 1) и уменьшается ММ (кривая 2) образующихся сополимеров. Эти зависимости хорошо согласуются с данными по сополимеризации Na-AMC с акриламидом [7] и N-винилпирролидоном [8], а также Na-AK с акриламидом [9].

Изменение состава сополимера Na-AMC с Na-AK при добавлении NaCl показано на рис. 2 (кривая 2). Сравнение данных рис. 2 при  $[M_2] = \text{const}$  свидетельствует об обогащении сополимера звеньями Na-AK при замене воды на  $2 \text{ M NaCl}$  (переход от кривой 1 к кривой 2).

Отмеченное влияние NaCl на  $v_0$  и состав сополимера Na-AMC с Na-AK вызвано изменением ионной силы растворов, которая определяет интенсивность электростатических взаимодействий в исследуемой системе, что косвенно подтверждается вискозиметрическими данными, приведенными на рис. 7. Видно, что увеличение ионной силы за счет добавок NaCl уменьшает электростатические эффекты отталкивания между заряженными группами  $-\text{COO}^-$  и  $-\text{SO}_3^-$  вдоль цепи вследствие экранирования их противоионами  $\text{Na}^+$ . Это уменьшает эффективные размеры мак-



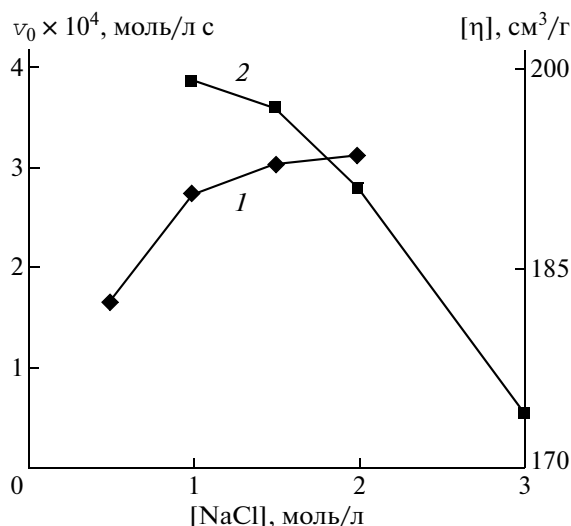


Рис. 6. Зависимость начальной скорости сополимеризации  $v_0$  (1) и  $[\eta]$  (2) сополимера Na-АМС с Na-АК от концентрации NaCl.  $[M_1] : [M_2] = 7 : 3$ , [персульфат калия] =  $8.97 \times 10^{-4}$  моль/л.

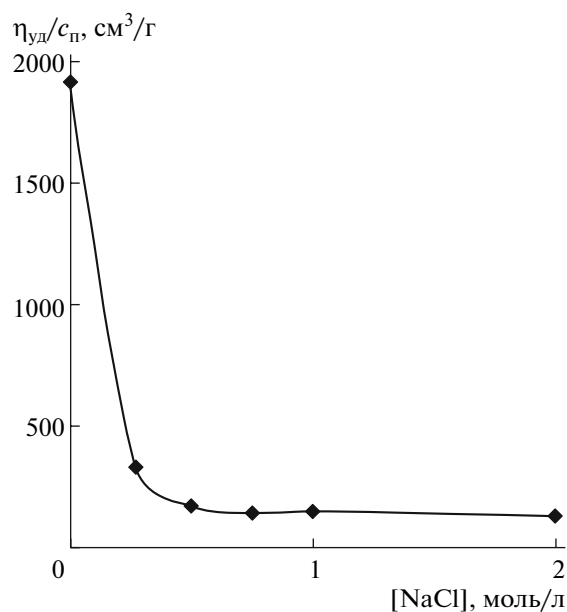


Рис. 7. Зависимость приведенной вязкости растворов ( $\eta_{уд}/c_p$ ) сополимера Na-АМС с Na-АК ( $[\eta] = 143.5$  см<sup>3</sup>/г, содержание звеньев Na-АК 65.6 мол. %) от концентрации NaCl при 30°C.  $c_p = 0.5 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>.

ромолекулярных клубков в растворе и значения  $\eta_{уд}/c_p$ . В условиях сополимеризации ослабление электростатического отталкивания между макро-радикалами и мономерами увеличивает элементарные константы скорости роста цепей  $k_{11}$  и  $k_{22}$ . В результате возрастают  $v_0$  (рис. 6) и значения  $r_1$  и  $r_2$  (таблица). Наиболее значимое увеличение  $r_2$  по

сравнению с  $r_1$  приводит к обогащению сополимера звеньями Na-АК при замене воды на раствор, содержащий 2 моль/л NaCl (рис. 2). Очевидно, это вызвано различием у Na-АМС и Na-АК геометрических размеров заместителей, на концах которых расположены ионогенные группы. Размещение сульфонатной группы на более громоздком заместителе по сравнению с карбоксилатной группой должно способствовать при добавлении NaCl меньшему изменению  $k_{11}$  по сравнению с  $k_{22}$ , вследствие чего  $r_2 > r_1$ .

Таким образом, показана возможность получения с высоким выходом водорастворимых высокомолекулярных сополимеров Na-АМС с Na-АК с варьируемыми в широких пределах значениями ММ и химического состава макромолекул при радикальной сополимеризации в концентрированных водных растворах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
2. Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. P. 849.
3. Куренков В.Ф., Мягченков В.А. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 6. С. 881.
4. Лисовцев В.В., Ростокин Г.А., Куликова А.Н. // Хим. пром-сть. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М.: НИИТЭХим, 1984. С. 1.
5. 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulfonic Acid Monomer. The Lubrizol Corporation. Wickliffe, Ohio, USA, 1994. P. 1.
6. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979.
7. Куренков В.Ф., Антоновича О.А., Хусаинова А.Ф. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1707.
8. Куренков В.Ф., Верховлядова С.В., Желонкина Т.А., Лобанов Ф.И. // Хим. технология. 2008. Т. 9. № 10. С. 505.
9. Куренков В.Ф., Губанова Т.А., Куренков А.В., Лобанов Ф.И. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 8. С. 1337.
10. Куренков В.Ф., Куренков А.В., Лобанов Ф.И. // Энциклопедия инженера-химика. 2008. № 9. С. 15.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. С. 988.
12. Холоднова К.И., Павлюченко В.Н., Алексеева З.М., Андреева А.И. Каталитические и иницирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1984. С. 90.
13. Kolthoff T.M., Miller I.K. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 7. P. 3055.
14. Bork J.F., Wutman D.P., Coleman L.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 451.
15. Громов В.Ф., Богачев Ю.С., Бунэ Е.В., Журавлева И.Л., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 7.

УДК 541.64:547.466

## СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЛИЗИНЫ: ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 2009 г. Г. П. Власов\*, И. И. Тарасенко\*, Г. А. Панкова\*,  
И. Е. Ильина\*, В. И. Воробьев\*\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\* Учреждение Российской академии наук Институт цитологии РАН  
194064 Санкт-Петербург, Тихорецкий пр., 4

Поступила в редакцию 09.04.2008 г.

Принята в печать 12.02.2009 г.

С целью выяснения механизма образования сверхразветвленных полилизининов, образующихся в ходе полимеризации N-карбоксииангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина в условиях восстановительного удаления N<sup>ε</sup>-карбобензоксигруппы, проведен синтез сверхразветвленного полилизина с использованием трифторуксусной кислоты в качестве обрывателя полимеризации N-карбоксииангидрида. Структура полученных полимеров установлена с помощью методов капиллярного электрофореза, ГПХ низкого давления, кругового дихроизма и ферментативного гидролиза трипсином. Показано, что на первом этапе синтеза образуется низкомолекулярное сильно разветвленное “ядро” полимера. На втором этапе к аминокетильным N-концевым фрагментам лизина низкомолекулярного сверхразветвленного “ядра” одноточечно своими карбоксильными концами прививаются полилизининовые цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

Модификация биологически активных веществ высокомолекулярными соединениями является сегодня одним из приоритетных направлений поиска новых биологически активных соединений [1]. В последние десять лет в этой области полимерной химии наметилась тенденция смещения интересов в область создания невирусных носителей ДНК, т.е. полимеров, способных обеспечить целевой транспорт ДНК в ядро клетки для решения задач генной терапии [2]. К носителям ДНК предъявляются те же требования, что и к носителям других биологически активных веществ: они должны обеспечить целевой транспорт ДНК, должны быть биосовместимыми, биodeградируемыми и неиммуногенными. В результате был определен круг наиболее перспективных носителей ДНК, которые, как правило, представляют собой поликатионы, их структура близка к сферической. Среди носителей ДНК изучали лизининовые и полиаминоаминовые дендримеры [3–10], разветвленный полиэтиленимин [11, 12] и катионные липосомы [13, 14]. Лизининовые дендримеры — наиболее перспективные из носителей ДНК, поскольку они полностью биосовместимы, биodeградируемы и неиммуногенны. Однако синтез лизининовых дендримеров с использованием

методов пептидной химии трудоемок и длителен, и с ростом номера генерации получаемых дендримеров значительно увеличивается опасность образования “дефектов” в их структуре [15]. Выходом из такой ситуации может быть использование в качестве полимерных носителей суперразветвленных полиаминокислот, которые можно рассматривать как “дефектные” дендримеры. Один из примеров новых носителей этого типа — дендриграфты на основе лизина [16]. Однако получение подобных сверхразветвленных полимеров, как и получение лизининовых дендримеров, включает достаточно длительный пошаговый синтез. Другим примером служат недавно предложенные нами сверхразветвленные полиаминокислоты на основе лизина. Практически одностадийное их получение происходит при полимеризации N-карбоксииангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина в условиях восстановительного удаления защитной N<sup>ε</sup>-карбобензоксигруппы [17]. С целью выяснения механизма образования сверхразветвленных полилизининов и выявления возможности направленного регулирования архитектуры и свойств носителей биологически активных веществ мы изучили возможность синтеза сверхразветвленного полилизина в условиях обрывания полимеризации N-карбоксииангидрида с одновременной модификацией гистидином N-концевых аминокетильных групп. Это происходит при проведении полимеризации N-карбоксииангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина в присутствии обрывателя цепи активированного эфира N<sup>α</sup>-трет-бутилоксикарбонил-гистидина [18]. В продолжение этих исследований в

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-33032 и 07-03-00290).

E-mail: gpvlasov@hq.macro.ru (Власов Геннадий Петрович).

**Таблица 1.** Количество N-концевых аминокрупп лизина (число точек ветвления) в сверхразветвленном полилизине, полученном прерыванием полимеризации N-карбоксиянгидрида

Время реакции полимеризации, ч	$M \times 10^{-3}$	Количество N-концевых групп лизина*
1	6	16
2	9	17
96	10–170	27

\* Данные капиллярного электрофореза с учетом ММ полимеров.

настоящей работе мы сообщаем о синтезе сверхразветвленных полиаминокислот с использованием трифторуксусной кислоты в качестве обрывателя полимеризации N-карбоксиянгидрида. Применение обрывателя – регулятора полимеризации N-карбоксиянгидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина дало нам возможность, с одной стороны, подтвердить механизм образования полимеров, с другой стороны, направленно создать как низкомолекулярные сверхразветвленные полилизины, так и звездообразные полилизиновые конъюгаты сверхразветвленных полилизинов, имеющих низкомолекулярное сильно разветвленное “ядро”, и одноточечно привитые к этому “ядру” линейные полилизиновые цепи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы

В работе использовали N<sup>ε</sup>-карбобензоксизин, трифосген, палладий, трифторметансульфокислоту, трифторуксусную кислоту, тиоанизол, этандитиол, динитрофенил-(DNP)-производные аминокислот: N<sup>α</sup>-DNP-лизина, N<sup>ε</sup>-DNP-лизина, N<sup>α</sup>, N<sup>ε</sup>-ди-DNP-лизина производства “Fluka” (Германия). Растворители (открытое акционерное общество “Вектон”, Санкт-Петербург) очищали и сушили перед использованием.

### Оборудование

Полимеры очищали с помощью гель-хроматографии на колонках, заполненных BioGel P2 (BIORAD Laboratories, США), детектирование выполняли на спектрометре “2138 Uvicord-S” (LKB, Швеция). Вторичную структуру полимеров изучали методом кругового дихроизма на дихрографе “Mark V” (“Jobin Ivon”, Франция). Элементы вторичной структуры рассчитывали, используя программу CDNN V2.1 (Gerald Böhm / Institute für Biotechnologie Martin – Luther – Universität Hall – Wittenberg, Germany. [http://bioinformatik.biochemtech.uni-hall.de/cd\\_spec/references.htm](http://bioinformatik.biochemtech.uni-hall.de/cd_spec/references.htm)).

Капиллярный электрофорез проводили на приборе “Анализатор капиллярный ионный “Нанофор-01” производства Института аналити-

ческого приборостроения РАН (Санкт-Петербург, Россия).

### *Синтез сверхразветвленного поли-L-лизина в условиях каталитического удаления N<sup>ε</sup>-карбобензоксизиты при использовании восстанавливающей системы муравьиная кислота–палладиевая чернь (табл. 1, полимер 1)*

К раствору в 69 мл диоксана 1.38 г N-карбоксиянгидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина, полученного при взаимодействии N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина с трифосгеном по методу [19], прибавляли 140 мг палладия и 2.07 г безводной муравьиной кислоты. Через 1 ч перемешивания в реакционную среду добавляли 0.5 мл трифторуксусной кислоты, палладиевую чернь отфильтровывали, промывали 10 мл диоксана. После отгонки диоксана на вакуумном испарителе до объема 5 мл полимер высаживали в 50 мл эфира. Выпавший полимер фильтровали и сушили в эксикаторе, получили 670 мг полимера.

### *Снятие защитных групп с полимера*

В круглодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 670 мг полимера, растворенного в 6.7 мл трифторуксусной кислоты. К раствору прибавляли при перемешивании 0.67 мл тиоанизола и 0.67 мл трифторметансульфокислоты. Смесь перемешивали 0.5 ч при 0°C и еще 1 ч при комнатной температуре. Затем деблокированный полимер высаживали в 50 мл сухого серного эфира. Выпавший полимер отфильтровывали, вновь растворяли в 10 мл трифторуксусной кислоты и высаживали в 50 мл серного эфира. Полимер отфильтровывали и сразу подвергали очистке с использованием гель-хроматографии.

### *Очистка полимера с использованием гель-хроматографии*

Полимер растворяли в 2 мл 6%-ной уксусной кислоты и наносили на колонку (60 × 2.5 см), заполненную BioGel P-2. В качестве подвижной фазы использовали 6%-ную уксусную кислоту. Соответствующую фракцию лиофилизировали. Получили 71.1 мг полимера. Аналогично с учетом изменений времени полимеризации получили другие сверхразветвленные полилизины (табл. 1 и 2).

### *Определение ММ и ММР полимеров с использованием ГПХ*

Определение ММ и ММР полимеров выполняли на колонке (1 × 50 см), заполненной сефадексом G-200, калиброванной белками: тироглобулином ( $M = 669 \times 10^3$ ), апоферритином ( $M = 443 \times 10^3$ ), бычьим сывороточным альбумином ( $M = 66 \times 10^3$ ), овалбумином ( $M = 45 \times 10^3$ ), трип-

сином ( $M = 23.6 \times 10^3$ ) и лизоцимом ( $M = 14.3 \times 10^3$ ). В качестве элюента использовали 0.15 М NaCl, скорость элюции 6 мл/ч, детектирование на спектрофотометре СФ 26 при длине волны 230 нм. Хроматографические профили для исследованных полимеров представлены на рис. 1.

*Определение N-концевых аминогрупп в полимерах с помощью капиллярного электрофореза*

1.2 мг полимера растворяли в 3 мл бикарбонатного буфера (рН 8.6) и обрабатывали при комнатной температуре в течение 12 ч раствором 5 мг динитрофторбензола в 3 мл диоксана. Выпавший модифицированный полимер отфильтровывали, промывали водой, спиртом и эфиром. После сушки в эксикаторе полимер гидролизовали в 6 N соляной кислоте в ампуле при 110°C в течение 24 ч. После отгонки водного раствора соляной кислоты на вакуумном испарителе остаток использовали для определения количества динитрофенилпроизводных аминокислот (DNP-аминокислот) с помощью капиллярного электрофореза.

Капиллярный электрофорез DNP-производных концевых аминокислот проводили по аналогии с работой [18] в 5 мМ фосфатном буфере (рН 7.1) в кварцевом капилляре с общей длиной 45 см (длина до детектора 38 см) и внутренним диаметром 75 мкм при напряженности поля 330 В/см. Детектирование осуществляли при 360 нм. Найденные значения количества N-концевых остатков лизина для сверхразветвленных полилизинов представлены в табл. 1.

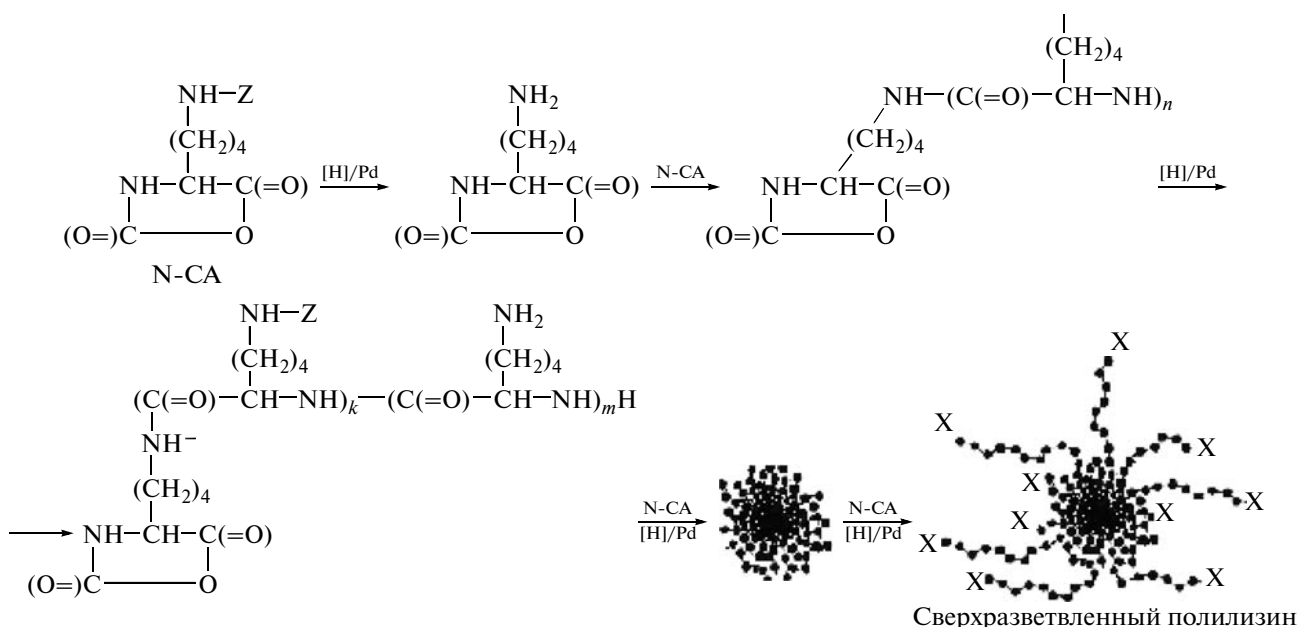
*Ферментативный гидролиз полилизинов в присутствии трипсина*

К 3 мл раствора полилизина с концентрацией 3.0, 1.5, 1.0, 0.5 и 0.25 мг/мл в 0.1 М KCl добавляли 0.2 мл раствора трипсина с концентрацией 0.3 мг/мл в 0.1 М KCl. Раствор титровали 0.01 М NaOH до рН 7.6 в течение 5 мин. Константы Михаэлиса–Ментен рассчитывали по методу Лайнуивера–Берка с использованием метода наименьших квадратов программы Origin 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Синтез сверхразветвленных полилизинов полимеризацией N-карбоксиянгидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксиполилизина при условии каталитического восстановительного удаления N<sup>ε</sup>-карбобензоксигруппы и обрывания полимеризации N-карбоксиянгидрида трифторуксусной кислотой*

Синтез сверхразветвленного полилизина проводили в условиях, аналогичных описанным нами ранее для получения сверхразветвленного полилизина, модифицированного по аминогруппам N-концевых лизиновых фрагментов гистидином [18]. В настоящей работе в качестве обрывателя полимеризации N-карбоксиянгидрида использовали трифторуксусную кислоту, которую прибавляли в реакционную среду через определенное время. Синтез проходил согласно схеме



Здесь [H] – восстановитель H<sub>2</sub> или HCOOH; ● – остатки лизина; Z = -C(=O)-OCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, карбобензоксигруппа; N-CA = N-карбоксиянгидрид N<sup>ε</sup>-карбобензоксиполилизина; X = NH<sub>3</sub><sup>+</sup> концевые аминогруппы.

**Таблица 2.**  $\alpha$ -Спиральность сверхразветвленных полилизин (растворитель трифторэтанол–вода, 80 : 20 по объему)

Время полимеризации, ч	Доля $\alpha$ -спиральности, % ( $\pm 4.8$ )
1	7
6	10
24	55
96	60
168	60
Линейные полилизины* [17]	66

\*  $M = 100 \times 10^3$  и  $140 \times 10^3$ .

Как следует из схемы,  $\epsilon$ -аминогруппа N-карбоксихидрида L-лизина, освободившаяся в ходе каталитического удаления N $\epsilon$ -карбобензоксизащитной группы, сразу же выступает в качестве инициатора полимеризации N-карбоксихидрида, что приводит к росту N $\epsilon$ -карбобензоксиполилизина по N $\epsilon$ -аминогруппе ангидрида. В процессе дальнейшего каталитического восстановления продолжается удаление карбобензоксизащитных групп как с новых N $\epsilon$ -аминогрупп N-карбоксихидрида лизина (что способствует появлению новых иницирующих центров полимеризации N-карбоксихидрида), так и с N $\epsilon$ -аминогрупп образовавшихся олигомерных (полимерных) цепочек (что ведет к ветвлению полимера при полимеризации на этих аминогруппах новых порций N-карбоксихидрида). Через определенное время в реакционную среду прибавляли трифторуксусную кислоту, которая протонирует концевые аминогруппы лизина полимерных цепей и прекращает полимеризацию N-карбоксихидрида. В первых работах по синтезу сверхразветвленного полилизина нами в качестве восстановителя для удаления N $\epsilon$ -карбобензоксигруппы и начала полимеризации N-карбоксихидрида использовалась восстановительная система газобразный водород–активированный палладий на угле [17, 18]. В настоящей работе мы применили новую восстановительную систему, а именно, муравьиную кислоту в присутствии активированного палладия. После высаживания полимера в эфир, его отфильтровывали и все N $\epsilon$ -карбобензоксизащитные группы полимера удаляли смесью трифторметансульфофосфорной кислоты–трифторуксусной кислоты.

#### *Изучение сверхразветвленных полилизин методом ГПХ*

После выделения, деблокирования и очистки полимеров с помощью ГПХ низкого давления определяли их ММ и ММР с использованием гель-хроматографии низкого давления на анали-

тических колонках, заполненных сефадексом G-200 и калиброванных белками. В результате было показано (рис. 1а, 1б), что за 1–2 ч полимеризации N-карбоксихидрида формируются полимеры с ММР, близким унимодальному, и  $M = (6–9) \times 10^3$ , близкой к ММ лизинных дендримеров пятой–шестой генерации [15]. При продолжении полимеризации до 96 ч по данным хроматографии (рис. 1в) образуются полимеры, в которых можно наблюдать как низкомолекулярную фракцию полимера с  $M = (6–10) \times 10^3$ , так и формирование фракции полимера с  $M \sim 170 \times 10^3$ .

#### *Определение N-концевых остатков лизина в сверхразветвленных полимерах с использованием метода капиллярного электрофореза*

Определение числа N-концевых остатков лизина, выполненное методом капиллярного электрофореза, фактически позволяет найти число точек ветвления в образцах сверхразветвленного полимера. Предварительно N-концевые аминогруппы лизина полимеров, полученных после прерывания полимеризации через определенное время, модифицировали 2,4-динитрофторбензолом. Затем полимеры, меченные остатками 2,4-динитробензола и содержащие DNP-производные лизина, гидролизовали соляной кислотой и количество 2,4-динитробензольных остатков лизина определяли с помощью капиллярного электрофореза. Данные для трех образцов представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Как следует из табл. 1, при проведении полимеризации N-карбоксихидрида в течение 1–2 ч число N-концевых групп лизина составляет 16–17. При прохождении полимеризации N-карбоксихидрида N $\epsilon$ -карбобензоксиполилизина в течение 96 ч формируется полимер с бимодальным распределением, состоящий из низкомолекулярной фракции с  $M \sim 10 \times 10^3$  и высокомолекулярной фракции с  $M \sim 170 \times 10^3$ , при этом число точек ветвления возрастает до 27. Если допустить, что число N-концевых остатков лизина фактически характеризует разветвленность полимеров, то значительная доля ветвления в сверхразветвленном полилизине формируется практически за первые 1–2 ч.

#### *Изучение сверхразветвленных полилизин методом кругового дихроизма*

Вторичную структуру ( $\alpha$ -спиральность) полученных полимеров изучали методом кругового дихроизма. Ранее мы использовали этот метод для изучения вторичной структуры сверхразветвленных гомополилизин [17]. Было показано, что по способности давать  $\alpha$ -спиральную структуру сверхразветвленные полилизин сильно от-

личается от линейного полилизина. Доля  $\alpha$ -спиральности в сверхразветвленном полилизине ( $M = 190 \times 10^3$ ) при щелочных значениях pH или в трифторэтаноле не превышала 8–10%, в то время как в линейном полилизине ( $M = 100 \times 10^3$  и  $140 \times 10^3$ ) она была более чем в 4 раза выше. Из этих результатов следовало, что вне точек ветвления в сверхразветвленных полилизинах присутствуют относительно короткие полилизиновые фрагменты, не способные давать высокую долю  $\alpha$ -спиральной структуры. Изучение методом кругового дихроизма сверхразветвленных полилизинов, обсуждаемых в настоящей работе и полученных в результате обрыва полимеризации N-карбоксиангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксид-*L*-лизина трифторуксусной кислотой через определенное время, подтверждает эти данные (табл. 2). Так, даже при использовании растворителей, способствующих  $\alpha$ -спирализации полилизина (в водном растворе при pH 11 и смеси трифторэтанол–вода), доля  $\alpha$ -спиральности этих полимеров составляет не более 8–10%. Однако при полимеризации в течение 1–7 суток  $\alpha$ -спиральность полимеров повышается до 58–62%, что приближается к  $\alpha$ -спиральности достаточно высокомолекулярных линейных полилизинов [17], составляющей ~66%.

#### Ферментативный гидролиз полилизинов в присутствии трипсина

Ранее мы синтезировали гибридные блок-сополимеры типа А–В и А–В–А, в которых блок А был полилизиновым, а блок В – карбоцепным блоком, и изучили их гидролиз в присутствии фермента трипсина [20, 21]. Было показано, что химическая структура карбоцепного и размеры полилизинового блоков существенно влияли на процесс ферментативного гидролиза полилизинового блока, на константу Михаэлиса–Ментен. Поэтому в настоящей работе мы использовали гидролиз сверхразветвленных полилизинов трипсином для определения особенностей их строения. В качестве характеристики, определяющей способность полимера гидролизоваться в присутствии трипсина, были выбраны константы Михаэлиса–Ментен.

Как следует из табл. 3, значения констант Михаэлиса–Ментен для сверхразветвленных полилизинов, полученных при обрывании полимеризации через 1, 2 и 6 ч, на один-два порядка уступают соответствующим константам для линейного полилизина. В то же время значение константы Михаэлиса–Ментен для сверхразветвленного полилизина, полученного при полимеризации N-карбоксиангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксид-*L*-лизина в течение 96 ч, близко к значению этой константы, полученной для высокомолекулярного ли-

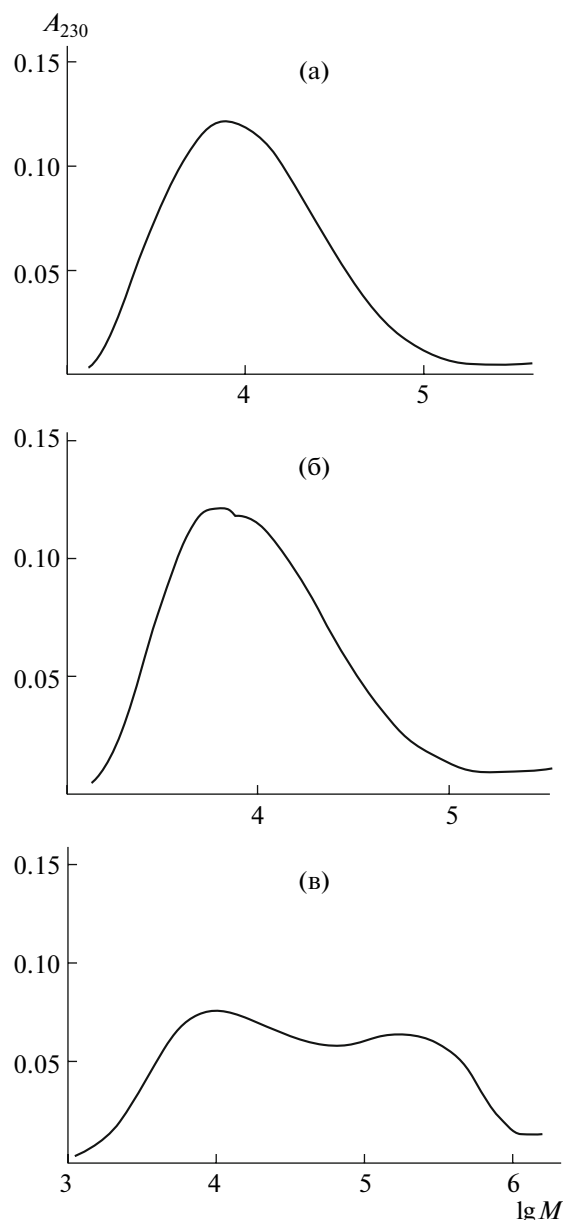
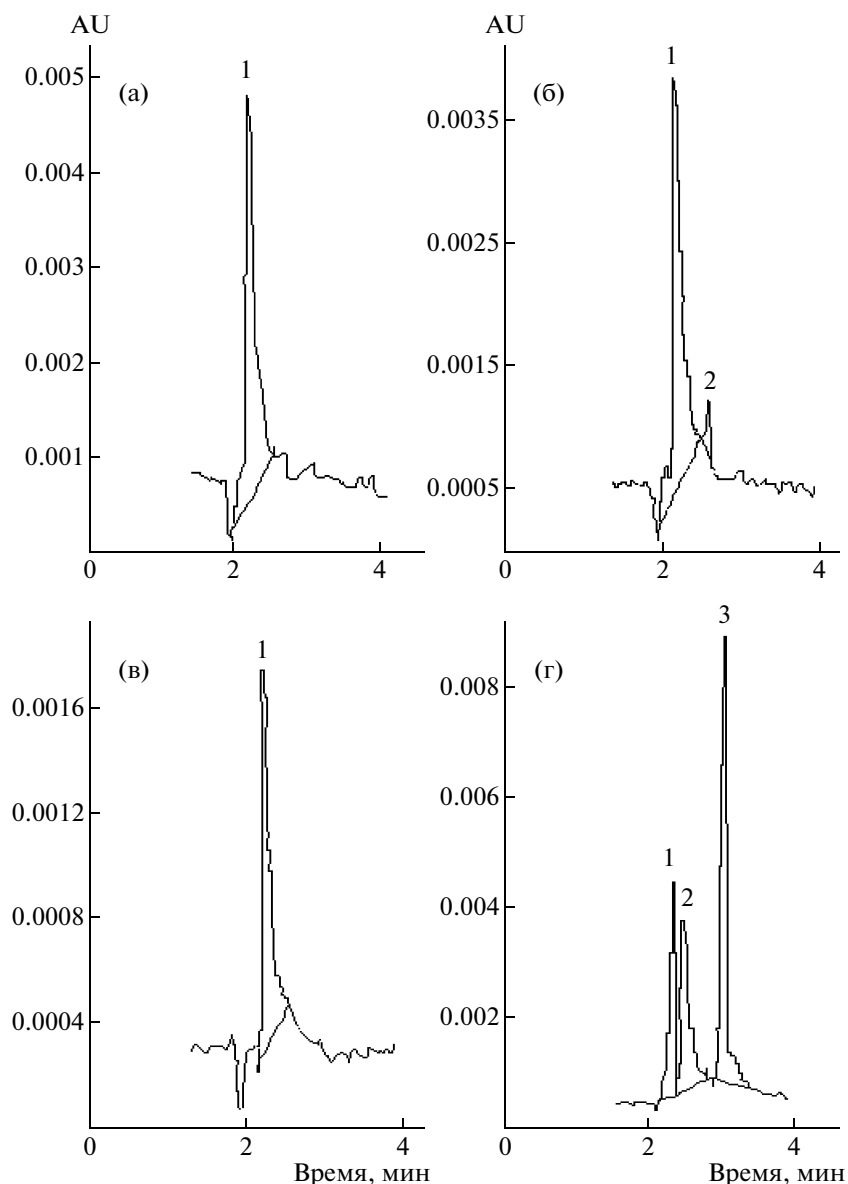


Рис. 1. Аналитическая ГПХ сверхразветвленных полилизинов, полученных обрыванием полимеризации через 1 (а), 2 (б) и 96 ч (в).

нейного полилизина. Обращает на себя внимание то, что лизиновый дендример пятой генерации, отличающийся от гиперразветвленного полилизина более высоким уровнем упорядоченности [22], практически не гидролизуется в указанных условиях.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее при изучении сверхразветвленных полилизинов, полученных в присутствии активированного эфира N<sup>α</sup>-трет-бутилоксикарбонилгистидина в качестве обрывателя полимеризации



**Рис. 2.** Электрофореграммы: а – гидролизат DNP-производного суперразветвленного полилизина, время полимеризации 1 ч, N<sup>α</sup>-моно-DNP-лизин (пик 1) ( $1.34 \times 10^{-7}$  моль/мл); б – гидролизат DNP-производного суперразветвленного полилизина, время полимеризации 2 ч, N<sup>α</sup>-моно-DNP-лизин (пик 1) ( $9.3 \times 10^{-8}$  моль/мл), N<sup>α</sup>-, N<sup>ε</sup>-ди-DNP-лизина (пик 3) ( $5.6 \times 10^{-9}$  моль/мл); в – гидролизат DNP-производного суперразветвленного полилизина, время полимеризации 96 ч, N<sup>α</sup>-моно-DNP-лизин (пик 1) ( $3.2 \times 10^{-8}$  моль/мл); г – стандартная смесь N<sup>α</sup>-моно-DNP-лизин (пик 1) ( $6.42 \times 10^{-8}$  моль/мл), N<sup>ε</sup>-моно-DNP-лизина (пик 2) ( $6.42 \times 10^{-8}$  моль/мл), N<sup>α</sup>-, N<sup>ε</sup>-ди-DNP-лизин (пик 3) ( $4.18 \times 10^{-8}$  моль/мл). Экспериментальные условия: кварцевый капилляр с общей длиной 45 см (длина до детектора 38 см) и внутренним диаметром 75 мкм, 5 мМ фосфатный буфер (pH 7.1), напряженность поля 330 В/см, детектирование при 360 нм. AU – absorbance units (относительные единицы).

N-карбоксихидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксид-*L*-лизина в течение 4–7 дней, также было обнаружено образование двух мод сверхразветвленного полилизина – низкомолекулярной и высокомолекулярной [18]. При трактовке этих результатов допускали, что полимеры высокомолекулярной моды возникают из низкомолекулярной моды в результате их агрегации. Такое предположение

было оправдано, поскольку подобную агрегацию на примере лизиновых дендримеров наблюдали недавно экспериментально [23]. В то же время мы допускали, что высокомолекулярная мода полимера может быть звездообразным полилизин-вым конъюгатом сверхразветвленного низкомолекулярного полилизина, в котором к концевым аминокетильным группам лизина низкомолекулярного “яд-

**Таблица 3.** Кинетические константы гидролиза полилизиннов под действием трипсина (условия ферментативно-го гидролиза: pH 7.6, 0.1 M NaCl,  $[E_0] = 8.7 \times 10^{-7}$  моль/л)

Опыт, №	Полилизин	Время полимеризации, ч	$M \times 10^{-3}$	Кажущаяся константа Михаэлиса–Ментен, моль/л
1	Линейный	–	450*	$1.1 \times 10^{-5}$
2	Сверхразветвленный	1	6	$1.2 \times 10^{-3}$
3	»	2	9	$2.6 \times 10^{-4}$
4	»	6	6	$4.5 \times 10^{-4}$
5	»	96	(10–170)	$5.2 \times 10^{-5}$
6	Лизиновый дендример пятой генерации	–	8160	Не гидролизуется

Примечание. Сверхразветвленный полилизин получен при использовании восстановительной системы муравьиная кислота–палладий (опыты 2, 3 и 5) и газообразный водород–палладий [17] (опыт 4), степень ветвления равна трем.

\* Получен при использовании изопропиламина в качестве инициатора полимеризации [17].

ра” одноточечно (своими карбоксильными концами) привиты достаточно длинные полилизинные цепи. Ранее были синтезированы подобные звездообразные полилизинные конъюгатов лизиновых дендримеров при полимеризации N-карбоксиангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина на N-концевых аминоклуппах заранее полученных лизиновых дендримеров [7].

Сопоставление данных, полученных для суперразветвленных полилизиннов при обрывании полимеризации N-карбоксиангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина добавлением в реакционную среду через определенные промежутки времени трифторуксусной кислоты (а именно, ММ, результатов N-концевого анализа и доли α-спиральности), приводит к заключению, что на первом этапе полимеризации образуются сильно разветвленные низкомолекулярные полилизины, в которых между точками ветвления находятся сравнительно короткие олиголизинные фрагменты. В ходе дальнейшей полимеризации N-карбоксиангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина образуются полимеры, в составе которых, по данным кругового дихроизма и ферментативного гидролиза, имеются достаточно длинные полилизинные цепи, способные давать устойчивые α-спиральные участки, и гидролиз которых ферментом проходит аналогично гидролизу линейных высокомолекулярных полилизиннов. При этом можно еще раз отметить относительно небольшие изменения степени ветвления полимера при переходе от полимера, полученного за первые 1–2 ч, к полимеру, полученному за 4 суток. Следовательно, высокомолекулярная мода сверхразветвленных полимеров является, скорее всего, звездообразным полилизинным конъюгатом сильно разветвленного низкомолекулярного “ядра”, хотя факт его агрегации с образованием высокомолекулярной моды полностью исключить нельзя. Практический вывод из этого этапа ис-

следования связан с возможностью направленного синтеза сверхразветвленных полимеров с различной архитектурой. Действительно, обрывая полимеризацию N-карбоксиангидрида N<sup>ε</sup>-карбобензоксизина, например, трифторуксусной кислотой, через определенные промежутки времени можно получать низкомолекулярные наноразмерные сильно разветвленные структуры или при проведении полимеризации в течение длительного времени можно получать достаточно высокомолекулярные полимеры.

Авторы выражают благодарность Д.К. Беляеву и С.Л. Горбуновой (ИВС РАН) за участие в экспериментальной работе и Ю.В. Костицину за помощь в подготовке рукописи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hermanson G.T.* Bioconjugate Techniques. New York: Academic, 1996.
2. *Vector Tageting for Therapeutic Dene Delivery* / Ed. by D.T. Curiel, J.T. Douglas. Hoboken, New Jersey: Wiley-Liss, 2002.
3. *Kukowska-Latallo J.F., Bielinska A.U., Johnson J., Spindler R., Tomalia D.A., Baker J.R., jr.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1996. V. 93. № 10. P. 4897.
4. *Tansey W., Ke S., Cao X.-Y., Pasuelo M.J., Wallace S., Li C.* // J. Controlled Release. 2004. V. 94. № 1. P. 39.
5. *Ohsaki M., Okuda T., Wada A., Hirayama T., Niidome T., Aoyagi H.* // Bioconjug. Chem. 2002. V. 13. № 3. P. 510.
6. *Okuda T., Kidoaki S., Ohsaki M., Koyama Y., Yoshikawa T., Niidome T., Aoyagi H.* // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. № 10. P. 1270.
7. *Власов Г.П., Корольков В.И., Панкова Г.А., Тарасенко И.И., Баранов А.Н., Глазков П.В., Киселев А.В., Остапенко О.В., Лесина Е.А., Баранов В.С.* // Биоорган. химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 1.
8. *Okuda T., Sugiyama A., Niidome T., Aoyagi H.* // Biomaterials. 2004. V. 25. № 3. P. 537.



9. Власов Г.П., Корольков В.И., Гурьянов И.А., Баянова Н.В., Баранов А.Н., Киселев А.В., Лесина Е.А., Баранов В.С. // Биоорганич. химия. 2005. Т. 31. № 2. С. 167.
10. Власов Г.П. // Биоорганич. химия. 2006. Т. 32. № 3. С. 227.
11. Polland H., Remy J.-S., Loussouarn G., Demolombe S. // Biol. Chem. 1998. V. 273. P. 7507.
12. Boletta A., Benigni A., Lutz J., Remuzzi G., Soria M.S., Monaco L. // Human Gene Ther. 1997. V. 8. P. 1243.
13. Faneca H., Simoes S., Pedrosa de Lima M.C. // Biochem. Biophys. Acta. 2002. V. 1567. P. 23.
14. Behr J.P., Deminea B., Loeffler J.P., Perez-Mutul J. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1989. V. 86. P. 6982.
15. Власов Г.П., Павлов Г.М., Баянова Н.В., Корнеева Е.В., Эбель С., Ходорковский М.А., Артамонова Т.О. // Докл. РАН. 2004. Т. 399. № 3. С. 366.
16. Tsogas I., Theodossiou T., Sideratou Z., Paleos C.M., Collet H., Rossi J.C., Romestand B., Comteyras A. // Biomacromolecules. 2007. V. 8. P. 3263.
17. Власов Г.П., Тарасенко И.И., Валеева С.В., Киппер А.И., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., Скворцова Е.В., Воробьев В.И. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 731.
18. Власов Г.П., Филиппов А.П., Тарасенко И.И., Тарабукина Е.Б., Панкова Г.А., Ильина И.Е., Шпырков А.А., Скворцова Е.В., Скворцов А.И., Воробьев В.И. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 589.
19. Daly W., Poche D. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 46. P. 5859.
20. Власов Г.П., Рудковская Г.Д., Овсянникова Л.А., Шабсельс Б.М., Мартюшин С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 176.
21. Власов Г.П., Рудковская Г.Д., Овсянникова Л.А., Шабсельс Б.М., Баранова Р.А., Мартюшин С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 439.
22. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. // Dendritic Molecules (Concepts, Synthesis, Perspectives). Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996.
23. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Власов Г.П., Баянова Н.В., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1013.

УДК 541.64:543.944

## ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2009 г. М. И. Абдуллин\*, А. Б. Глазырин\*, Р. Н. Асфандияров\*, Р. Р. Муслухов\*\*

\*Башкирский государственный университет  
450014 Уфа, ул. Мингажева, 100

\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 14.05.2008 г.

Принята в печать 29.10.2008 г.

Показана возможность получения хлорсодержащих полимерных продуктов на основе низкомолекулярного 1,2-полибутадиена за счет введения хлора и хлороводорода по двойным углерод-углеродным связям макромолекул полимера. Функционализация полидиена атомами галогена вызывает существенное изменение физико-химических свойств полимера, таких как вязкость растворов и текучесть полимерного продукта. Модифицированный путем хлорирования и гидрохлорирования 1,2-полибутадием проявляет хорошие адгезионные свойства по отношению к стали и может быть использован в составе клеевой композиции, применяемой для изготовления липкой ПВХ-пленки для изоляции магистральных трубопроводов.

Хлорсодержащие полимеры широко применяются для получения материалов, обладающих высокими механическими и диэлектрическими свойствами, устойчивостью к кислотам, масло- и бензостойкостью. Введение атомов галогена в состав макромолекул улучшает адгезионные свойства полимерных продуктов, повышает совместимость с другими полимерами [1–8].

Новые хлорсодержащие полимеры, наряду с традиционным методом, основанным на полимеризации хлорсодержащих мономеров, могут быть получены путем химической модификации готового полимера за счет введения атомов хлора в состав макромолекул по реакционноспособным связям. Такой метод получения хлорсодержащих полимеров имеет определенные преимущества, поскольку позволяет регулировать содержание галогена в полимере и тем самым целенаправленно влиять на свойства модифицируемого полимера.

Удобным объектом для подобной химической модификации является 1,2-ПБ. Наличие реакционноспособных винильных групп в боковых звеньях макромолекул предопределяет возможность присоединения атомов хлора по ненасыщенным связям полидиена с образованием галогенсодержащих полимерных продуктов различного состава.

В литературе достаточно подробно описано хлорирование и гидрохлорирование 1,4-*цис*- и

1,4-*транс*-ПБ [2, 9, 10], тогда как сведения о синтезе и свойствах хлорсодержащих полимерных продуктов на основе олигомерного 1,2-ПБ отсутствуют.

Целью настоящей работы являлась функционализация низкомолекулярного 1,2-ПБ за счет введения хлора и хлороводорода по ненасыщенным связям  $>C=C<$  макромолекул полидиена и изучение свойств полученных полимерных продуктов.

Использовали низкомолекулярный 1,2-ПБ марки СН-8000 со среднечисловой ММ 8350, степенью полидисперсности 1.98 и содержанием 1,2-звеньев 69.5% (остальное – 1,4-звеньев).

Микроструктуру исходного и модифицированного 1,2-ПБ анализировали методами спектроскопии ЯМР  $^1H$  и ЯМР  $^{13}C$  на приборе “Bruker AM-300”. ИК-спектры были получены на спектрометре “Specord 75-JR”. Температуру каплепадения полимерных продуктов определяли по методике, описанной в работе [11]. Вязкость растворов полимеров (в хлороформе) измеряли с помощью вискозиметра Уббелодде при  $25 \pm 0.1^\circ C$ . Характеристическую вязкость  $[\eta]$  находили двойной экстраполяцией отношений  $\eta_{уд}/c$  и  $\ln \eta_{отн}/c$  к  $c \rightarrow 0$ , где  $c$  – концентрация раствора (г/дл),  $\eta_{уд}$  и  $\eta_{отн}$  – удельная и относительная вязкость соответственно [12].

Хлорирование 1,2-ПБ проводили при 20–24°C барботированием газообразного хлора в раствор полимера в органическом растворителе ( $CHCl_3$ ). Гидрохлорирование осуществляли при 3–50°C в

E-mail: ProfAMI@yandex.ru (Абдуллин Марат Ибрагимович).

среде органического растворителя ( $\text{CHCl}_3$ , толуол) барботированием через раствор полимера предварительно осушенного газообразного хлористого водорода. После окончания синтеза реакционную массу продували азотом и обрабатывали водным раствором гидрокарбоната натрия; полимер из органической фазы выделяли этанолом и сушили под вакуумом.

Определение массовой доли хлора в полимерных образцах производили сжиганием по Шенигеру [13].

Степень функционализации полимеров рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{w(\text{Cl})}{w_p(\text{Cl})} \times 100\%, \quad (1)$$

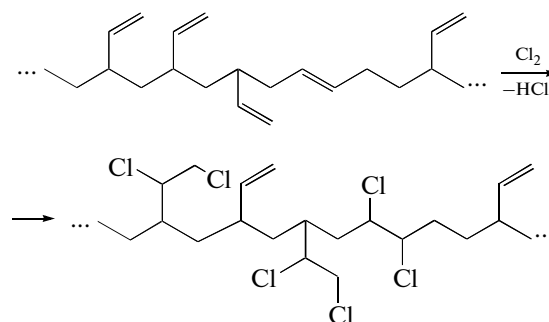
где  $w(\text{Cl})$  – фактическое содержание хлора в полимере, мас. %;  $w_p(\text{Cl})$  – расчетное количество хлора в полимере при 100%-ной функционализации двойных углерод-углеродных связей, мас. %. Для хлорпроизводных 1,2-ПБ  $w_p(\text{Cl})$  составляло 56.8 мас. %, для гидрохлорированных полимеров – 39.2 мас. %.

Согласно спектральным данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходный полимер содержит двойные связи  $>\text{C}=\text{C}<$  как в боковой (1,2-звенья) (триплеты – 113.7–115.2 м. д.; дублеты – 142.6–144.1 м. д.), так и в основной (1,4-звенья) цепи макромолекул (дублеты – 129.2–131.7 м. д.). Содержание 1,4-звеньев в полидиене по данным ЯМР-спектроскопии составляет ~30%. Кроме того, наблюдаются сигналы углеродных атомов основной цепи макромолекулы (дублеты – 38.6–39.4 м. д.; триплеты – 41.3–43.7, 33.4 и 25.1 м. д.).

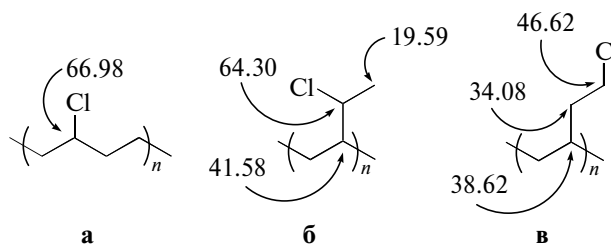
Синтезированы хлорпроизводные 1,2-ПБ с содержанием хлора от 7 до 56.3 мас. %, т.е. со степенью функционализации  $\alpha$  до 99%, а также гидрохлорированные полимерные продукты, содержащие от 5 до 22 мас. % хлора ( $\alpha$  до 56%). Выход функционализированных полимеров в реакции хлорирования составил 87–95%, при гидрохлорировании 80–89%.

Данные ИК- и ЯМР-спектров модифицированных образцов 1,2-ПБ подтверждают присутствие атомов галогена в макромолекулах. В ИК-спектрах появляются полосы (1260, 1230 и 600–800  $\text{см}^{-1}$ ), характерные для связей  $\text{C}-\text{Cl}$  и  $\text{C}-\text{H}$  хлорированных звеньев макромолекул. В спектрах ПМР проявляются сигналы (3.4, 3.7, 4.1 и 4.2 м. д.) протонов при атомах углерода, связанных с атомом хлора. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  модифицированных полимерных продуктов имеются сигналы, соответствующие группам  $\text{CH}_2\text{Cl}$  (триплет 47.9 м. д.),  $>\text{CHCl}$  (дублеты 65.1 и 67.1 м. д.). Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности сигналов олефиновых атомов углерода в области 114–144 м. д.

Из экспериментальных результатов следует, что электрофильное присоединение хлора по двойным связям  $>\text{C}=\text{C}<$  1,2-ПБ проходит достаточно легко: при пропускании хлора в количестве 1.3–1.5 моль/моль 1,2-ПБ через раствор полимера в хлороформе синтезированы полимерные продукты с содержанием хлора до ~56 мас. %, что соответствует степени функционализации до ~99%, т.е. удается осуществить практически исчерпывающее хлорирование олефиновых связей как в боковых 1,2-звеньях, так и в 1,4-звеньях макромолекул полидиена. Хлорирование 1,2-ПБ можно представить схемой



В случае гидрохлорирования 1,2-ПБ в структуре модифицированного полимера установлено наличие следующих типов звеньев:



Так, для гидрохлорированного полимера со степенью функционализации 56% соотношение звеньев а : б : в = 45 : 40 : 15 мол. %. Согласно спектральным данным в реакции гидрохлорирования достаточно активной является двойная связь в 1,4-звеньях 1,2-ПБ. При гидрохлорировании 1,2-звеньев присоединение атома хлора происходит преимущественно к вторичному  $\text{C}$ -атому (структура б). В значительно меньшей степени имеет место присоединение атома хлора к первичному углеродному атому винильной группы (структура в).

Результаты экспериментов свидетельствуют, что при осуществлении гидрохлорирования 1,2-ПБ не удается получить модифицированные полимеры с высокой степенью функционализации. Так, при пропускании через раствор полидиена в органическом растворителе при 20–25°C избытка  $\text{HCl}$  (1.6–2.8 моль  $\text{HCl}$ /моль 1,2-ПБ) степень функционализации полимера составила лишь 6–17% (таблица). Невысокая степень функционализации полидиена в реакции гидрохлорирования, по-видимому, связана с более низкой,

## Синтез гидрохлорированных полимеров на основе 1,2-ПБ

Растворитель	$T$ , °C	Мольное отношение HCl : 1,2-ПБ	[AlCl <sub>3</sub> ], мас. %	Выход, %	w(Cl), мас. %	$\alpha$ , %
Толуол	20–25	2.8	–	79.4	2.3	5.9
	20–25	8.6	–	82.4	7.6	19.4
Хлороформ	3–5	2.8	–	80.5	5.2	13.3
	20–25	1.6	–	83.4	4.2	10.7
	20–25	2.8	–	81.5	6.8	17.3
	20–25	2.8	1	83.7	11.4	29.1
	20–25	2.8	5	85.6	14.0	35.7
	20–25	2.8	10	88.3	20.5	52.3
	20–25	5.6	10	88.7	21.9	55.8
	40–45	2.8	10	87.8	20.2	51.5

Примечание. Расход HCl 0.2 моль/ч в расчете на 1 моль 1,2-ПБ.

по сравнению с хлором, реакционной способностью хлороводорода в реакции электрофильного присоединения по двойной связи  $>C=C<$ .

Экспериментальные результаты показали, что более высокая степень превращения полимера может быть достигнута при гидрохлорировании 1,2-ПБ в присутствии хлоридов металлов. Так, осуществление синтеза в среде хлороформа в присутствии трихлорида алюминия (1% от массы полимера) позволяет повысить степень функционализации 1,2-ПБ (таблица) при прочих одинаковых условиях и продолжительности проведения реакции (14 ч) до ~29%. С увеличением содержания в реакционной массе AlCl<sub>3</sub> от 1 до 10% степень гидрохлорирования полидиена возрастает от 29 до 52–55% (таблица). Увеличение температуры от 25 до 45°C и избытка пропускаемого через реакционную систему хлороводорода при гидрохлорировании в присутствии трихлорида алюминия не приводит к заметному изменению степени функционализации полидиена (таблица).

Таким образом, гидрохлорирование 1,2-ПБ в среде хлороформа в присутствии AlCl<sub>3</sub> позволяет получать модифицированные полимерные продукты со степенью функционализации до 52–56%.

Следует отметить, что синтезированные хлорированные и гидрохлорированные 1,2-ПБ с содержанием хлора соответственно до 25 и до 15 мас. % представляют собой высоковязкие смолоподобные вещества, а полимеры с более высоким содержанием хлора – твердые термопластичные продукты.

Установлено, что растворы хлорсодержащих 1,2-ПБ в хлороформе обладают заметно меньшей вязкостью по сравнению с исходным полимером

(рис. 1). Увеличение степени функционализации 1,2-ПБ приводит к снижению характеристической вязкости  $[\eta]$  синтезированных полимерных продуктов, что, по-видимому, связано с изменением конформации макромолекул полидиена и термодинамического взаимодействия хлорсодержащего полимера с растворителем. Вязкость растворов гидрохлорированных полимеров несколько выше, чем хлорированных полимерных продуктов с той же степенью функционализации (рис. 1).

Важным параметром, характеризующим способность низкомолекулярных полимеров к течению, является температура каплепадения полимера  $T_k$ . Изучение влияния модификации 1,2-ПБ на температуру каплепадения показало, что с увеличением степени галоидирования полидиена  $T_k$  заметно возрастает (рис. 2). Наблюдаемые изменения параметра  $T_k$  следует связывать с увеличением температуры текучести 1,2-полидиена за счет усиления межмолекулярного взаимодействия полимерных цепей, обусловленного введением полярных атомов хлора в состав макромолекул. В целом хлорированные 1,2-ПБ характеризуются более высокими значениями  $T_k$  по сравнению с гидрохлорированными полидиенами с такой же степенью функционализации (рис. 2).

Следует отметить, что хлорированные 1,2-ПБ с содержанием хлора более 50% ( $\alpha > 88\%$ ) не проявляют текучести при нагревании на воздухе. Это очевидно обусловлено сшиванием полимерных молекул при повышенных температурах, что в итоге затрудняет переход полимера в вязкотекучее состояние.

Введение атомов хлора в состав макромолекул, как правило, способствует улучшению адгезион-

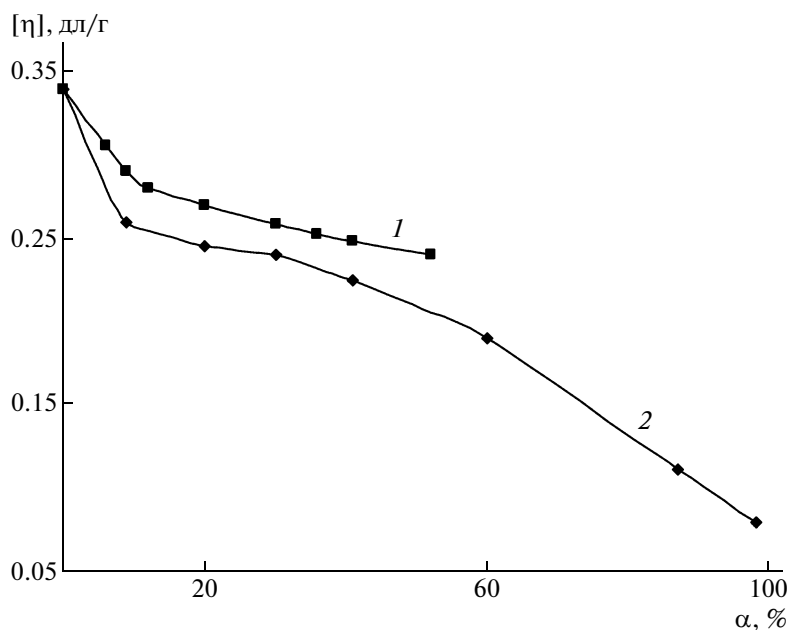


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  гидрохлорированного (1) и хлорированного (2) полимеров от степени функционализации  $\alpha$ .

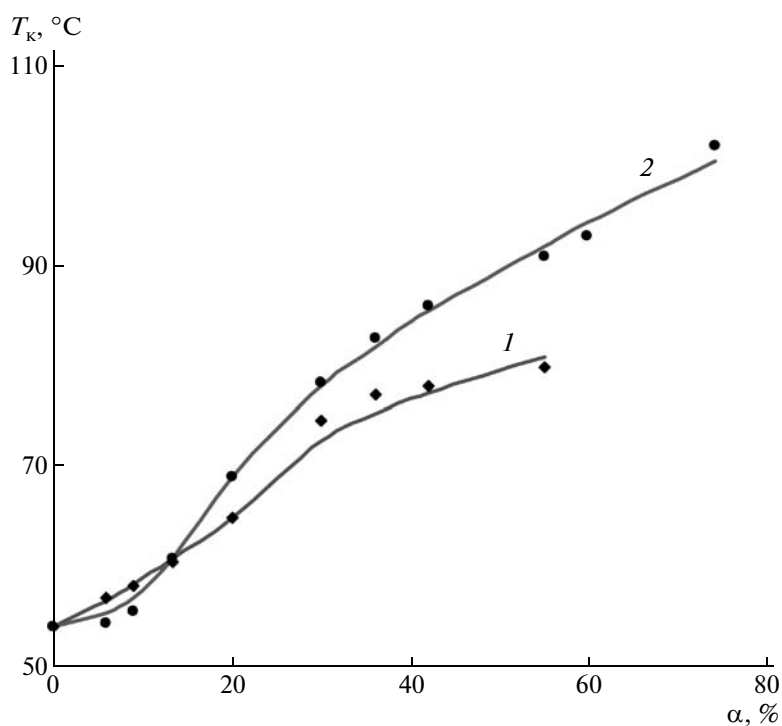
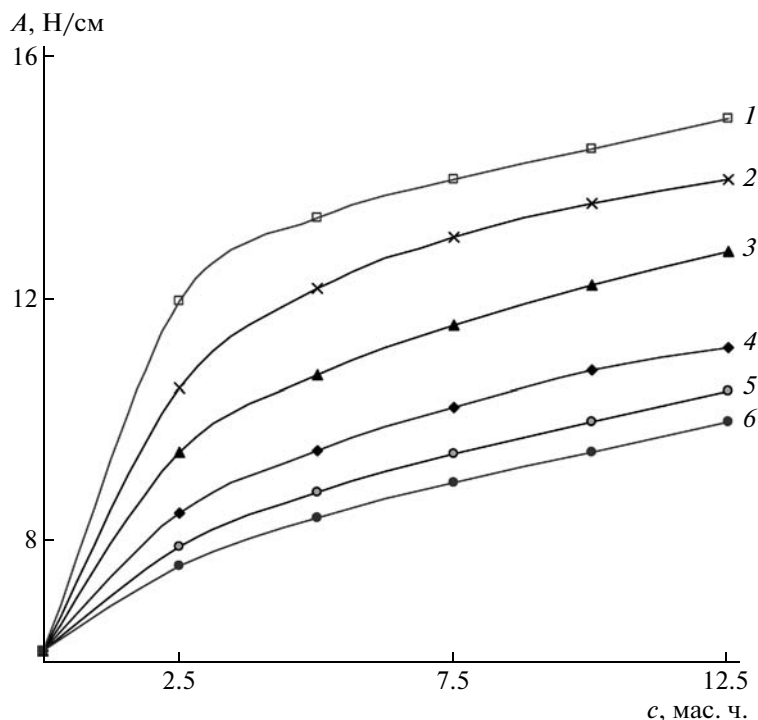


Рис. 2. Зависимость  $T_g$  гидрохлорированного (1) и хлорированного (2) полимеров от степени функционализации  $\alpha$ .

ных свойств полимерных продуктов [14]. В этой связи было изучено влияние хлорированного и гидрохлорированного 1,2-ПВ с различной степенью функционализации на адгезионные свойства клеевой композиции, используемой при произ-

водстве липкой ПВХ-пленки для изоляции трубопроводов.

В состав клеевой композиции, включающей перхлорвиниловую смолу (хлорированный ПВХ с содержанием хлора ~63 мас. %), пластификатор



**Рис. 3.** Зависимость адгезии  $A$  липкой ПВХ-пленки к металлу от содержания  $s$  хлорированного (1–5) и гидрохлорированного (6) 1,2-ПБ в клеевой композиции. Содержание хлора в галоидированном 1,2-ПБ 56 (1), 50 (2), 35 (3), 24 (4), 16 (5) и 20 мас. % (6).

(смесь ди(2-этилгексил)фталата и хлорпарафина ХП-470), агент липкости (канифоль) и наполнитель (смесь природного цеолита и оксида кальция) [15], дополнительно вводили хлорсодержащие 1,2-ПБ в количестве от 2.5 до 12.5 мас. ч. (на 100 мас. ч. композиции). Клеевой состав наносили на подложку из пластифицированной ПВХ-пленки и определяли величину адгезии  $A$  полученной липкой ленты к поверхности стали [16].

Из экспериментальных результатов следует, что введение в клеевую композицию уже относительно небольшого количества (2.5 мас. ч.) хлорсодержащего 1,2-ПБ заметно повышает адгезию ПВХ-пленки к металлу (рис. 3). С увеличением содержания хлорированного полидиена в клеевом составе от 2.5 до 12.5 мас. ч. адгезия возрастает до 9.3–15.3 Н/см (рис. 3).

Увеличение адгезии ПВХ-пленки к металлу наблюдалось и при использовании в составе клеевой композиции гидрохлорированного 1,2-ПБ ( $w(\text{Cl}) = 21.5$  мас. %) (рис. 3). Значения параметра  $A$ , полученные при введении в клеевой состав добавок гидрохлорированного полидиена (2.5–12.5 мас. ч.), несколько ниже, чем значения, полученные при использовании хлорированного полимера с близким содержанием хлора ( $w(\text{Cl}) = 24$  мас. %) (рис. 3, кривые 6 и 4 соответственно). Следует отметить, что введение в клеевую композицию немодифицированного 1,2-ПБ

наоборот приводит к снижению адгезии (с 6 до 3 Н/см).

Было изучено также влияние степени хлорирования 1,2-полидиена на адгезионные свойства клеевой композиции. Установлено, что с повышением содержания хлора в полимере адгезия липкой ПВХ-ленты к металлу при постоянном содержании галоидированного 1,2-ПБ в клеевой композиции заметно увеличивается (рис. 4). Наиболее высокими адгезионными свойствами ( $A = 15.3$  Н/см) характеризуется композиция, полученная на основе хлорированного 1,2-ПБ с содержанием хлора около 56 мас. % (рис. 4).

Таким образом, экспериментально показана возможность получения хлорсодержащих полимерных продуктов на основе низкомолекулярного 1,2-ПБ за счет введения хлора и хлороводорода по двойным углерод-углеродным связям макромолекул полимера. Функционализация полидиена атомами галогена вызывает существенное изменение физико-химических свойств полимера, в частности, таких как вязкость растворов и текучесть полимерного продукта. Важно, что модифицированный путем хлорирования и гидрохлорирования 1,2-ПБ проявляет хорошие адгезионные свойства по отношению к стали и может быть рекомендован для практического использования в составе клеевой композиции, применяемой для

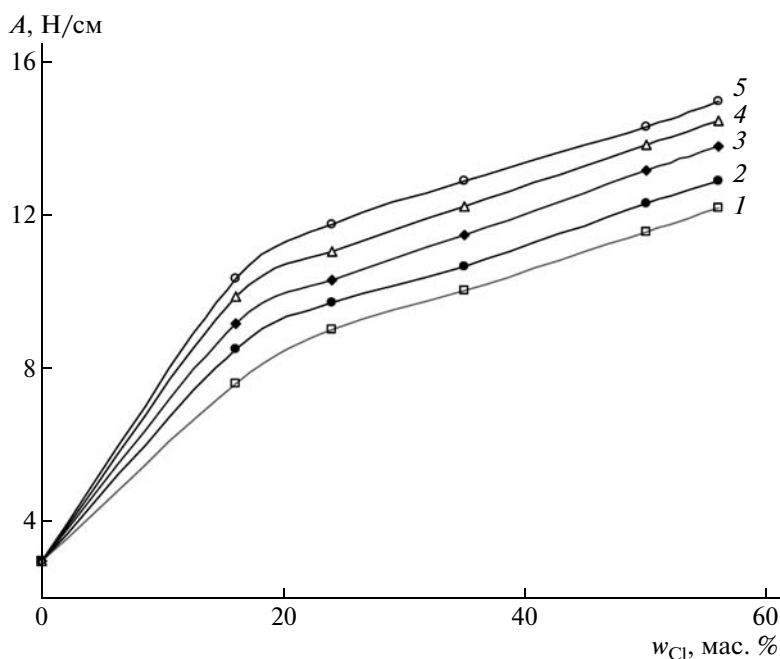


Рис. 4. Зависимость адгезии  $A$  липкой ПВХ-пленки к металлу от содержания хлора в хлорированном 1,2-ПБ. Содержание полимера в клеевой композиции 2.5 (1), 5.0 (2), 7.5 (3), 10.0 (4) и 12.5 мас. ч. (5).

изготовления липкой ПВХ-пленки для изоляции магистральных трубопроводов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ронкин Г.М. Галоидированные полимеры – основные тенденции производства и применения. М.: НИИТЭХим, 1980.
2. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979.
3. Ронкин Г.М., Андриасян Ю.О. // Каучук и резина. 2002. № 6. С. 7.
4. Ронкин Г.М. // Пласт. массы. 2003. № 2. С. 17.
5. Ронкин Г.М. Пат. 2252226 Россия // Б.И. 2005. № 14.
6. Hooker Cindy, Vara Rajan // Rubber World. 2002. Т. 225. № 5. Р. 36.
7. Liu Xin, Huang Hua, Xie Zhi Yun, Zhang Yin Xi // Polym. Test. 2003. № 1. Р. 9.
8. Абдумавлянова М.К., Магруппов Ф.А. // Пласт. массы. 2005. № 12. С. 9.
9. Федке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1990.
10. Горячева А.А. Дис. ... канд. хим. наук. Тула: Тульский гос. ун-т, 2004.
11. ГОСТ 6793-74 (ASTM D-2265).
12. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
13. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.
14. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.
15. Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Расулев З.Г., Скоков Г.В., Федотова И.Н., Мазина Л.А. Пат. 2244729 Россия. 2005.
16. ГОСТ Р 51164-98.

УДК 541.64:537.3

## ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА<sup>1</sup>

© 2009 г. И. А. Александров\*, А. Ю. Кармилов\*, В. Г. Шевченко\*,  
Е. С. Оболонкова\*, А. И. Александров\*, С. П. Солодовников\*\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 19.05.2008 г.  
Принята в печать 12.02.2009 г.

В работе рассмотрены механохимический синтез, магнитные и электрические свойства органических полимерных полупроводников, содержащих парамагнитные и ферромагнитные частицы и полученных на основе полианилина (эмеральдиновое основание), ПС,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и элементной серы. Наличие наночастиц железа было установлено методом сканирующей электронной микроскопии. Величина проводимости полимерного композита, содержащего частицы железа, оказалась на несколько порядков выше по сравнению с исходным недопированным полианилином. Температурная зависимость проводимости композитного материала имеет полупроводниковый характер.

Поведение магнитных частиц в полимерных матрицах представляет огромный интерес, обусловленный электронными, оптическими и магнитными свойствами таких систем [1–3]. Серьезное внимание уделяют исследованию разбавленных магнитных полупроводников благодаря их потенциальным возможностям для создания магнитооптических электронных устройств в области спинтроники. Большинство этих материалов основаны на переходных металлах, допированных неорганическими оксидами, которые обладают как магнитными, так и полупроводниковыми свойствами. Методы твердофазного механохимического синтеза могут обеспечить получение наноструктурированных материалов [4]. Благодаря быстрому неравновесному образованию дефектных состояний в твердых реагентах можно ожидать значительного усиления химической реакционной способности [4]. Подобные примеры были продемонстрированы для реакций различных оксидов металлов с органическими молекулами с целью получения металлоорганических комплексов [5], которые не могут быть синтезированы методами традиционной жидкофазной химии. Недавно [6] мы сообщали о механохимическом синтезе наночастиц Fe, Co, Ni в ПЭ при

использовании солей металлов и  $\text{NaBH}_4$  в качестве исходных реагентов. При использовании смеси полимерных компонентов, т.е. ПЭ и полиакриламида, время жизни магнитных наночастиц  $\text{Fe}^0$  возрастает на несколько порядков. Такое стабилизирующее влияние полиакриламида связывали с наличием амидных групп  $\text{NC(O)N}$ , присоединенных к алифатической цепи полимера. Как кислородный, так и азотный атомы этих групп могут образовывать координационные связи с атомами металлов в наночастицах, стабилизируя их в полимерной матрице [6]. Следовательно, полимеры с органическими функциональными группами являются интересными объектами, в которых могут быть стабилизированы магнитные частицы и, как следствие, достигнуты интересные физические свойства таких модифицированных полимеров. В настоящей работе получены материалы, основанные на механохимической смеси полианилина и ПС, содержащей магнитные частицы железа, и исследованы их магнитные и электрические свойства.

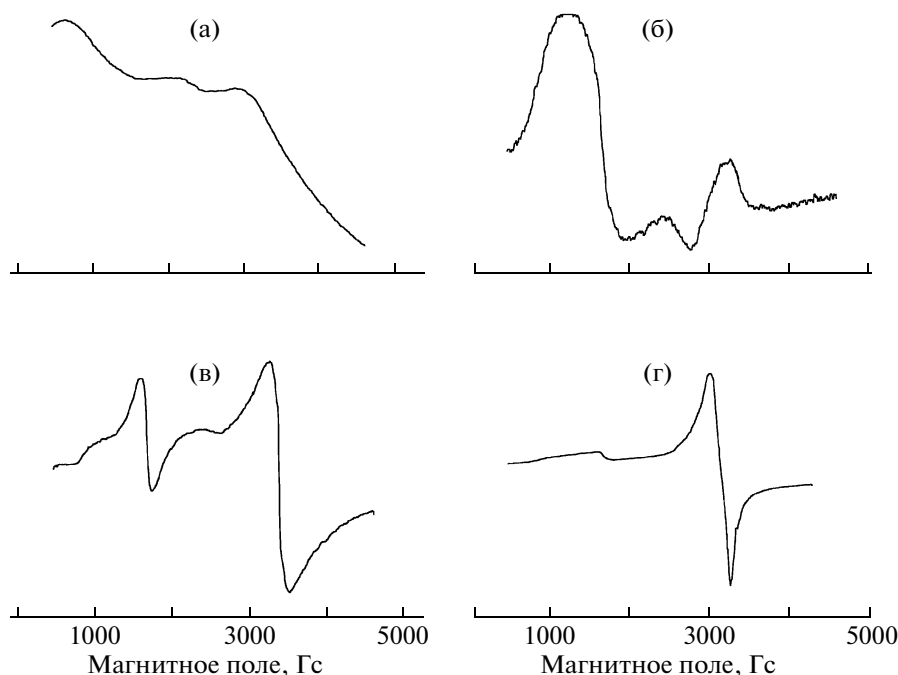
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали полианилин (эмеральдиновое основание) с  $M_w = 5 \times 10^3$  для недопированной формы, полистирол с  $M_w = 2.3 \times 10^5$  и  $M_n = 1.4 \times 10^5$ , треххлористое железо  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и элементную серу. Данные компоненты были выбраны с учетом возможно-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-08-00611).

E-mail: shev@ispm.ru (Шевченко Виталий Георгиевич).

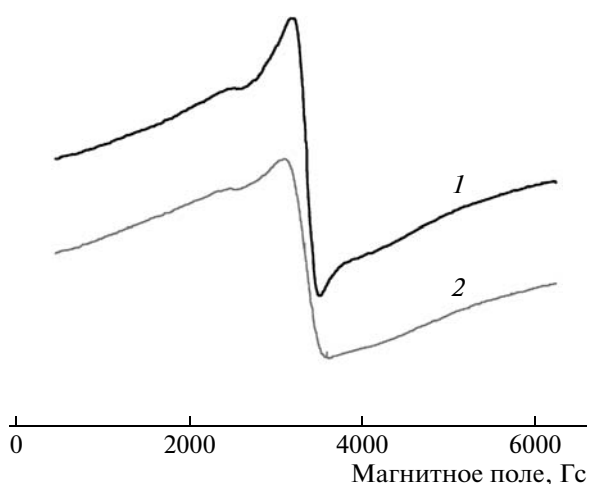




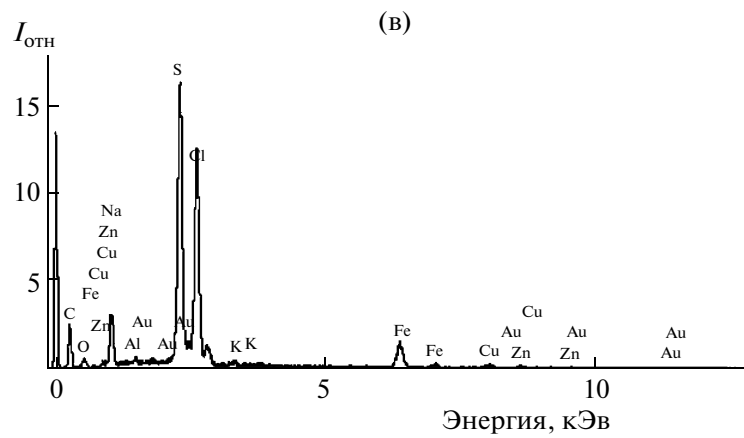
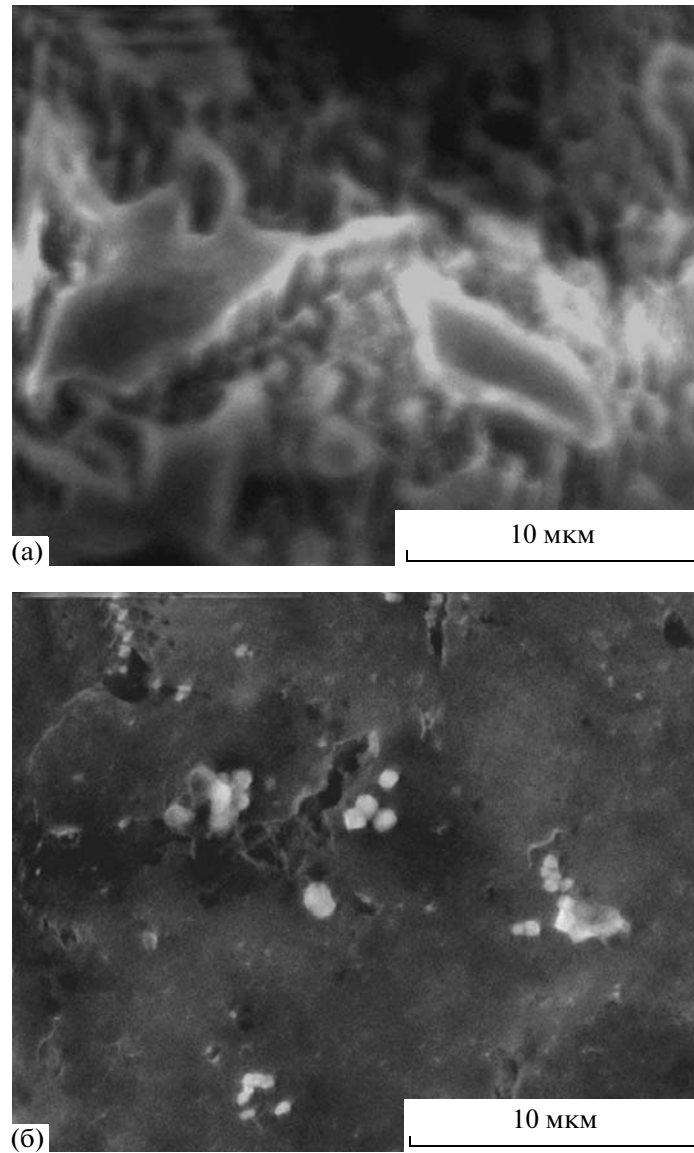
**Рис. 1.** Спектры ЭПР порошков при 77 К: а –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , б – смесь ПС и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  после обработки в шаровой мельнице; в – смесь ПС,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и серы после обработки в шаровой мельнице; г – смесь ПС, полианилина,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и серы после обработки в шаровой мельнице

сти получения на их основе полимерных композитов, которые могли бы одновременно иметь полупроводниковые и ферромагнитные свойства, а также обладать определенной термопластичностью, позволяющей изготавливать из них тонкие пленки. Кроме того, соли  $\text{Fe}^{3+}$  могут быть акцепторами кислот Льюиса, ионизировать полиани-

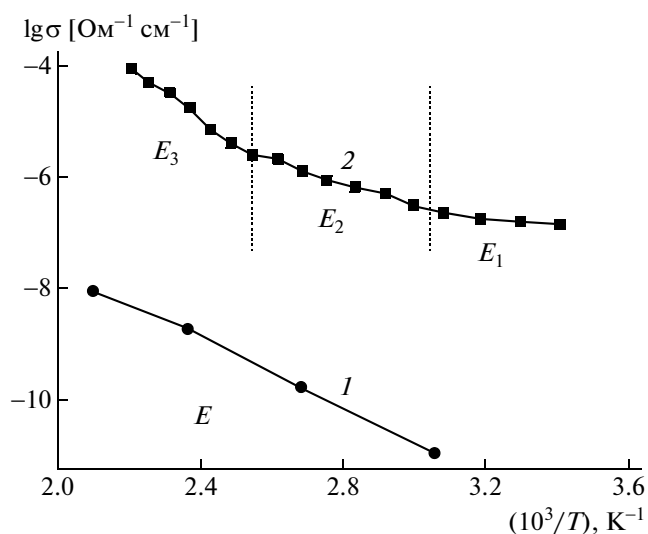
лин и тем самым увеличивать его проводимость. Элементарная сера способствует диспергированию ПС и восстановлению ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ , вплоть до получения состояний с наименьшей степенью окисления  $\text{Fe}^0$ . Для проведения механохимических реакций готовили смеси порошков полианилина, ПС, соли железа и элементарной серы. Полианилин и ПС использовали в соотношении 1 : 1. Смеси соли железа и серы [ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ ] готовили при различных мольных соотношениях  $\alpha(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : (1 - \alpha)\text{S}$ . Было установлено, что при  $\alpha = 0.3$  наблюдается наиболее эффективное формирование магнитных частиц железа. Приготовленные смеси далее в течение 20 мин обрабатывали при комнатной температуре в шаровой мельнице “Fritsch Vibratory Micro Mill Pulverisette”. Магнитные свойства полученных материалов (продуктов механохимических реакций) исследовали с помощью ЭПР-спектрометра “Varian E-12”. Спектры ЭПР регистрировали при 300 и 77 К в жидком азоте на частоте 9.2 ГГц, частоте модуляции 100 кГц и мощности 2 мВт. Образцы для измерения проводимости представляли собой тонкие пленки композитов толщиной 0.2 мм, которые помещали между дисковыми электродами измерительной ячейки. Использовали две полярности измерительного потенциала, при этом как величина сопротивления, так и характер его температурной зависимости практически не изменялись, что свидетельствует о незначительном



**Рис. 2.** Спектры ЭПР при 300 К (1) и 77 К (2) для продуктов механохимической реакции смеси ПС, полианилина,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и серы после обработки в шаровой мельнице при комнатной температуре и последующей термообработки при 440 К.



**Рис. 3.** Электронные микрофотографии смеси ПС, полианилина,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и серы после обработки в шаровой мельнице при комнатной температуре (а), последующей термообработки при 440 К (б); в – элементный состав белых областей, полученный с помощью энергетического анализатора электронного микроскопа.



**Рис. 4.** Температурные зависимости проводимости  $\sigma$  для исходного полианилина (1) и композита (2), полученного в результате механохимической реакции смеси ПС, полианилина,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и серы после обработки в шаровой мельнице при комнатной температуре и последующей термообработки при 440 К.

влиянии контактных процессов на полученные результаты. Для измерений использовали цифровой мультиметр 34401A фирмы “Agilent”, а также термокамеру ВТК-400 для изменения температуры в диапазоне 293–476 К. Структуру образцов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Jeol JSM-5300 LV”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс получения гомогенной механической смеси компонентов контролировали по изменению спектров ЭПР. На рис. 1 представлены для сравнения спектры ЭПР четырех образцов при 77 К: порошка  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , смеси ПС и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , подвергнутых обработке в шаровой мельнице, смеси ПС,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и элементной серы после обработки в шаровой мельнице, а также четырехкомпонентной смеси ПС, полианилин,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и сера после обработки в шаровой мельнице. Изменения ЭПР-спектров  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  от исходного порошка к смеси после обработки в шаровой мельнице указывают на определенные специфические процессы, происходящие с  $\text{Fe}^{3+}$  в ПС-матрице. На данном этапе причины таких изменений спектров ЭПР однозначно объяснить не удастся. При добавлении серы в механохимическую реакционную смесь спектр ЭПР (рис. 1в) можно объяснить существованием парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с эффективными значениями  $g$ -фактора, равными двум и четырем (линия при меньших величинах магнитно-

го поля). Как следует из рис. 1г, добавление полианилина в механохимическую реакционную смесь приводит к образованию парамагнитного иона с отчетливой ромбической анизотропией  $g$ -фактора, т.е. этот парамагнитный ион имеет три различные значения  $g$ -фактора в молекулярных осях:  $g_{xx} = 1.87$ ,  $g_{yy} = 2.00$  и  $g_{zz} = 2.09$ , которые типичны для ионов  $\text{Fe}^{1+}$  с ароматическими лигандами [7]. В нашем конкретном случае такие лиганды могут состоять из звеньев как полианилина, так и ПС.

Дальнейшие изменения в спектрах ЭПР для продуктов механохимических превращений наблюдались после того, как образцы выдерживали при 440 К в отсутствие кислорода в течение 10 мин. При этих условиях под давлением можно получать тонкие однородные пленки конечных материалов.

На рис. 2 представлены спектры ЭПР материалов при 330 и 77 К. В отличие от спектра рис. 1г, полученного до термообработки при 440 К, спектр образца после обработки указывает на образование ферромагнитных кластеров. Спектры на рис. 2 аналогичны спектрам ферромагнитного резонанса для наночастиц  $\text{Fe}^0$  размером ~10–100 нм в ПЭ [6], и на них видно существенное уширение линии при уменьшении температуры – от 250 Гс при 300 К до 500 Гс при 77 К. По-видимому, термообработка продуктов механохимической реакции ведет к дальнейшему восстановлению ионов железа и образованию частиц  $\text{Fe}^0$  с последующей их кластеризацией.

Электронные микрофотографии продуктов механохимической реакции в смеси ПС, полианилин,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и сера до и после термической обработки при 440 К приведены на рис. 3. На рис. 3б наблюдаются белые пятна размером около 100 нм, соответствующие областям, обогащенным атомами металла, в данном случае Fe. Таким образом, после механической обработки в образцах появляются области повышенной концентрации атомов Fe, соответствующие, вероятно, кластерам (наночастицам) Fe. Это подтверждает приведенную выше трактовку спектров ЭПР. На рис. 3в показан дисперсионно-энергетический спектр (полученный с помощью энергетического анализатора электронного микроскопа) области композита, соответствующей белым пятнам на микрофотографиях. Как видно, данные области действительно обогащены атомами железа.

При сравнении температурной зависимости проводимости  $\sigma$  пленок полученных материалов с проводимостью исходного полианилина (рис. 4) видно, что приведенная зависимость может быть описана одним значением энергии активации для электронов проводимости  $E = 1.29$  эВ, в то время как для композиционного материала энергия активации электронов проводимости изменяется с температурой. На рисунке можно в первом при-

ближении выделить три температурные области с тремя различными величинами  $E$ :  $E_1 = 0.24$  эВ (290–330 К),  $E_2 = 0.86$  эВ (330–400 К) и  $E_3 = 2.07$  эВ (400–450 К). Можно с уверенностью утверждать, что при температурах ниже 400 К значения  $E < 1$  эВ указывают на полупроводниковые свойства материала. При этом величина проводимости полимерного композита, допированного частицами Fe, на несколько порядков выше по сравнению с исходным полианилином.

В заключение отметим, что предложенный в настоящей работе подход позволяет получать ферромагнитные полупроводниковые материалы на основе полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziolo R.F., Giannelis E.P., Weinstein B.A., O'Horo M.P., Ganguly B.N., Mehrotra V., Russel M.W., Huffman D.R. // Science. 1992. V. 257. № 5067. P. 219.
2. Beecroft L.L., Ober C.K. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 6. P. 1302.
3. Corbierre M.K., Cameron N.S., Sutton M., Mochrie S.G.J., Lurio L.B., Rühm A., Lennox R.B. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 42. P. 10411.
4. Thadhani N.N. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 4. P. 2129.
5. Александров А.И., Прокофьев А.И., Бубнов Р.Р., Рахимов Р.Р., Александров И.А., Дубинский А.А., Лебедев Я.С. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1999. № 2. С. 324.
6. Rakhimov R.R., Jackson E.M., Hwang J.S., Prokofev A.I., Alexandrov I.A., Karmilov A.Y., Aleksandrov A.I. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 11. P. 7133.
7. Brintzinger H., Palmer G., Sands R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 3. P. 623.

УДК 541.64:536.4

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. А. А. Коптелов\*, И. А. Коптелов\*\*

\*Федеральный центр двойных технологий “Союз”  
140090 Московская обл., Дзержинский, ул. Ак. Жукова, 42

\*\* Научно-производственное предприятие “Фактор-ТС”  
123290 Москва, 1-й Магистральный проезд, 11, стр. 1

Поступила в редакцию 04.08.2008 г.

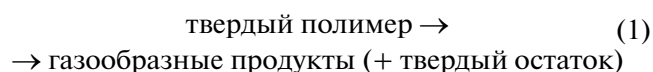
Принята в печать 14.02.2009 г.

Термическое разложение высокомолекулярного линейного полимера рассмотрено с позиций теории случайных разрывов на примере ПЭ. Показано, что процесс полимер → газообразные продукты протекает как неразрывная совокупность химических реакций и физического явления – испарения образующихся фрагментов макромолекул. Приведенные количественные оценки свидетельствуют о том, что условия парообразования, реализуемые в эксперименте (давление, скорость нагревания, геометрические размеры, форма образца и т.д.), оказывают значительное влияние на суммарную скорость конверсии и регистрируемый тепловой брутто-эффект термодеструкции. Поэтому сравнение эмпирических значений “кинетических констант” термического разложения полимеров, полученных разными методами и в разных температурно-временных режимах, некорректно.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования формальной кинетики термического разложения полимеров необходимы для оценки скоростей реакций в условиях их синтеза, переработки и эксплуатации, а также для решения ряда фундаментальных проблем, связанных с разработкой моделей реакций в конденсированной фазе.

Под скоростью термического разложения полимера, как правило, имеют в виду скорость брутто-реакции



Этот процесс ассоциируется обычно с тем или иным механизмом разрывов химических связей, прежде всего в главной цепи полимера. Однако ни один из существующих методов в условиях реального эксперимента не позволяет наблюдать истинный ход химических превращений из-за искажающего влияния целого ряда физических факторов. Так, при исследовании реакции разложения веществ методами термического анализа ограниченность скорости переноса тепла влечет за собой необходимость жестких ограничений на скорость нагревания, геометрические размеры и массу исследуемых образцов [1]. Значительное влияние на скорость процесса (1) и соответственно на эффективные (кажущиеся) значения кинетических параметров термического разложения

конденсированных веществ может оказать испарение (сублимация). Для большинства полимеров первой стадией брутто-реакции (1) является диссоциация химических связей с образованием широкого распределения фрагментов макромолекул по их массе. Теплота возгонки части таких фрагментов, обладающих достаточно высокой ММ, соизмерима с энергией, затрачиваемой на диссоциацию. Так, около половины измеряемого методами ДСК и ДТА суммарного теплового эффекта разложения ПЭ составляет теплота испарения продуктов реакции [2, 3]. Скорость испарения этих продуктов определяется температурой, давлением, геометрией образцов, условиями отвода газов из реакционной зоны, что неизбежно сказывается на значениях эффективных кинетических параметров брутто-реакции разложения.

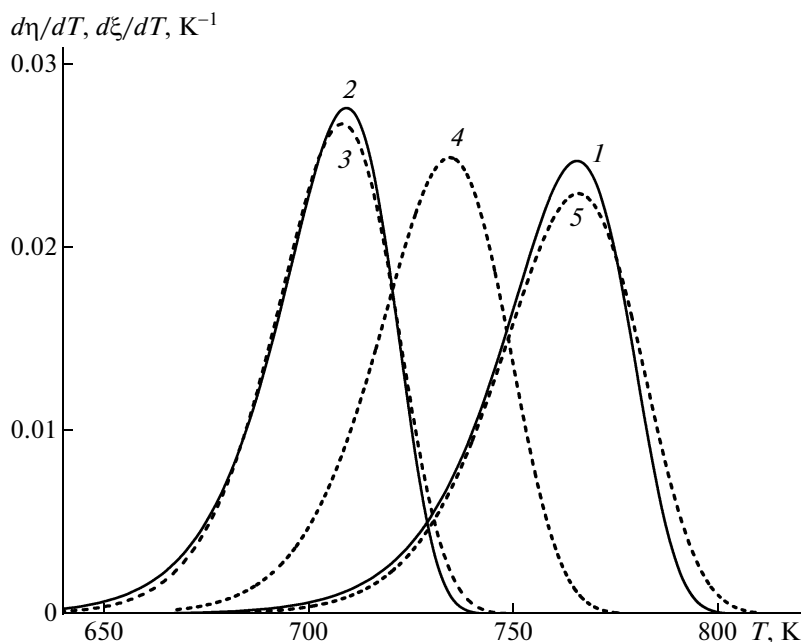
В настоящей работе сделана попытка применения статистической теории случайных разрывов к описанию термического разложения полимеров. Полученные результаты позволяют прогнозировать характер и степень влияния экспериментальных условий на скорость указанного процесса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Термическое разложение многих полимеров протекает по механизму случайных разрывов главных цепей. Считается, что в этом случае кинетика разложения описывается уравнением

$$\frac{d\eta}{d\tau} = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \eta), \quad (2)$$

E-mail: fcdt@monnet.ru (Коптелов Александр Александрович).



**Рис. 1.** Зависимость скорости термического разложения ПЭ от температуры при  $b = 0.042$  град/с: 1, 2 – расчет по формуле  $d\eta/dT = b^{-1}k(T)\exp\left[-b^{-1}\int_{T_0}^T k(\theta)d\theta\right]$  при  $E = E_1, Z = Z_1$  (1) и  $E = E_2, Z = Z_2$  (2) ( $T_0 = 293$  К); 3–5 – расчет по формуле  $d\xi/dT = b^{-1}d\xi/d\tau$  при  $x^* = 70$  (3), 25 (4) и 10 (5).

где  $\eta$  – степень разложения,  $\tau$  – время,  $E$  – энергия активации,  $Z$  – предэкспоненциальный множитель,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Типичным примером полимера, деструкция которого представляет собой, как полагают, реакцию первого порядка, является линейный ПЭ. Опубликованные значения кинетических констант термического разложения ПЭ характеризуются очень большим разбросом. Так, для энергии активации в литературных источниках приводятся значения, различающиеся более чем 3 раза [4]. Кинетические характеристики, полученные разными методами или одним и тем же методом, но при различных режимах нагревания образцов, не согласуются между собой.

Приведем результаты двух работ по исследованию термического разложения ПЭ. На наш взгляд, эти работы выполнены наиболее тщательно; в них подробно описаны условия проведения опытов, приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

В работе [5] для ПЭ с  $M_w = 6 \times 10^5$  методом динамической термогравиметрии получены значения  $E = E_1 = 315.5$  кДж/моль,  $Z = Z_1 = 9 \times 10^{18}$  с<sup>-1</sup>. Опыты проводили при скорости нагревания  $b = 0.042$  град/с в вакууме (давление  $p \approx 10^{-2}$  мм рт. ст.) с образцами исходной массой  $m_0 \sim 1$  мг.

В работе [6] высокомолекулярный линейный ПЭ исследован методом термогравиметрии в изотермическом режиме при 618–669 К ( $p = 10^{-5}$  мм рт. ст.,  $m_0 = 4$ –5 мг). Расчет по данным работы [6] приводит к значениям  $E = E_2 = 302.9$  кДж/моль,  $Z = Z_2 = 6.07 \times 10^{19}$  с<sup>-1</sup>.

Зависимости скоростей разложения  $d\eta/dT$  от температуры при  $b = 0.042$  град/с, приведены на рис. 1. Кривая 1 хорошо воспроизводит экспериментальные данные работы [5], кривая 2 рассчитана по изотермическим данным работы [6]. Различие в абсциссах максимумов пиков на кривых весьма велико (~56 К). Значительно различаются и константы скорости реакции  $k = Z\exp(-E/RT)$  при  $T = \text{item}$ . Так, для  $T = 673$  К расчет по данным работы [5] дает  $k = k_1 = 2.92 \times 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, из эксперимента [6] (и расчета при  $E = E_2, Z = Z_2$ ) следует  $k = k_2 = 1.87 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>.

Такая ситуация характерна не только для ПЭ, но и для многих других полимеров и полимерных систем.

## ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ И ИСПАРЕНИЯ

Предположим, что ММР в ПЭ с  $M_w = 6 \times 10^5$  (что соответствует [5]) является наиболее вероятным:

Значения  $x'$ , соответствующие одинаковым временам  $\tau_v$  и  $\tau_d$

$E$ , кДж/моль	$Z$ , с <sup>-1</sup>	$T_b$ , формула	Значения $x'$				
			623 К	673 К	723 К	773 К	823 К
315.5	$9.0 \times 10^{18}$	(8)	56.7	54.7	52.5	50.5	48.3
315.5	$9.0 \times 10^{18}$	(9)	74.4	72.2	70.0	67.8	65.0
302.9	$6.07 \times 10^{19}$	(8)	49.8	47.3	44.8	42.1	38.9
302.9	$6.07 \times 10^{19}$	(9)	64.7	61.7	58.5	55.1	51.2
Эксперимент [6]*			—	70	—	52	—

\* Указанные в этой строке величины  $x'$  приближенно найдены из условия равенства экспериментальных значений среднечисленных степеней полимеризации продуктов разложения ПЭ, приведенных в работе [6] ( $P_n \approx 20$  при 773 К,  $\approx 27$  при 673 К) и рассчитанных для  $\xi = 0.95$  по формуле  $P_n = \int_0^{x'} x v(x, y) dx$ , где  $v(x, y) = \frac{w(x, y)}{\int_0^{x'} w(x, y) dx}$ .

$$w(x) = \frac{x}{u^2} \exp\left(-\frac{x}{u}\right),$$

где  $w(x)$  — массовая доля молекул, имеющих  $x$  мономерных звеньев;  $u = M_w/2M_0$  — среднечисленная степень полимеризации исходного образца;  $M_0 = 28$  — ММ структурного звена (мономера). В нашем случае  $u \approx 10700$ . Массовая доля молекул, имеющих  $x$  звеньев и претерпевающих разрывы главной цепи, может быть найдена по уравнению [7]

$$w(x, y) = \left(\frac{1}{u} + y\right)^2 x \exp\left[-\left(\frac{1}{u} + y\right)x\right]$$

Здесь  $y$  — плотность разрывов, т.е. число разрывов главной цепи, приходящихся на одно мономерное звено. При этом

$$y = \int_0^{\tau} \beta d\tau, \quad (3)$$

где  $\beta$  — частота разрывов (или вероятность разрыва макромолекулы в единицу времени). Зависимость  $M_n$  от числа разрывов имеет вид [7]

$$M_n(y) = M_n(0)/(1 + uy) \quad (4)$$

Сравним характерное время разложения при нескольких фиксированных температурах по уравнению (2) с использованием кинетических констант, полученных в работах [5] и [6], и время испарения фрагментов, имеющих  $x$  мономерных звеньев. Для времени разложения в пределах от 0 до  $\eta$  имеем выражение

$$\tau_d = -\ln(1 - \eta)/k(T) \quad (5)$$

При разложении ПЭ, по-видимому, в основном образуются продукты типа  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$  [6,

8]. Исходим далее из предположения о практической идентичности характеристик испарения таких продуктов и  $n$ -алканов с той же ММ. Минимальное время равновесного испарения  $\tau_v$  плоских образцов исходной массой  $m_0 = 1$  мг с площадью свободной поверхности  $S = 10$  мм<sup>2</sup> рассчитываем по формуле

$$\tau_v(x) = \frac{m_0}{G(x)S}, \quad (6)$$

где  $G$  — массовая скорость (кг/м<sup>2</sup>с):

$$G(x) \approx p_s(x) \sqrt{\frac{0.028x}{2\pi RT}} \quad (7)$$

Давление насыщения  $p_s$  в соотношении (7) находим в приближении

$$p_s(x) \approx p_0 \exp\left[\frac{\Delta S_v(x)}{R} \left(1 - \frac{T_b(x)}{T}\right)\right]$$

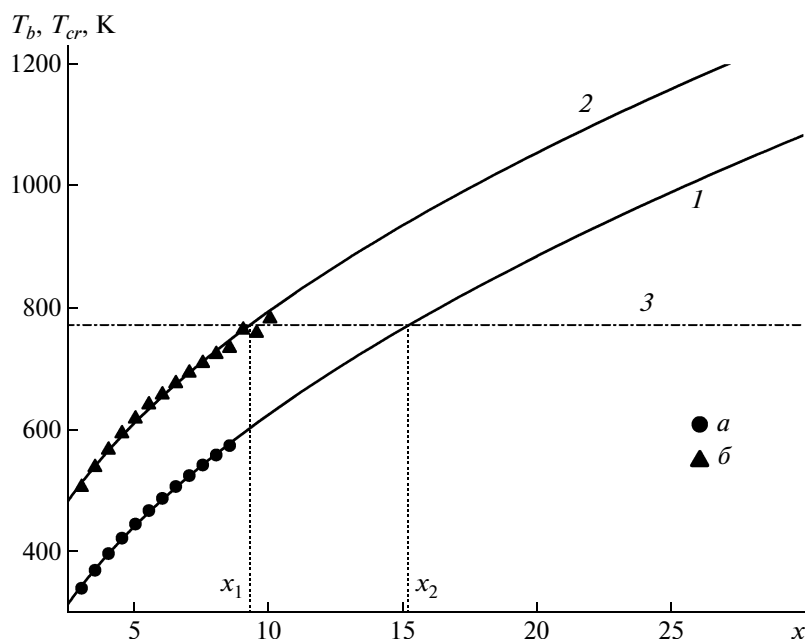
Здесь  $p_0 = 101325$  Па — нормальное давление;  $T_b$  — нормальная температура кипения, К;  $\Delta S_v$  — изменение энтропии в процессе парообразования при температуре  $T_b$ .

Для  $n$ -алканов с  $M > 86$  характерно возрастание  $\Delta S_v$  с постоянным инкрементом 0.837 Дж/моль К в расчете на одно звено  $\text{CH}_2$  [9]. Поэтому  $\Delta S_v(x)$  — линейная функция  $x$ ; наилучшее приближение имеющихся данных приводит к соотношению

$$\Delta S_v(x) \approx 80.15 + 1.462x$$

Экспериментальные данные [9] по температурам кипения  $n$ -алканов удовлетворительно аппроксимируются формулами

$$T_b(x) \approx -2.6165 + 37.527(28x)^{0.5} \quad (8)$$



**Рис. 2.** Зависимость температуры кипения при нормальном давлении  $T_b$  (а, 1) и критической температуры  $T_{cr}$  (б, 2) для  $n$ -алканов от числа звеньев  $C_2H_4$  в молекуле  $x$ : точки а и б – экспериментальные данные работ [9] и [14] соответственно; кривые 1 и 2 – расчет по формуле (8) и по приближенной формуле  $T_{cr}(x) = T_b(x) + 169$  К (для  $3 \leq x \leq 10$  погрешность такой аппроксимации не превышает  $\pm 3$  К); 3 –  $T = 773$  К ( $x_1, x_2$  – пределы интегрирования в формуле (15)).

$$T_b(x) \approx -327.96 + 181.76(28x)^{0.2926} \quad (9)$$

Помимо данных [9] при выборе функциональной зависимости (8), представленной на рис. 2, учтены результаты измерения давления насыщенного пара  $n$ -гексаконтана  $C_{60}H_{122}$  ( $p_s = 1.33 \times 10^{-3}$  Па при 523 К) и  $n$ -гептаконтана  $C_{70}H_{142}$  ( $p_s = 1.33 \times 10^{-2}$  Па при 573 К) [10].

Результаты расчета по уравнениям (5) и (6) значений  $x = x'$ , соответствующих одинаковым интервалам времени  $\tau_v(T)$  и  $\tau_d(T)$  (для  $\eta = 0.95$ ) при  $T = 623\text{--}823$  К, приведены в таблице. Найденные величины  $x'$  по понятным причинам являются сугубо ориентировочными. В то же время резкое падение давления насыщения с ростом ММ продуктов разложения ПЭ дает основание полагать, что при каждой фиксированной температуре вероятность испарения молекул, в которых число мономерных звеньев превышает некоторую величину  $x^*$  (сравнимую с  $x'$ ), незначительна. Молекулы с размерами, большими  $x^*$ , не успевают испариться, остаются в конденсированной фазе и подвергаются дальнейшим разрывам.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Полученные оценки дают основание в качестве аналога  $\eta$  в статистической модели определять степень конверсии  $\xi$  по формуле

$$\xi(y) = \int_0^{x^*} w(x, y) dx \quad (10)$$

Формула (10) определяет массовую долю фрагментов с длиной от 0 до  $x^*$ , перешедших в газовую фазу после  $y$  разрывов. Скорость изменения  $\xi$  с ростом  $y$  записывается как

$$\frac{d\xi}{dy} = \frac{d}{dy} \int_0^{x^*} w(x, y) dx$$

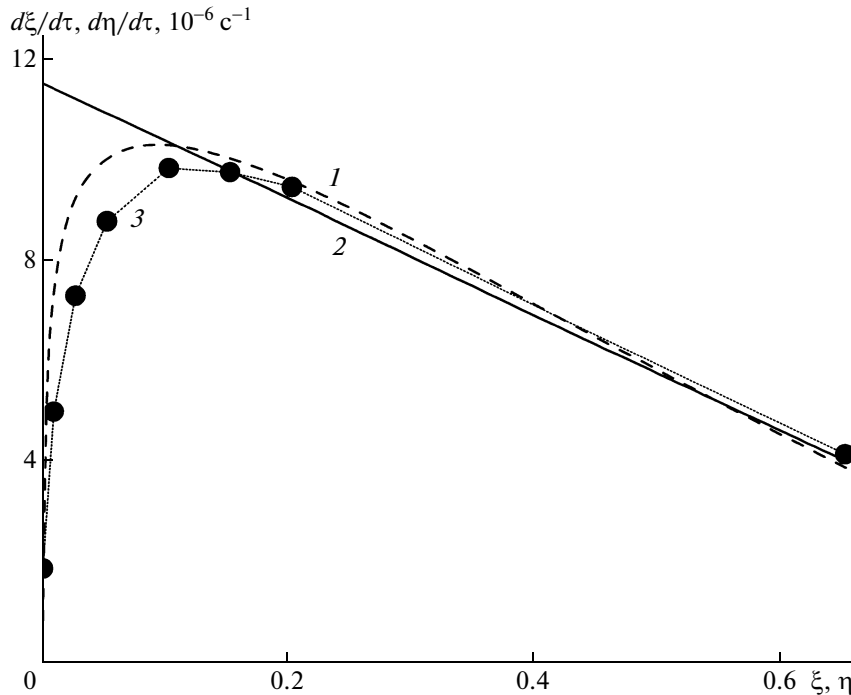
В общем случае  $\beta$  в выражении (3) зависит от температуры  $T$ , энергии  $D$ , необходимой для разрыва химических связей, и среднечисленной степени полимеризации  $P_n(y) = M_n(y)/M_0$ . Для линейного ПЭ, где все связи равноправны, в изотермических условиях  $\beta = \beta(P_n)$ . Для температур, при которых ПЭ еще существует в конденсированной фазе,  $D \gg k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана. Предположим далее, что в случае, когда разрывы полимерных цепей обусловлены флуктуациями, функцию  $\beta(y)$  можно представить в виде

$$\beta = A\sqrt{P_n(y)} = \frac{A}{\sqrt{y + u^{-1}}} \quad (11)$$

( $A$  – константа).

Первое равенство в формуле (11) – это гипотеза, нуждающаяся в дополнительном обосновании, второе – следует из выражения (4).





**Рис. 3.** Зависимость скорости термического разложения ПЭ от степени конверсии: 1 – расчет  $d\xi/dt$  по формуле (13),  $\xi$  – по формуле (10) при  $x^* = 52$ ,  $A = 6.8 \times 10^{-8} \text{ c}^{-1}$ ; 2 – расчет по формуле (2) при  $E = E_2$ ,  $Z = Z_2$ ,  $T = 640 \text{ K}$ ; 3 – экспериментальные данные работы [6],  $T = 640 \text{ K}$ .

Подставляя соотношение (11) в формулу (3) и интегрируя, имеем

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{A}{\sqrt{y+u^{-1}}} \quad (12)$$

$$\tau = \frac{1}{A} \left[ \frac{2}{3} (y+u^{-1})^{3/2} - \frac{2}{3} u^{-3/2} \right]$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{A}{\sqrt{y+u^{-1}}} \frac{d}{dy} \int_0^{x^*} w(x, y) dx \quad (13)$$

Расчетные зависимости  $d\xi/dt$  от  $\xi$  и  $\xi$  от  $\tau$  качественно во всех деталях согласуются с экспериментальными данными [6], полученными в изотермических термогравиметрических опытах в диапазоне 618–669 К. При мгновенном выходе на изотермический режим график зависимости  $d\eta/dt$  от  $\eta$  по уравнению (2) – прямая линия 2 на рис. 3. Максимальная скорость разложения, равная  $k(T)$ , реализуется при этом в момент  $\tau = 0$ . Соответствующие экспериментальные зависимости при любых температурах подобны кривой 3 и имеют совершенно иной характер [6]. В начальный момент времени скорость разложения близка к нулю. Далее она возрастает, достигает максимума и затем плавно (практически линейно) стремится к нулю при  $\eta \rightarrow 1$ . Константа  $A$  в рамках статистики не может быть определена; ее находят при сравнении с экспериментальными данными.

Кривая 1 на рис. 3 рассчитана по формулам (10) и (13) для  $x^* = 52$  при  $A = 6.8 \times 10^{-8} \text{ c}^{-1}$ . Учитывая неизбежные ошибки, связанные с графической формой представления результатов в работе [6], совпадение данных расчета и опыта следует признать очень хорошим.

Рассмотрим термическое разложение ПЭ с энергетических позиций. Тепло, подводимое к образцу (Дж/кг), расходуется на разрыв связей (точнее – осуществление эндотермической реакции полимер  $\rightarrow$  фрагменты типа  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ ) и испарение образующихся “осколков”:

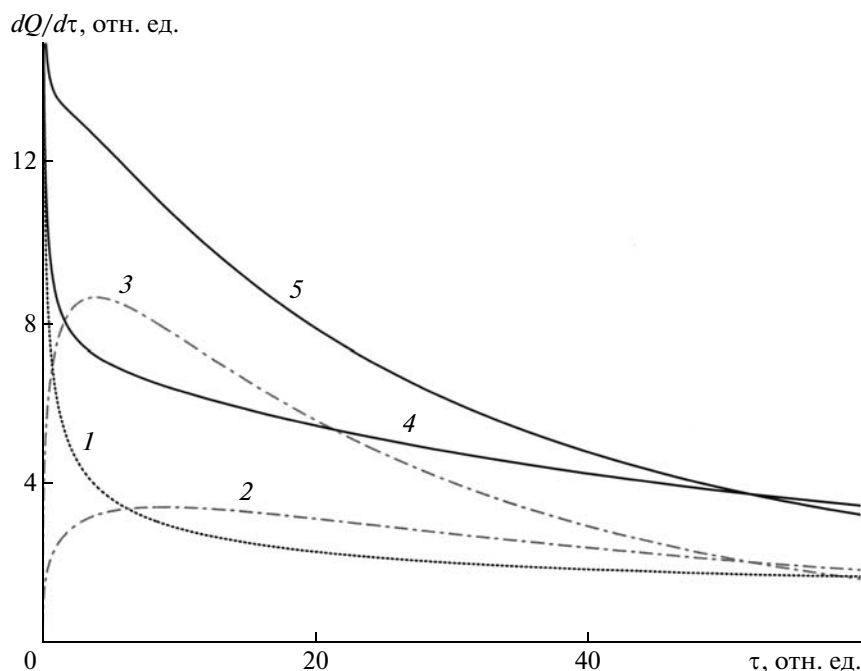
$$Q_\Sigma(y) = Q_{br}(y) + Q_{vol}(y)$$

В соответствии с работой [2]  $Q_{br}(y)$  можно приближенно найти по формуле

$$Q_{br}(y) \approx |Q_{pol}| y, \quad (14)$$

где  $Q_{pol} \approx -3360 \text{ кДж/кг}$  – теплота полимеризации.

Для определения  $Q_{vol}$  необходимо знать зависимость удельной теплоты испарения от массы испаряющейся молекулы  $q(x)$ . При температурах, существенно меньших  $T_b$ , для любых  $x > 5$   $q \approx 360 \text{ кДж/кг}$  [9]. При температурах выше критической (кривая 2 на рис. 2) затрат тепла на испарение не требуется. В диапазоне от  $T_{cr}$  до  $T_b$ , как в работе [2], аппроксимируем  $q(x)$  линейной зависимостью. Для  $T = 773 \text{ K}$  (штрихпунктирная



**Рис. 4.** Зависимость скорости поглощения тепла при термическом разложении высокомолекулярного ПЭ от времени ( $T = 773 \text{ K}$ ): 1 – удельная мощность поглощения тепла за счет разрывов полимерной цепи  $dQ_{br}/d\tau = A(y + u^{-1})^{-0.5}dQ_{br}/dy$  (расчет  $Q_{br}(y)$  – по формуле (14),  $\tau(y)$  – по формуле (12),  $A = 1$ ); 2, 3 – удельная мощность поглощения тепла за счет испарения продуктов разложения  $dQ_{vol}/d\tau = A(y + u^{-1})^{-0.5}dQ_{vol}/dy$  (расчет  $Q_{vol}(y)$  – по формуле (15),  $\tau(y)$  – по формуле (12),  $A = 1$ ) при  $x^* = 40$  (2) и 70 (3); 4, 5 – суммарная удельная мощность поглощения тепла  $dQ_{\Sigma}/d\tau = dQ_{br}/d\tau + dQ_{vol}/d\tau$  при  $x^* = 40$  (4) и 70 (5). Размерность площади под кривыми – Дж/кг.

линия 3 на рис. 2) непрерывную функцию  $q(x)$  зададим в следующем виде:  $q(x) = 0$  при  $x < x_1 = 9.3$ ;  $q(x) = 61x - 567$  при  $x_1 \leq x \leq x_2 = 15.2$ ;  $q(x) = 360$  кДж/кг при  $x > x_2$ . При этом для  $Q_{vol}(y)$  имеем следующее выражение:

$$Q_{vol}(y) \approx (1 - \varepsilon(y))^{-1} \left( \int_{x_1}^{x_2} (61x - 567)w(x, y)dx + \int_{x_2}^{x^*} 360w(x, y)dx \right) \quad (15)$$

Здесь  $\varepsilon(y) = \int_0^{x_1} w(x, y)dx$ ;  $(1 - \varepsilon)^{-1}$  – нормирующий множитель.

Зависимости расчетных скоростей поглощения тепла  $dQ_{br}/d\tau$ ,  $dQ_{vol}/d\tau$  и  $dQ_{\Sigma}/d\tau$  от  $\tau$  для случаев  $x^* = 40$  и 70 при  $A = 1$  приведены на рис. 4. Как видно, различия условий проведения опытов приводят к существенной трансформации наблюдаемых тепловых эффектов. Если в эксперименте обеспечиваются условия, способствующие быстрому испарению больших молекул (низкое давление, большая величина отношения площади к толщине образца), то на начальном

этапе реализуются значительно более высокие скорости  $dQ_{vol}/d\tau$  и  $dQ_{\Sigma}/d\tau$ . Время достижения практического окончания процесса газификации ( $\xi = 0.95$ ) при  $x^* = 70$  в 4 раза меньше, чем при  $x^* = 40$ . Расчетное количество тепла  $Q_{\Sigma}$ , поглощенного при разложении ПЭ до  $\xi = 0.95$  при  $x^* = 70$ , составляет  $\sim 540$  кДж/кг ( $Q_{vol} = 310$  кДж/кг) при  $x^* = 40 - \sim 810$  кДж/кг ( $Q_{vol} = 280$  кДж/кг). Эти оценки  $Q_{\Sigma}$  хорошо согласуются с экспериментальными данными работ [3, 11]. В работе [3] методом ДТА при  $b = 0.167$  град/с получено  $Q_{\Sigma} = 665 \pm 54$  кДж/кг, в работе [11] суммарный тепловой эффект разложения сополимера этилен–пропилен (70 : 30) при той же скорости нагревания составил 585 кДж/кг, что в пересчете на ПЭ дает  $\sim 610$  кДж/кг. Измерение  $Q_{\Sigma}$  калориметрическим методом [7, 10] ( $b \approx 10-15$  град/с) приводит к значениям порядка 750–800 кДж/кг. Увеличение  $Q_{\Sigma}$  при высокоскоростном нагревании в опытах [2, 12] связано именно с тем, что молекулы с высокой ММ “не успевают” перейти в газовую фазу и подвергаются дополнительным разрывам.

Рассмотрим влияние изменения условий испарения на характер зависимостей  $d\xi/dT$  от  $T$  в динамических экспериментах. Так как при этом  $A = A(T)$ ,

$$\beta(\tau) = A[T(\tau)] \times (y + u^{-1})^{-0.5} \quad (16)$$

Подставляя выражение (16) в формулу (3) и интегрируя, имеем

$$y(\tau) = \left[ \frac{3}{2} \left( \int_0^{\tau} A[T(\tau)] d\tau + \frac{2}{3} u^{-3/2} \right) \right]^{2/3} - \frac{1}{u} \quad (17)$$

Неизвестную зависимость  $A(T)$  в первом приближении находим, приравнявая  $\tau(y)$  (соотношение (12)) и расчетное время  $\tau_d$  (формула (5)) для одинаковых значений  $\xi(y)$  и  $\eta$  в изотермических опытах [6], проведенных при разных  $T$ . Полученная таким путем зависимость  $A(T)$  имеет вид

$$A(T) \approx \alpha Z_2 \exp(-E_2/RT) \quad (18)$$

Для  $x^* = 70$  среднее значение  $\alpha$  равно  $\sim 3.1 \times 10^{-3}$ . Далее, полагая в соотношении (18)  $T = T_0 + b\tau$ , находим  $y(\tau)$  по формуле (17) и  $\xi(\tau) = \xi[y(\tau)]$  по формуле (10), затем  $d\xi/dT = b^{-1}d\xi/d\tau$ . Построенная таким образом кривая 3 на рис. 1 ( $x^* = 70$ ) практически совпадает с кривой 2, рассчитанной по уравнению (2) ( $d\eta/dT = b^{-1}d\eta/d\tau$ ). В динамическом опыте большим молекулам “не хватает времени” на испарение, и они, пребывая в конденсированной фазе, подвергаются дальнейшим разрывам. В рамках рассматриваемой модели это эквивалентно снижению  $x^*$ . Кривые 4 и 5 на рис. 1 рассчитаны соответственно при  $x^* = 25$  и 10. Максимумы расчетного пика 5 и кривой 1, соответствующей данным динамической термогравиметрии [5], совпадают. Из приведенного примера следует неправомерность применения эффективных характеристик разложения, полученных в изотермическом режиме (или при низких скоростях нагревания), для описания кинетики процесса при высокоинтенсивном нелинейном подъеме температуры. В свою очередь использование кинетических характеристик, полученных при  $b = \text{const}$ , даст неверные результаты при попытке прогнозирования кривой разложения для режимов нагревания, близких к изотермическим.

Повышение внешнего давления приводит к ограничению скорости испарения больших осколков макромолекул и росту числа разрывов полимерных цепей. В работе [6] показано, что переход от вакуума к нормальному давлению (гелий) при одной и той же температуре (773 К) снижает долю высокомолекулярных продуктов разложения ПЭ (фракция, конденсированная при 298 К) с 94 до 73–83%. Значительное (на десятки градусов) смещение термогравиметрических кривых некоторых полимеров в область высоких температур с ростом давления инертного газа от 0.1 до 7 МПа (при фиксированной скорости нагревания) экспериментально установлено в работе [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы позволяют утверждать, что сравнение “кинетических констант” термического разложения полимеров, полученных разными методами (ДСК, термогравиметрия и другие) и в разных условиях нагревания, принципиально некорректно. Когда доминирует механизм случайных разрывов, в процессе полимер  $\rightarrow$  газ химические реакции ни в каких экспериментах невозможно отделить от физического явления – испарения образующихся фрагментов. По последней причине эмпирические “константы” разложения зависят от геометрических размеров, массы и формы исследуемых образцов, конфигурации измерительных ячеек, давления окружающей среды, температурно-временного режима проведения экспериментов.

Изложенная простая теория дает основу для создания нового подхода к описанию процессов термического разложения полимеров и интерпретации имеющихся экспериментальных данных. Уточнение параметров теории возможно после получения дополнительной информации о влиянии условий проведения опытов (давление, температурно-временные режимы) на тепловые брутто-эффекты разложения полимеров и ММР образующихся продуктов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Гусев С.А. // Докл. РАН. 2007. Т. 416. № 4. С. 496.
2. Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Шлёнский О.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1628.
3. Frederick W.J., Mentzer C.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 7. P. 1799.
4. Коптелов И.А., Карязов С.В. // Пласт. массы. 2008. № 8. С. 24.
5. Папков В.С., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 80.
6. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова. М.: Мир, 1967.
7. Сайтоу О. // Радиационная химия макромолекул / Пер. с англ. под ред. Э.Э. Финкеля. М.: Атомиздат, 1978. С. 205.
8. Савада Х. Термодинамика полимеризации / Пер. с англ. М.: Химия, 1979.
9. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.
10. Павлов Б.А., Терентьев А.П. Курс органической химии. М.: Химия, 1965.
11. Dudley M.A., Smith D.A., Youren J.W. // Thermal Analysis. New York; London: Acad. Press, 1979. V. 1. P. 643.
12. Зеленева Ю.В., Коптелов А.А., Шленский О.Ф. // Пласт. массы. 2000. № 10. С. 24.
13. Коптелов А.А., Карязов С.В. // Докл. РАН. 2003. Т. 389. № 5. С. 643.
14. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 9, с. 1587–1596

РАСТВОРЫ

УДК 541(64+15+28)

### НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ ИОНОМЕРОВ СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛА С ВАРЬИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП В ТОЛУОЛЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. Т. Лебедев\*, Д. Н. Орлова\*, А. Б. Мельников\*\*, Л. В. Виноградова\*\*\*

\**Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук  
188300 Гатчина Ленинградской обл.*

\*\**Санкт-Петербургский государственный университет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

\*\*\**Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 02.07.2008 г.

Принята в печать 21.01.2009 г.

Методом рассеяния холодных нейтронов в дейтеротолуоле изучена структурная организация иономеров сульфополистирола с различным содержанием натрийсульфонатных групп ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ) от 0.5 до 5.8 мол. %. На основании анализа молекулярных корреляций показано, что цепи иономеров сохраняют конформацию гауссова клубка даже при степени сульфирования 5.8 мол. %, когда расстояние между ионогенными группами по цепи сопоставимо с длиной сегмента Куна. Установлено, что при содержании групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  1.35 мол. % преобладает взаимное проникновение полимерных цепей с образованием ассоциатов, включающих до семи макромолекул (“эффективные цепи”) и выполняющих роль основных структурных элементов системы. При более высоком содержании групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  взаимное проникновение макромолекул ослабляется вследствие усиления внутримолекулярной ассоциации ионогенных групп. Формирующиеся при этом “эффективные” цепи с размером меньше размера клубка ПС состоят из одной-двух макромолекул иономера и представляют собой уплотненные образования с концентрацией звеньев ПС, в 4 раза превышающей содержание звеньев в клубке несulfированного ПС. Самоорганизация таких частиц в толуоле приводит к образованию вторичных структур — кластеров, состоящих из четырех-пяти “эффективных” цепей.

#### ВВЕДЕНИЕ

Сульфированные ПС с содержанием групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  менее 10 мол. % (иономеры) обладают рядом морфологических особенностей, благодаря которым они превосходят гидрофобный ПС по физико-химическим свойствам. Эти особенности проявляются в результате электростатических взаимодействий между ионогенными группами в цепях [1–4], энергия которых на расстояниях порядка длины звена цепи сопоставима с энергией водородных связей [4]. При взаимодействии

ионогенных групп в растворах иономеров формируются первичные кластеры (мультиплеты) [1–3], образующие в свою очередь различные вторичные структуры, что ведет к ряду явлений внутри- и межцепной ассоциации [5–7]. Способность к самоорганизации делает иономеры одними из наиболее интересных модельных объектов для изучения фундаментальных законов поведения сильно ассоциирующих наносистем.

Характер и направленность структурных превращений в растворах иономеров зависит от ряда факторов, в частности от соотношения ионогенных и неполярных групп в цепи, концентрации раствора, температуры и полярности растворителя [8–10]. Процессы самоорганизации, происходящие в растворах иономеров, описываются в литературе на основе классических моделей “закрытой” и “открытой” ассоциации молекул [11].

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00074а).

E-mail: vlebedev@pnpi.spb.ru (Лебедев Василий Тимофеевич).

Первая из них постулирует рост кластеров с предельным числом входящих в его состав молекул. Вторая модель рассматривает кинетику формирования кластеров с разной массой путем последовательного присоединения новых молекул к первичным структурам. При этом процессы присоединения регулируются одним общим параметром — равновесной константой связывания.

Исследования иономеров на основе сульфированных ПС классическими методами молекулярно-гидродинамики [9] показали, что молекулярно-кинетические свойства таких полимеров (характеристическая вязкость, скорость диффузии, характер релаксационных процессов) за счет влияния внутри- и межмолекулярной ассоциации ионогенных пар на размер отдельных клубков иономеров и надмолекулярных образований радикально отличаются от аналогичных свойств несulfированного ПС.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов в разбавленном растворе в растворителе низкой полярности (*n*-ксилол) [5–8] был обнаружен коллапс цепей иономеров как результат преобладающего эффекта внутрицепной ассоциации ионогенных групп в мультиплеты. Увеличение концентрации раствора приводило к обратному эффекту. При образовании ассоциатов вследствие межцепного связывания через ионогенные группы размеры макромолекул приближались к таковым в  $\theta$ -условиях. Распределение кластеров по размерам при содержании натрийсульфонатных групп менее 1 мол. % удовлетворяло модели “закрытой” ассоциации, а при большем количестве групп подчинялось модели “открытой” ассоциации [11].

При исследовании рассеяния нейтронов с анализом пространственных корреляций в растворах иономеров сульфированного ПС в умеренно полярном растворителе (хлороформ) при концентрации ниже порога перекрывания клубков был установлен гораздо более высокий уровень внутримолекулярного упорядочения [12], чем тот, который можно было обнаружить известными классическими методами гидродинамики и по рассеянию нейтронов при использовании стандартных подходов в экспериментах [5–8]. В растворах наблюдалось превращение клубков в ассоциированные мицеллярные и везикулярные структуры [12]. Результаты этих исследований послужили мотивом для постановки качественно новых экспериментов по рассеянию нейтронов в растворах с “минимальной” полярностью растворителя, в котором электростатические силы выражены в наибольшей степени вследствие слабого экранирования потенциалов ионов окружающей средой.

В настоящей работе методом малоуглового рассеяния нейтронов были изучены образцы иономеров сульфированного ПС с варьируемым количеством групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  в цепях в растворителе

низкой полярности (дейтеротолуол). Для получения углубленных представлений о природе упорядочения иономеров на молекулярном и надмолекулярном уровнях в работе была поставлена задача проведения комплексного анализа пространственных молекулярных корреляций и поведения сечений рассеяния нейтронов в импульсном пространстве. Традиционный подход, как правило, ограничивается анализом импульсной зависимости рассеяния [13] на основе известных структурных моделей. Нами был использован подход Фурье преобразования сечений рассеяния [14], непосредственно определяющий спектр молекулярных корреляций, который можно представить как результат пространственного сканирования объектов на масштабах от длины сегмента цепи до диаметра клубка и размеров ассоциатов. Это позволило получить дифференцированную информацию о строении объекта на различных структурных уровнях и построить адекватные модели, описывающие экспериментальные данные в прямом и обратном (импульсном) пространстве.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Атактические сульфированные ПС с содержанием групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  0.5, 1.35, 2.6 и 5.8 мол. % (образцы 1, 2, 3, 4 соответственно) получали из монодисперсного ПС с  $M_w = 115 \times 10^3$  и  $M_w/M_n = 1.05$ , синтезированного методом анионной полимеризации (исследовательский центр фирмы ECHON, США).

Растворы иономеров и несulfированного ПС-предшественника в дейтеротолуоле (D-толуол) готовили при 20°C в течение нескольких суток для достижения равновесного состояния.

Малоугловое рассеяние нейтронов в растворах измеряли на дифрактометре “Мембрана-2” (ПИ-ЯФ РАН) при 20°C в диапазоне переданных импульсов  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.03\text{--}1.0 \text{ нм}^{-1}$  ( $\theta$  — угол рассеяния, длина волны  $\lambda = 0.3 \text{ нм}$ , ширина спектра  $\Delta\lambda/\lambda = 0.25$ ). Интервалу импульсов соответствовал диапазон масштабов  $\sim 1\text{--}100 \text{ нм}$  от размера сегмента цепи ПС до масштабов макромолекул и ассоциатов. Это позволяло анализировать структуру как макромолекул, так и ассоциированных цепей. В растворе рассеяние нейтронов является изотропным в плоскости импульсов, ортогональной пучку нейтронов, следовательно интенсивность рассеяния зависит только от модуля импульса. Для определения абсолютных сечений рассеяния в растворах полимеров  $\sigma(q) = d\sigma/d\Omega$  в расчете на единицу телесного угла  $\Omega$  детектора и 1 см<sup>3</sup> объема раствора полученные данные нормировали на интенсивности, измеренные в тех же условиях для слоя  $\text{H}_2\text{O}$  толщиной 1 мм (20°C),

служившего стандартом известного сечения рассеяния.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Обоснование выбора растворителя и концентрационных условий*

В нашей предыдущей работе [12] были изучены процессы самоорганизации иономеров сульфированного ПС (содержание групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  1.35 и 2.6 мол. %) в хлороформе. Этот растворитель является умеренно полярным (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 4.8$  при  $20^\circ\text{C}$  [15]), и в нем невозможна диссоциация ионных пар. Однако в хлороформе наряду с электростатическим взаимодействием полярных групп выражены тенденции к ассоциации неполярных фрагментов цепей ПС. В совокупности перечисленные факторы вызывают конформационные превращения иономеров из состояния клубков в глобулярное (мицеллярное) состояние [12].

В настоящей работе в качестве растворителя был использован менее полярный растворитель — *D*-толуол ( $\epsilon = 2.4$  при  $20^\circ\text{C}$  [15]). Электростатические потенциалы ионов, содержащихся в цепях сульфированного ПС, в толуоле экранированы слабо, а взаимодействия ионных пар в соответствии с изменением  $\epsilon$  проявляются вдвое сильнее, чем в хлороформе. Неполярные фрагменты цепей сульфированного ПС в толуоле находятся практически в  $\theta$ -условиях, и их тенденции к ассоциации не выражены, что подтверждено гидродинамическими исследованиями ПС-предшественника [10]. По этим причинам характер внутри- и межцепной ассоциации иономеров в толуоле должен качественно отличаться от такового в умеренно полярной среде (хлороформ).

Чтобы выбрать концентрационные условия для исследования иономеров методом рассеяния нейтронов, предварительно был проведен анализ гидродинамических данных, полученных ранее для растворов нессульфированного ПС в толуоле [10]. На основании коэффициента поступательной диффузии ПС в толуоле ( $D_{\text{ПС}} = 3.3 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $20^\circ\text{C}$ ), измеренного методом динамического рассеяния света [10], была получена величина гидродинамического диаметра клубков ( $d_H = 25$  нм) в приближении сферических частиц по Стоксу:

$$d_H = k_B T / 3\pi\eta_0 D_{\text{ПС}}$$

Здесь  $k_B$  — постоянная Больмана,  $T$  — температура,  $\eta_0$  — вязкость растворителя.

Величина  $d_H$  согласуется с невозмущенным размером цепи  $h_\theta = BM_w^{1/2} = 24$  нм, где постоянная  $B = 0.070 \pm 0.002$  нм<sup>-1</sup> по данным [16], из чего следует, что для нессульфированного ПС в толуоле обеспечиваются практически  $\theta$ -условия. Значит введение даже небольшого количества полярных

групп в цепь способно сдвинуть баланс молекулярных взаимодействий в сторону взаимопритяжения ионных пар и инициировать внутри- и межцепную ассоциацию. Очевидно, оба явления одновременно могут обнаруживаться при содержании полимера в растворе несколько ниже концентрации  $c^*$ , соответствующей порогу перекрытия клубков, когда содержание полимера в растворе приближается к концентрации звеньев внутри клубка.

Для оценки величины  $c^*$  была определена характеристическая вязкость  $[\eta]$  ПС-предшественника (измерения в капиллярном вискозиметре Оствальда [9]). Согласно критерию Дебая [17], полученное значение  $[\eta] = 0.52$  дл/г для ПС с  $M_w = 115 \times 10^3$  относится к величине пороговой концентрации  $c^* = 1/[\eta] = 1.9$  г/дл. Опираясь на этот результат, для нейтронных исследований было использовано значение  $c$  растворов ПС-предшественника и образцов 1, 2, равное 1 г/дл, что вдвое ниже величины  $c^*$ . Для растворов образцов 3 и 4 значения  $c$  составляли 0.9 и 0.25 г/дл соответственно.

### *Конформация, структура и размеры "эффективных" цепей иономеров сульфированного ПС в D-толуоле*

Как показано ранее при изучении иономеров сульфированного ПС [12], наиболее исчерпывающая информация о структурной организации таких систем может быть получена из данных рассеяния нейтронов с помощью Фурье преобразования [13, 14] сечений рассеяния  $\sigma(q)$  в пространственные функции молекулярных корреляций  $\gamma(R)$ :

$$\sigma(q) = (\Delta K)^2 N_p V_p^2 F(q)^2 S(q) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= (\Delta K V_1)^2 \langle \Delta n(0) \Delta n(R) \rangle = \\ &= (1/2\pi)^3 \int \sigma(q) [\sin(qR)/(qR)] 4\pi R^2 dR \end{aligned} \quad (2)$$

Зависимость сечения рассеяния  $\sigma(q)$  от импульса  $q$  (1) для системы из  $N_p$  полимерных цепей включает структурный фактор  $S(q)$ , отражающий степень упорядочения системы, квадрат фактора контраста  $(\Delta K)^2$  в рассеянии между полимером и растворителем, форм-фактор  $F(q)$  и сухой объем  $V_p$  отдельной цепи [12].

Корреляционная функция (2) характеризует структуру системы на масштабах  $R$ , отвечающих обратным значениям импульсов  $q$ . Функция (2) представляет усредненное произведение отклонений  $\Delta n(0)$  и  $\Delta n(R)$  численной концентрации звеньев цепей (относительно средней концентрации) в различных точках образца на расстоянии  $R$ . В выражение (2) для функции  $\gamma(R)$  входит объем звена цепи  $V_1$  и фактор контраста  $\Delta K$ . При ана-

**Таблица 1.** Зависимости степени агрегации  $n_E$  ионеров и размеров “эффективных” цепей (радиус корреляции  $R_C$ , радиус инерции  $R_G$  и диаметр  $d_E$ ) от содержания ионогенных групп

Образец	Содержание групп $\text{SO}_3\text{Na}$ , мол. %	$\sigma_0$ , $\text{см}^{-1}$	Степень агрегации, $n_E$	$R_C^*$ , нм	$R_G$ , нм	$d_E$ , нм
ПС	0	$0.74 \pm 0.04$	1	$4.7 \pm 0.2$	$8.1 \pm 0.3$	$19.9 \pm 0.8$
1	0.5	$0.89 \pm 0.05$	$1.2 \pm 0.1$	$4.9 \pm 0.2$	$8.6 \pm 0.4$	$21 \pm 0.9$
2	1.35	$5.17 \pm 0.30$	$7.0 \pm 0.6$	$9.4 \pm 0.3$	$16.6 \pm 0.6$	$40.1 \pm 1.4$
3	2.6	$4.09 \pm 0.31$	$6.1 \pm 0.6$	$8.0 \pm 0.4$	$13.8 \pm 0.7$	$33.7 \pm 1.6$
4	5.8	$0.27 \pm 0.02$	$1.4 \pm 0.1$	$3.4 \pm 0.2$	$5.9 \pm 0.4$	$14.5 \pm 1.0$

\* Получено из аппроксимации данных функцией (3).

лизе данных рассеяния в изотропных системах предпочтительнее использовать функцию  $\gamma(R)$ , умноженную на  $R^2$ , поскольку она характеризует распределение звеньев цепей в сферическом слое на расстоянии  $R$  от некоторого звена цепи.

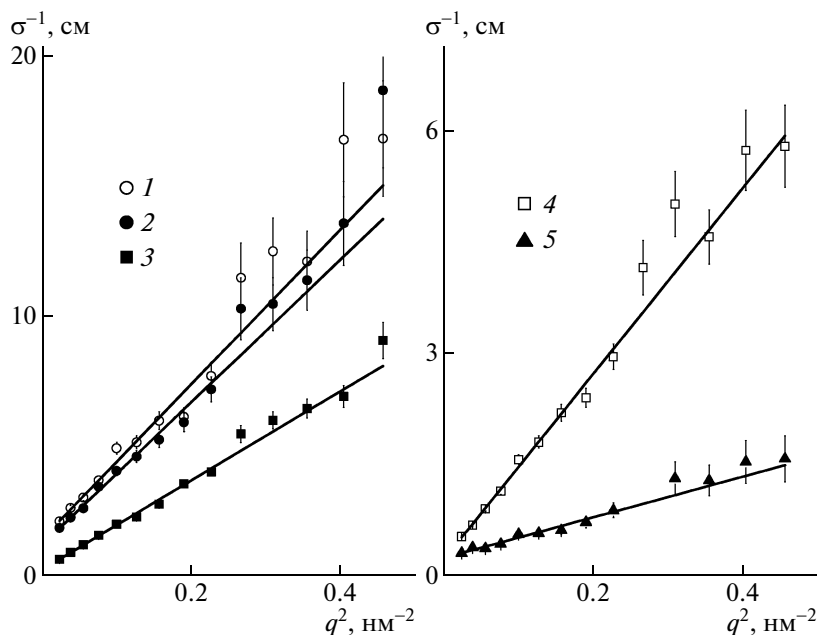
Первоначально анализ данных рассеяния был проведен в диапазоне импульсов  $q > \pi/d_H \sim 0.2 \text{ нм}^{-1}$ , который отвечал масштабу корреляций в пределах диаметра макромолекулы ПС ( $R < d_H$ ). Использовали модель Зимма, описывающую зависимость сечения рассеяния гауссова клубка от импульса

$$\sigma(q) = \sigma_0 [1 + (qR_C)^2]^{-1} \quad (3)$$

Здесь  $\sigma_0$  – сечение в пределе  $q \rightarrow 0$ ,  $R_C = R_G/\sqrt{3}$  – радиус корреляции цепи, связанный с ее радиу-

сом инерции  $R_G$  (табл. 1). Для всех растворов обратные сечения  $\sigma^{-1}$  были аппроксимированы линейными функциями квадрата импульса (рис. 1). Согласие экспериментальных данных с моделью Зимма для ПС-предшественника и ионеров означает, что наличие ионогенных групп в цепях не вызывает изменения конформации макромолекул. Даже при высокой степени сульфирования (5.8 мол. %) они сохраняют гауссову конформацию.

Через мультиплеты ионогенных групп (межмолекулярные физические сшивки) макромолекулы связываются в клубкообразные структуры, которые наблюдаются в рассеянии как “эффективные” цепи. В первом приближении сечения рассеяния  $\sigma_{01}$  для ионеров, нормированные на



**Рис. 1.** Зависимости обратного сечения рассеяния  $\sigma^{-1}$  от квадрата импульса  $q^2$  для растворов ПС (1), образцов ионеров сульфированного ПС 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 (5) в Д-толуоле. Линиями показаны соответствующие функции аппроксимации.

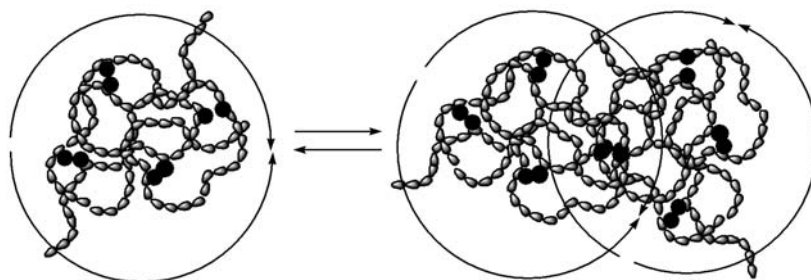
величину  $\sigma_{\text{опс}}$  для ПС, с учетом концентрации иономера в растворе дают число макромолекул в составе “эффективной” цепи (степень агрегации  $n_E$ )

$$n_E = (\sigma_{\text{ол}}/c)/(\sigma_{\text{опс}}/c),$$

где  $c$  – концентрация иономера, равная 1 г/дл для образцов 1 и 2, 0.9 г/дл и 0.25 г/дл для образцов 3 и 4 соответственно.

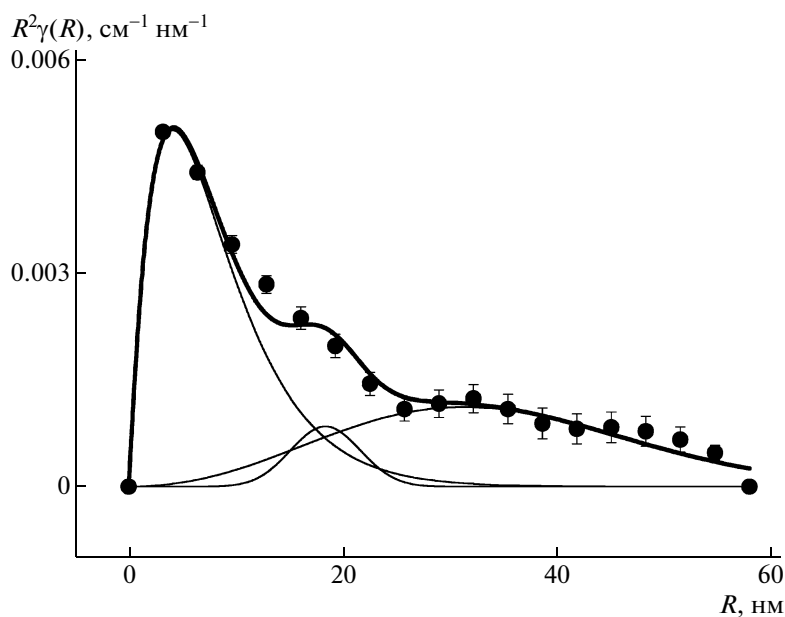
Из данных, представленных в табл. 1, видно, что при низкой доле групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  (0.5 мол. %) степень агрегации  $n_E$  невелика и составляет  $\sim 1.2$ .

Ниже представлено схематическое изображение ассоциации цепей (черными точками показаны ионогенные группы, соединяющиеся в пары).



При степени сульфирования 1.35 мол. % (образец 2) величина  $n_E$  резко возрастает ( $n_E \sim 7$ ), однако дальнейшее увеличение количества ионогенных групп в цепи иономера приводит к обратному процессу. При содержании 2.6 мол. % групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  величина  $n_E$  снижается до  $\sim 6$ , а при наиболее высоком их содержании (5.8 мол. %)  $n_E$  падает до 1.4 (табл. 1). При этом необходимо учесть, что в случае сульфированных иономеров 3 и 4 исследования проводили в более разбавленных растворах ( $c < 1$  г/дл).

Качественно подобная зависимость от содержания ионогенных групп в сульфированном ПС наблюдается в характере изменения корреляционного радиуса  $R_C$  “эффективной” цепи (табл. 1). Так, при доле групп  $\text{SO}_3\text{Na}$  0.5 мол. % радиус корреляции ( $R_C \sim 4.9$  нм) близок к размеру цепи ПС-предшественника ( $R_C \sim 4.7$  нм), но при увеличении содержания ионогенных групп до 1.35 мол. % значение  $R_C$  резко возрастает до  $\sim 9$  нм, что практически вдвое превышает  $R_C$  ПС-предшественника. Дальнейший рост содержания полярных



**Рис. 2.** Пространственная корреляционная функция, полученная из данных рассеяния нейтронов в растворе ПС в D-толуоле. Здесь и на рис. 3 тонкими линиями показаны кривые, соответствующие вкладам компонент функции (4), толстой линией – результирующая функция аппроксимации (4).



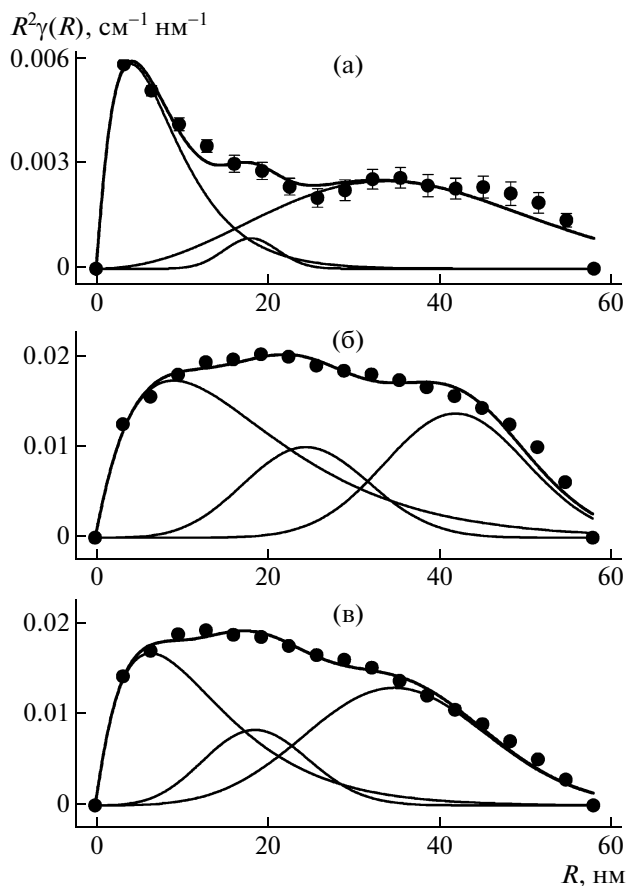


Рис. 3. Корреляционная функция, полученная из данных рассеяния нейтронов в растворе образцов иономеров 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

групп приводит к уменьшению размеров “эффективной” цепи. Для образца 3 радиус корреляции  $R_C$  уменьшается до  $\sim 8$  нм, для образца 4 – до  $\sim 3.4$  нм. Последняя величина почти на 30% меньше по сравнению с  $R_C$  клубка ПС-предшественника (табл. 1).

Сопоставление найденных значений радиусов инерции ( $R_G = \sqrt{3}R_C$ ) и диаметров “эффективных” цепей ( $d_E = \sqrt{6}R_G$ ) для исследованного ряда сульфированных ПС (табл. 1) показывает, что в случае образца 2 параметр  $R_G$  достигает значения  $\sim 16$  нм, а  $d_E \sim 40$  нм, что вдвое выше соответствующих параметров для несulfированного ПС ( $R_G \sim 8$  нм,  $d_E \sim 20$  нм). Таким образом, наиболее высокая степень агрегации макромолекул и соответственно наибольшие размеры агрегатов (“эффективная” цепь) наблюдаются для образца 2. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что состояние последнего в растворе близко к состоянию полимерного геля, поэтому содержание ионогенных групп в пределах  $\sim 1$  мол. % можно рассматривать в качестве “критического”.

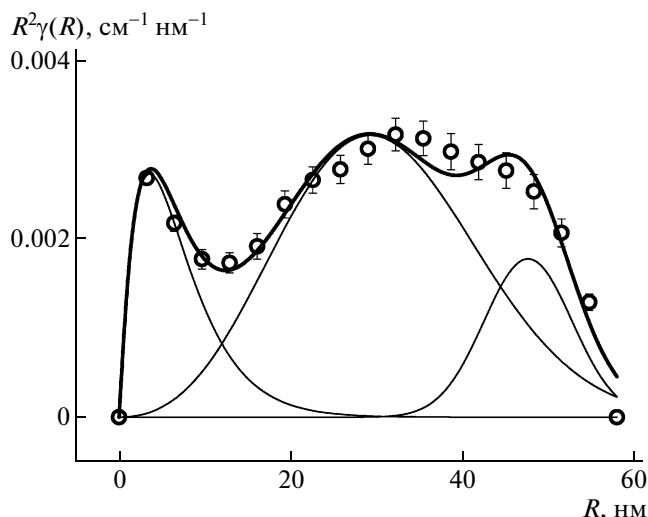


Рис. 4. Корреляционная функция, полученная из данных рассеяния нейтронов в растворе образца иономеров 4. Тонкими линиями показаны кривые, соответствующие вкладам компонент функции (5), полу-жирной линией – результирующая функция аппроксимации (5).

*Внутреннее строение макромолекул и структура надмолекулярных образований сульфированного ПС в растворах*

Рассмотренные результаты дают лишь ограниченные представления о поведении иономеров в растворах, поэтому для получения более глубокой информации о структурной организации иономеров сульфированного ПС в D-толуоле был проведен развернутый Фурье анализ экспериментальных данных. Были найдены молекулярные корреляционные функции  $R^2\gamma(R)$  (рис. 2–4), отражающие внутреннее строение макромолекул и структуру надмолекулярных образований на масштабах  $R = 0–60$  нм.

Функции  $R^2\gamma(R)$ , полученные из Фурье анализа данных для ПС-предшественника и иономеров сульфированного ПС (образец 1) с низким содержанием ионогенных групп, демонстрируют близкий характер зависимости от радиуса корреляции  $R$  (рис. 2а). Для обеих функций в интервале  $0 < R < 20$  нм наблюдается интенсивный широкий пик с максимумом при  $R \sim 5$  нм. Ширина этого пика у основания соотносится с диаметром клубка несulfированного ПС (гидродинамический диаметр по Стоксу  $d_H = 25$  нм). В первом приближении корреляционная функция гауссова клубка  $R^2\gamma(R) \sim (R/R_C)\exp(-R/R_C)$  представляет собой Фурье образ функции (3). Она характеризуется максимумом при значении радиуса  $R = R_C$  [12], положение которого  $R^* \sim 5$  нм согласуется с величиной  $R_C \sim 4–5$  нм для ПС-предшественника (табл. 1) и приводит к оценке диаметра клубка

$d_E = R^* \sqrt{18} \sim 20$  нм на уровне гидродинамического значения  $d_H = 25$  нм. Таким образом, и в импульсном и в прямом пространстве для образца 1 наблюдаются клубки с размерами, близкими размерам цепи ПС-предшественника по гидродинамическим данным [10].

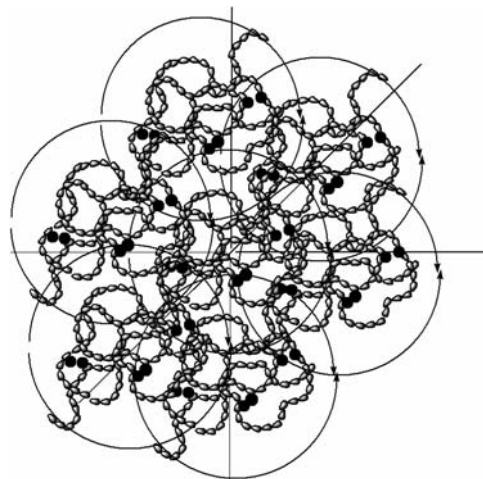
Как видно на рис. 2 и 3а, на масштабе диаметра клубка и выше ( $R \sim 20\text{--}60$  нм) значения корреляционной функции значительно меньше, чем в области главного максимума. Это свидетельствует о слабых межмолекулярных корреляциях и низкой вероятности ассоциации полимерных клубков ПС и образца 1 с небольшим содержанием ионогенных групп (0.5 мол. %). Напротив, при увеличении количества ионогенных групп в цепи иономера до 1.35 мол. % (образец 2) молекулярные корреляции активно проявляются во всем диапазоне  $R = 0\text{--}60$  нм (рис. 3б). Основной максимум функции  $R^2\gamma(R)$  смещается в позицию  $R \sim 20\text{--}25$  нм (рис. 3б), что примерно соответствует диаметру клубка ПС. Полученные данные указывают на активную ассоциацию цепей образца 2 и подтверждают выводы, сделанные на основании изучения поведения сечений рассеяния (рис. 1).

Анализ зависимости  $R^2\gamma(R)$  от  $R$  для сульфированного ПС (образец 3) показывает, что позиция наиболее интенсивного максимума функции смещается в сторону уменьшения радиуса до  $R \sim 15$  нм (рис. 3в). Это является свидетельством того, что с ростом степени сульфирования до 2.6 мол. % происходит компактизация агрегатов.

Дальнейшее повышение содержания ионогенных групп до 5.8 мол. % (образец 4) приводит к качественному изменению характера молекулярных корреляций (рис. 4). Наблюдаемая зависимость  $R^2\gamma(R)$  от  $R$  приобретает некоторое сходство с картиной корреляций в случае образца 1 с низкой степенью сульфирования (рис. 2). Это можно объяснить тем, что при высокой степени сульфирования иономеры в растворе образуют кластерные структуры из дискретных элементов малого радиуса.

На основании проведенного анализа можно заключить, что при содержании сульфогрупп в цепях  $\leq 1$  мол. % в растворах заметно проявляется межцепная ассоциация. В растворах образца 2 со степенью сульфирования 1.35 мол. % отдельные цепи (единичные макромолекулы) уже практически не наблюдаются, поскольку в результате их взаимного проникновения и сочетания через мультиплеты ионогенных групп они превращаются в систему “эффективных” цепей. Вероятности внутри- и межцепной ассоциации полярных групп при взаимном проникновении цепей сопоставимы. Общее количество натрийсульфонатных групп в полимерной цепи с  $M_w = 115 \times 10^3$  и степенью сульфирования 1.35 мол. % составляет

$n_G \sim 15$ , поэтому число групп, участвующих в межцепных сочетаниях, равно  $n_G/2 \sim 7\text{--}8$ , что соответствует “эффективной” цепи со степенью агрегации  $n_E = 7\text{--}8$  (табл. 1). Приведенная ниже схема иллюстрирует строение массивной “эффективной” цепи из семи макромолекул (черными точками показаны ионогенные группы, за счет которых осуществляются внутри- и межцепные физические шивки).



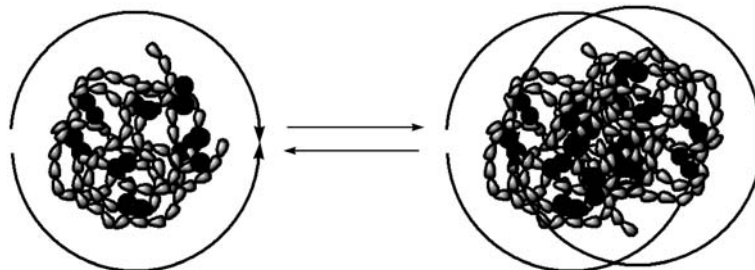
Из формулы (1) можно вычислить отношение концентрации звеньев в частице к концентрации звеньев в клубке ПС-предшественника, которое, в соответствии с выражением  $[(\sigma_{01}/c)/(\sigma_{0ПС}/c)]/(R_C/R_{СПС})^3$  близко 0.9 (СПС – сульфированный ПС). Из этого следует, что структура такой агрегированной частицы мало отличается по плотности от ПС.

Преобладание определенного типа ассоциации (внутри- или межцепная) зависит от того, насколько протяженными являются неполярные участки – фрагменты между ионогенными группами. В цепях образцов 1, 2 и 3 неполярные участки составляют 200, 70 и 40 звеньев соответственно, что во много раз превосходит длину сегмента Куна (8 звеньев,  $A \sim 2$  нм) [15]. Напротив, в цепях иономера образца 4 размер неполярных участков не превышает длину двух сегментов Куна, значит вероятность расположения двух и более ионогенных групп в пределах одного сегмента достаточно высока для проявления эффектов внутрицепной ассоциации. При сближении полярных групп на расстояние масштаба сегмента цепи за счет дипольных сил происходит возмущение статистической гибкости и размеров цепей, что сказывается на характере их взаимодействия в растворе.

Внутрицепная ассоциация блокирует взаимное проникновение цепей, поэтому степень агрегации образца 4 приближается к  $n_E = 1.4$ , а по размеру ( $R_C$ ) “эффективная” цепь становится меньше клубка ПС-предшественника (табл. 1). По расчетам с использованием данных табл. 1 объем,

занимаемый “эффективной” цепью образца 4, в 2.6 раза ниже, а содержание полимерных звеньев в этом объеме в 3.7 раза выше по сравнению с аналогичными характеристиками клубка ПС-пред-

шественника. Ниже показано образование компактной “эффективной” цепи за счет связывания множества ионогенных групп внутри макромолекулы и ассоциации с другой цепью в растворе.



Из этого следует, что эффективные цепи образца 4 в растворе ведут себя как плотные (непроницаемые) частицы. Интенсивные молекулярные корреляции в диапазоне  $R \sim 10\text{--}60$  нм (рис. 4) свидетельствуют о том, что за счет контактов полярных групп на поверхности они создают малые кластеры (первая координационная сфера), способные к формированию следующего структурного уровня организации.

*Анализ корреляций “эффективных” цепей ПС-предшественника и иономеров с помощью модельных функций*

Чтобы получить информацию об организации “эффективных” цепей в более сложные структуры, были проанализированы спектры корреляций (рис. 2–4), характеризующие различные взаимодействия этих первичных агрегатов при взаимном проникновении (зацепления, перепутывания, ди-

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации данных функциями (4), (5):  $R_C$ ; факторы, характеризующие вклад корреляций внутри “эффективной” цепи  $\alpha_G$  и межцепной ассоциации  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  при наличии дисперсии расстояний  $\delta_1, \delta_2, \delta_3$  между взаимодействующими цепями

Образец	$R_C$ , нм	$10^{-5} \alpha_G$ , нм <sup>-3</sup>	$10^{-5} \alpha_1$ , нм <sup>-3</sup>	$10^{-5} \alpha_2$ , нм <sup>-3</sup>	$10^{-5} \alpha_3$ , нм <sup>-3</sup>	$\delta_1$ , нм	$\delta_2$ , нм	$\delta_3$ , нм
ПС	$4.1 \pm 0.1$	$83 \pm 5$	$0.236 \pm 0.033$	$0.272 \pm 0.054$	—	$18.8 \pm 0.9$	$3.3 \pm 0.7$	—
1	$4.0 \pm 0.1$	$101 \pm 7$	$0.468 \pm 0.042$	$0.290 \pm 0.084$	—	$20.6 \pm 0.7$	$3.2 \pm 1.0$	—
2	$9.1 \pm 0.1$	$57 \pm 2$	$2.062 \pm 0.077$	$0.848 \pm 0.042$	—	$8.0 \pm 0.3$	$8.5 \pm 0.3$	—
3	$6.4 \pm 0.3$	$57 \pm 2$	$2.854 \pm 0.249$	$1.204 \pm 0.095$	—	$6.9 \pm 0.2$	$11.7 \pm 0.4$	—
4	$3.5 \pm 0.1$	$60 \pm 3$	—	$0.593 \pm 0.026$	$0.081 \pm 0.012$	—	$14.2 \pm 0.6$	$5.2 \pm 0.6$

**Таблица 3.** Характеристики ассоциации иономеров: площади под кривыми для компонент функций (4), (5), описывающих корреляции внутри “эффективных” цепей  $S_G$  и между ними  $S_1, S_2, S_3$ ; число макромолекул  $n_{EF}$  в составе “эффективной” цепи и степень общей ассоциации  $n_S$ ; среднее число “эффективных” цепей  $P_P$  проникающих в объем некоторой “эффективной цепи”, и число “эффективных” цепей  $P_T$ , находящихся в контакте с “эффективной” цепью

Образец	$S_G$ , см <sup>-1</sup>	$S_1$ , см <sup>-1</sup>	$S_2$ , см <sup>-1</sup>	$S_3$ , см <sup>-1</sup>	$n_{EF}$	$P_P$	$P_T$	$n_S$
ПС	$0.056 \pm 0.004$	$0.037 \pm 0.007$	$0.007 \pm 0.002$	—	1	$0.67 \pm 0.13$	$0.12 \pm 0.04$	$1.8 \pm 0.1$
1	$0.064 \pm 0.006$	$0.087 \pm 0.011$	$0.007 \pm 0.003$	—	$1.1 \pm 0.1$	$1.35 \pm 0.21$	$0.11 \pm 0.05$	$2.8 \pm 0.3$
2	$0.426 \pm 0.020$	$0.181 \pm 0.011$	$0.276 \pm 0.019$	—	$7.6 \pm 0.6$	$0.43 \pm 0.03$	$0.65 \pm 0.05$	$15.8 \pm 1.2$
3	$0.262 \pm 0.028$	$0.113 \pm 0.014$	$0.300 \pm 0.034$	—	$5.2 \pm 0.7$	$0.43 \pm 0.07$	$1.14 \pm 0.18$	$13.4 \pm 1.3$
4	$0.026 \pm 0.001$	—	$0.090 \pm 0.008$	$0.023 \pm 0.004$	$1.9 \pm 0.2$	—	$3.45 \pm 0.37$	$9.9 \pm 1.0$

польные связи групп разных цепей) либо в случае контактов при отталкивании поверхностей как для непроницаемых частиц. При взаимопроникновении центры масс двух “эффективных” цепей находятся на расстоянии  $L_1$ , которое может варьироваться от нуля до диаметра “эффективной” цепи  $d_E$  и в среднем составляет  $\sim d_E/2$ . При отталкивании “эффективных” цепей расстояние между центрами частиц  $L_2 \sim d_E$ .

С учетом дисперсии ( $\delta_1, \delta_2$ ) значений  $L_1$  и  $L_2$  были построены модельные функции корреляций “эффективных” цепей ПС и иономеров (образцы 1–3)

$$R^2\gamma(R) = \alpha_G RR_C \exp(-R/R_C) + \alpha_1 R^2 \exp[-(R - L_1)^2/2\delta_1^2] + \alpha_2 R^2 \exp[-(R - L_2)^2/2\delta_2^2] \quad (4)$$

Здесь первое слагаемое характеризует эффективную цепь с радиусом корреляции  $R_C$  ( $\alpha_G$  – коэффициент, пропорциональный концентрации цепей), второе и третье описывают два типа корреляций между “эффективными” цепями с вероятностями, пропорциональными параметрам  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Величины  $L_1 = 3R_C/\sqrt{2}$  и  $L_2 = 3\sqrt{2}R_C$  связаны с радиусом корреляции  $R_C$  “эффективной” цепи, который является свободным параметром, как и величины  $\alpha_G, \alpha_{1,2}, \delta_{1,2}$ , полученные из аппроксимации данных с помощью функции (4) (рис. 2, 3, табл. 2).

Как указывалось выше, молекулы образца 4 в отличие от ПС-предшественника и умеренно сульфированных иономеров образуют компактные “эффективные” цепи с множеством внутренних дипольных связей, которые ведут себя как непроницаемые частицы и создают кластеры через взаимодействие полярных групп на поверхностях. Для образца 4 (рис. 4) спектр молекулярных корреляций может быть описан функцией

$$R^2\gamma(R) = \alpha_G RR_C \exp(-R/R_C) + \alpha_2 R^2 \exp[-(R - L_2)^2/2\delta_2^2] + \alpha_3 R^2 \exp[-(R - L_3)^2/2\delta_3^2] \quad (5)$$

В уравнении (5) отсутствует компонента, связанная с перекрыванием эффективных цепей, но в него включена составляющая, характеризующая кластеры. Смысл первого и второго слагаемых по сравнению с формулой (4) не изменяется.

Во втором слагаемом параметр  $L_2 = 2\sqrt{5}R_C$  является диаметром “эффективной” цепи в приближении однородной сферы. В третьем слагаемом величина  $L_3 = 3L_2$  определяет диаметр кластера, состоящего из центральной частицы и оболочки из ассоциированных частиц (первая координационная сфера). Экспериментальные данные (рис. 4) описываются функцией (5) с параметрами аппроксимации, представленными в табл. 2.

Для всех иономеров радиусы корреляции  $R_C$  “эффективных” цепей, полученные двумя способами (из аппроксимации данных функцией (3) и данных функциями (4), (5)), хорошо согласуются между собой (табл. 1, 2), однако второй подход дает величины  $R_C$ , не искаженные межцепными корреляциями, которые могут влиять на результат при обработке данных в импульсном пространстве.

Степень агрегации  $n_{EF}$ , определенная по отношению массы “эффективной” цепи  $M_E$  к массе  $M_w$  ПС-предшественника в соответствии с моделью Зимма (табл. 1) находится в хорошем соответствии с аналогичной величиной, определенной из отношения площадей под кривыми  $S_G$ , характеризующими корреляции внутри “эффективной” цепи, к площади главного пика  $S_{ГПС}$  корреляционной функции для ПС-предшественника (рис. 2–4)

$$n_{EF} = M_E/M_w = (S_G/c)/(S_{ГПС}/c)$$

Значения  $S_G$ , а также  $S_{1,2,3}$  для компонент корреляционных функций (4), (5) приведены в табл. 3.

Таким образом, рассмотрение всех форм взаимодействий отдельных макромолекул и “эффективных” цепей позволяет для каждого из исследованных полимеров определить суммарное число  $n_S$  макромолекул в общем ассоциате

$$n_S = [(S_G + S_1 + S_2)/c]/(S_{ГПС}/c), \quad (6)$$

$$n_S = [(S_G + S_2 + S_3)/c]/(S_{ГПС}/c)$$

Расчет по формулам (6) с использованием данных табл. 3 показывает, что ПС в растворе находится в виде как отдельных цепей, так и ассоциатов с общей степенью агрегации  $n_S \sim 2$  (табл. 3). Иомеры сульфированного ПС существуют в ассоциированном состоянии. С учетом всех уровней организации (“эффективные” цепи, их контакты и взаимное проникновение) общая степень агрегации составляет  $\sim 3$  для образца 1 и  $\sim 16$  для образца 2. Для иономеров 3 и 4 с высокой степенью сульфирования значение  $n_S$  убывает до  $\sim 13$  и  $\sim 10$  соответственно.

Путем сопоставления величин  $S_1, S_2, S_3$  и  $S_G$  можно определить, насколько меняется характер организации иономеров по мере увеличения доли ионогенных групп в цепях. Так, отношение  $P_P = S_1/S_G$  является показателем среднего числа “эффективных” цепей, проникающих в объем некоторой “эффективной цепи”. Как следует из данных табл. 3, величина  $P_P$  убывает от 1.35 (образец 1) до 0.43 (образцы 2 и 3), а число “эффективных” цепей, находящихся в контакте с некоторой “эффективной” цепью,  $P_T = S_2/S_G$ , монотонно возрастает от 0.11 до 3.45. На основании этих данных можно заключить, что наиболее ярко способность “эффективных” цепей к взаимопроникновению проявляется у образца 2, а с увеличением

доли полярных групп утрачивается вследствие усиления внутрицепной ассоциации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени еще не развиты адекватные теоретические представления для описания самоорганизации иономеров в средах низкой полярности, что связано с отсутствием детальной информации о структуре иономеров в различных растворителях. Получение таких данных с помощью методов молекулярной гидродинамики и стандартных модельных подходов в экспериментах по рассеянию нейтронов было невозможно. Результаты настоящей работы в определенной степени восполняют этот пробел.

Фурье анализ данных рассеяния нейтронов в растворах иономеров сульфированного ПС позволил расшифровать сложную многоуровневую структуру подобных систем и качественно развить представления о конформационных свойствах иономеров и явлениях внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Установлено, что характер самоорганизации иономеров в толуоле существенно отличается от поведения аналогичных иономеров в среде умеренной полярности (хлороформ) [12], описываемого теорией самоорганизации сильно ассоциирующих полимеров [18–20]. Характер ассоциации иономеров в толуоле не соответствует классическим моделям открытой (закрытой) ассоциации [11].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eisenberg A., King M. Ion Containing Polymers: Physical Properties and Structure. New York: Academic, 1977.
2. Structure and Properties of Ionomers. NATO Advanced Study Institute. Ser. 198. / Ed. by M. Pineri, A. Eisenberg. Dordrecht, Holland: Riedel Publ. Co., 1987.
3. Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
4. Лебедев Д.А., Барматов Е.Б., Шубаев В.П. // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 6. С. 610.
5. Lantman C.W., MacKnight W.J., Higgins J.S., Peiffer D.G., Sinha S.K., Lunberg R.D. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 5. P. 1339.
6. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Burchard W. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 5. P. 1434.
7. Pedley A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 5. P. 2494.
8. Young A.M., Higgins J.S., Peiffer D.G., Rennie A.R. // *Polymer*. 1995. V. 36. № 4. P. 691.
9. Лезов А.В., Мельников А.Б., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Бакеев К.Н., MacKnight W.J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1998. Т. 40. № 4. С. 625.
10. Мельников А.Б., Антонов Е.А., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Лезов А.В. // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 9. С. 1544.
11. Elias H.G. Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by M.B. Huglin. London: Acad. Press, 1972. Ch. 9.
12. Лебедев В.Т., Мельников А.Б., Виноградова Л.В., Török Gy. // *Высокомолек. соед. А*. 2009. Т. 51. № 3. С. 407.
13. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
14. Svergun D.I. // *J. Cryst.* 1992. V. 25. P. 495.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 185.
16. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. С. 119.
17. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
18. Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 14. P. 3601.
19. Semenov A.N., Nyrkova I.A., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 22. P. 7491.
20. Semenov A.N., Joanny J.F., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.

УДК 541.64:536.7:532.77

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ КОМПОНЕНТОВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

© 2009 г. С. А. Вшивков\*, М. З. Файзуллин\*\*

\*Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт теплофизики Уральского отделения РАН  
620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Поступила в редакцию 24.03.2008 г.

Принята в печать 17.12.2008 г.

Методами светорассеяния, анализа концевых групп макромолекул, вискозиметрии, точек помутнения определены ММ и характеристическая вязкость серии олигомерных полипропиленгликолей. Построены фазовые диаграммы, рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия Флори–Хаггинса и вторые вириальные коэффициенты систем олигомерные полипропиленгликоли–*n*-алканы. Прослежено влияние размера молекул компонентов на их взаимную растворимость и положение пограничных кривых. С увеличением размера макромолекул полипропиленгликоля ВКТР уменьшается, а с увеличением размера молекул *n*-алканов – повышается.

Фазовые диаграммы систем дают полную информацию о взаимной растворимости компонентов в широком диапазоне концентраций и температур. Именно поэтому изучению фазовых переходов уделяется большое внимание [1–9]. К настоящему времени построены фазовые диаграммы для тысяч систем полимер–растворитель, полимер–полимер и других. Для растворов полимеров многие теоретические исследования посвящены рассмотрению влияния ММ полимера, т.е. размера макромолекул на величину критических температур растворения. Так, Флори [6, 7] приводит уравнение, связывающее величину критической температуры растворения с ММ. Теория предсказывает ухудшение взаимодействия полимера с растворителем с ростом ММ. Это проявляется в смещении бинодалей, понижении НКТР, повышении ВКТР и в соответствующем изменении  $\theta$ -температур.

Однако экспериментально установлено, что размер и пространственная форма молекул растворителя также оказывают существенное влияние на эти параметры. Например, для растворов ПП ( $M = 2.42 \times 10^5$ ) в алканах обнаружено [10], что при переходе от *n*-пентана к *n*-нонану НКТР возрастает от 422 до 571 К, т.е. увеличение составляет ~37 К на одну группу  $\text{CH}_2$ ; при замене *n*-пентана на циклопентан и *n*-гексана на циклогексан НКТР повышается на 73 и 70 К соответственно. Аналогичное явление обнаружено [10] для рас-

творов ПЭ ( $M = 1.34 \times 10^5$ ): при переходе от *n*-пентана к *n*-нонану НКТР возрастает от 353 до 531 К, т.е. увеличение составляет ~44 К на одну группу  $\text{CH}_2$ ; при замене *n*-пентана на циклопентан и *n*-гексана на циклогексан НКТР повышается на 119 и 107 К соответственно. Для растворов полибутена-1 ( $M = 5.3 \times 10^5$ ) в алканах показано [11], что при переходе от *n*-пентана к *n*-нонану НКТР возрастает от 421 до 564 К, т.е. увеличение составляет ~36 К на одну группу  $\text{CH}_2$ , для растворов полипентена-1 ( $M = 4.65 \times 10^6$ ) оно равно 41 К. То же обнаружено для растворов ПС в ацетатах [12]: при переходе от метилацетата к децилацетату нижняя температура  $\theta_n$  возрастает от 409 до 643 К. Для растворов ПП в пентане, гексане и гептане  $\theta_n = 397$  К, 441 К и 483 К, т.е. увеличение составляет ~43 К на одну группу  $\text{CH}_2$ . Величины  $\theta_n$  растворов ПММА в ацетоне, метилэтилкетоне и диэтилкетоне равны 439, 482 и 506 К, т.е. увеличиваются в среднем на 39 К на одну группу  $\text{CH}_2$  [13]. Для растворов ПИБ и ПДМС в алканах в ряду пентан–додекан  $\theta_n$  повышается от 346 до 585 К (ПИБ) и от 453 до 643 К (ПДМС) [14]. Аналогичное явление для растворов ПИБ в алканах описано и в работах [15, 16]. В работе [17] показано, что для растворов ПС ( $M = 3.3 \times 10^6$ ) в бензоле НКТР на 56 К ниже, чем в этилбензоле. Такое же соотношение обнаружено и для  $\theta_n$  этих систем [18].

Изменение размера и формы молекул растворителя влияет на фазовые переходы и при охлаждении, т.е. для систем с ВКТР. Так, в работе [19]

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

для растворов поли-*n*-бутилметакрилата в алканах показано, что при переходе от *n*-октана к *n*-гексадекану верхняя температура  $\theta_b$  повышается от 342.1 до 393 К, т.е. увеличение составляет ~6 К на одну группу  $\text{CH}_2$ . Для растворов поли-2-метил-5-винилпиридина в пропилацетате, бутилацетате, амилацетате  $\theta_b$  повышается от 292.5 до 321.4 К [20]. В работе [21] было обнаружено, что при растворении полиэтилакрилата в спиртах в ряду от *n*-метанола до *n*-бутанола  $\theta_b$  возрастает от 293.7 до 318.1 К, т.е. увеличение алкильного радикала на группу  $\text{CH}_2$  повышает  $\theta_b$  на 8 К. Аналогичное явление наблюдалось для растворов ПС в циклогексане ( $\theta_b = 307$  К) и этилциклогексане ( $\theta_b = 343$  К) [22].

Увеличение размера молекул растворителя может приводить и к уменьшению ВКТР. Так, в работе [23] приводятся значения  $\theta_b = 268, 245$  и 217 К для растворов ПДМС в бензоле, толуоле и ксилоле соответственно. Та же зависимость обнаружена и для растворов ПИБ в этих же растворителях [23].

Сведения о фазовых диаграммах растворов полимеров в растворителях-гомологах приводятся и в работах [24, 25]. Обзор экспериментальных данных показывает, что увеличение размера молекул растворителя вызывает значительное повышение НКТР, а также менее существенное повышение или понижение ВКТР. В цитируемых работах изменяли размер либо макромолекул, либо молекул растворителя. Между тем исследование фазовых переходов систем, в которых закономерно изменялся бы размер молекул обоих компонентов, практически отсутствуют. В этой связи целью настоящей работы явилось построение фазовых диаграмм ППГ разной ММ в *n*-алканах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ППГ производства фирмы "Aldrich" с  $M_w = 1100$  ( $M_w/M_n = 1.10$ ) ППГ-1, 2000 ( $M_w/M_n = 1.15$ ) ППГ-2, 3100 ( $M_w/M_n = 1.05$ ) ППГ-3 и 6900 ( $M_w/M_n = 1.05$ ) ППГ-4. Величины  $M_n$  определяли химическим методом по концевым группам [26], а  $M_w$  — методом светорассеяния.

В качестве растворителей использовали *n*-гексан, *n*-октан, *n*-декан, *n*-додекан, *n*-тетрадекан и *n*-гексадекан фирмы "Lancaster". О чистоте растворителей судили по показателям преломления, значения которых удовлетворительно совпадали с литературными данными [27]. Растворы ППГ в гексане готовили при 298 К, ППГ-2 — в алканах при 330 К.

Температуру фазового разделения  $T_{ф.р}$  определяли методом точек помутнения [6]. Скорость охлаждения растворов составляла 12 град/ч. Яв-

ление помутнения было обратимым. Интенсивность рассеянного света определяли с помощью фотоэлектрического нефелометра ФПС-3М (длина волны 546 нм). Для калибровки прибора использовали спектроскопически чистый обеспыленный толуол, светорассеяние которого под углом  $90^\circ$   $R_{90} = 17.8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  при 298 К. Для определения вторых вириальных коэффициентов и величин молекулярной массы ППГ обработку результатов проводили по методу Дебая [28]. Растворители обеспыливали многократной перегонкой непосредственно в кювету для измерения светорассеяния. Растворы обеспыливали фильтрованием под давлением  $1.5 \times 10^5$  Па сквозь серебряные фильтры фирмы "Sartorius" с размером пор 0.2 мкм, предоставленные Институтом макромолекулярной химии (г. Прага, Чехия). Показатели преломления определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23. Вискозиметрические измерения проводили с помощью вискозиметра Уббеллоде. Время истечения гексана составляло 54 с при 292 К. Было получено следующее соотношение между характеристической вязкостью в растворах *n*-гексана и  $M_n$  ППГ при 292 К:  $[\eta] = 1 \times 10^{-4} M_n^{0.80}$ , которое можно использовать в диапазоне молекулярных масс ППГ, равном  $10^3 - 10^4$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены пограничные кривые для растворов ППГ в *n*-гексане. Видно, что данные системы расслаиваются при охлаждении, т.е. обладают ВКТР. С увеличением ММ полимера критическая точка смещается в область меньших концентраций ППГ. Термодинамическими критериями ВКТР являются положительные значения энтальпии и энтропии смешения [29]. Действительно, в работе [30] было экспериментально показано, что ППГ в гексане растворяется с поглощением тепла и увеличением энтропии. При этом энергия когезии между однородными молекулами больше, чем между разнородными. Это обусловлено способностью макромолекул ППГ образовывать водородные связи друг с другом, что подтверждено методом ИК-спектроскопии [31].

Полученные данные были использованы для расчета параметра парного взаимодействия  $\chi_1$  с помощью уравнения [5]:

$$\chi_1 = \frac{\ln(\varphi_1''/\varphi_1') - \ln(\varphi_2''/\varphi_2')}{2(\varphi_2' - \varphi_2'')},$$

где  $\varphi_1'$  и  $\varphi_1''$  — объемные доли растворителя в сосуществующих фазах,  $\varphi_2'$  и  $\varphi_2''$  — объемные доли

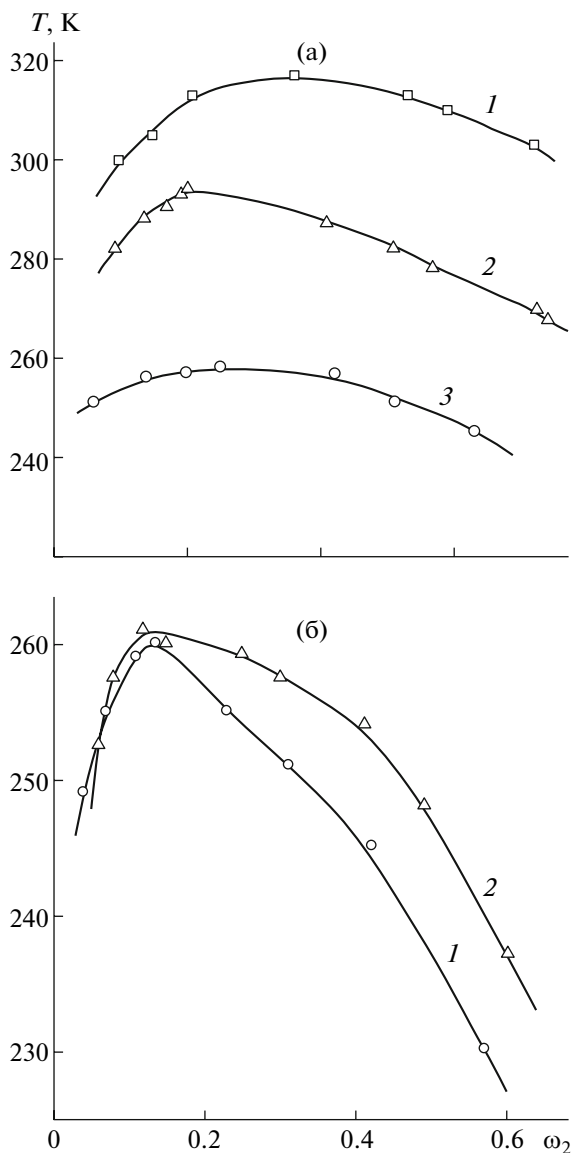


Рис. 1. Фазовые диаграммы растворов ППГ в *n*-гексане: а – ППГ ( $M_w = 500$ ) [30] (1), ППГ-1 (2) и ППГ-2 (3); б – ППГ-3 (1) и ППГ-4 (2).

ППГ в сосуществующих фазах,  $r_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента. За величину  $r_1$  принимали число групп  $\text{CH}_2$  в молекуле алкана.

Критическое значение  $\chi_{\text{крит}}$  рассчитывали по формуле [5]

$$\chi_{\text{крит}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r_1^{1/2}} + \frac{1}{r_2^{1/2}} \right]^2$$

При расчете использовали величину плотности ППГ, равную  $1.0126 \text{ г/см}^3$  [32]. Значения плотности *n*-алканов взяты из работы [33]. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Видно, что для всех систем при температурах ниже соответствующих КТР величины  $\chi_1 > \chi_{\text{крит}}$ , что согласуется с фазо-

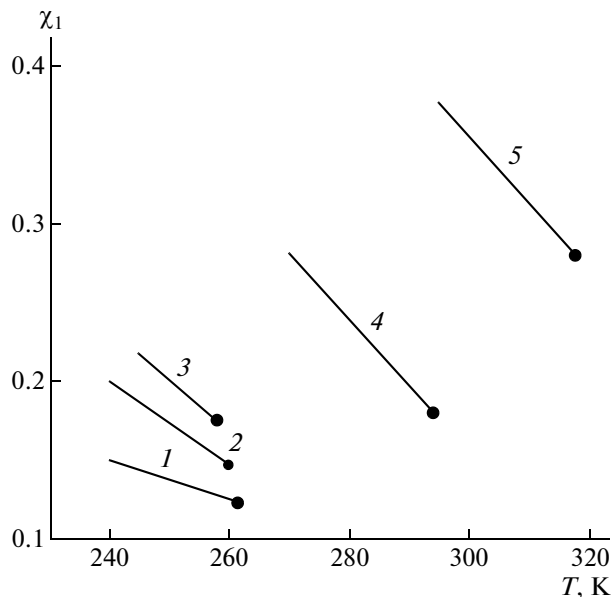


Рис. 2. Температурные зависимости  $\chi_1$  для систем ППГ-4 (1), ППГ-3 (2), ППГ-2 (3), ППГ-1 (4) и ППГ ( $M_w = 500$ ) (5) с *n*-гексаном. Темные точки отвечают  $\chi_{1 \text{ крит}}$ .

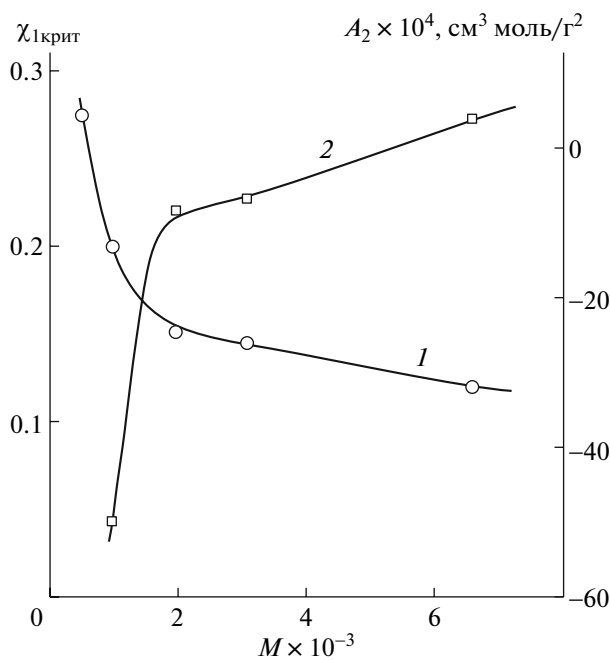


Рис. 3. Зависимости  $\chi_{1 \text{ крит}}$  (1) и  $A_2$  (2) от молекулярной массы ППГ для систем ППГ–*n*-гексан при 292 К.

выми диаграммами систем. При повышении температуры  $\chi_1$  уменьшается.

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением ММ ППГ  $T_{\text{ф.п}}$  не возрастают, как это обычно наблюдается [6, 7], а понижаются и затем



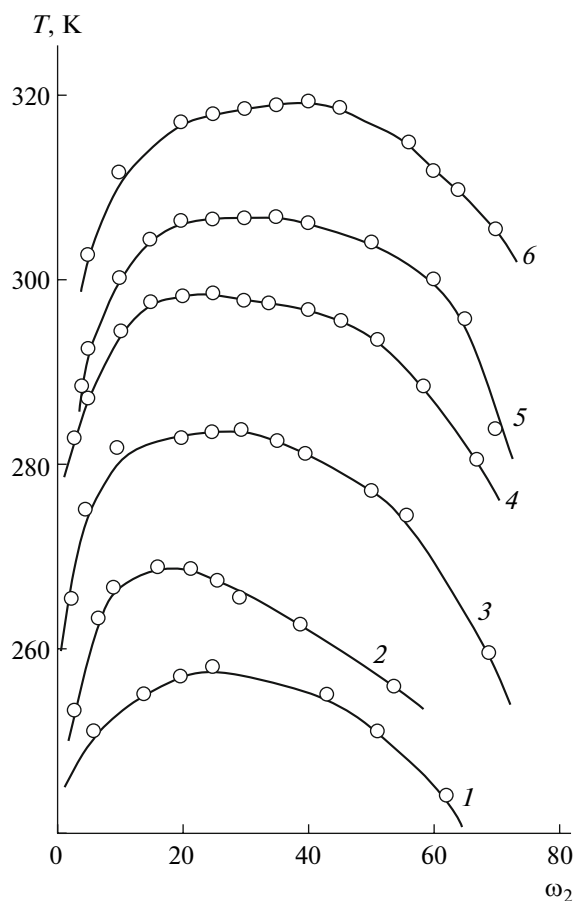


Рис. 4. Фазовые диаграммы систем ППГ-2 с гексаном (1), октаном (2), деканом (3), додеканом (4), тетрадеканом (5) и гексадеканом (6).

остаются практически постоянными. Это обусловлено влиянием на растворимость полимера изменения соотношения полярной и неполярной частей молекулы ППГ с увеличением его ММ. С повышением ММ уменьшение числа полярных концевых групп —ОН приводит к улучшению растворимости ППГ в неполярном растворителе *n*-гексане. Для ППГ с  $M_w = 500$  вклад групп ОН в свойства полиэфира наибольший. Ассоциация макромолекул ППГ вследствие образования водородных связей приводит к увеличению его эффективной массы и к ухудшению растворимости в *n*-гексане. Это подтверждается величинами вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  (рис. 3), рассчитанных по данным светорассеяния растворов ППГ. Видно, что  $A_2$  для системы ППГ-1–*n*-гексан является отрицательной величиной, т.е. *n*-гексан плохой растворитель данного образца полиэфира. Этому соответствуют высокие значения  $T_{ф.р.}$  С увеличением молекулярной массы ППГ  $A_2$  становится менее отрицательным, т.е. сродство гексана к полимеру возрастает. Это сопровождается понижением  $T_{ф.р.}$  и величины  $\chi_{1крит.}$  Обращает на

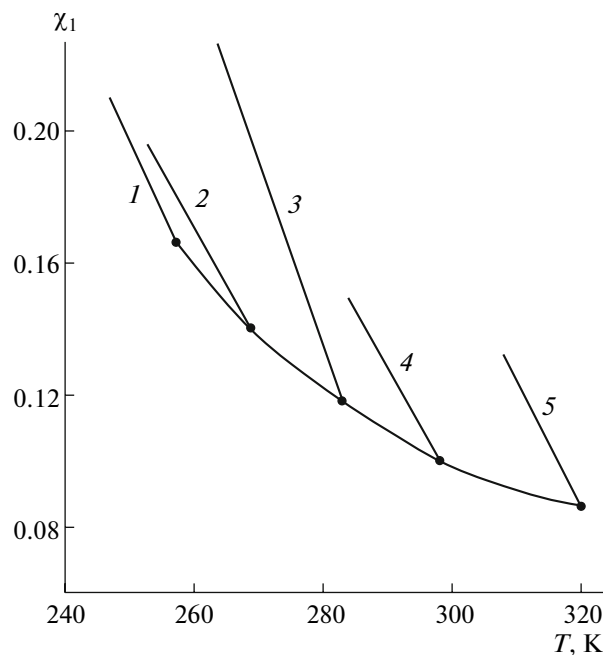


Рис. 5. Температурные зависимости  $\chi_1$  систем ППГ-2 с гексаном (1), октаном (2), деканом (3), додеканом (4), и гексадеканом (5). Темные точки отвечают  $\chi_{1крит.}$

себя внимание большая по порядку величина  $A_2$  для наиболее низкомолекулярного образца, что обычно наблюдается для растворов олигомеров [34].

На рис. 4 приведены фазовые диаграммы систем ППГ-2–алканы. Видно, что с увеличением размера молекул растворителя пограничные кривые и ВКТР смещаются в область более высоких температур. При этом зависимость ВКТР от числа атомов углерода в молекулах алканов увеличивается линейно. Повышение ВКТР на одну группу  $\text{CH}_2$  составляет 6.1 К. С увеличением размера молекул растворителя возрастает критическая концентрация систем.

Рассчитанные значения  $\chi_1$  и  $\chi_{1крит.}$  приведены на рис. 5. Видно, что с увеличением размеров молекул растворителей величина  $\chi_{1крит.}$  уменьшается, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия компонентов. При повышении температуры  $\chi_1$  уменьшается, что говорит об улучшении взаимодействия между компонентами и согласуется с фазовыми диаграммами систем. Температуры, отвечающие  $\chi_{1крит.}$ , хорошо согласуются с экспериментально определенными ВКТР.

Работа выполнена по интеграционному проекту в рамках Программы совместных исследований Уральского государственного университета,

Сибирского отделения Российского отделения наук и Уральского отделения Российской академии наук.

Авторы благодарят Е.В. Филатову за участие в работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
3. Нестеров А.Е., Лунатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
4. Вишневков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
5. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
6. Вишневков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
7. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
8. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003.
9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
10. Charlet G., Delmas G. // *Polymer*. 1981. V. 22. № 9. P. 1181.
11. Charlet G., Ducasse R., Delmas G. // *Polymer*. 1981. V. 22. № 9. P. 1190.
12. Bataille P. // *J. Chem. Engineering Data*. 1974. V. 19. № 3. P. 224.
13. Cowie J.M.G., McEwen I.J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*. 1976. V. 72. № 2. P. 526.
14. Patterson D., Delmas G., Somsyncky T. // *Polymer*. 1967. V. 8. № 2. P. 503.
15. Liddel A.H., Swinton F.L. // *Discuss. Faraday Soc.* 1970. V. 49. P. 115.
16. Zeman Z., Biroš, Delmas G., Patterson D. // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. № 8. P. 1206.
17. Андреева В.М., Аникеева А.А., Вишневков С.А., Тагер А.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1970. Т. 12. № 11. С. 789.
18. Kuwahara N., Saeki S., Konno Sh., Nakata M., Kaneko M. // *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.* 1975. V. 18. P. 39.
19. Lath D., Bohdanecky M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1977. V. 15. № 9. P. 555.
20. Gechele G.B., Crescentini L. // *J. Polym. Sci. A*. 1965. V. 3. № 10. P. 3599.
21. Zlopis J., Albert A., Usobiaga P. // *Eur. Polym. J.* 1967. V. 3. № 2. P. 259.
22. Fox T.G. jr., Flory P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. № 5. P. 1915.
23. Kuwahara N. // *J. Polym. Sci. A*. 1963. V. 1. № 7. P. 2395.
24. Хасбиуллин Р.Р. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: 2003.
25. Вишневков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993.
26. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Л.: Гостехиздат, 1959.
27. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
28. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
29. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. М.: Наука, 1968.
30. Тагер А.А., Адамова Л.В., Бессонов Ю.С., Кузнецов В.Н., Плюснина Т.А., Солдатов В.В., Цилипоткина М.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1972. Т. 14. № 9. С. 1991.
31. Лирова Б.И., Смолянский А.Л., Савченко Т.А., Тагер А.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1972. Т. 14. № 4. С. 265.
32. Кузнецов В.Н., Лесневская Л.В., Петрова В.А., Вилесова М.С., Коган В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 1969. Т. 11. № 1. С. 213.
33. Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
34. Elias H.G., Lys H. // *Makromol. Chem.* 1966. B. 92. № 1. S. 1.

УДК 541.64:539.2:547.315.2

## О СТРУКТУРЕ ПОЛИБУТАДИЕНОВ И СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

© 2009 г. Н. М. Ливанова, С. Г. Карпова, А. А. Попов

Учреждение Российской академии наук

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

119334 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 10.04.2008 г.

Принята в печать 27.01.2009 г.

Методом парамагнитного зонда с использованием радикалов разной величины (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил и 4-бензоат-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) исследовано влияние изомерного состава бутadiеновых звеньев в полибутadiенах и сополимерах бутadiена с акрилонитрилом на количество и размер упорядоченных структур. Установлена природа флуктуаций плотности и дефектных областей — областей сорбции радикалов. Показано, что упорядоченные области образованы стереорегулярными участками цепей, а дефектные обогащены изомерами бутadiена, отличными от содержащихся в преобладающем количестве.

В работе [1] исследована микроструктура и надмолекулярная структура тройных сополимеров этилена с пропиленом (СКЭПТ) методами ИК- и ЭПР-спектроскопии. Методом парамагнитного зонда на температурных зависимостях времени корреляции  $\tau_c$  в аррениусовских координатах в микроблочных сополимерах при высокой степени изотактичности пропиленовых звеньев обнаружены переходы, связанные с распадом надмолекулярных структур, образованных не только этиленовыми, но и пропиленовыми последовательностями [1]. Впоследствии их наличие было подтверждено термомеханическим анализом сополимеров [2]. В предположении об одинаковой растворимости радикала и распределении его по частотам вращения в аморфных областях гомополимеров и сополимеров было с высокой точностью рассчитано время корреляции зонда в СКЭПТ по аддитивному вкладу каждого из компонентов в соответствии с его массовой долей за вычетом количества упорядоченных структур. Последние определены по содержанию фракции, не растворимой в толуоле при комнатной температуре. Таким образом, метод парамагнитного зонда является тонким инструментом исследования молекулярной и надмолекулярной организации эластомеров.

В настоящей работе этот метод использован для исследования молекулярной подвижности в эластомерах бутadiена с различной стереоизомерией звеньев и его сополимерах с акрилонитрилом (БНК). Они характеризуются в большинстве случаев значительным преобладанием одного

изомера бутadiеновых звеньев над другими (*цис*-1,4- в ПБ или *транс*-1,4- в БНК) (табл. 1). Исследована температурная зависимость вращательной подвижности радикалов-зондов разного размера: ТЕМПО и 4-бензоат-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (БЗОНО) в данных эластомерах [3, 4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полибутadiены *цис*-ПБ, СКД и СКДЛ, полученный на литиевом катализаторе (СКДЛ), с различной стереорегулярностью макромолекул и сополимеры бутadiена с акрилонитрилом марок БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 (содержание АН 18, 28 и 40 мас. %). В пленках, полученных из раствора в  $CCl_4$  или хлороформе, методом ИК-спектроско-

**Таблица 1.** Изомерный состав бутadiеновых звеньев в ПБ различных марок и сополимерах бутadiена с акрилонитрилом

Эластомер	Содержание изомера*, %		
	<i>транс</i> -1,4	1,2	<i>цис</i> -1,4
<i>Цис</i> -1,4-ПБ	0.89	0.6	98.5
СКД	3.8	2.5	93.7
СКДЛ	47.0	8.8	44.2
БНКС-18	82.0	8.2	9.8
БНКС-28	76.4	14.4	9.2
БНКС-40	93.0	4.4	2.6

\* В бутadiеновой части полимера.

E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru (Ливанова Надежда Михайловна).

Таблица 2. Аррениусовские параметры вращения зондов в полимерах и  $\tau_c$  при 24.5°C

Эластомер	$\tau_c \times 10^{10}, \text{с}$ (24.5°C)	$E_1$	$E_2$	$\tau_o^{(1)}, \text{с}$	$\tau_o^{(2)}, \text{с}$	Температура начала перехода, К
		кДж/моль				
ТЕМПО						
Цис-1,4-ПБ	0.89	33.5	56	$1.1 \times 10^{-16}$	$2.5 \times 10^{-20}$	323
СКД	0.5	24.4	54.1	$2.7 \times 10^{-15}$	$2.8 \times 10^{-20}$	314
СКДЛ	0.9	17.2	48.5	$8.5 \times 10^{-14}$	$4.4 \times 10^{-19}$	308
БНКС-18	7.4	33.8	54.6	$9.3 \times 10^{-16}$	$1.5 \times 10^{-19}$	311
БНКС-28	17.8	14.4	65.2	$5.6 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-20}$	306
БНКС-40	23.4	20.1	76.4	$7.8 \times 10^{-13}$	$3.8 \times 10^{-22}$	317
БЗОНО						
Цис-1,4-ПБ	4.0	44.3	33.0	$5.8 \times 10^{-18}$	$4.5 \times 10^{-16}$	313
СКД	5.0	44.0	35.8	$8.0 \times 10^{-18}$	$2.0 \times 10^{-16}$	309
СКДЛ	7.9	46.5	43.3	$5.0 \times 10^{-18}$	$1.7 \times 10^{-17}$	308
БНКС-18	72.0	76.0	37.0	$1.9 \times 10^{-22}$	$9.7 \times 10^{-16}$	308
БНКС-28	100.0	51.0	49.0	$8.8 \times 10^{-18}$	$2.2 \times 10^{-17}$	313
БНКС-40	93.3	34.0	46.6	$9.1 \times 10^{-15}$	$8.1 \times 10^{-17}$	333

Примечание.  $E_i$  и  $\tau_o^{(i)}$  – эффективные энергии активации и предэкспоненциальные множители при температурах ниже ( $i = 1$ ) и выше ( $i = 2$ ) температуры начала перехода.

пии определяли изомерный состав бутадиеновых звеньев (содержание *транс*-1,4-, *цис*-1,4- и 1,2-изомеров по полосам 967, 730 и 911  $\text{см}^{-1}$  соответственно [5]). Расчет проводили с использованием коэффициентов экстинкции, приведенных в работе [6], результаты даны в табл. 1.

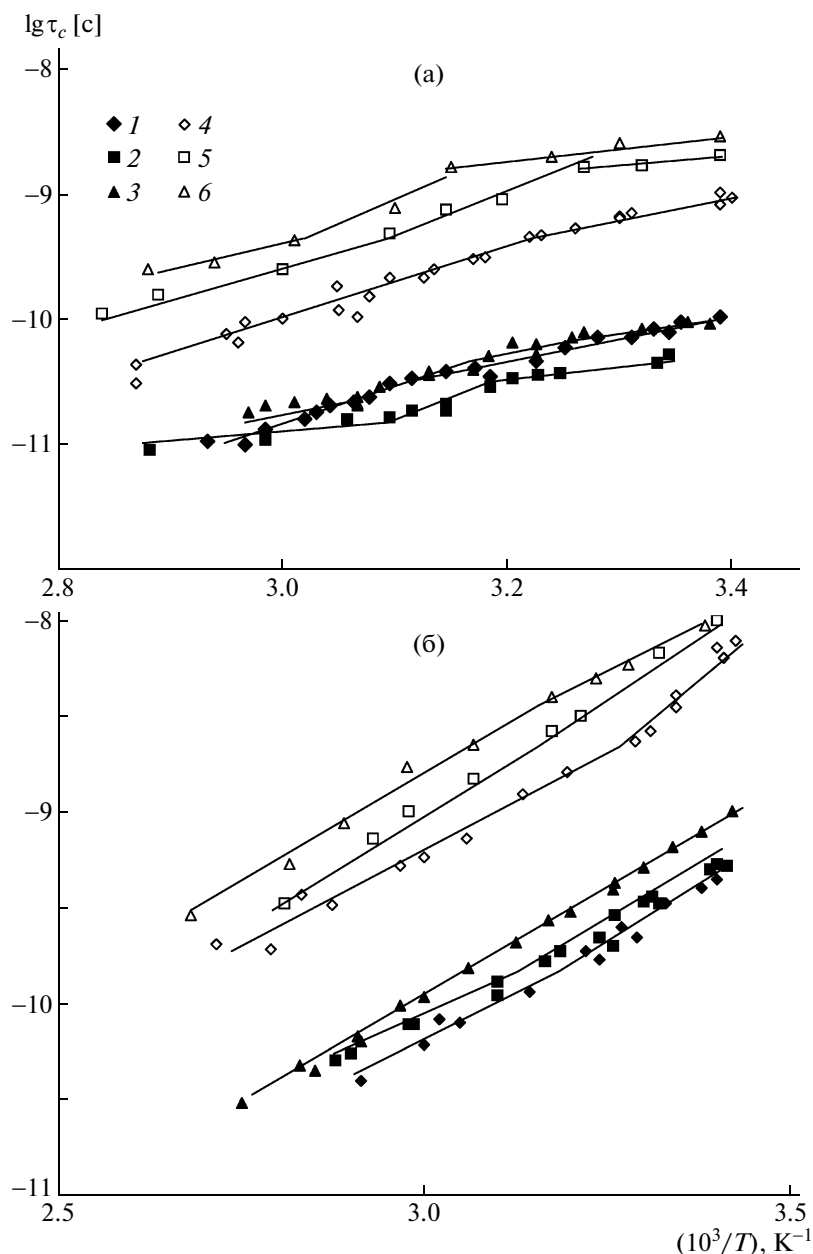
Методом ЭПР-спектроскопии исследовали вращательную подвижность, характеризующуюся временем корреляции  $\tau_c$ , радикалов ТЕМПО и БЗОНО [3, 4] в интервале 20–90°C на радиоспектрометре ЭПР-В. Насыщение эластомеров радикалом ТЕМПО осуществляли из газовой фазы при комнатной температуре в течение трех дней. Затем образцы выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких дней. При хранении образцов происходила десорбция радикала из дефектных областей большого размера (пор, пустот), в которых полимер практически не влияет на вращательную подвижность радикала. Радикал БЗОНО вводили в полимеры из раствора в ацетоне (в ПБ) или *n*-гептане (в БНК) с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л и последующим испарением растворителя при комнатной температуре. В ПБ и БНКС-18 спектр ЭПР зонда ТЕМПО представляет собой классический триплет. В БНКС-28 и БНКС-40 для обоих радикалов при комнатной температуре форма спектра указывает на гетерогенность структуры, т.е. на наличие быстрой и медленной компонент. Для БЗОНО спектр имеет вид, типичный для анизотропного вращения, характеризующегося различной частотой вращения

вокруг разных молекулярных осей. Величины  $\tau_c$  при 24.5°C приведены в табл. 2. Ошибка измерения  $\tau_c$  составляет 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По температурной зависимости времени корреляции  $\tau_c$  вращательной подвижности зондов ТЕМПО и БЗОНО в ПБ и их сополимерах с акрилонитрилом (рис. 1) рассчитана эффективная энергия активации  $E_{\text{эф}}$  вращательной подвижности радикалов (табл. 2). Расчет проведен для различных участков кривых в координатах Аррениуса, отвечающих разным релаксационным процессам, связанным с надмолекулярной структурой. Коэффициент корреляции  $R^2$  при аппроксимации линейных участков кривых на рис. 1 составляет 0.82–0.97.

Методом релаксационной спектроскопии в стереорегулярных полибутадиенах (СКД) и БНК в области высокоэластического плато обнаружено до трех  $\lambda$ -релаксационных процессов, обусловленных молекулярной подвижностью более громоздких, чем сегменты, структурных элементов – микроблоков, с энергией активации, равной энергии активации вязкого течения эластомера [7]. Это означает, что кинетической единицей в медленных релаксационных  $\lambda$ -процессах является сегмент. Механизм молекулярной подвижности микроблоков состоит в их образовании и распаде путем флуктуационного прилипа-



**Рис. 1.** Зависимость времени корреляции вращательной подвижности радикала ТЕМПО (а) и БЗОНО (б) от температуры в координатах Аррениуса для *цис*-ПБ (1), СКД (2), СКДЛ (3), БНКС-18 (4), БНКС-28 (5) и БНКС-40 (6).

ния и отрыва сегментов как отдельных кинетических единиц [7]. Флуктуационные структуры в эластомерах обнаружены также методом термомеханического анализа, по энергетическим параметрам растворения и диффузии низкомолекулярных веществ, методом ИК-спектроскопии [8–12].

Наличие упорядоченных микрообластей, их распределение по размерам определяется, как показано ниже (см. также работу [13]), микротаكتичностью (геометрическим подобием участков цепей) и температурой. Мы исходили из положе-

ния, что молекулярная динамика участков полимерных цепей в дефекте зависит от подвижности регулярных фрагментов цепей, входящих в упорядоченные структуры. Переходы связаны с размораживанием молекулярной подвижности во флуктуационных структурах, образованных звеньями в преобладающей конфигурации, и их перестройкой [7–13].

Радикалы (как всякое низкомолекулярное соединение) сорбируются областями полимера с нарушениями ближнего порядка в расположении цепей [14]. Наиболее вероятно появление таких

областей в местах стыков различных изомеров бутadiеновых звеньев в силу отсутствия их геометрического подобия [13, 15]. При хранении образцов при комнатной температуре в течение нескольких дней радикал ТЕМПО остается в тех областях, откуда его десорбция затруднена, т.е. в областях с достаточно плотной упаковкой цепей, в которых имеется необходимый для него свободный объем. Условием образования свободного объема может являться нарушение стереорегулярности цепи. В области с упорядоченной структурой и заторможенной молекулярной подвижностью радикал проникнуть не может.

Стереорегулярные ПБ с содержанием *цис*-1,4-звеньев более 99% кристаллизуются с максимальной температурой плавления 12.5°C; при содержании *цис*-1,4-изомеров 98% они способны к кристаллизации с температурой плавления 0°C, и при комнатной температуре в них сохраняются упорядоченные структуры. В СКД с 90% *цис*-1,4-звеньев максимальная кристалличность 55% (-37°C), с 81% *цис*-1,4-звеньев кристалличность незначительная [16]. Показано, что при фотохимической изомеризации кристалличность появляется при содержании *транс*-1,4-звеньев более 75% [17]. Однако, если *транс*-1,4-изомеров меньше ~20%, то происходит низкотемпературная кристаллизация *цис*-1,4-структур [18].

Экспериментально определенные температуры плавления  $T_m$  зависят от содержания звеньев разной конфигурации, а также от длительности, температуры кристаллизации и скорости плавления [16]. При содержании *цис*-1,4-звеньев 96.4% методом ДТА были обнаружены два перекрывающихся эндотермических пика, когда производили быстрое охлаждение и медленное нагревание [19]. Данные ДТА и дилатометрии зависят от частоты и случайности повторения вдоль полимерной цепи звеньев со структурой, отличной от *цис*-1,4-конфигурации [16]. Таким образом, способность к упорядочиванию или кристаллизации определяется стереорегулярностью цепей эластомера. Это подтверждается приведенными ниже данными ЭПР-спектроскопии.

Для *цис*-ПБ, СКД и СКДЛ с разным соотношением изомеров бутadiеновых звеньев эффективная энергия активации вращения радикала ТЕМПО в области температур до перехода  $E_1$  линейно снижается с ростом содержания тех изомеров, которые присутствуют в малом количестве: *транс*-1,4- и 1,2-звеньев (рис. 2). В *цис*-ПБ и СКД суммарное количество *транс*-1,4- и 1,2-звеньев невелико (менее 10%) (табл.1), поэтому можно полагать, что их распределение по цепи носит статистический характер. По данным работы [20], СКДЛ, синтезированный на *n*-BuLi-катализаторе, содержит блоки *цис*- и *транс*-изомеров, соединенных виниловыми звеньями. Следовательно, в нем существуют лишь стыки состава *цис*-

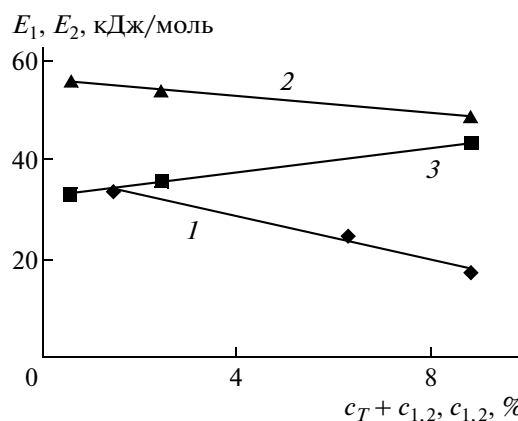


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации вращательной подвижности радикалов  $E_1$  (1) и  $E_2$  (2, 3) от суммарного содержания в полибутadiенах *транс*-1,4- и 1,2-звеньев  $c_T + c_{1,2}$  (1) и содержания 1,2-конформеров  $c_{1,2}$  (2, 3). 1, 2 — ТЕМПО, 3 — БЗОНО.

1,4-звенья—1,2-звенья—*транс*-1,4-звенья. *Цис*-1,4- и *транс*-1,4-изомеры образуют флуктуационные структуры [11]. Таким образом, наименее упорядоченные области обогащены 1,2-звеньями, находящимися между *цис*-1,4- и *транс*-1,4-изомерами. Вследствие этого для СКДЛ значение  $E_1$  ложится на линейную зависимость  $E_1$  от изомерного состава бутadiеновых звеньев (рис. 2), если по оси абсцисс отложено содержание 1,2-звеньев (8.8%) (табл. 1).

Эффективная энергия активации вращательной подвижности зонда уменьшается пропорционально снижению стереорегулярности цепей и размеров упорядоченных структур (табл. 1 и 2, рис. 2). Это согласуется с данными, приведенными в работе [16], в которой образец ПБ, синтезированный на катализаторе типа ALR<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub>, при селективном экстрагировании разделен на фракции с разным содержанием *цис*-1,4-звеньев, что, по мнению авторов, указывает “на некоторую степень простого комбинирования звеньев с различным по структуре составом”.

В случае *цис*-ПБ с содержанием *цис*-1,4-звеньев 98.5% и количеством *транс*-1,4- и 1,2-изомеров ~1.5% энергия активации вращательной подвижности зонда на первом участке кривой  $\tau_c(T)$  (рис. 1), отвечающем температурам 20–50°C, составляет 33,5 кДж/моль (табл. 2). Это соответствует данным работы [7], в которой показано, что для монодисперсного ПБ энергия активации низкочастотного релаксационного процесса, связанного с подвижностью микроблоков надмолекулярных структур и  $\lambda$ -процессами, равна 34 кДж/моль.

В СКД с содержанием *цис*-1,4-звеньев 93.7% имеются структуры, образованные последова-

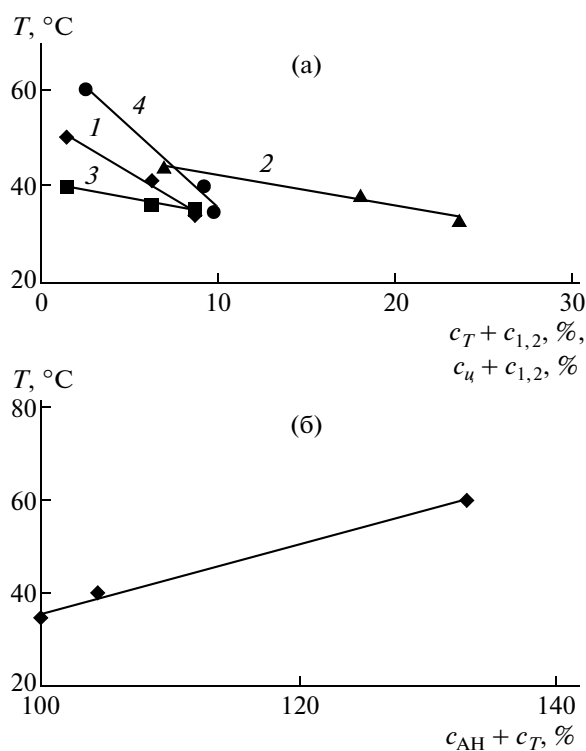


Рис. 3. а – Зависимость температуры перехода в полибутадиенах (1, 3) и БНК (2, 4) от суммарного содержания *транс*-1,4- и 1,2-звеньев  $c_T + c_{1,2}$  (1, 3) и *цис*-1,4- и 1,2-бутадиеновых звеньев  $c_u + c_{1,2}$  (2) и содержания *цис*-1,4-изомеров  $c_u$  (4); 1, 2 – ТЕМПО, 3, 4 – БЗОНО; б – зависимость температуры перехода в БНК с зондом БЗОНО от суммарного содержания АН+ *транс*-1,4-звеньев  $c_{AN} + c_T$ .

тельностью этих звеньев, но в силу большего, чем в *цис*-ПБ, содержания *транс*-1,4- и 1,2-звеньев и, следовательно, меньшей стереорегулярности цепи их количество и размер меньше, чем в *цис*-ПБ. Вследствие этого ниже температура перехода (табл. 2). Эффективная энергия активации вращения ТЕМПО в СКД (22.5 кДж/моль) близка к энергии активации вязкого течения, найденной для ПБ с содержанием *цис*-1,4-звеньев 92% (23.5 кДж/моль), а также к энергии активации диффузии серы в СКД (23.1 кДж/моль) [7, 10, 21].

Таким образом, значение  $E_{эф}$  в СКД равно энергии активации вязкого течения ПБ близкого изомерного состава. Радикал в СКД сорбируется областями нарушения микротактичности цепи, образованными теми же чередованиями изомеров, что и в *цис*-1,4-ПБ.

В СКДЛ при примерно равном содержании *цис*-1,4- и *транс*-1,4-изомеров до температуры перехода (35°C) эффективная энергия активации вращательной подвижности радикала составляет 17.5 кДж/моль. Полученное значение температуры перехода соответствует данным работы [11].

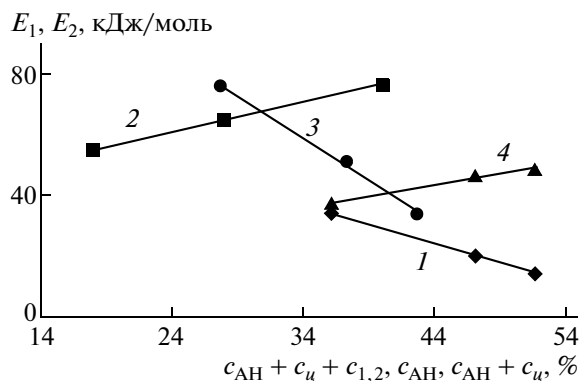


Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации вращательной подвижности радикала  $E_1$  (1, 3) и  $E_2$  (2, 4) от суммарного содержания АН+ *цис*-1,4- + 1,2-звеньев  $c_{AN} + c_u + c_{1,2}$  (1, 4),  $c_{AN}$  (2) и  $c_{AN} + c_u$  (3). 1, 2 – ТЕМПО, 3, 4 – БЗОНО.

Следовательно, если регулярные участки цепей входят в состав упорядоченных структур, то полимерные цепи в неупорядоченных областях (областях сорбции радикала) обогащены изомерами бутадиена, содержащимися в малом количестве.

Аналогично  $E_1$  температура перехода также линейно снижается с увеличением содержания *транс*-1,4- и 1,2-изомеров в полибутадиенах (рис. 3). Это подтверждает вывод о том, что температурная зависимость подвижности радикала при низких температурах определяется размером стереорегулярных участков цепи и упорядоченных структур, образованных ими.

Эффективная энергия активации вращения радикала ТЕМПО  $E_2$ , относящаяся к температурам больше температуры перехода, выше, чем  $E_1$ , и незначительно снижается по линейному закону с увеличением содержания 1,2-изомера (рис. 2). Значит, переход связан с распадом первичных структур, раздвижением цепей вследствие роста сегментальной подвижности, в результате чего на подвижность радикала начинают оказывать влияние только виниловые звенья с боковыми двойными связями.

В сополимерах бутадиена с акрилонитрилом с разным содержанием полярных звеньев и различным соотношением изомеров бутадиенового сомономера (табл. 1, 2) эффективные энергии активации вращательной подвижности зонда ТЕМПО, соответствующие первому участку аррениусовской зависимости  $\tau_c(T)$ , также линейно снижаются с увеличением количества всех нарушений регулярности бутадиенового компонента ( $\Sigma$ АН-звенья + *цис*-1,4-звенья + 1,2-звенья) (рис. 4). Величина  $E_2$ , отвечающая температурам выше температуры перехода, линейно растет с увеличением содержания АН в сополимере – по-

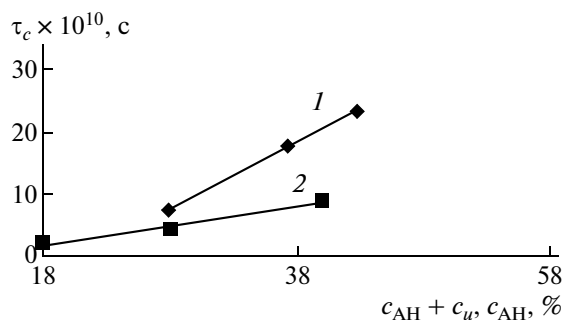


Рис. 5. Зависимость вращательной подвижности радикала ТЕМПО от суммарного содержания АН и *цис*-1,4-звеньев  $c_{\text{АН}} + c_{\text{ц}}$  при 24.5°C (1) и от  $c_{\text{АН}}$  при 50°C (2).

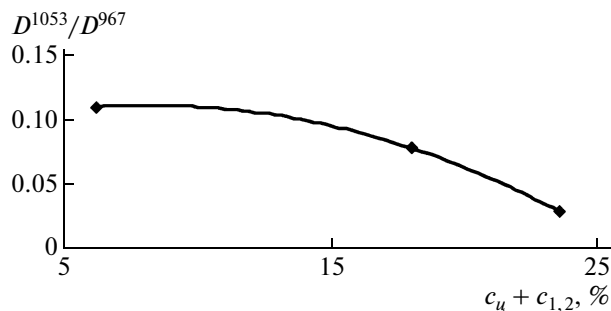


Рис. 6. Отношение оптических плотностей полос 1053 и 967  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующее долю упорядоченных структур в БНК в зависимости от суммарного содержания *цис*-1,4- и 1,2-звеньев  $c_{\text{ц}} + c_{1,2}$ .

лярных звеньев с высокой энергией когезии вследствие сильного диполь-дипольного взаимодействия нитрильных групп, значительно повышающих жесткость цепи. Таким образом, в результате перехода сегментальная подвижность настолько повышается, что цепи раздвигаются и влияние изомеров бутадиеновых звеньев становится незаметным на фоне сильного взаимодействия полярных групп, сильно снижающих гибкость цепей. Вследствие этого на участке до перехода наблюдается рост  $\tau_c$  с увеличением  $\Sigma\text{АН} + \text{цис-1,4-звеньев}$ , а выше перехода — с повышением содержания АН (рис. 5). Отсюда можно заключить, что зонд ТЕМПО первоначально находится в дефектах, содержащих преимущественно стыки *цис*-1,4- и *транс*-1,4-изомеров, а 1,2-звенья препятствуют диффузии радикала.

В ПБ и в БНК при температурах выше температуры перехода на подвижность радикала ТЕМПО влияют боковые виниловые звенья или нитрильные группы. БНК зонд ТЕМПО сорбируется участками матрицы, содержащими стыки *цис*-1,4- и *транс*-1,4-изомеров бутадиена. В обоих случаях чем больше количество дефектов стереоструктуры бутадиеновой части цепи, тем ниже эффективная энергия активации вращательной подвижности радикала.

На рис. 6 представлено отношение интенсивностей полосы 1053  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей *транс*-1,4-звеньям в кристаллитах, и полосы 967  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующей общее содержание *транс*-1,4-изомеров [5], в зависимости от суммарного содержания 1,2- и *цис*-1,4-изомеров. С ростом их содержания упорядоченность *транс*-1,4-звеньев уменьшается. Наименее упорядоченной структурой обладает БНКС-28, наиболее упорядоченной — БНКС-40. Как показано в работе [16], при содержании *транс*-1,4-звеньев более 75% кристалличность проявляется при комнатной температуре. Полная аморфизация свидетельствует о статистическом распределении *транс*-1,4-звеньев. Следовательно, в БНКС-40

при высоком содержании звеньев АН имеются в наибольшем количестве структуры, образованные как сильными диполь-дипольными связями между нитрильными группами, так и *транс*-1,4-бутадиеновыми последовательностями [7, 12, 22].

Зонд БЗОНО с большой ММ, асимметрией формы и анизотропией вращения введен в эластомеры из растворов, в результате чего структура образца может отличаться от первоначальной. Молекулы ТЕМПО занимают те дефекты, которые имеются в полимере, а радикал БЗОНО, по видимому, отчасти формирует дефект по мере испарения растворителя. Этим можно объяснить различный характер аррениусовских зависимостей  $\tau_c(T)$  для ТЕМПО и БЗОНО (рис. 1).

Из рис. 1 и табл. 2 следует, что при использовании БЗОНО четко выраженные релаксационные переходы наблюдаются для *цис*-ПБ, СКД, БНКС-18 и БНКС-40. Линейность зависимостей  $\tau_c(T)$  или небольшая разница в величинах  $E_{\text{эф}}$  на первом и втором участках свидетельствует об отсутствии упорядоченных структур или незначительности их влияния на подвижность радикала (об их отсутствии или малом размере в СКДЛ и БНКС-28).

Радикал БЗОНО находится в окружении неупорядоченных дефектных бутадиеновых участков цепей большой протяженности в отличие от ТЕМПО, что, по-видимому, влияет на величину  $E_{\text{эф}}$ .

Одинаковые величины  $E_1$  для БЗОНО в полибутадиенах (рис. 2) независимо от стереорегулярности цепи эластомера можно интерпретировать как следствие нахождения зонда в больших дефектах с одинаковой структурой, а близкие температуры релаксационных переходов (рис. 3), более низкие, чем для ТЕМПО, — как результат меньшего размера упорядоченных структур. Величина  $E_2$  для БЗОНО незначительно повышается с ростом содержания в эластомерах 1,2-изомеров бутадиеновых звеньев (по аналогии с



ТЕМПО) (рис. 2), что можно объяснить некоторыми затруднениями для вращательной подвижности большого зонда, создаваемыми боковыми звеньями цепи.

В сополимерах бутадиена с АН эффективная энергия  $E_1$  для БЗОНО линейно снижается с ростом содержания звеньев АН и *цис*-1,4-изомеров (рис. 4). Из этого можно заключить, что радикал находится в дефектах, в которых нет 1,2-звеньев, препятствующих свободному вращению радикала.

Температура перехода растет пропорционально суммарному содержанию АН и *транс*-1,4-звеньев (рис. 3б) и падает с повышением количества *цис*-1,4-звеньев (рис. 3а), т.е. с увеличением содержания изомеров, нарушающих регулярность участков цепи в *транс*-1,4-конфигурации, что подтверждает вывод о том, что в дефектах не содержатся боковые 1,2-звенья. Поскольку температура перехода с БЗОНО выше, чем с ТЕМПО, на подвижность радикала влияют флуктуационные образования значительного размера. Величина  $E_2$  для БЗОНО возрастает пропорционально количеству АН + *цис*-1,4- + 1,2-звеньев, что объясняется влиянием полярных нитрильных групп и 1,2-звеньев на жесткость цепи. С размораживанием подвижности фрагментов цепей, входящих в упорядоченные структуры, и их раздвижением для зонда становятся доступны области матрицы с виниловыми звеньями.

В БНКС-18 упорядоченные области, по-видимому, имеют небольшой размер и широкое распределение по размерам, вследствие чего фиксируется область распада с высокой эффективной энергией активации и низкой температурой перехода. В БНКС-28 аррениусовская зависимость  $\tau_c(T)$  практически линейна, что свидетельствует об очень малом количестве флуктуационных структур. В БНКС-40, где число *цис*-1,4- и 1,2-бутадиеновых звеньев очень мало (табл. 1), наблюдается переход при максимальной температуре (60°C), связанный с распадом упорядоченных структур бутадиеновых звеньев наибольшего размера.

Результаты, полученные с использованием различных зондов, позволяют сделать следующие выводы. Маленький радикал ТЕМПО дает более полную информацию о структуре полимера и природе дефектных областей в нем. Введение зонда из раствора связано с изменением первоначальной структурной организации эластомера. Для некоторых систем это может представлять интерес. Радикал сорбируется областями полимерной матрицы, содержащими бутадиеновые звенья. Дефектные области включают участки цепей с чередованиями различных изомеров бутадиеновых звеньев. На их подвижность влияют регулярные участки цепей, входящие в состав упо-

рядоченных структур, что является еще одним подтверждением существования последних.

В работе [23] была исследована структура межфазного слоя в сшитых смесях бутадиен-нитрильных и этиленпропилендиеновых эластомеров. О структуре межфазного слоя судили по отклонению равновесной степени набухания совулканизата от аддитивной величины в неполярном растворителе *n*-гептане [24, 25]. Отклонение обусловлено меньшей плотностью зоны взаимодействия полимерных компонентов и меньшим количеством сшивок между ними по сравнению с фазами. Было обнаружено усиление межфазного взаимодействия с ростом количества *цис*-1,4- и 1,2-изомеров бутадиеновых звеньев в БНК. Этот эффект был объяснен нарушением стереорегулярности цепи и упорядоченности в расположении цепей, вытеснением участков цепей с указанными изомерами в неупорядоченные области полимера, которые только и могут участвовать в формировании межфазного слоя [26–29]. Результаты настоящей работы подтверждают правильность этих выводов.

Авторы благодарят Л.В. Соколову за предоставленные образцы полибутадиенов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 417.
2. Ливанова Н.М., Евреинов Ю.В., Попов А.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 903.
3. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
4. Вассерман А.М., Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Нейман М.Б. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1930.
5. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akad.-Verlag, 1972.
6. Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П. // Завод. лаб. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
7. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. С. 175, 184.
8. Каргин В.А., Берестнева З.Я., Калашикова В.Г. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 2. С. 203.
9. Лебедев В.П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 127.
10. Vartenew G.M. // Plaste Kautsch. 1970. В. 17. № 10. С. 727.
11. Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Николаева О.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 352.
12. Гришин В.С., Туторский И.А., Юровская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1967.
13. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.

14. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
15. Куличихин В.Г., Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Редькина Л.И., Копьева И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 10. С. 739.
16. The Stereo Rubbers / Ed. by William Saltmen M. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1979. V. 2.
17. Ягфаров М.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1264.
18. Collins E.A., Chandler L.A. // Rubber Chem. Technol. 1966. V. 39. P. 193.
19. Golub M. // J. Polym. Sci. 1957. V. 25. P. 373.
20. Mochel V.D. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 4. P. 1009.
21. Гришин В.С., Титорский И.А., Потапов Е.Э. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 130.
22. Соколова Л.В., Коновалова О.А., Шеринев В.А., // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 716.
23. Ливанова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1424.
24. Запп Р.Л. Многокомпонентные полимерные системы / Под ред. Р.Ф. Голда. М.: Химия, 1974. С. 114.
25. Леднев Ю.Н., Захаров Н.Д., Захаркин О.А., Кулезнев В.Н., Усачев С.В. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 170.
26. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
27. Орехов С.В., Захаров Н.Д., Кулезнев В.Н., Догадкин Б.А. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 2. С. 245.
28. Воюцкий С.С., Вакула В.Л. // Механика полимеров. 1969. Т. 3. № 13. С. 455.
29. Каменский А.Н., Фодиман Н.М., Воюцкий С.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 394.

УДК 541.64:539.199:534.24

## ВКЛАД ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН РЭЛЕЯ В ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА<sup>1</sup>

© 2009 г. В. В. Клепка\*, Б. Б. Колупаев\*, Е. В. Лебедев\*, В. А. Машенко\*\*

\*Институт химии высокомолекулярных соединений  
Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

\*\*Ровенский государственный гуманитарный университет  
33000 Ровно, Остафова, 31

Поступила в редакцию 31.05.2007 г.  
Принята в печать 27.01.2009 г.

Методом поверхностных акустических волн установлена частотная и температурная зависимости мольной теплоемкости ПВХ от величины вклада рэлеевского локального компонента, продольных и поперечных колебаний структурных элементов полимера. Проведено сравнение результатов расчета с данными эксперимента в зависимости от релаксационного состояния системы.

При изучении структуры и свойств полимеров важное значение имеют акустические методы [1]. Они особенно перспективны при исследовании аморфных полимеров, наблюдение структурных особенностей которых прямыми методами затруднено [2]. В них могут существовать только флуктуационные (что не исключает дискретность их формы) структурные элементы (микроблоки) с конечным временем жизни  $\tau_{2,i}$ , так что макроскопическому аморфному полимеру приписывают релаксационный спектр, аналогичный отдельной макромолекуле [1, 3]. Энергообменные процессы в таких телах рассматриваются как распространение упругих волн различной частоты [4].

В общем случае набор частот, их спектральная плотность и другие характеристики колебательного спектра аморфного полимера весьма сложны [1]. При этом необходимо учитывать, что вместо собственного атома в макромолекуле может находиться “искаженный” атом в виде примеси, вакансии, перестановки, инверсии присоединения и(или) химические (“голова к хвосту” или наоборот), конформационные, стереохимические и другие нарушения структуры в виде дефектов. Такие дефекты влияют на колебательные спектры полимеров. Большинство структурных дефектов обычно не входят в кристаллическую решетку [5]. Поэтому с увеличением их концентрации степень кристалличности полимера снижается, и вклад

аморфных областей в колебательный спектр полимера становится значительным.

Однако завершенной теории колебаний нерегулярных цепей или даже цепей с низкой концентрацией дефектов не существует [5]. Фактически задача может быть решена достаточно строго только для структур, весьма близких к идеальным [6], в то время как степень структурной упорядоченности полимеров изменяется в широких пределах [1]. В случае аморфных систем колебательный спектр представляют как совокупность спектральных явлений двух типов [5]. Первый — локализация цепочных колебаний. Дефекты, распределенные случайным образом, разбивают цепь на отрезки конечной длины, дающие вклад в спектр системы. Второй спектральный эффект — локальные колебания вблизи дефектов, которые могут проявляться вне области фононных полос (т.е. вне зон фононных колебаний) структурных элементов [7]. Установлено, что амплитуда локальных колебаний уменьшается по экспоненциальному закону по мере удаления от дефекта. При этом в области фононных полос могут проявляться сильно локализованные колебания дефектов [5]. Однако при рассмотрении наиболее сложного случая (полностью аморфного полимера) возникают значительные теоретические трудности, и конечное решение проблемы отсутствует.

Учитывая, что для большинства полимеров силы межмолекулярного взаимодействия незначительны по сравнению с внутримолекулярными, предлагают [4] использовать модель в виде регулярной цепи, которая “разрывается” в дефектных точках на сегменты конечной длины [5]. В общем случае при учете различных масс  $M$ ,  $M_R$  и силовых констант  $K_R$  получается достаточно сложный

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (код проекта 0106U000490).

E-mail: Boris\_Kolupaev@ukr.net (Колупаев Борис Борисович).

спектр локальных колебаний [5]. При этом имеет место диссипация энергии системы, т.е. релаксационные процессы происходят с переходом части внутренней энергии в тепловое движение структурных элементов.

Следовательно, изучение локальных колебаний структурообразований линейных полимеров в области вокруг возникшего дефекта представляет интерес с точки зрения установления связи между их структурой и макроскопическими свойствами, в первую очередь теплоемкостью.

Согласно теории теплоемкости  $C_p(C_V)$  Дебая [6], для изотропного тела число мод каждой поляризации вычисляется одинаково с учетом его свободной поверхности. Однако в реальных условиях необходимо принимать во внимание наличие поверхностных сил [6], поскольку плоскостные дефекты преимущественно распространяются и обнаруживаются на поверхности. Кроме того, структура поверхности отличается от структуры полимера в объеме, и сегменты цепей на поверхности обладают более высокой степенью подвижности [5]. В связи с этим при определении числа мод нужно учитывать возможность распространения не только продольной и двух поперечных волн с различными скоростями [1], но и поверхностных волн Рэлея, эквивалентных локальным колебаниям [6], что также дают вклад в теплоемкость:

$$C_{V_{\text{пов}}} \sim T^2 \quad (1)$$

Однако численное значение коэффициента пропорциональности в случае линейных гибкоцепных полимеров не определено, так что соответствующие дополнения в концентрацию мод, согласно модели Дебая [6], не внесены.

Цель настоящей работы состоит в исследовании вклада плоскостных дефектов в виде поверхностных акустических волн Рэлея в теплоемкость ПВХ.

### ТЕОРИЯ

С учетом локальных колебаний плотность состояний в рассматриваемой системе представим в виде суммы трех независимых составляющих, относящихся соответственно к продольным  $l$ , двум поперечным  $t$  и поверхностным  $R$  (Рэлея) волнам. При этом они имеют различные максимальные частоты колебаний, которые определяются из условия, что их общее число равно числу степеней свободы тела, т.е.  $3N$  (считаем, что полимер состоит из  $N$  структурных элементов) [6].

Исходя из таких предположений, плотность спектрального распределения частот запишем следующим образом:

$$\rho(\omega) = \rho_l(\omega) + 2\rho_t(\omega) + \rho_R(\omega) \quad (2)$$

$$\text{Здесь} \quad \rho_l(\omega) = \frac{V - V^*}{2\pi^2 v_l^3} \omega^2, \quad \rho_t(\omega) = \frac{V - V^*}{2\pi^2 v_t^3} \omega^2,$$

$\rho_R(\omega) = \frac{V^*}{2\pi^2 v_R^3} \omega^2$ ,  $v_l, v_t, v_R$  – скорость распространения продольной, поперечной и рэлеевской волны,  $V$  – объем тела,  $V^*$  – объем, в котором распространяется волна Рэлея.

Величину коэффициента Пуассона рассчитывали по соотношению [1]

$$\nu = \frac{2 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2}{2 \left(1 - \left(\frac{v_l}{v_t}\right)^2\right)} \quad (3)$$

а фазовую скорость поверхностных акустических волн Рэлея – согласно работе [7]:

$$\frac{v_R}{v_t} = \frac{0.87 + 1.12\nu}{1 + \nu} \quad (4)$$

Нормируя каждую составляющую соотношения (2) на  $(N - N^*)$  и  $3N^*$  ( $N$  и  $N^*$  – соответственно общее число структурных элементов тела и принимающих участие в рэлеевском движении), имеем

$$\int_0^{\omega_D'} \rho(\omega) d\omega = N - N^*, \quad \int_0^{\omega_D'} \rho(\omega) d\omega = N - N^*, \quad (5)$$

$$\int_0^{\omega_D^R} \rho(\omega) d\omega = 3N^*$$

где  $\omega_D' = \left(\frac{6\pi^2(N - N^*)}{V}\right)^{1/3} v_l$ ,  $\omega_D^t = \left(\frac{6\pi^2(N - N^*)}{V}\right)^{1/3} v_t$ ,  $\omega_D^R = \left(\frac{6\pi^2 N^*}{V^*}\right)^{1/3} v_R$ .

Величины  $V^*, N^*$  представим как

$$V^* = \alpha S z(\nu), \quad N^* = \frac{\rho V^* N_A}{M} \quad (6)$$

Здесь  $z(\nu)$  – глубина проникновения поверхностных акустических волн Рэлея, которая является функцией коэффициента Пуассона среды;  $M$  – молярная масса;  $\alpha$  – параметр формы;  $S$  – площадь свободной поверхности распространения волны;  $z(\nu) = A(\nu)\lambda_R$ , где  $\lambda_R$  – длина волны Рэлея,  $\lambda_R = \frac{2\pi v_R}{\omega}$ ,  $\omega$  – циклическая частота волны Рэлея,  $A(\nu)$  – число, при котором отношение амплитуды смещения в направлении нормали  $u_z$  к амплитуде смещения в направлении нормали на поверхности  $u_{z0}$  равно  $e^{-1}$  ( $e$  – основа натурального логарифма) [8].

Определим компоненты смещения в рэлеевской волне как суперпозицию неоднородных

продольных и поперечных волн без учета фазовых множителей [7]:

$$u_x = Ak_R \left( \exp(-qz) - \frac{2qs}{2k_R^2 - k_t^2} \exp(-sz) \right) \times \exp\left(i\left(k_R x - \omega t - \frac{\pi}{2}\right)\right) \quad (7)$$

$$u_z = Aq \left( \exp(-qz) - \frac{2k_R^2}{2k_R^2 - k_t^2} \exp(-sz) \right) \times \exp(i(k_R x - \omega t))$$

( $k_R = \frac{\omega}{v_R}$ ,  $k_l = \frac{\omega}{v_l}$ ,  $k_t = \frac{\omega}{v_t}$  – волновые числа рэлеевской, продольной и поперечной волны;  $s^2 = k_R^2 - k_t^2$ ,  $q^2 = k_R^2 - k_l^2$ ).

Обозначим  $\theta_D^l = \frac{\hbar\omega_D^l}{k}$ ,  $\theta_D^t = \frac{\hbar\omega_D^t}{k}$ ,  $\theta_D^R = \frac{\hbar\omega_D^R}{k}$ , и используя соотношения (2), (5), находим

$$C_p = \underbrace{(N - N^*)kD_3\left(\frac{\theta_D^l}{T}\right) + 2(N - N^*)kD_3\left(\frac{\theta_D^t}{T}\right)}_a + \underbrace{3N^*kD_2\left(\frac{\theta_D^R}{T}\right)}_b \quad (8)$$

где  $D_3\left(\frac{\theta_D^l}{T}\right)$ ,  $D_3\left(\frac{\theta_D^t}{T}\right)$ ,  $D_2\left(\frac{\theta_D^R}{T}\right)$  – соответственно трех- и двумерная функции Дебая [9],  $\theta_D^l$ ,  $\theta_D^t$ ,  $\theta_D^R$  – температуры Дебая.

Если считать, что  $N^* = 0$ , т.е. пренебречь рэлеевской составляющей колебательного спектра распределения частот, то соотношение (8) принимает вид [6]

$$C_p = NkD_3\left(\frac{\theta_D^l}{T}\right) + 2NkD_3\left(\frac{\theta_D^t}{T}\right) \quad (9)$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован линейный гибкоцепной полимер – ПВХ марки С-6359 с  $M = 1.4 \times 10^5$ . Образцы для исследований готовили в  $T$ - $p$ -режиме при давлении  $10^7$  Па и температуре 403 К. Динамические характеристики измеряли на УЗ-установке, работающей по принципу дифференциального излучения в импульсном режиме на частоте 0.4 МГц. Величину скорости продольной  $v_l$  и сдвиговой  $v_t$  ультразвуковой УЗ-волны находили согласно работе [9]. Погрешность измерения соответственно равна:  $\varepsilon_{v_l} = 0.5\%$  и  $\varepsilon_{v_t} = 1.5\%$ .

Плотность  $\rho$  ПВХ оценивали методом гидростатического взвешивания при относительной погрешности 0.03%, а теплоемкость  $C_p$  –

методом ДСК при скорости нагревания образца 3 град/мин [10].

При известных скоростях  $v_l$  ( $v_t$ ) и соответствующих им коэффициентах поглощения  $\alpha_l$  ( $\alpha_t$ ) действительные  $E'$  ( $\mu'$ ) и мнимые  $E''$  ( $\mu''$ ) части модулей Юнга и сдвига определяли так [10]:

$$E' = \rho v_l^2 \frac{1 - \frac{\alpha_l^2 v_l^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{\alpha_l^2 v_l^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad E'' = \rho v_l^2 \frac{\frac{2\alpha_l v_l}{\omega}}{\left(1 + \frac{\alpha_l^2 v_l^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (10)$$

$$\mu' = \rho v_t^2 \frac{1 - \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad \mu'' = \rho v_t^2 \frac{\frac{2\alpha_t v_t}{\omega}}{\left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2}\right)^2}, \quad (11)$$

Следовательно  $E = (E'^2 + E''^2)^{1/2}$ ,  $\mu = (\mu'^2 + \mu''^2)^{1/2}$ .

Структурообразование ПВХ исследовали также с помощью ИК-спектров по методу базовой линии на спектрометре “SpecordIR-75” с выходом на персональный компьютер.

Впервые вопросы влияния конфигурационных и конформационных дефектов на колебательные спектры ПВХ рассмотрены авторами работы [11]. С использованием следующих геометрических параметров: длина связи С–С1 1.795 Å; С–Н 1.09 Å; С–С 1.54 Å при температуре 180° ( $T$ ) и 120° ( $G$ ) было показано, что локальные колебания должны проявляться прежде всего внутри частотного диапазона валентных колебаний С–С1. Однако этот вывод не удалось проверить из-за отсутствия взаимодействия локальных дефектов с фонами при  $T \ll T_g$  [5].

Таким образом, сопоставление теоретических и экспериментальных данных может быть выполнено только на основе соответствия частот или по относительной интенсивности каждого из нормальных колебаний. Исследования температурной зависимости изменения оптической плотности полос поглощения 1335, 1428 и 1730  $\text{см}^{-1}$ , которые по данным авторов [6], ответственны за структурную упорядоченность ПВХ, по отношению к оптической плотности полосы внутреннего стандарта 2920  $\text{см}^{-1}$  позволили установить, что при  $T < T_g - 100$  К характерные для структурных дефектов локальные моды, и в первую очередь С–С1 (1730  $\text{см}^{-1}$ ), остаются постоянными. Кроме того, совпадение значений теплоемкости аморфных и кристаллических областей при средних температурах, что видно на примере ПЭ [5], позволяет предположить, что средний размер дефектов в аморфных областях полимеров очень невелик [6]. Исходя из этого, оценим область существования локальных колебаний в аморфном ПВХ по величине относительного изменения скорости УЗ-колебаний ( $\Delta v/v$ ) в температурной

области  $293 \leq T \leq 380$  К. Оказалось, что при  $T < T_g - 100$  К общая длина структурного элемента между дефектами является величиной постоянной. Это следует из результатов анализа температурной зависимости величины общей длины структурного элемента, принимающего участие в кинетике процесса локальных колебаний [12]:

$$l_i = \left( \frac{\Delta v \pi^3 3kT}{v 4E(\mu)n} \right)^{1/4}, \quad (12)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $n$  – число статистических элементов в сегменте единичной

длины;  $\Delta v = v_0 - v_i$ ;  $v_0 = \left( \frac{E_0(\mu_0)}{\rho} \right)^{1/2}$ ;  $v_i$  – экспериментальное значение скорости ультразвука ( $i = l, t$ );  $E_0(\mu_0)$  – модуль Юнга (сдвига) ПВХ при  $T = T_g - 100$  К.

Поскольку теплоемкость является термостатическим свойством вещества, ее температурная зависимость определяется размораживанием дополнительных степеней свободы системы при повышении температуры [13]. В фоновом представлении это соответствует появлению и увеличению числа фононов [4]. Под действием УЗ-колебаний происходит процесс диссипации энергии, основанный на передаче импульса внутри системы, т.е. в результате взаимодействия фононов [6]. В области  $T \leq T_g - 100$  К взаимодействие фононов имеет второстепенное значение, и вклад в теплоемкость не рассматривают [13]. Поэтому спектры механических колебаний сопоставляют только с такими изменениями теплоемкости, которые обусловлены влиянием дефектов [6].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В температурном интервале  $293 \text{ К} \leq T \leq 380 \text{ К}$  наблюдается нелинейное уменьшение величин  $v_i$  ( $i = l, t$ ) и  $\rho$ :

при 293 К  $v_l = 2310$  м/с,  $v_t = 1040$  м/с;  $\rho = 1396$  кг/м<sup>3</sup>;

при 355 К  $v_l = 1750$  м/с,  $v_t = 850$  м/с;  $\rho = 1310$  кг/м<sup>3</sup>;

при 380 К  $v_l = 1520$  м/с,  $v_t = 610$  м/с;  $\rho = 1270$  кг/м<sup>3</sup>.

Установлено, что при  $\omega = 4 \times 10^5$  Гц для ПВХ характерно наличие двух областей изменения величины  $\Delta v/v$ . Первая область соответствует линейному возрастанию  $\Delta v/v$ , во второй происходит интенсивный рост значений  $\Delta v/v$  по мере приближения к  $T_g$ . Согласно соотношению (12), по мере повышения  $T$  существенно изменяется величина  $l$ . Проведенные расчеты показали, что релаксация, связанная с подвижностью структурных элементов ПВХ, включающих в себя

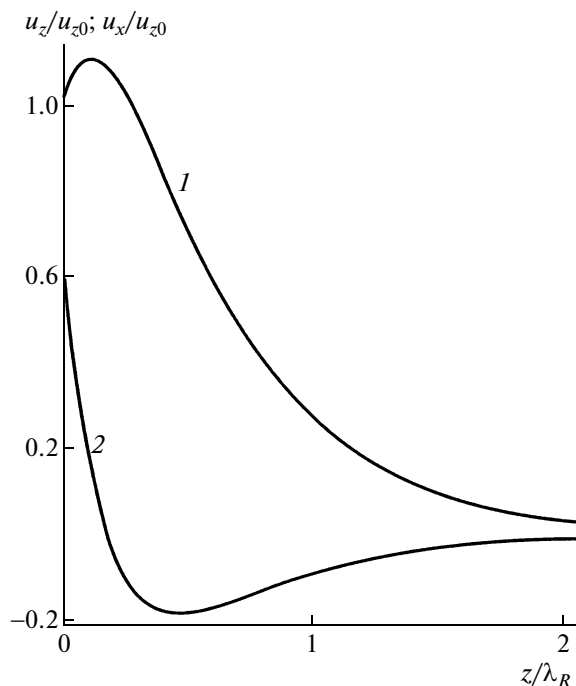
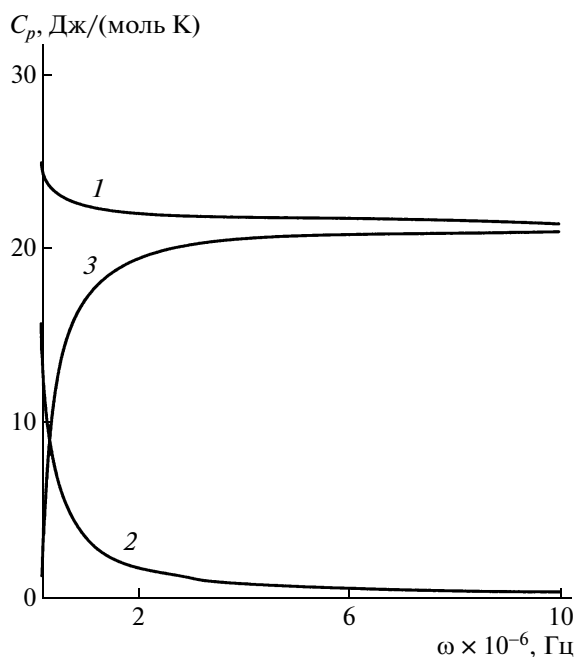


Рис. 1. Зависимость величины относительной амплитуды рэлеевской волны от относительной глубины распространения ПАВ в направлении нормали (1) и поверхности (2).

$N = l/l_1 = 8-12$  мономерных звеньев, реализуется во всем диапазоне  $T_g - 100 \text{ К} < T \leq T_g$ . Так, при  $T = 300$  К величина  $l$  составляет  $2.0 \times 10^{-10}$  м, что указывает на изменение подвижности в первую очередь атомов и атомных групп ПВХ. При этом собственная частота их колебаний ( $\omega_0^2 = 3kT/Mnl^2$ ) [14]  $\omega_0 = 1.7 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , что на ИК-спектре соответствует атомному окружению С (Н, Н, Н) с частотой  $1.8 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$  в (С, Н) взаимодействующих координатах [6]. По мере повышения температуры величина  $\omega_0$  смещается в область более низких частот, что обусловлено реализацией подвижности структурных элементов возрастающих размеров  $l$ , ограниченных дефектами.

Расчет относительных компонент локального смещения в рэлеевской волне ( $u_z/u_{z0}, u_x/u_{z0}$ ) в виде суперпозиции продольных и поперечных волн указывает (рис. 1) на их нелинейную зависимость от  $z/\lambda_R$ , а величина проникновения рэлеевской волны  $z(v)$  равна  $0.8\lambda_R$ . Теоретический расчет вклада в мольную теплоемкость ПВХ при 293 К колебаний микроблоков в форме шара ( $\alpha = 0.8$ ) по соотношению (8) составляет 22.5 Дж/моль К на одну степень свободы, а без учета рэлеевской составляющей соотношение (9) дает соответственно 21.8 Дж/моль К. Для цилиндра при условии, что образующая равна диаметру, параметр



**Рис. 2.** Частотные зависимости величины мольной теплоемкости  $C_p$  (1) и ее составляющих (2, 3), определенные, согласно формулы (8), для ПВХ при 293 К: 2 – рэлеевская компонента  $b$ , 3 – вклад продольных и поперечных колебаний  $a$ .

формы  $\alpha = 0.9$ , а расчетное значение по соотношению (8) равно 22.7 Дж/моль К. Параметр формы для эллипсоида лежит в диапазоне  $0.8 < \alpha < 0.9$ . Соответственно расчетные значения мольной теплоемкости находятся между 22.5 и 22.7 Дж/моль К. Экспериментальное значение мольной теплоемкости исходного ПВХ 68.9 Дж/моль К.

В области стеклообразного состояния вклад рэлеевской составляющей в величину теплоемкости, связанной с локальными колебаниями, которые распространяются по поверхности ПВХ, равен 0.7 Дж/моль К. Характерно, что при  $T = T_g = 355$  К эта величина составляет 1.4 Дж/моль К и по мере повышения температуры в диапазоне  $T_g < T \leq 380$  К возрастает до 1.8 Дж/моль К.

Следовательно, вклад локальных колебаний в виде поверхностных акустических волн Рэлея в инкремент теплоемкости  $\Delta C_p$  равен 7%. В то же время экспериментальные исследования показывают, что эта составляющая равна 1.2 Дж/моль К при общей величине инкремента  $C_p = 18.8$  Дж/моль К.

Таким образом, экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с расчетными значениями  $\Delta C_p$  [6].

На рис. 2 представлены результаты расчета частотной зависимости величины колебательной

теплоемкости ПВХ при 293 К. Из условия, что  $a = 0$ , из соотношения (8) определена минимальная частота  $\omega_{min}$  волн Рэлея, при которой обеспечивается экспериментальное значение  $C_p$ . Оказалось, что  $\omega_{min} = 2.1 \times 10^5$  Гц. Из условия Дебая [6], согласно которому частоты рассмотренных колебаний соответствуют малым энергиям, т.е.  $a = b$ , определим значение  $\omega_{max}$  волн Рэлея:  $3.2 \times 10^5$  Гц. Следовательно, максимальный вклад частотной составляющей локальных колебаний в величину  $C_p$  ПВХ лежит в диапазоне  $(2.1 \times 10^5) - (3.2 \times 10^5)$  Гц и равен 14 Дж/моль К. При  $\omega > 3.2 \times 10^5$  Гц (рис. 2) эта величина нелинейно уменьшается.

Таким образом, учет вклада локальных колебаний в общую теплоемкость ПВХ улучшает совпадение теории Дебая с результатами эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
2. *Даринский А.А., Неелов И.М., Балабаев Н.К., Sundholm F.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1110.
3. *Френкель С.Я.* Макромолекула. М.: Советская энциклопедия, 1974.
4. *Гуревич В.Л.* Кинетика фононных систем. М.: Наука 1987.
5. *Пейтнер П., Коулмен М., Кёнич Д.* Теория колебательной спектроскопии / приложение к полимерным материалам / Под ред. Н.С. Ениколопова, Э.Ф. Олейника. М.: Мир, 1986.
6. *Вундерлих Б., Баур Г.* Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
7. *Пирс А.Д.* // Акуст. журн. 2005. Т. 51. № 1. С. 9.
8. *Ланда П.С.* Нелинейные колебания и волны. М.: Наука, 1997.
9. *Мэзон У.* Свойства полимеров и нелинейная акустика. М.: Мир, 1969.
10. *Колупаев Б.С.* Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Под ред. С.Я. Френкеля. Львов: Выща школа, 1980.
11. *Rubicic A., Zerbi G.* // Macromolecules. 1974. V. 6. P. 759.
12. *Klepko V.V., Kolupaev B.B., Lebedev E.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2007. V. 49. № 1–2. P. 18.
13. *Wunderlich B.* Thermal Analysis of Polymeric Materials. Springer, 2005. P. 239.
14. *Круглов А.Б., Харитонов В.С.* // Вестн. Междунар. академии холода. 2006. Вып. 3. С. 20.

УДК 541.64:539.2:547.565

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИМЕТАКРИЛАТА И ДИАКРИЛАТА 2,2-ДИ(ФЕНИЛ-4-ОЛ)ПРОПАНА И ДИАКРИЛАТОВ ПИРОКАТЕХИНА И ГИДРОХИНОНА. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РАСПЛАВАХ<sup>1</sup>

© 2009 г. С. А. Чесноков, М. Ю. Захарина, Г. К. Фукин,  
О. Н. Мамышева, Ю. В. Чечет, Г. А. Абакумов

Учреждение Российской академии наук  
Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН  
603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

Поступила в редакцию 15.12.2008 г.

Принята в печать 27.01.2009 г.

Рентгеноструктурное исследование диметакрилата 2,2-ди(фенил-4-ол)пропана и диакрилатов 2,2-ди(фенил-4-ол)пропана, пирокатехина и гидрохинона показало, что в кристаллах молекулы олигомеров упакованы стопками, в которых (мет)акрилатные фрагменты соседних молекул параллельны друг другу. Минимальные расстояния между центрами двойных связей С=С (мет)акрилатных фрагментов в кристаллах диметакрилата 2,2-ди(фенил-4-ол)пропана и диакрилатов 2,2-ди(фенил-4-ол)пропана, пирокатехина и гидрохинона равны 4.208, 4.012, 3.621 и 3.739 Å соответственно. Зависимости приведенной скорости фотополимеризации расплавов указанных мономеров от конверсии (фотоинициатор 9,10-фенантренхинон) имеют максимум при глубине полимеризации 8, 16, 22 и 38%; предельная конверсия составляет 29, 36, 44 и 86% соответственно. Значения максимальной приведенной скорости фотополимеризации диметакрилата и диакрилата 2,2-ди(фенил-4-ол)пропана приблизительно совпадают, в то же время скорость фотополимеризации диакрилатов гидрохинона и пирокатехина в 4 раза выше по сравнению с соответствующими диметакрилатами.

Проблема самоорганизации молекул жидких олигомеров (мет)акрилового ряда в устойчивые молекулярные структуры или ассоциаты остается актуальной на протяжении последних десятилетий, а в последние годы получила экспериментальное подтверждение [1, 2] и теоретическое развитие [3]. Для понимания механизма влияния ассоциатов на физические свойства мономеров, кинетику их полимеризации, а также свойства конечного полимера необходима информация о строении ассоциата и о взаимной ориентации (мет)акрилатных фрагментов соседних молекул в ассоциате. Одна из наиболее энергетически выгодных упаковок молекул мономера реализуется в его молекулярном кристалле. Это позволяет предположить, что взаимная ориентация молекул мономера в ассоциатах в жидкой фазе может воспроизводить его кристаллическую решетку. Отсюда строение молекулярного кристалла мономера определяет строение его ассоциата и задает ки-

нетические параметры полимеризации. Для экспериментальной проверки такого подхода к решению проблемы нами синтезирован ряд кристаллических мономеров, а именно диакрилаты 2,2-ди(фенил-4-ол)пропана (II), пирокатехина (III) и гидрохинона (IV). Проведено РСА исследование данных олигомеров, а также диметакрилата дифенилолпропана (I) и изучена кинетика их фотополимеризации вблизи температуры плавления. Эти результаты сопоставлены с полученными ранее данными для диметакрилатов пирокатехина и гидрохинона [4]. Интерес к кристаллическим (мет)акрилатам, содержащим в молекуле ароматический фрагмент, определяется еще и тем, что при их использовании в фотополимеризующихся композициях, например для производства полимерной оптики или при оптическом синтезе полимерных волноводных структур для коммутации легированных световодов [5], можно получить полимеры с высокими показателями преломления ( $n > 1.52$ ). Максимальным значением  $n$  могут обладать полимеры на основе ди(мет)акрилатов фенилена или его производных, например, дифенилолпропана. К тому же, широкое использование ди(мет)акриловых олигомеров в фотополимеризующихся композициях

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-33061-а, 08-03-12090-офи, 08-03-97055-р\_поволжье\_а) и гранта Президента РФ (НШ-4182.2008.3).

E-mail: sch@iomc.ras.ru (Чесноков Сергей Артурович).



Кристаллографические данные и параметры уточнения для I–IV

Параметр	Значения параметра для			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
ММ	364.42	336.37	218.2	218.2
Размеры кристалла, мм	0.20 × 0.20 × 0.10	0.60 × 0.50 × 0.10	0.80 × 0.19 × 0.08	0.29 × 0.19 × 0.07
T, К	293(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Пространственная группа	<i>P2(1)/c</i>	<i>P2(1)/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>
a, Å	8.2790(9)	10.0676(7)	29.042(3)	10.1053(6)
b, Å	10.8133(12)	11.4903(8)	6.3933(6)	12.2909(7)
c, Å	22.048(2)	14.8644(11)	12.6984(12)	16.9113(10)
β, град	95.555(2)	94.4650(10)	110.072(2)	–
V, Å <sup>3</sup>	1964.6(4)	1714.3(2)	2214.6(4)	2100.4(2)
Z	4	4	8	8
d <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.232	1.303	1.309	1.380
μ, мм <sup>-1</sup>	0.083	0.090	0.099	0.104
Учет поглощения	SADABS			
F(000)	776	712	912	912
2θ <sub>max</sub> , град	25	29	25	26
Собрано отражений	10214	17772	8197	16933
Число независимых отражений, R <sub>int</sub>	3453(0.0426)	4584(0.0216)	1941(0.0195)	2068(0.0213)
R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0.0491	0.0411	0.0817	0.0315
wR <sub>2</sub> (для всех отражений)	0.1459	0.1168	0.2222	0.0837
Добротность	1.046	1.022	1.044	1.075
Остаточные пики электронной плотности, min/max, e/Å <sup>3</sup>	–0.208/0.184	–0.117/0.457	–0.421/0.874	–0.163/0.214

для полиграфии, стереолитографии, электроники, зубоорудной практики, офтальмологии [6] стимулирует поиск новых олигомеров и их комбинаций с различными добавками и соответственно определяет интерес к изучению влияния молекулярного строения олигомеров на их реакционную способность.

### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные наборы интенсивностей измеряли на автоматическом дифрактометре “Smart APEX”. Все структуры решены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н в олигомерах I–IV находили из разностного синтеза Фурье и уточняли изотропно за исключением атомов водорода при разупорядоченных атомах углерода в I, которые помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли в модели наездника. Все расчеты проводили с использованием программного комплекса SHELXTL v. 6.10. [7]. Основные кристаллографические характери-

сти, параметры съемки и уточнения представлены в таблице.

Диметакрилат дифенилолпропана (I) фирмы “Aldrich” очищали перекристаллизацией из метанола;  $T_{пл} = 72–74^\circ\text{C}$ .

Диакрилаты II–IV получали по известной методике [8] по реакции хлорангидрида акриловой кислоты, как в работе [9], с дифенилолпропаном, пирокатехином и гидрохиноном соответственно в присутствии триэтиламина. Эти соединения имеют следующие характеристики.

Диакрилат дифенилолпропана II.  $T_{пл} = 85–87^\circ\text{C}$ . ИК-спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1734 (C=O); 1254, 1200 (C–O); 1620, 1604 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J, Гц): 1.68 (с., 3H, CH<sub>3</sub>); 6.03 (д.д., 1H, *цис*-CH, J = 10.3, J = 1.3), 6.32 (д.д., 1H, CH=CH<sub>2</sub>, J = 10.3, J = 17.1); 6.62 (д.д., 1H, *транс*-CH, J = 17.1, J = 1.3); 7.03 (м., 2H, PhH); 7.24 (м., 2H, PhH). Найдено, %: C 74.63; H 6.00. Вычислено, %: C 74.98; H 6.00.

Диакрилат пирокатехина III.  $T_{пл} = 33^\circ\text{C}$ . ИК-спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1759 (C=O); 1136 (C–O); 1632, 1595 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.,

$J$ , Гц): 6.00 (д.д., 1H, *цис*-CH,  $J = 10.3$ ,  $J = 0.8$ ); 6.30 (д.д., 1H, CH=CH<sub>2</sub>,  $J = 10.3$ ,  $J = 17.3$ ); 6.64 (д.д., 1H, *транс*-CH,  $J = 17.1$ ,  $J = 0.8$ ); 7.18–7.34 (м., 4H, PhH). Найдено, %: C 66.15; H 4.71. Вычислено, %: C 66.05; H 4.58.

Диакрилат гидрохинона IV.  $T_{пл} = 86–87^\circ\text{C}$ . ИК-спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1759 (C=O); 1136 (C–O); 1632, 1595 (C=C). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 6.02 (д.д., 1H, *цис*-CH,  $J = 10.3$ ,  $J = 1.3$ ); 6.32 (д.д., 1H, CH=CH<sub>2</sub>,  $J = 10.3$ ,  $J = 17.3$ ); 6.61 (д.д., 1H, *транс*-CH,  $J = 17.1$ ,  $J = 1.3$ ); 7.17 (м., 4H, PhH). Найдено, %: C 66.1; H 4.62. Вычислено, %: C 66.05; H 4.58.

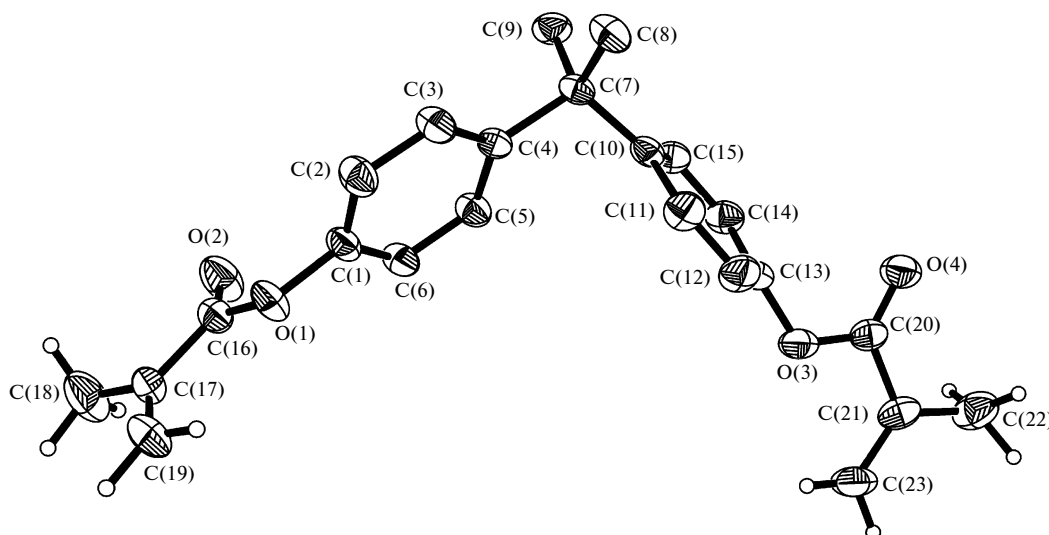
ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Specord M-80", спектры ЯМР – на спектрометре "Bruker" (модель DPX-200).

Кинетику фотополимеризации исследовали термографическим методом [10]. Источником света служила лампа КГМ-24-250 с фокусирующим устройством и тепловым фильтром. По термографическим кривым рассчитывали конвер-

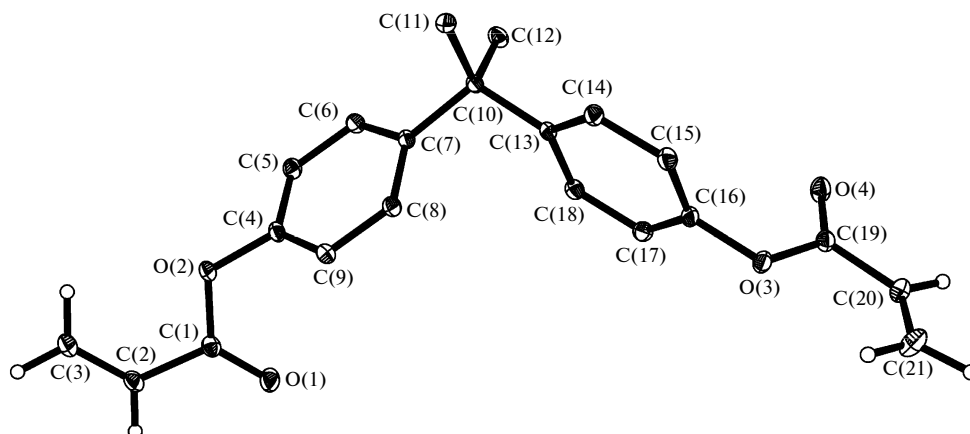
сию олигомеров и строили кинетические кривые полимеризации. При расчетах использовали теоретическое значение теплоты полимеризации 56 кДж/моль для диметакрилатов и 86 кДж/моль для диакрилатов [11]. Фотополимеризующую композицию готовили растворением фотоинициатора в расплавах олигомеров I, II, III и IV при 82, 90, 40 и 93°C соответственно. Фотоинициатор – 9,10-фенантренхинон в концентрации 0.2 мас. %. Полученную композицию помещали в стеклянные ампулы диаметром 4.5 мм (толщина стенок 0.5 мм), нагретые до той же температуры и дегазировали. В качестве эталонного образца использовали ампулу с заподимеризовавшейся композицией того же состава.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже представлено молекулярное строение диметакрилата (разупорядоченность групп CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> во фрагменте C(21)C(22)C(23) не приведена)



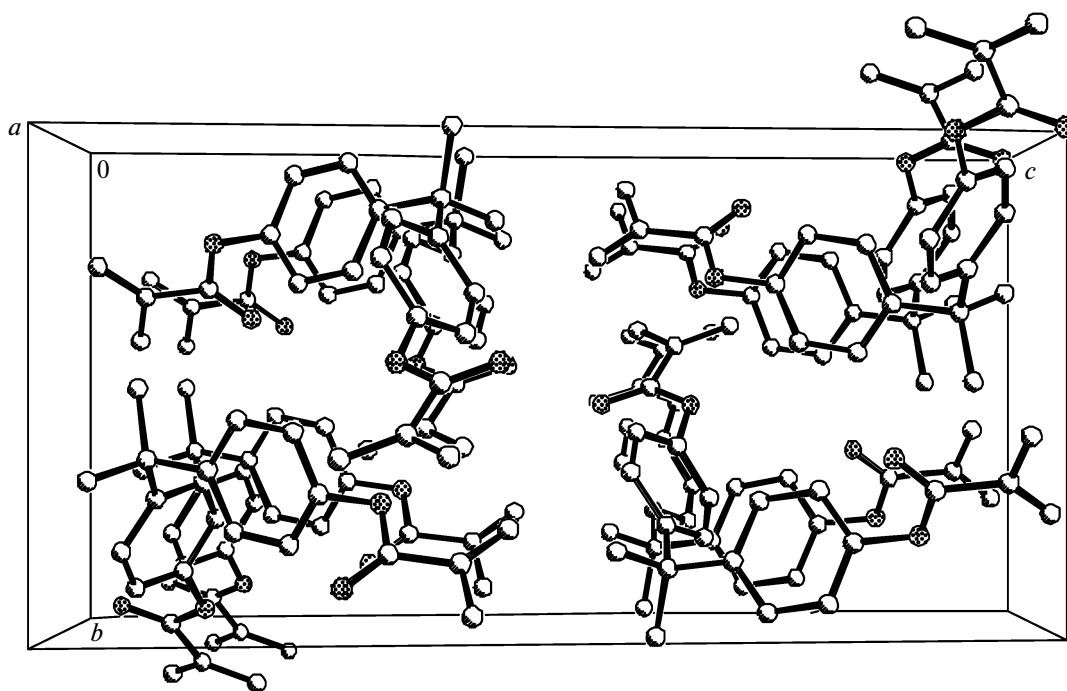
и диакрилата дифенилолпропана



Расстояния С–С и С–О в I и II лежат в интервале изменения среднестатистических значений для этих связей [12]. Величины углов С(4)С(7)С(10) в I и С(7)С(10)С(13) в II близки между собой и составляют  $107.7^\circ(1)$  и  $110.39^\circ(7)$  соответственно. Двугранные углы между метакрилатными фрагментами и бензольным кольцом в I равны  $60.3^\circ$  и  $64.3^\circ$ , что сопоставимо с аналогичными значениями для II ( $63.4^\circ$  и  $72.8^\circ$ ). Таким образом, основные геометрические характеристики молекул I и II близки между собой. Необходимо отметить, что в I наблюдается статисти-

ческая разупорядоченность метильной и метиленовых групп во фрагменте С(21)С(22)С(23). Вследствие этого расстояния С(21)–С(23) ( $1.377(2)$  Å) и С(21)–С(22) ( $1.431(2)$  Å) заметно отличаются как от аналогичных расстояний в другой метакрилатной группе (С(17)–С(19)– $1.319(2)$  Å, С(17)–С(18)  $1.474(2)$  Å), так и от среднестатистических значений длины одинарной и двойной связей [12].

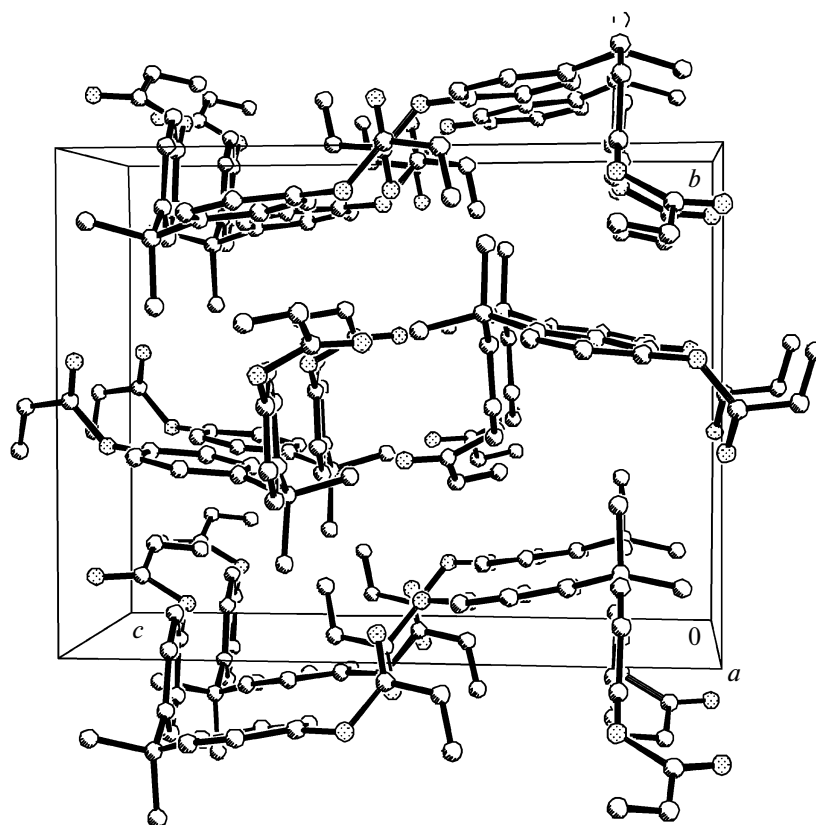
В кристаллах молекулы I упакованы стопками.



Специфические межмолекулярные взаимодействия [13] в кристаллической упаковке I отсутствуют. В стопке расстояния между центрами двойных связей метакрилатных фрагментов соседних молекул составляют  $8.279$  Å. Расположение метакрилатных фрагментов молекул в соседних стопках таково, что можно выделить чередование положений метакрилатных групп с

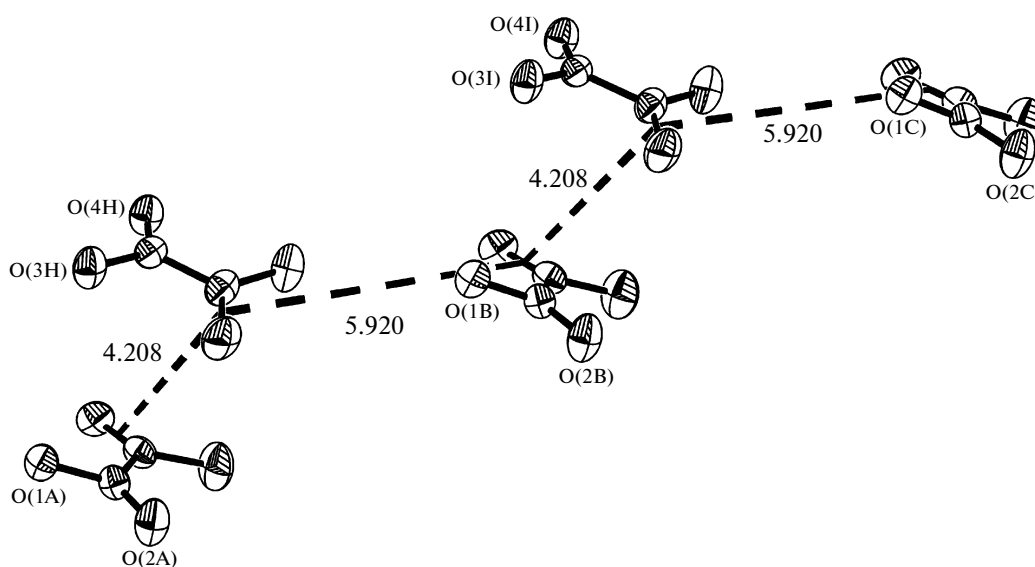
образованием “ближних контактных” и “дальних контактных” пар. Таким образом, каждый метакрилатный фрагмент молекулы I входит в состав молекулярной стопки и в то же время образует контакты (пары) с метакрилатными группами соседних стопок.

Как и молекулы I, в кристаллах молекулы II упакованы стопками.



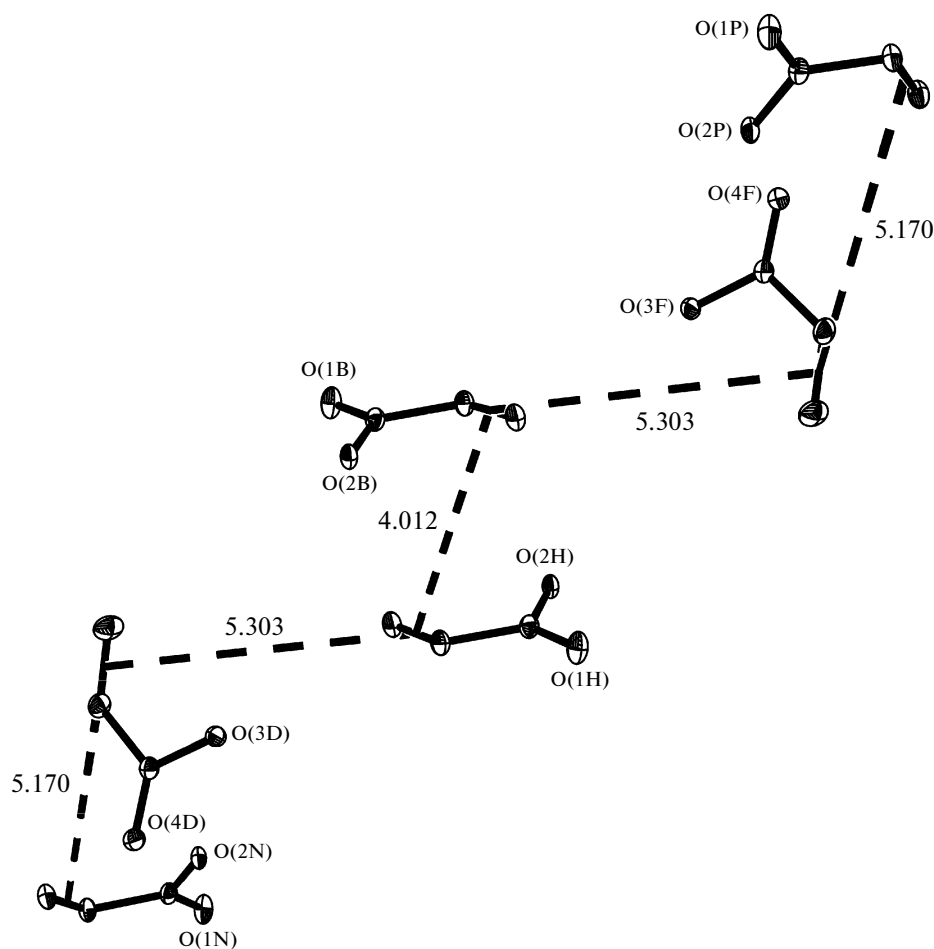
Расстояние между центрами двойных связей в стопке между метакрилатными фрагментами соседних молекул составляет 9.729 и 10.068 Å. Для проверки идеи о том, что строение кристаллов олигомеров воспроизводится в ассоциатах молекул этих олигомеров в жидкой фазе и влияет на кинетику их полимеризации, необходимо сделать следующее. Во-первых, проанализировать упаковку молекул в кристалле с точки зрения возможности протекания в объеме кристалла реакции полимеризации, т.е. рассмотреть цепочку (или цепочки) кратчайших

расстояний между двойными связями (мет)акрилатных фрагментов молекул олигомеров. Во-вторых, исследовать кинетику полимеризации олигомеров в расплавах и сопоставить результаты кинетических исследований с данными РСА. В кристалле I можно выделить бесконечную цепочку метакрилатных фрагментов, каждое звено которой состоит из трех метакрилатных групп, минимальное расстояние между центрами двойных связей которых 4.208 и 5.920 Å



С учетом разупорядоченности метильной и метиленовой групп одного из двух метакрилатных фрагментов каждой молекулы I эти расстояния могут равняться 5.072 и 4.377 Å. Подобное

рассмотрение кристалла II дает цепочку, в звене которой имеется пять акрилатных групп с расстояниями между центрами двойных связей 5.170, 5.303, 4.012, 5.303 и 5.170 Å.



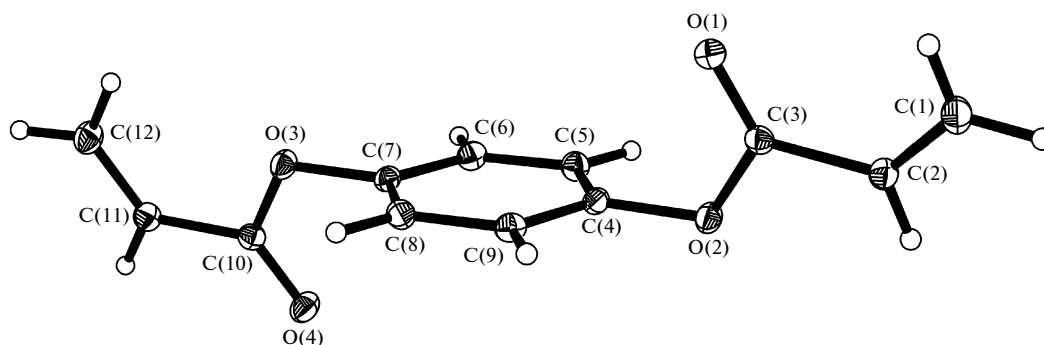
Как и в случае I, они существенно превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода при двойной связи (3.4 Å) [14]. Кроме того, они больше расстояний между центрами двойных связей в кристалле диметил-*m*-фенилендиакрилата (3.960 Å), облучение которого приводит к разрыву двойных связей и протеканию радикальной реакции в кристалле [15]. Поэтому расстояния между центрами связей C=C в кристаллах диакрилатов, равное 3.96 Å, можно принять за реперную точку возможности радикальных процессов в кристалле. В приведенной выше последовательности акрилатных фрагментов имеется только один интервал, близкий к 3.96 Å, а именно

4.012 Å. Таким образом, из строения молекулярных кристаллов I и II следует, что при разрыве (спонтанном или под внешним воздействием) двойной связи в одном из (мет)акрилатных фрагментов образовавшийся радикал останется “замороженным” вследствие большого расстояния между возникшим радикальным центром и винильной группой соседних (мет)акрилатных фрагментов. Если кристаллическая упаковка этих олигомеров воспроизводится в молекулярных ассоциатах в жидкой фазе, то следует ожидать приблизительно одинакового поведения олигомеров в реакции полимеризации.

Поскольку у каждого из олигомеров имеется своя температура плавления, для получения сопоставимых результатов кинетику полимеризации I и II (а также других олигомеров) изучали с использованием фотохимического инициирования при температурах, на 5–7 градусов выше  $T_{пл}$ . В качестве фотоинициатора использовали 9,10-фенантренхинон. Механизм фотоиницирования радикальной полимеризации под действием 9,10-фенантренхинона рассмотрен в работе [16]. На рис. 1 в координатах приведенная скорость  $w/[M]$ –глубина превращения  $\Gamma$  представлены результаты исследований кинетики фотополимеризации олигомеров. Приведенная скорость полимеризации – это отношение скорости полимеризации к текущей концентрации мономера, и фактически является эффективной константой

скорости реакции. Как видно, максимальные приведенные скорости полимеризации для I и II достигают  $5.9 \times 10^4$  и  $4.7 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$  при глубине полимеризации 8 и 16% соответственно. Предельная конверсия составляет 29% для I и 36% для II. Таким образом, оба олигомера в кристаллах имеют “кинетически неблагоприятное” взаимное расположение (мет)акрилатных фрагментов и в расплавах обладают приблизительно одинаковой реакционной способностью, хотя в случае II реакция протекает до больших глубин полимеризации.

Рассмотрим молекулярное строение и кристаллическую упаковку диакрилатов гидрохинона и пирокатехина. Общий вид молекулы диакрилата гидрохинона представлен ниже.



Акрилатные фрагменты имеют *транс*-расположение относительно бензольного кольца. Двугранные углы между ними и бензольным ядром составляют

$73.1^\circ$  и  $73.9^\circ$ . Полученные значения длины связей близки к среднестатистическим значениям длины соответствующих связей в органических соединениях.

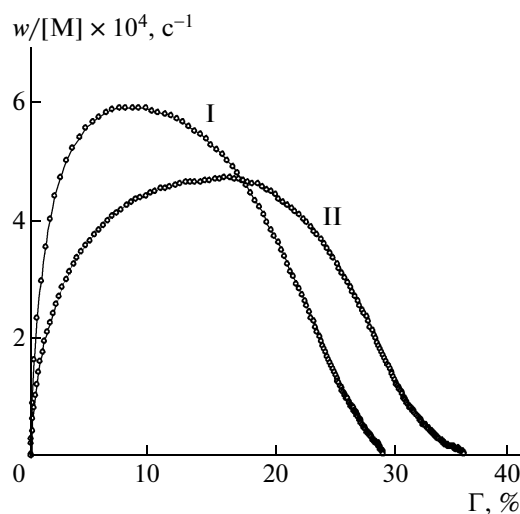
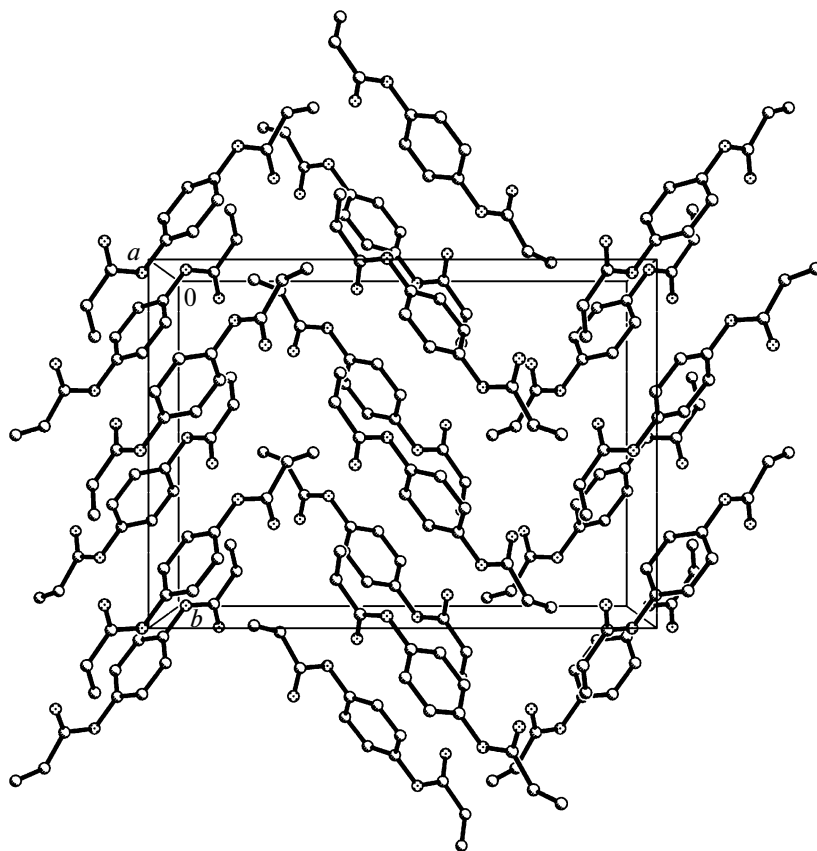


Рис. 1. Фотополимеризации соединений I и II в присутствии 9,10-фенантренхинона (0.2 мас. %) в расплавах.  $T = 80$  (I) и  $90^\circ\text{C}$  (II).

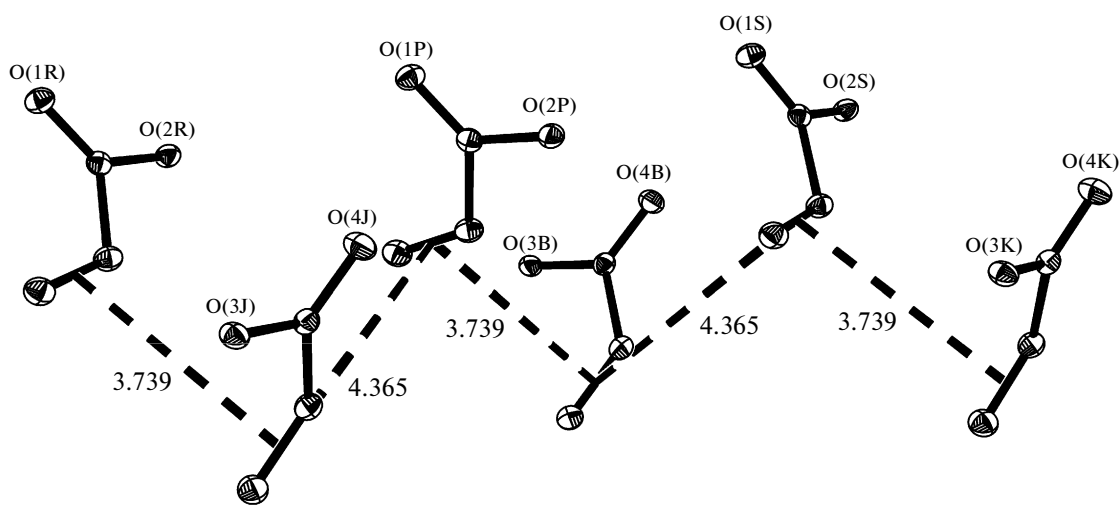
В кристалле молекулы IV упакованы стопками, причем одна стопка “вложена” в другую. Рас-

стояние между центрами акрилатных фрагментов в стопках одинаковое – 12.291 Å.

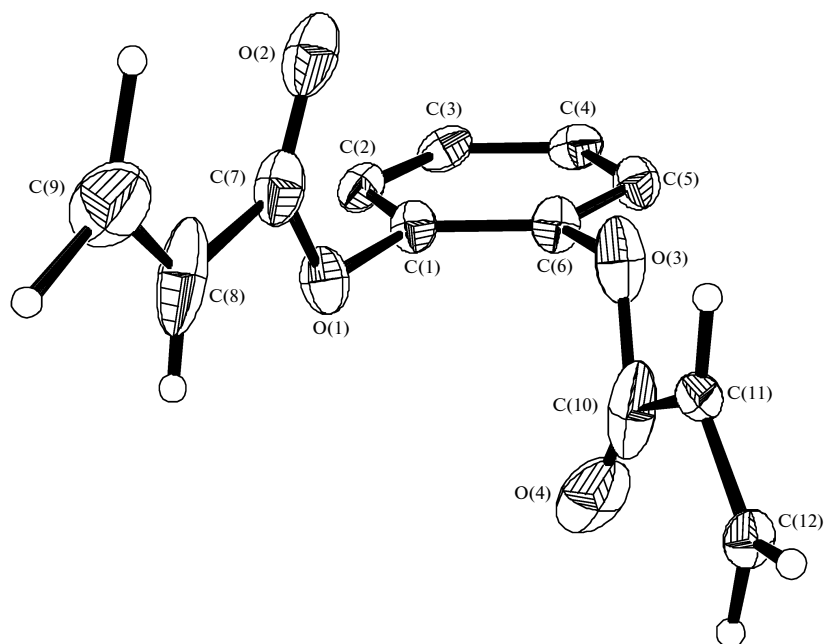


В звено чередующейся цепочки акрилатных групп с кратчайшими межмолекулярными расстояниями между центрами двойных связей

входят три акрилатных фрагмента с расстояниями 4.365 и 3.739 Å.

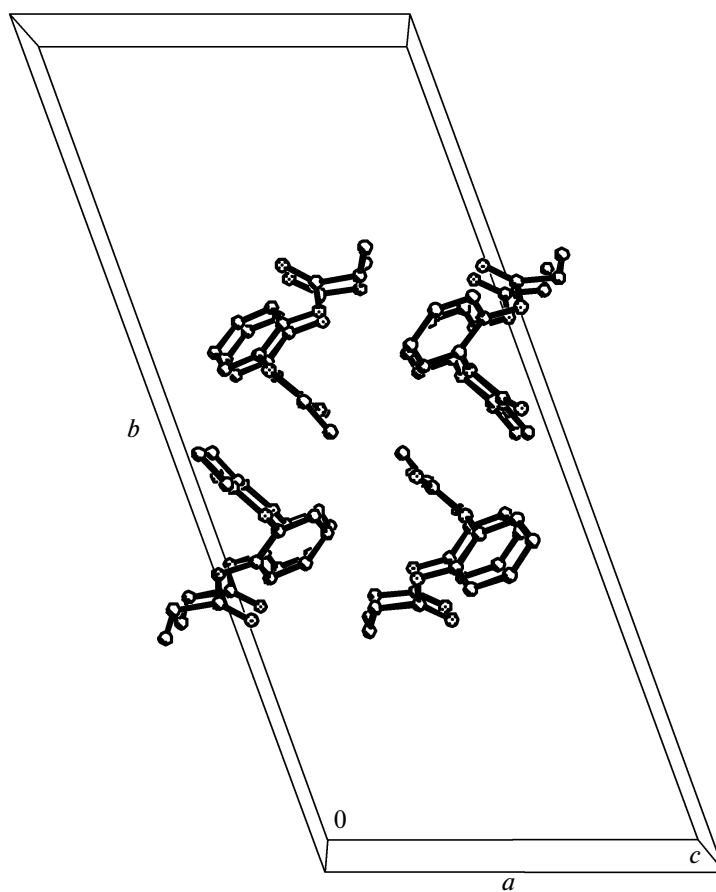


Молекула диакрилата пирокатехина III имеет следующее строение:



Акрилатные фрагменты имеют *транс*-расположение относительно бензольного кольца. Двугранные углы между ними и бензольным ядром равны  $86.8^\circ$  и  $80.5^\circ$ . Расстояние между центрами двойных связей C=C в изолированной молекуле

4.728 Å. Аналогично описанным выше олигомерам в кристалле молекулы диакрилата пирокатехина образуют стопки. Расстояние между центрами двойных связей акрилатных фрагментов в стопке 6.393 Å.





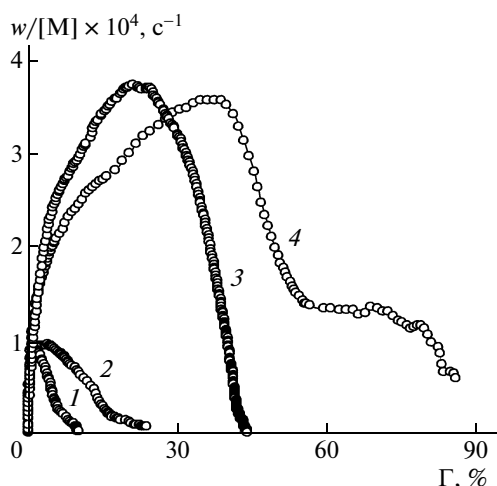
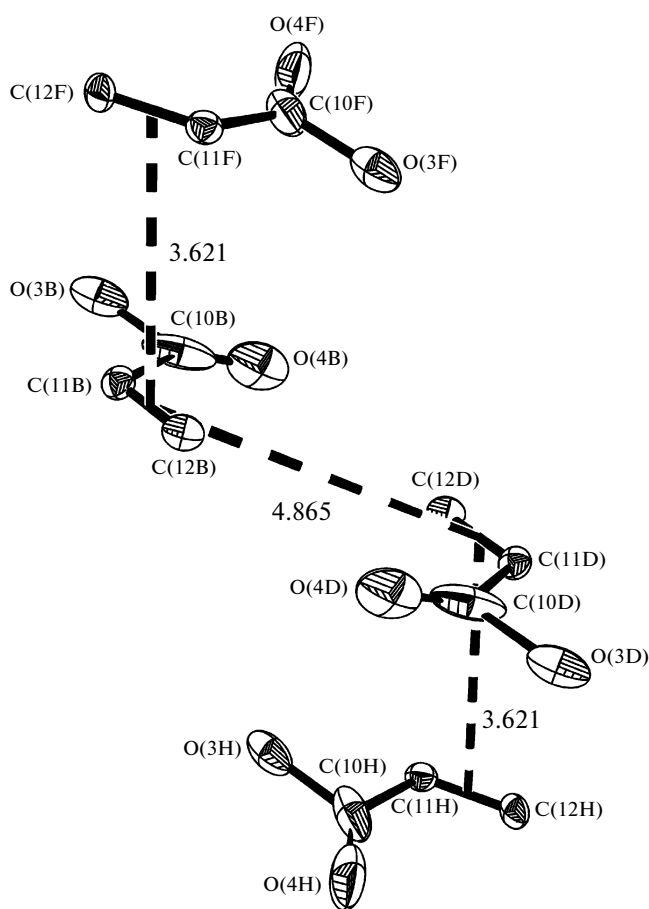


Рис. 2. Фотополимеризация диметакрилатов гидрохинона (1), пирокатехина (2) [4], а также диакрилатов гидрохинона (3) и пирокатехина (4) в присутствии 9,10-фенантренина (0.2 мас. %) в расплавах.  $T = 95$  (1), 25 (2), 92 (3) и 40°C (4).

В звено цепочки чередующихся акрилатных фрагментов входят три акрилатные группы. Наикратчайшие межмолекулярные расстояния наблюдаются между центрами двойных связей  $C=C$  в акриловых фрагментах, принадлежащих разным стопкам (3.621, 4.865 Å).



В кристаллах молекулы диакрилатов гидрохинона и пирокатехина образуют цепочки, в которых одно из кратчайших расстояний между центрами двойных связей  $C=C$  близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов: 3.739 Å в кристалле IV и 3.621 Å в кристалле III. В кристаллах соответствующих диметакрилатов все расстояния между центрами двойных связей соседних метакрилатных фрагментов существенно больше 4 Å [4]. Для диметакрилата гидрохинона расстояния между центрами двойных связей в метакрилатных фрагментах составляют 4.269 и 5.265 Å. В кристаллах диметакрилата пирокатехина внутримолекулярные расстояния между центрами двойных связей метакрилатных фрагментов равны 4.546 Å. Межмолекулярные расстояния в стопке — 6.798 Å; между центрами двойных связей в метакрилатных фрагментах соседних стопок — 4.621 Å.

Взаимосвязь между строением кристаллов рассматриваемых олигомеров и их реакционной способностью в расплавах видна из результатов сравнительных исследований кинетики фотополимеризации диакрилатов и диметакрилатов гидрохинона и пирокатехина, представленных на рис. 2. Как видно, максимальная приведенная скорость полимеризации диакрилатов гидрохинона и пирокатехина в 3.5 раза выше по сравнению с диметакрилатами —  $3.7 \times 10^4$  и  $3.5 \times 10^4$   $c^{-1}$ . Предельная конверсия диметакрилата гидрохинона равна 10%; диакрилата — 45%. Еще больший рост предельной глубины фотополимеризации наблюдается при переходе от диметакрилата к диакрилату пирокатехина — с 22 до 85%. Как и в случае I и II, полученные результаты можно непротиворечиво объяснить тем, что в расплавах исследуемых олигомеров при температуре, близкой к  $T_{пл}$ , имеются ассоциаты, строение которых близко к упаковке молекул в соответствующих кристаллах. В кристаллах диметакрилатов расстояния между центрами связей  $C=C$  слишком велики для развития реакции роста цепи в кристалле или в аналогично устроенном ассоциате в жидкой фазе. Поэтому при полимеризации в расплавах реакция может протекать только в межассоциативном пространстве (где взаимная ориентация молекул олигомера нарушена), не затрагивая сами ассоциаты, и характеризоваться небольшой величиной предельной конверсии. При полимеризации диакрилатов в расплавах реакция может захватывать и объем ассоциатов за счет наличия близко расположенных акрилатных фрагментов. В целом это должно приводить к увеличению реакционной способности диакрилатов и росту предельной конверсии олигомеров, что и наблюдается практически.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев Г.В., Перепелицина Е.О.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 338.
2. *Королев Г.В., Перепелицина Е.О.* // Докл. АН. 2000. Т. 371. № 4. С. 488.
3. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Ильин А.А.* Ассоциация жидких органических соединений. М.: Мир, 2002.
4. *Чесноков С.А., Фукин Г.К., Чечет Ю.В., Мамышева О.Н., Черкасов В.К.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 945.
5. *Mensov S.N., Polushtaytsev Yu.V.* // Laser Physics. 2008. V. 18. № 4. P. 1.
6. *Devison J.A., Simpson M.J.* // J. Cataract. Refract. Surg. 2006. V. 32. P. 849.
7. *Sheldrick G.M.* Structure Determination Software Suite. SHELXTL v. 6.12. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, 2000.
8. *Labana S.S.* // J. Macromol. Sci. 1974. V. 611. №. 2. P. 301.
9. *Вейганд К., Хильгетаг Г.* Методы эксперимента в органической химии/ Пер. с немец. под ред. Н.Н. Суворова. М.: Химия, 1968.
10. *Арулин В.И., Ефимов Л.И.* // Тр. по химии и хим. технологии. 1970. № 2. С. 74.
11. *Andrzejewska E., Linden L., Rabek J.F.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 441.
12. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. V. 12. P. 1.
13. *Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 446.
14. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
15. *Nakanishi H., Sasada J.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. V. 50. № 12. P. 3182.
16. *Chesnokov S.A., Zakharina M.Yu., Shaplov A.S., Chechet Y.V., Lozinskaya E.I., Mel'nik O.A., Vygodskii Y.S., Abakumov G.A.* // Polym. Int. 2008. V. 57. P. 538.

УДК 541.64:539.2:537.226

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ЦИАНОВОГО ЭФИРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2009 г. С. А. Алексеев\*, М. М. Сычев\*, В. Г. Корсаков\*,  
А. Г. Родионов\*\*, Л. Л. Еженкова\*\*

\*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)  
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

\*\*Открытое акционерное общество “Пластполимер”  
197195 Санкт-Петербург, Полостровский пр., 32

Поступила в редакцию 28.04.2008 г.  
Принята в печать 17.12.2008 г.

Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии высокого разрешения и атомно-силовой микроскопии установлен состав, блочное строение и надмолекулярная структура цианового эфира поливинилового спирта. По данным определения параметра блочности ( $\eta = 1.03$ ) структура сополимера близка к статистической; содержание остаточных ацетатных групп ниже чувствительности методов. Формирование пленок методом сеткотрафаретной печати позволяет повысить величину диэлектрической проницаемости по сравнению с методом полива вследствие ориентации полимера в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Получены пленки толщиной 20–40 мкм с диэлектрической проницаемостью до 23.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что перспективными для создания диэлектрических пленок, в частности для электролюминесцентных источников света, являются циановые эфиры ПВС [1]. Для получения пленочных диэлектрических композитов рядом фирм производятся циановые эфиры ПВС, различающиеся по диэлектрическим характеристикам, стабильности указанных характеристик во времени и физико-химическим свойствам. Такие различия определяются особенностями технологии синтеза, исходными реагентами, ММ, содержанием нитрильных и гидроксильных групп. Все эти факторы влияют на состав и свойства растворов и паст-суспензий, применяемых при изготовлении пленок [2–5]. Отсутствие простых соотношений между степенью цианэтирования ПВС и диэлектрическими свойствами может быть связано с разной надмолекулярной структурой исследованных образцов циановых эфиров ПВС, которая определяет подвижность полярных групп, возможность их ориентации в электрическом поле и время релаксации.

В настоящей работе исследованы образцы циановых эфиров ПВС с различной ММ исходного ПВС, полученные в разных условиях синтеза (при стехиометрическом и избыточном содержании

акрилонитрила по отношению к ПВС). Поскольку структура полимерных пленок формируется на стадии изготовления, изучено также влияние способа формирования пленки (методами полива и трафаретной печати) на надмолекулярную структуру и электрофизические свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 приведены характеристики исходного ПВС и условия синтеза цианового эфира ПВС.

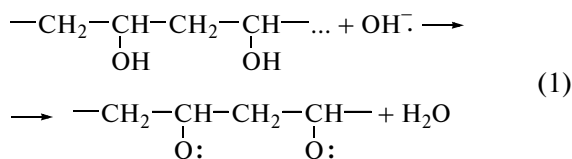
На первой стадии синтеза в присутствии щелочного катализатора происходит отрыв протона

**Таблица 1.** Характеристика образцов цианового эфира ПВС

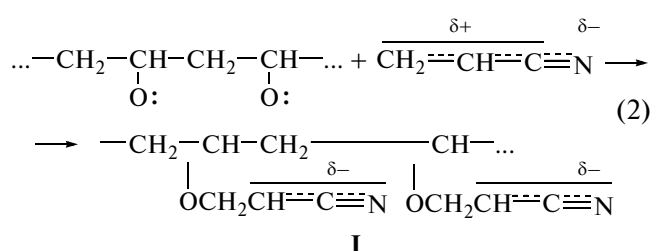
Образец, №	Условия синтеза	$M \times 10^3$ исходного ПВС
11	Стехиометрическое содержание акрилонитрила	39.6–44.0
15	То же	52.8–57.2
22	В избытке акрилонитрила	52.8–57.2
22и	Образец стабилизирован ионолом	52.8–57.2

E-mail: msychoy@yahoo.com (Сычев Максим Максимович).

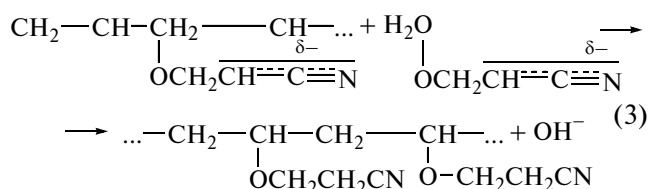
от активной гидроксильной группы ПВС и образуется алкоксидный ион по уравнению



Поскольку группа —CN является сильным акцептором электронов, она дезактивирует двойную углерод-углеродную связь по отношению к электрофильному присоединению и одновременно активирует ее по отношению к реагентам, богатым электронами. Нуклеофильный реагент атакует углеродный атом молекулы акрилонитрила, при этом по уравнению (2) образуется гибридный анион I.

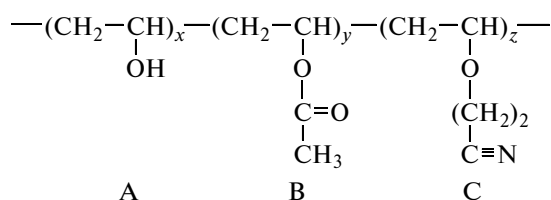


Затем при взаимодействии аниона с водой получается конечный продукт реакции и одновременно регенерируется ион гидроксила по уравнению (3), который снова реагирует с гидроксильной группой ПВС по уравнению (1):



Наиболее медленной стадией, определяющей скорость всего процесса, является реакция (2), тогда как реакция (3) протекает с высокой скоростью [6].

В соответствии с приведенной схемой реакции макромолекула цианового эфира поливинилового спирта построена из звеньев (A, B, C), имеющих различное химическое и стереохимическое строение [7]:



Определение состава и чередования звеньев в макромолекулах цианового эфира ПВС проводили с помощью спектров ЯМР <sup>13</sup>C высокого разрешения, полученных при комнатной температуре

на ЯМР-спектрометре фирмы “Bruker” модели AMX-500 с рабочей частотой для протонов и углерода 500 и 125 МГц соответственно. Для измерений готовили растворы цианового эфира ПВС в ДМСО-d<sub>6</sub> или ДМФА-d<sub>7</sub> с концентрацией 2–4 мас.%. При съемке спектров применяли 6000 последовательностей импульсов. Для сохранения корректного соотношения интенсивности сигналов время задержки между импульсами составляло 10 с.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрофотометре ФСМ 1201 “Мониторинг” (диапазон 400–4000 см<sup>-1</sup>, разрешение 1 см<sup>-1</sup>). Исследовали спектры пропускания пленок цианового эфира ПВС (табл. 1, образец 22), которые наносили на пластины кремния методом полива. Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре “ДИФРЭЙ” с линейно-координатным детектором. Надмолекулярную структуру поверхности пленок изучали на сканирующем зондовом атомно-силовом микроскопе NT-MTD Solver P47 Pro в режиме топографии. Получение 3D и 2D АСМ-реконструкций и расчет среднеквадратичной шероховатости поверхности осуществляли при помощи компьютерной программы S7\_SPM. Разрешающая способность атомно-силового микроскопа в плоскости и по высоте 0.1 нм.

Диэлектрические пленки толщиной 10–15 мкм (для ИК-спектроскопии) и 30–35 мкм (для измерения диэлектрической проницаемости) изготавливали методами трафаретной печати и полива с использованием 30%-ных растворов цианового эфира ПВС в ДМФА и монометиловом эфире этиленгликоля. При трафаретной печати раствор продавливали ракелем через сетчатый полимерный трафарет № 78 (78 линий на 1 см, толщина нити 40 мкм, отверстие ~80 мкм), и через открытые печатающие элементы он проникал на поверхность подложки. Остальные элементы формы-трафарета были закрыты непроницаемой пленкой. При заданных реологических характеристиках растворов получали полимерные пленки и пленки композитов толщиной 7–50 мкм. После нанесения на подложку пленки сушили на воздухе в течение суток, а затем в сушильном шкафу при 80°C в течение 1 ч. Полив производили через фильеру с зазором 100 мкм. Диэлектрическую проницаемость ε пленок определяли с использованием моста переменного тока P5010 в соответствии с ГОСТ 6433.4-71 (ASTM D-150).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На протонных спектрах ЯМР отсутствует сигнал при 2.1 м. д., характерный для группы —O—(C=O)—CH<sub>3</sub>, что указывает на отсутствие ви-

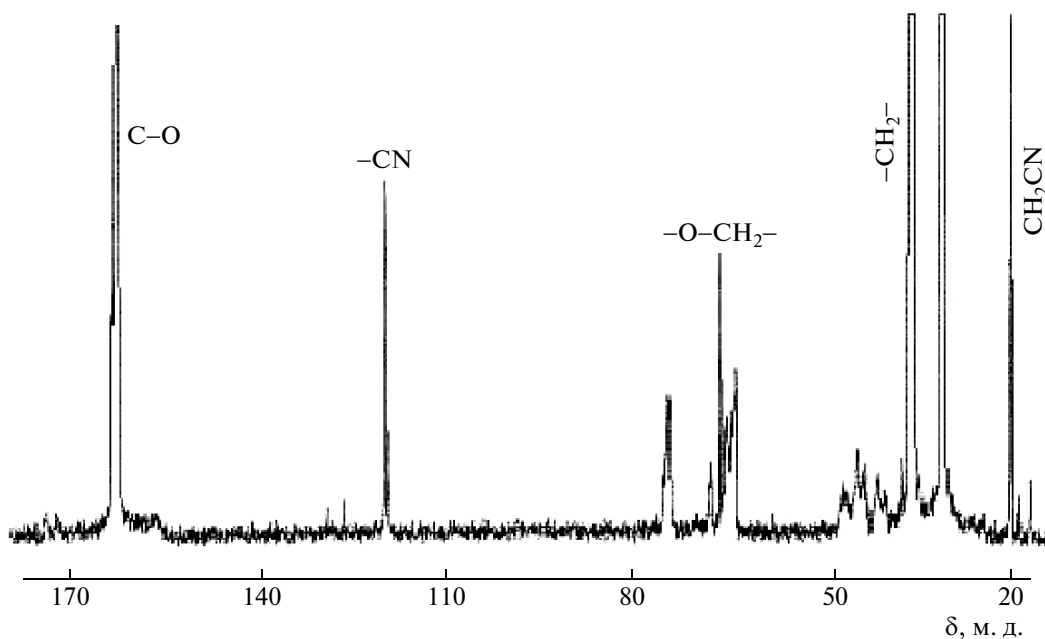


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  раствора цианового эфира ПВС.

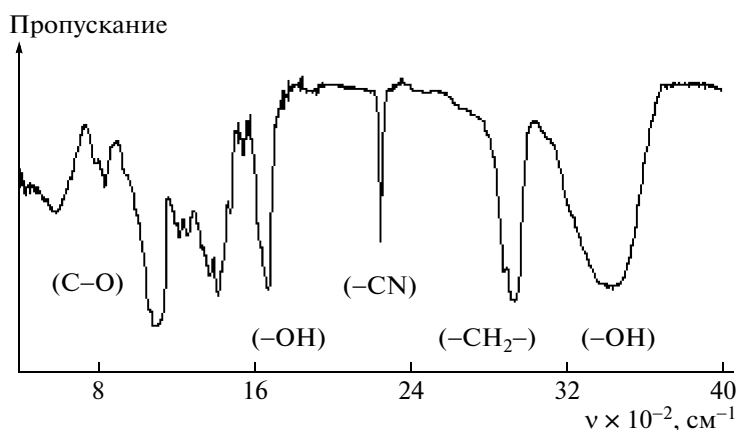


Рис. 2. ИК-спектр пленки цианового эфира ПВС.

нилацетатного сомономера В. Это подтверждается также спектрами ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 1), где отсутствует сигнал метильной группы в области 20.5–22.0 м. д. и сигнал карбонильного углерода.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  четко проявляются сигналы 19, 64 и 120 м. д. от фрагментов  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ ; 66.5; 68.0 и 75 м. д. метиновых углеродов макроцепи, а также метиленовых углеродов (область 38–48 м. д.). При этом полоса метиленовых углеродов главной цепи разделяется на ряд не полностью разрешенных компонент, соотношение интенсивностей которых позволило определить мольное соотношение диадных сочетаний звеньев:  $[\text{AA}] = 18.6$ ,  $[\text{AC}] = 50.8$ ,  $[\text{CC}] = 30.8\%$ . Отсюда содержание звеньев А в сополимере

~44% (18.6 + 25.4), а звеньев С ~ 56% (30.8 + 25.4). Тогда параметр блочности  $\eta = [\text{AC}]/2[\text{A}][\text{C}] = 1.03$ , и структура сополимера близка к статистической.

Таким образом, в циановом эфире ПВС доминирует цианэтильное производное поливинилового спирта (АС), остаточные ацетатные группы (В) отсутствуют, а степень конверсии – около 0.6. Эти результаты подтверждаются данными ИК-спектроскопии (рис. 2).

Высокая интенсивность валентных колебаний свободных групп ОН ( $3300-3550\text{ см}^{-1}$ ) подтверждает их неполное замещение на цианэтильные группы ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ). Поскольку группы ОН участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей, было заметно уширение по-

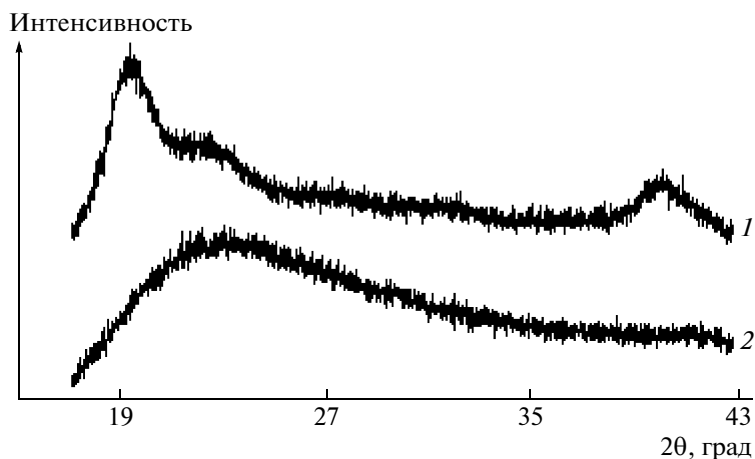


Рис. 3. Дифрактограммы ПВХ (1) и цианового эфира ПВХ (2).

лосы поглощения и понижение частоты валентных колебаний. Полоса  $845\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие изотактических последовательностей в макромолекулах цианового эфира ПВХ. Дублет в диапазоне  $2880\text{--}2940\text{ см}^{-1}$  и полосы  $1350\text{--}1475\text{ см}^{-1}$  характеризуют антисимметричные валентные и деформационные колебания метиленовых групп  $\text{CH}_2$ . Полоса  $1421\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям группы  $\text{CH}_2\text{CO}$ . Содержание групп  $\text{C}\text{--}\text{O}$  проявляется в интенсивных полосах деформационных колебаний в области  $1096\text{--}1102\text{ см}^{-1}$  [8, 9].

Полученные спектры позволяют оценить упорядоченность структуры цианового эфира ПВХ. Полоса  $1220\text{ см}^{-1}$  расщепляется на четкий дублет  $1208$  и  $1224\text{ см}^{-1}$ , который обычно относят к кристаллическим областям. Однако в ИК-спектре отсутствует полоса  $1144\text{ см}^{-1}$ , обычно проявляющаяся в частично кристаллическом ПВХ [10].

Согласно рентгенографическим исследованиям (рис. 3), в структуре исходного ПВХ имеются упорядоченные (частично кристаллические) об-

ласти, которые характеризуются межплоскостными расстояниями  $0.4570$ ,  $0.3950$  и  $0.2249\text{ нм}$  (табл. 2). Последняя величина соответствует кристаллографической плоскости  $\{411\}$  и близка к литературным данным [7]. В то же время рентгеновская дифракция пленок ЦЭПС не обнаруживает значительных по размеру упорядоченных областей, хотя имеется размытый рефлекс  $\{411\}$ , который может быть связан с кристаллизацией ПВХ, не вступившего в реакцию цианэтилирования. Существенная аморфизация твердого полимера, очевидно, определяется прививкой нитрильных групп, затрудняющих кристаллизацию.

Электроннографические исследования показали, что при изготовлении пленок цианового эфира ПВХ методом сеткотрафаретной печати образуются нанометровые поликристаллические упорядоченные области (рис. 4). Расчет межплоскостных расстояний, проведенный по данным электронографии (табл. 2), показал, что обнаруженные структуры не относятся к ПВХ и принадлежат циановому эфиру ПВХ (прежде все-

Таблица 2. Результаты исследования дифракции рентгеновских лучей и электронов на пленках цианового эфира ПВХ

<i>hkl</i>	$2\theta$	$I_{\text{отн}}$	$d$ , нм	$d$ , нм		$I_{\text{отн}}$
				ПВХ	циановый эфир ПВХ	
011	22.51	58	0.3950	0.3864	100	
200	19.42	100	0.4570		Сильная	
330*				0.249*		
411	40.08	26	0.2249	0.219*	Слабая	
420*				0.237*	Средняя	
510*				0.208*	Очень слабая	

\* Электронография пленок цианового эфира ПВХ.

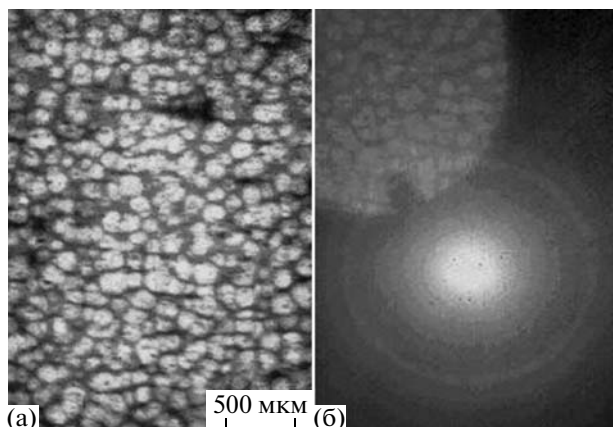


Рис. 4. Микрофотография поверхности (а) и электронограмма поликристаллов (б) цианового эфира ПВС.

го рефлекс  $\{200\}$ ). Пленки, сформированные методом полива, являются аморфными.

Данные АСМ также показали различие в надмолекулярной структуре пленок цианового эфира ПВС, сформированных методами полива и сеткотрафаретной печати. При изготовлении пленок методом сеткотрафаретной печати образуются ориентированные фибриллярные структуры высотой 20–60 нм (рис. 5а) (по-видимому, при отрыве сетки), ориентированные в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Отдельные фибриллы имеют близкий диаметр (~50 нм). Такие структуры, возможно, проявляются на электронограммах (рис. 4) как поликристаллические нанометровые образования. На рис. 5б видно, что при изготовлении пленок методом полива фибриллярная структура не образуется, ориентированного состояния полимера не возникает, а высота образующихся структур достигает 300 нм. Расчет среднеквадратичной шероховатости поверхности с помощью компьютерной программы S7\_SPM показал, что средняя шероховатость поверхности пленок, сформиро-

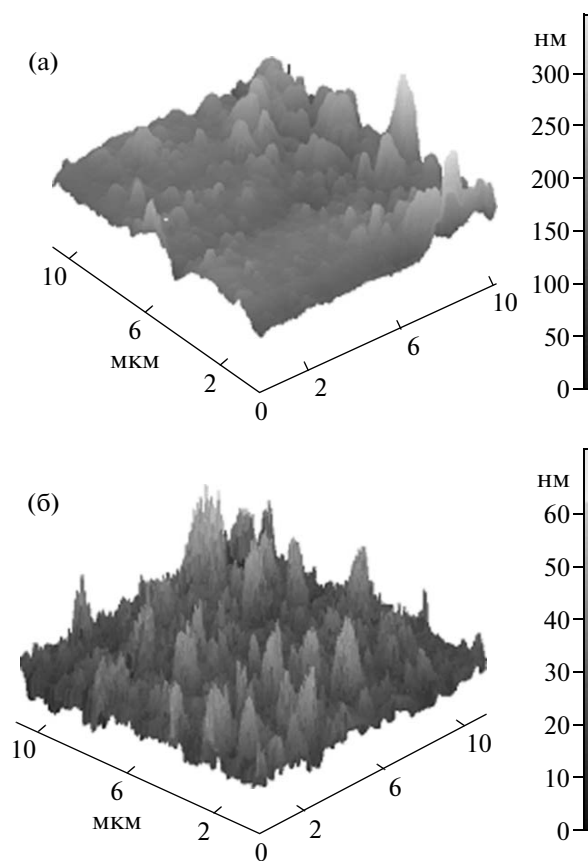


Рис. 5. Топография пленок цианового эфира ПВС, изготовленных методами сеткотрафаретной печати (а) и полива (б) по данным АСМ.

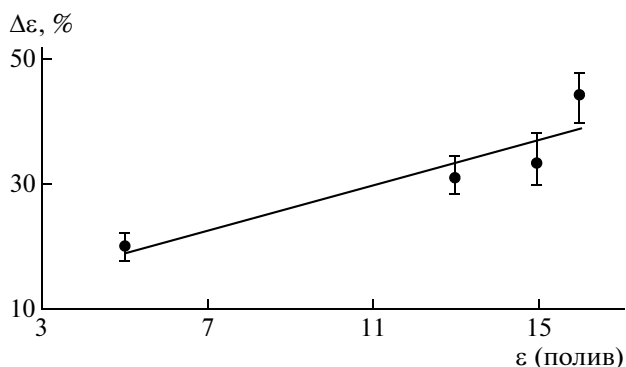
ванных поливом, значительно больше, чем при трафаретной печати.

Поскольку наблюдалось выраженное различие в морфологии пленок, изготовленных поливом и сеткотрафаретной печатью, представляло интерес сравнить их электрофизические свойства. Для этого на поверхность пленок, сформированных на алюминиевой подложке, напыляли тонкий слой алюминия и измеряли в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Результаты измерений приведены в табл. 3, из которой следует, что для всех исследованных образцов цианового эфира ПВС пленки, изготовленные методом сеткотрафаретной печати, имеют более высокие значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Интересно отметить, что чем выше диэлектрическая проницаемость исходного образца, тем больше рост диэлектрической проницаемости при формировании пленок сеткотрафаретной печатью (рис. 6), например, для образца 22 и параметр  $\epsilon$  увеличивается более чем на 40%.

Таблица 3. Характеристики пленок цианового эфира ПВС, изготовленных различными методами

Образец, №	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$
11	6/5	0.08/0.07
15	17/13	0.14/0.11
22	20/15	0.13/0.13
22и	23/16	0.15/0.12

Примечание. В числителе – данные для образцов, изготовленных методом трафаретной печати, в знаменателе – методом полива.



**Рис. 6.** Увеличение диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$  пленок, изготовленных методом сеткотрафаретной печати, по сравнению с методом полива.

Можно предположить, что причина повышения диэлектрической проницаемости при использовании метода сеткотрафаретной печати заключается в образовании ориентированных фибриллярных структур. Если считать, что изменение диэлектрической проницаемости определяется фактором ориентации полимерных цепей  $F = (3\cos^2\theta - 1)/2$ , то изменение величины  $\theta$  при трафаретной печати достигает  $10^\circ$ . Поскольку пленки ориентируются перпендикулярно плоскости подложки (а именно в таком направлении измеряется диэлектрическая проницаемость и прикладывается внешнее электрическое поле), это приводит к росту  $\epsilon$ . Данный эффект может найти применение в технологии материалов электронной техники, в частности в производстве пленочных конденсаторов.

Таким образом, установлено влияние метода формирования пленок цианового эфира ПВС на их структуру и электрофизические свойства. Предложен механизм повышения диэлектрической проницаемости пленок, полученных методом трафаретной печати, связанный с ориентацией надмолекулярных структур при отрыве сетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van de Leur R.H.M.* // Polymer. 1994. V. 94. № 13. P. 2691.
2. *Розенберг М.Э.* // Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983.
3. *Николаев А.Ф.* // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: Химия, 1976.
4. *Ушаков С.Н.* // Поливиниловый спирт и его производные. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.
5. *Куприянов В.Д., Степанова Н.А., Лейко В.В.* // Тез. докл. Междунар. конф. по люминесценции. М.: ФИАН, 1994. С. 93.
6. *Alexandru L., Opris M., Ciacabel A.* // J. Polym. Sci. 1962. № 50. P. 29.
7. *Rodionov A.G., Ejenkova L.L., Sychov M.M., Alexeev S.A., Korsakov V.G.* // Proc. Advancend Display Technologies Symposium. Korolyov, 2003. P. 75.
8. *Стадничук М.Д., Ионин Б.И., Беляев Н.Н.* Физические методы исследования в органической химии: Уч. пособие ЛТИ им. Ленсовета. Л., 1986.
9. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976.
10. Установление структуры органических соединений химическими методами. М.: Химия, 1967. Кн. 1.



УДК 541.64:536.4:532

## ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПРОЦЕССА РАЗМЯГЧЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМ В МОДЕЛИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. В. Мантатов\*, Б. Д. Сандитов\*, Д. С. Сандитов\*\*

\* Бурятский государственный университет  
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

\*\* Отдел физических проблем Бурятского научного центра  
Сибирского отделения Российской академии наук  
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

Поступила в редакцию 28.04.2008 г.

Принята в печать 27.01.2009 г.

Для зависимости температуры стеклования от давления (линии стеклования) получено соотношение, аналогичное уравнению Клапейрона–Клаузиуса. Проведен расчет критерия перехода стекло–жидкость для полимерных и других стекол. Развито представление о том, что элементарный акт процесса размягчения стекол сводится к критической деформации межатомной (межмолекулярной) связи, соответствующей максимуму силы притяжения между атомами. Стекло (аморфный полимер) размягчается, когда средняя энергия теплового движения кинетических единиц, ответственных за вязкое течение, становится в ~3 раза больше работы предельной деформации межатомной связи. Обсуждается природа структурных изменений в процессе критического смещения (возбуждения) кинетических единиц в жидкостях и стеклах.

### ВВЕДЕНИЕ

Переход жидкость–стекло носит ярко выраженный релаксационный характер. Вместе с тем по ряду важных признаков он аналогичен фазовому переходу второго рода. Природа этого явления не выяснена до конца [1–10]. Среди различных подходов важное место занимает релаксационная теория [4, 5], согласно которой стеклование – процесс, обратный размягчению полимерных и других стекол, определяется соотношением между временем релаксации  $\tau$ , характеризующим скорость перегруппировки кинетических единиц, и скоростью охлаждения жидкости.

Волькенштейн и Птицын [5] рассмотрели модель стеклующейся системы, состоящей из одинаковых частиц; они могут находиться в основном и возбужденном состояниях. Изменение концентрации частиц в возбужденном состоянии описывается кинетическим уравнением, решение и анализ которого позволяют вполне удовлетворительно объяснить основные закономерности стеклования. Однако в этой теории природа возбуждения частицы не раскрывается.

Одним из авторов настоящей работы предложен возможный вариант механизма. Согласно ему, возбуждение кинетической единицы сводится к ее критическому смещению  $\Delta r_m$  (рис. 1), соответствующему максимуму силы межатомного (межмолекулярного) притяжения [9, 10]. Такие кинетические единицы (атомы, группы атомов) названы “возбужденными атомами”. Критическое смещение атома равносильно предельной деформации межатомной связи  $\Delta r_m$ , соответствующей максимуму квазиупругой силы (рис. 1). Причиной появления предельно деформированных связей – дилатонов [11, 12] – оказываются критические тепловые флуктуации, возникающие время от времени как случайные события при тепловом движении частиц. Наличие дилатонов в полимерах подтверждается методом оптической спектроскопии [11, 12]. Кинетические единицы могут перейти в возбужденное состояние и под внешним воздействием. Процесс рождения возбужденного атома носит энтропийный характер [10]. Он связан с перегруппировкой соседних частиц и образованием вблизи атома минимального флуктуационного объема  $\Delta v_e$ , куда может сместиться атом.

В настоящей работе с точки зрения модели возбужденного состояния рассмотрены зависимость температуры стеклования от давления, называемая линией стеклования, и элементарный механизм размягчения стеклообразных твердых

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-01-00071а).

E-mail: sanditov@bsu.ru (Сандитов Дамба Сангадиевич).

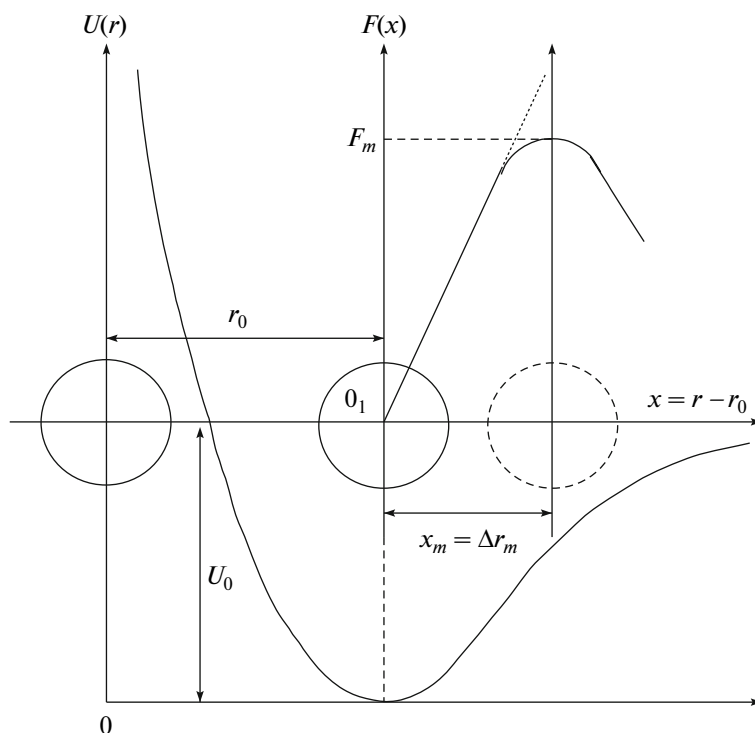


Рис. 1. Схема возбуждения атома (группы атомов).  $r_0$  – среднее межатомное расстояние,  $\Delta r_m$  – критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (возбуждение межатомной связи).

тел – процесса, обратного стеклованию жидкостей. Основное внимание уделено расчету и обсуждению критерия размягчения полимеров и стекол. Высказаны определенные суждения о природе “возбужденных атомов” в аморфных полимерах и силикатных стеклах.

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ЛИНИЯ СТЕКЛОВАНИЯ

Вероятность критического смещения – возбуждения атома  $W = N_e/N$  выражается соотношением [9, 10]

$$\frac{N_e}{N} = \exp\left[-\frac{\pi r^2 \Delta r_m (p_m + p)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_e + p \Delta v_e}{kT}\right)$$

Здесь  $N_e/N$  – концентрация (доля) возбужденных атомов. Элементарный объем  $\Delta v_e = \pi r^2 \Delta r_m$  представляет собой флуктуационный объем, необходимый для процесса возбуждения атома ( $\pi r^2$  – площадь сечения атома). Иными словами,  $\Delta v_e$  характеризует минимальную флуктуацию объема системы, необходимую для критического смещения атома. Энергия возбуждения атома  $\Delta \epsilon_e = p_m \Delta v_e$  равна работе против максимального внутреннего давления  $p_m$ , обусловленного силами межатомного (межмолекулярного) притяжения.

Одним из важных параметров модели является флуктуационный объем системы

$$V_f = N_e \Delta v_e, \tag{1}$$

доля которого тесно связана с концентрацией возбужденных атомов

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{\Delta v_e}{v} \left(\frac{N_e}{N}\right), \tag{2}$$

$$f = \left(\frac{\Delta v_e}{v}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_e + p \Delta v_e}{kT}\right),$$

( $v = V/N$  – атомный объем). Флуктуационный объем жидкостей и аморфных сред обусловлен критическими смещениями кинетических единиц из равновесных положений (рис. 1). Он не совпадает со свободным объемом [10]. Из термодинамической теории флуктуации плотности и модели возбужденного состояния следует, что доля флуктуационного объема определяется относительной флуктуацией плотности [13, 14]

$$f = \frac{v}{\Delta v_e} \left\langle \frac{\Delta \rho}{\rho} \right\rangle^2 \tag{3}$$

В отсутствие последней ( $\langle \Delta \rho / \rho \rangle^2 = 0$ ) флуктуационный объем аморфной среды равен нулю.

В термодинамической теории флуктуации обычно рассматриваются изменения плотности, представляющие собой небольшие искажения однородности жидкости в малых объемах без существенного ее нарушения. Однако, как показы-

**Таблица 1.** Параметры модели возбужденного состояния для аморфных органических полимеров [41]

Полимер	$T_g$ , К	$\mu$	$f_g$	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\Delta H_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$g$
Полипропилен	258	0.32	0.035	0.41	26	5	2.5
Полистирол	363	0.34	0.030	0.36	39	7	2.5
Полиметилметакрилат	373	0.33	0.030	0.38	25	8	2.5
Полиформальдегид	213	0.31	0.037	0.43	12	4	2.5
Поликарбонат	420	0.38	0.036	0.26	33	7	2.0
Полиэтилен	248	0.36	0.032	0.31	30	5	2.3

**Таблица 2.** Параметры модели возбужденного состояния для калиевоборатных стекол  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 

$\text{K}_2\text{O}$ , мол. %	$T_g$ , К	$\mu$	$f_g$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\gamma_L$	$\Delta H_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$g$
0	578	0.262	0.034	20	0.56	1.8	13	2.8
1.1	582	0.292	0.034	16	0.48	2.2	13	2.6
2.5	588	0.293	0.033	15	0.48	2.2	13	2.7
3.9	597	0.293	0.032	14	0.48	2.2	13	2.7
8.5	623	0.293	0.030	13	0.48	2.2	14	2.8
13.0	658	0.295	0.030	13	0.47	2.2	15	2.8
18.0	685	0.301	0.029	13	0.46	2.3	16	2.8
22.8	711	0.295	0.028	13	0.47	2.2	16	2.8
28.2	723	0.288	0.027	12	0.49	2.1	17	2.9
33.5	706	0.303	0.026	11	0.45	2.3	17	2.9

вают численные эксперименты [15], на самом деле во всякой макроскопически однородной аморфной среде наряду с такими “гомофазными” флуктуациями существуют “гетерофазные” флуктуации плотности [16], приводящие к образованию зародышей новой фазы.

Критическое смещение (возбуждение) атома, соответствующее фактически разрыву межатомной связи (рис. 1), можно рассматривать в качестве примера гетерофазных флуктуаций. Жидкость испытывает местные “разрывы”, не приводящие, однако, к заметным макроскопическим изменениям структуры, поскольку каждый атом жидкости, теряя связь с одним из соседей, сохраняет связь со всеми остальными соседними частицами [16].

С точки зрения классической термодинамики, имеющей дело со средними значениями величин за очень большие (фактически бесконечно большие) промежутки времени, различие между гетерофазными и гомофазными флуктуациями плотности не имеет принципиального значения [16]: образование флуктуационного объема в результате критических смещений возбужденных атомов эквивалентно образованию такого же объема за

счет средних флуктуационных смещений всех атомов [15].

При охлаждении стеклообразующей жидкости до температуры стеклования  $T = T_g$  величина  $f$  уменьшается до некоторого минимального значения  $f = f_g$  [9, 10]

$$f_g = \left( \frac{V_f}{V} \right)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.02-0.03,$$

ниже которого замораживаются процессы рождения и исчезновения возбужденных кинетических единиц (при  $T \leq T_g$ ), ответственных за вязкое течение. Оценку  $f_g$  можно получить по данным о вязкости вблизи  $T_g$  (табл. 1–6).

Полагая, что параметры  $\Delta \epsilon_e$ ,  $\Delta v_e$  и  $f_g$  не зависят от температуры  $T_g$  и давления  $p_g$  стеклования, из уравнения (2) для линии стеклования получаем выражение

$$\frac{dp_g}{dT_g} = \frac{k \ln(\Delta v_e / f_g v)}{\Delta v_e} \quad (4)$$

Энтальпия процесса возбуждения атома  $\Delta H_e$  равна работе, совершаемой против внутреннего и внешнего давлений [17, 18]

$$\Delta H_e = (p_m + p) \Delta v_e = \Delta \epsilon_e + p \Delta v_e \quad (5)$$

**Таблица 3.** Доля флуктуационного объема  $f_g$ , коэффициент Пуассона  $\mu$  и параметр  $g$  для сульфатнофосфатных стекол  $\text{NaPO}_3\text{-RSO}_4$  ( $R = \text{Zn, Li}_2, \text{Na}_2, \text{K}_2$ ) [42]

R	$\text{RSO}_4$ , мол. %	$T_g$ , К	$f_g$	$\mu$	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\Delta H_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$g$
—	0	523	0.016	0.294	0.48	16	15	3.4
Zn	10	493	0.018	0.288	0.49	12	13	3.3
	20	505	0.019	0.284	0.50	12	14	3.3
	30	510	0.020	0.273	0.53	11	14	3.3
	40	515	0.020	0.259	0.27	10	14	3.3
Li <sub>2</sub>	10	451	0.014	0.300	0.46	13	13	3.5
	20	447	0.013	0.303	0.45	14	13	3.5
	30	429	0.014	0.304	0.45	12	12	3.5
Na <sub>2</sub>	10	496	0.016	0.299	0.46	14	14	3.4
	20	493	0.016	0.292	0.48	15	14	3.4
	30	490	0.015	0.288	0.49	17	14	3.5
K <sub>2</sub>	10	444	0.013	0.316	0.42	16	13	3.5
	20	453	0.014	0.316	0.42	15	13	3.4

**Таблица 4.** Коэффициент Пуассона  $\mu$ , доля флуктуационного объема  $f_g$  и параметр  $g$  для кварцевого стекла  $\text{SiO}_2$  и щелочносиликатных стекол  $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$  ( $R = \text{Li, Na, K}$ )

R	$\text{R}_2\text{O}$ , мол. %	$T_g$ , К	$f_g$	$\mu$	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\Delta H_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$g$
—	0	1423	0.03	0.170	0.85	17	39	3.3
Li	28.6	688	0.028	0.205	0.73	8	19	3.3
	30.0	686	0.027	0.208	0.72	8	19	3.3
	32.6	684	0.029	0.213	0.71	7	18	3.2
	35.9	680	0.029	0.20	0.75	7	18	3.2
	41.3	675	0.029	0.231	0.66	6	17	3.1
Na	19.6	744	0.029	0.234	0.65	10	19	3.1
	29.45	715	0.028	0.254	0.59	9	18	3.1
	30.1	713	0.028	0.255	0.59	9	18	3.1
	32.9	704	0.028	0.255	0.59	9	18	3.1
	36.3	694	0.029	0.255	0.59	8	18	3.1
K	16.7	766	0.030	0.236	0.64	11	20	3.1
	18.8	760	0.029	0.244	0.62	11	20	3.1
	21.4	745	0.029	0.254	0.59	11	19	3.0
	26.9	733	0.028	0.275	0.53	11	18	2.9
	28.7	728	0.028	0.281	0.51	11	17	2.9
	33	715	0.027	0.295	0.47	11	17	2.9

**Таблица 5.** Параметры модели возбужденного состояния для халькогенидных стекол [43]

Стекло	$T_g$ , К	$f_g$	$\mu$	$\Delta v_e, \text{Å}^3$	$\frac{\Delta v_e}{v}$	$\gamma_L$	$\Delta H_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$g$
As <sub>10</sub> S <sub>90</sub>	302	0.010	0.376	56	0.27	3.8	8	3.3
As <sub>20</sub> S <sub>80</sub>	362	0.022	0.305	29	0.45	2.3	9	3.0
As <sub>28</sub> S <sub>72</sub>	408	0.024	0.289	27	0.49	2.1	10	3.0
As <sub>40</sub> S <sub>60</sub>	453	0.030	0.290	16	0.49	2.1	11	2.8
As <sub>5</sub> Se <sub>95</sub>	316	0.021	0.326	21	0.39	2.7	8	2.9
As <sub>10</sub> S <sub>90</sub>	353	0.020	0.331	22	0.38	2.8	9	2.9
As <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	406	0.031	0.290	15	0.49	2.1	9	2.8
As <sub>40</sub> Se <sub>60</sub>	456	0.029	0.260	18	0.57	1.8	11	3.0
As <sub>50</sub> Se <sub>50</sub>	442	0.024	0.300	24	0.46	2.3	11	2.9

**Таблица 6.** Параметры модели возбужденного состояния для металлических стекол – аморфных сплавов [44]

Аморфный сплав	$T_g$ , К	$C_1$	$C_2$ , К	$f_g$	$\Delta H_e, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$g$
Ni	430	35	135	0.029	13	3.0
Ni <sub>62.4</sub> Nb <sub>37.6</sub>	945	40	135	0.025	29	3.2
Ni <sub>75</sub> Si <sub>8</sub> B <sub>17</sub>	782	38	112	0.026	24	3.1
Fe <sub>91</sub> B <sub>9</sub>	600	53	87	0.019	20	3.4
Fe <sub>89</sub> B <sub>11</sub>	640	37	125	0.027	19	3.1
Fe <sub>83</sub> B <sub>17</sub>	760	38	122	0.026	23	3.1
Fe <sub>41.5</sub> Ni <sub>41.5</sub> B <sub>17</sub>	720	38	119	0.026	22	3.1
Fe <sub>79</sub> Si <sub>10</sub> B <sub>11</sub>	818	38	117	0.026	25	3.1
Fe <sub>80</sub> P <sub>13</sub> C <sub>7</sub>	736	38	120	0.026	22	3.1
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	657	37	100	0.027	20	3.1
Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>	602	39	93	0.026	18	3.1
Pt <sub>60</sub> Ni <sub>15</sub> P <sub>25</sub>	500	37	95	0.027	15	3.1
Te	290	41	92	0.024	9	3.2
Co <sub>75</sub> Si <sub>15</sub> B <sub>10</sub>	785	38	110	0.026	24	3.1
Ge	750	39	50	0.026	23	3.1

Разрешив уравнение (2) относительно  $(\Delta \epsilon_e + p\Delta v_e)$ , с учетом формулы (5) при  $T = T_g$  имеем

$$\Delta H_e = kT_g \ln(\Delta v_e / f_g v) \quad (6)$$

Принимая во внимание это соотношение, выражение для линии стеклования (4) можно представить окончательно в виде

$$\frac{dp_g}{dT_g} = \frac{\Delta H_e}{T_g \Delta v_e}, \quad (7)$$

что по форме совпадает с известным уравнением Клапейрона–Клаузиуса для равновесных фазовых переходов [17].

В рамках неравновесной термодинамики линия стеклования выражается аналогичным уравнением, однако в отличие от фазовых переходов

она определяется свойствами только жидкой фазы [19]. Поэтому нет оснований относить сходство соотношения (7) и уравнения Клапейрона–Клаузиуса к аргументам в пользу представления о стекловании жидкости как о фазовом переходе.

#### КРИТЕРИЙ РАЗМЯГЧЕНИЯ СТЕКЛОБРАЗНЫХ СИСТЕМ

С точки зрения модели возбужденного состояния элементарным актом процесса размягчения стекол при нагревании служит предельная упругая деформация межатомной связи или, иначе, критическое смещение кинетической единицы  $\Delta r_m$ , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (рис. 1). В свою очередь такой

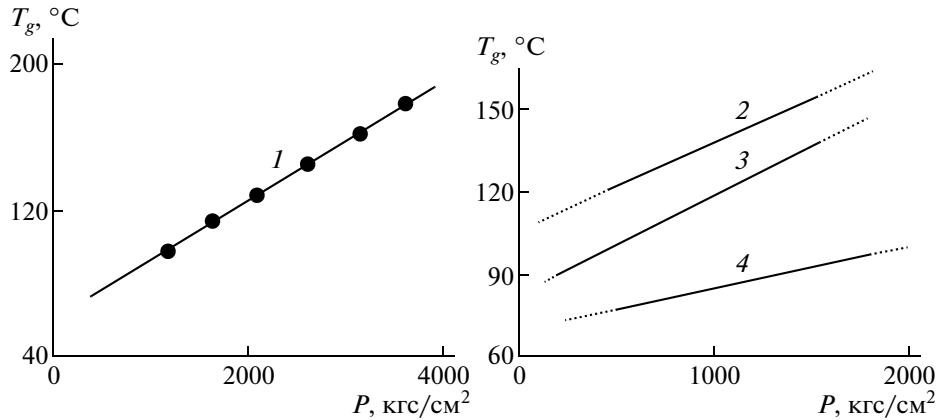


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования полиэпоксида (1), ПММА (2), ПС (3) и ПВХ (4) от давления [21].

элементарный акт зависит от соотношения между работой предельной деформации связи  $\Delta H_e$  (см. уравнение (5)) и средней энергией теплового движения частиц при температуре размягчения  $kT_g$ :

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g} \quad (8)$$

Как видно из формулы линии стеклования (7), величина  $g$  определяется флуктуационным объемом  $\Delta v_e$ , необходимым для возбуждения атома, и линией стеклования:

$$g = \frac{1}{k} \left( \frac{dp_g}{dT_g} \right) \Delta v_e$$

Известно, что температура стеклования аморфных веществ одного структурного типа, как правило, линейно зависит от внешнего давления [20, 21]. Отсюда следует, что для них производная  $dp_g/dT_g$  является практически постоянной величиной

$$\frac{dp_g}{dT_g} \approx \text{const}$$

В качестве примеров на рис. 2 приводятся прямые  $p_g - T_g$  для ряда аморфных полимеров [21].

Таким образом, у стекол одного класса величина  $g$  зависит главным образом от флуктуационного объема  $\Delta v_e$  и характеризует флуктуацию упаковки частиц вблизи  $T_g$ , создающую необходимое условие для предельной деформации межatomной связи ( $g \sim \Delta v_e$ ). В этом смысле безразмерный параметр  $g$  может служить неким критерием размягчения стекла (стеклования жидкости).

Известно, что в уравнении Клапейрона–Клаузиуса [17]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta q}{T\Delta v}$$

отношение скрытой теплоты фазового перехода  $\Delta q$  к температуре перехода  $T$  равно энтропии фазового перехода  $\Delta S = \Delta q/T$ . В выражении (7),

идентичном уравнению Клапейрона–Клаузиуса, величину

$$\Delta S_e = \frac{\Delta H_e}{T_g}$$

по аналогии можно назвать “энтропией квазифазового перехода жидкость–стекло” или, иначе, энтропией процесса возбуждения атома – локальной перегруппировки частиц [10]. В рамках такого формального сравнения параметр  $g$  приобретает смысл относительной энтропии квазифазового перехода жидкость–стекло

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g} = \frac{\Delta S_e}{k},$$

что находится в согласии с энтропийной трактовкой  $g$  как характеристики локальной переуковки частиц вблизи температуры стеклования ( $g \sim \Delta v_e$ ).

В пользу энтропийной природы стеклования жидкостей и величины  $g$  можно привести следующие аргументы. Доля флуктуационного объема, с которой связан параметр  $g$  (см. ниже формулу (9)), характеризует флуктуацию упаковки частиц и имеет энтропийную природу. Следуя Matsuoka с сотрудниками [22], можно показать, что величина  $f$  однозначно связана с конфигурационной энтропией:

$$S_k = cRf \ln(1/f),$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $c$  – некоторая константа, равная 1 для жидкостей и  $\approx 4$  для аморфных полимеров.

В общем случае переход кинетической единицы из одного положения в другое определяется одновременно как энергетическим, так и энтропийным механизмами [23, 24]

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{U_\infty}{kT} + \frac{1}{f(T)} \right]$$

( $\tau$  – время молекулярной релаксации,  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  с,  $U_\infty$  – энергия активации перехода частицы из основного в возбужденное состояние при  $T \rightarrow \infty$ ,

когда заведомо имеется достаточный флуктуационный объем).

С этих позиций энергия активации в уравнении времени молекулярной релаксации состоит из двух слагаемых [25, с. 44]

$$U = U_{\infty} + \frac{kT}{f(T)},$$

где второе слагаемое представляет собой потенциал конфигурационного изменения структуры вокруг места критического смещения возбужденного атома [25]

$$U_k = \frac{kT}{f(T)} = \left( \frac{vkT}{\Delta v_e} \right) \exp\left( \frac{\Delta \varepsilon_e + p\Delta v_e}{kT} \right)$$

Здесь величину  $\Delta \varepsilon_e$  можно рассматривать как флуктуационное приращение потенциала единичного структурного звена (соединительного звена) при локальной перегруппировке соседних частиц. При высоких температурах  $T \gg T_g$  за счет быстрого возрастания доли флуктуационного объема  $f(T)$  молекулярная подвижность определяется главным образом энергетическим механизмом ( $U_{\infty}/kT \gg 1/f$ ,  $U_{\infty} \gg U_k(T)$ ). При низких температурах, вблизи  $T_g$ , наоборот,  $f(T)$  уменьшается и энтропийное слагаемое резко (экспоненциально) увеличивается, поэтому по сравнению с ним можно пренебречь энергетическим слагаемым ( $U_{\infty}/kT \ll 1/f$ ,  $U_{\infty} \ll U_k(T)$ )

$$\tau \cong \tau_0 \exp(1/f)$$

Если в этом выражении аппроксимировать зависимость  $f(T)$  вблизи  $T_g$  линейной функцией, то из него можно вывести уравнение Вильямса–Ланделла–Ферри [26], которое описывает температурную зависимость времени релаксации  $\tau(T)$  в области стеклования, причем для всех стеклующихся систем [2], в том числе аморфных полимеров [26].

Следовательно, в области перехода жидкость–стекло доминирующую роль играет энтропийный фактор [3, 27] – вероятность локальной перегруппировки частиц вблизи возбужденной кинетической единицы [10].

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величину  $g$  можно оценить по формуле (см. уравнения (6) и (8))

$$g = \ln \left[ \frac{1}{f_g} \left( \frac{\Delta v_e}{v} \right) \right] \quad (9)$$

Отношение объемов ( $\Delta v_e/v$ ) определяется произведением параметров потенциала Ми ( $U = -Ar^{-m} + Br^{-n}$ ) [28]:  $\Delta v_e/v \approx 9/mn$ , где  $mn$  является функцией коэффициента Пуассона  $\mu$  [29], с

учетом которой данное отношение объемов оказывается однозначной функцией  $\mu$

$$\frac{\Delta v_e}{v} \approx \frac{3(1-2\mu)}{2(1+\mu)} \quad (10)$$

Таким образом, для оценки  $g$  окончательно получаем выражение

$$g \approx \ln \left[ \frac{3(1-2\mu)}{2f_g(1+\mu)} \right] \quad (11)$$

Значения коэффициента Пуассона (при  $T < T_g$ ) брали из справочников и других источников, а долю флуктуационного объема  $f_g$  вычисляли из данных о вязкости вблизи  $T_g$  по соотношениям [2]

$$f_g \approx \frac{1}{C_1}, \quad f_g = \frac{T_g - T_0}{B},$$

где  $C_1$ ,  $B$  и  $T_0$  – постоянные уравнений Вильямса–Ланделла–Ферри [26] и Фогеля–Фульчера–Таммана [2] соответственно. Известно, что эти уравнения вполне удовлетворительно описывают температурную зависимость вязкости и времени релаксации в области стеклования. Результаты расчетов  $g$  приведены в табл. 1–6, где также даны параметры модели  $\Delta H_e$  и  $\Delta v_e$ , полученные соответственно по соотношению (6) и формуле [13]

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)kT_g}{f_g E}$$

( $E$  – модуль упругости при одноосной деформации).

При заметных изменениях доли флуктуационного объема ( $f_g \approx 0.010$ – $0.030$ ) и коэффициента Пуассона ( $\mu \approx 0.20$ – $0.33$ ) для стекол различной химической природы имеет место достаточно устойчивое приближенное постоянство  $g$  вблизи  $T_g$  (табл. 1–6)

$$g = \frac{\Delta H_e}{kT_g} \approx \text{const} \approx 3$$

Следовательно, стекло переходит в жидкость, когда средняя энергия теплового движения  $kT_g$  становится в первом приближении в 3 раза больше энтальпии возбуждения атома  $\Delta H_e$ .

Если в соответствии с классической физикой за среднюю энергию тепловых колебаний решетки принять  $3kT_g$ , то предыдущее утверждение следует сформулировать несколько иначе: стекло размягчается, когда энергия теплового движения решетки  $3kT_g$  становится равной или больше работы предельной деформации межатомной связи (энтальпии возбуждения атома):  $3kT_g \geq \Delta H_e$ .

Поскольку образование возбужденного атома связано со значительным отклонением кинетической единицы из равновесного положения и с проявлением нелинейности силы межатомного взаимодействия (рис. 1), доля флуктуационного объема  $f_g$  оказывается функцией решеточного па-

раметра Грюнайзена  $\gamma_L$  — меры ангармонизма колебаний межмолекулярных и межатомных связей [14]. В свою очередь величина  $\gamma_L$  является функцией коэффициента Пуассона [14, 30]

$$\gamma_L \approx 0.7 \left( \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) \quad (12)$$

Отношение объемов  $\Delta v_e/v$ , согласно формулам (10) и (12), обратно пропорционально  $\gamma_L$ . Например, при росте ангармонизма  $\gamma_L$  с увеличением содержания окиси калия в калиевоборатных стеклах величина  $1/f_g$  растет, а  $(\Delta v_e/v)$  — уменьшается (табл. 2). В результате этого произведение  $(\Delta v_e/v)(1/f_g)$  остается постоянным.

В самом деле, у калиевоборатных стекол при повышении содержания окиси  $K_2O$  от 0 до 33.5 мол. % отношение  $\Delta v_e/v$  убывает с 0.56 до 0.45, а множитель  $1/f_g$  возрастает от 29 до 38, в результате чего логарифм произведения  $(\Delta v_e/v)(1/f_g)$  в соотношении (9) оказывается практически постоянным  $g \approx \text{const} \approx 2.8$  (табл. 2). Как правило, стекла с низкой долей флуктуационного объема  $f_g$  имеют высокое значение коэффициента Пуассона (табл. 1–5). В частности, сульфатно-фосфатные стекла (табл. 3) характеризуются низкими значениями  $f_g \approx 0.013$ – $0.020$  и высокими  $\mu \approx 0.280$ – $0.300$ . У щелочно-силикатных стекол (табл. 4), наоборот, значения  $\mu$  сравнительно малы ( $\sim 0.22$ – $0.25$ ), а  $f_g$  — велики ( $\sim 0.028$ – $0.030$ ), что и приводит к постоянству  $g$  для разных стекол.

Тем не менее следует признать, что  $g$ , хотя и слабо, но зависит от природы стеклующихся веществ. Постоянство  $g$  выполняется лучше для стекол одного структурного типа. Так, для щелочно-силикатных стекол имеем  $g \approx 3$  (табл. 4), для сульфатнофосфатных —  $\approx 3.4$  (табл. 3), для калиевоборатных —  $\approx 2.8$  (табл. 2). У органических аморфных полимеров  $g$  заметно ниже ( $g \approx 2.5$ , табл. 1), чем у неорганических стекол ( $g \approx 3$ , табл. 2–5). В ряду стекол одного типа наблюдаются изменения  $g$ . Так, в халькогенидных стеклах As–S при изменении содержания As величина  $g$  меняется вполне определенным образом. При повышении содержания мышьяка с 10 до 40 ат. %  $g$  падает с 3.3 до 2.8 (табл. 5). Известно, что стеклообразная сера имеет преимущественно линейную цепочечную структуру. Введение мышьяка приводит к сшиванию цепей. При этом наблюдается переход от линейной ( $As_{10}S_{90}$ ) к трехмерной сетчатой структуре ( $As_{40}S_{60}$ ). Такой переход сопровождается уменьшением ангармонизма: решеточный параметр Грюнайзена  $\gamma_L$ , рассчитанный по формуле (12), снижается с 3.8 до 2.1 (табл. 5).

Полученный результат  $g = (\Delta H_e/kT_g) \approx 2.5$ – $3.0$  находится в согласии с теорией J. Kirkwood (1939) [16, с. 132], где система из плотно упакованных

шаров с силами притяжения между ними переходит в жидкоподобное состояние при значении параметра  $U_0/kT$ , аналогичного  $g$ , равном  $\sim 2.4$ . Здесь энергия образования дырки  $U_0$  по смыслу совпадает с энтальпией критического смещения атома  $\Delta H_e$ , поскольку под  $U_0$  подразумевается работа предельного увеличения расстояния между соседними шарами, при котором один из них отрывается от другого (рис. 1). Модель Кирквуда разработана применительно к процессу плавления, однако элементарные акты плавления кристалла и размягчения стекла тесно взаимосвязаны [9]. Кроме того, между температурами плавления и размягчения наблюдается линейная корреляция — правило двух третей:  $T_g \cong (2/3)T_f$  [2].

Таким образом, безразмерная величина  $g = \Delta H_e/kT_g$  связана главным образом с флуктуацией объема, создающей необходимое условие для элементарного акта процесса размягчения стекла — предельной деформации (возбуждения) межатомной связи вблизи  $T_g$ . Для аморфных веществ различной химической природы вблизи  $T_g$  в первом приближении  $g \sim \text{const} \approx 3$ . Тем не менее  $g$  (хотя и слабо) зависит от природы стеклующихся систем.

Обратим внимание на то, что в модели возбужденного состояния элементарный акт процесса размягчения стекол (рис. 1) служит молекулярным механизмом пластической деформации аморфных органических полимеров и неорганических стекол [2, 31, 32]. Интерпретация пластической деформации аморфных полимеров как механического размягчения приводит к вполне разумным результатам [31–33]. Например, с этой точки зрения становится понятной линейная корреляция между микротвердостью и температурой размягчения аморфных полимеров и стекол [2, 34], поскольку микротвердость пропорциональна пределу текучести (пластичности) [35, 36].

## О ПРИРОДЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ И СТЕКЛАХ

В области стеклования жидкостей и полимеров установлены универсальные эмпирические и полуэмпирические соотношения и правила (правило Симхи–Бойера, уравнение Вильямса–Ланделла–Ферри, правило двух третей и т.д.), которые выполняются для всех стеклующихся систем (аморфных полимеров, неорганических стекол, аморфных сплавов) (см., например, работы [2, 25]). Можно полагать, что независимо от природы кинетических единиц, ответственных за стеклование жидкостей, переход аморфных веществ из жидкого в твердое стеклообразное состояние



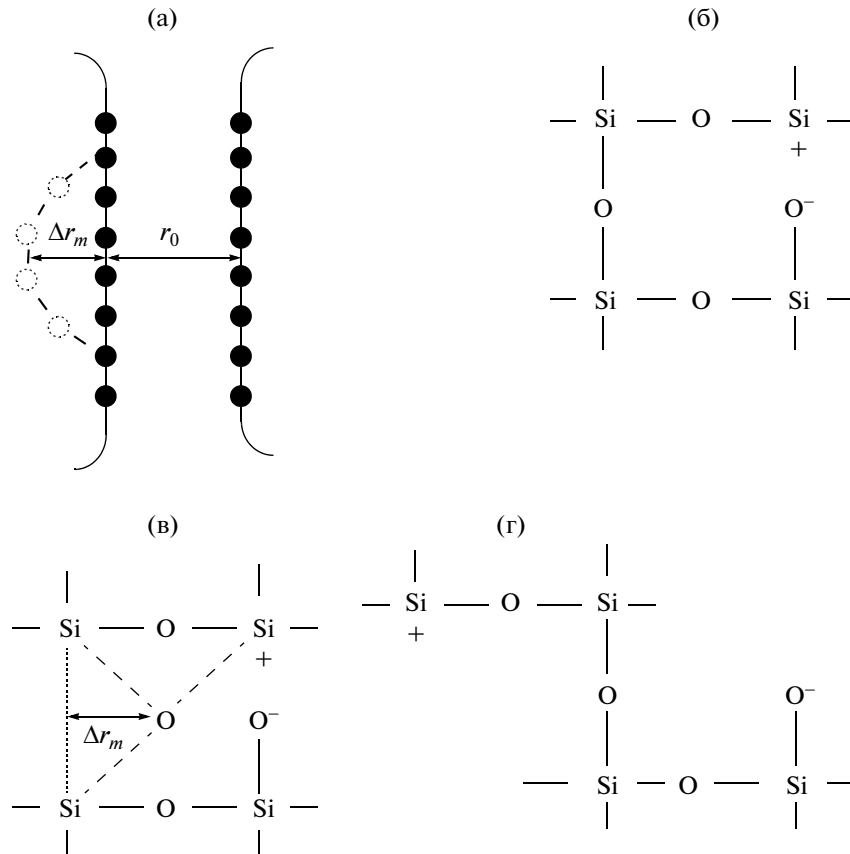


Рис. 3. Схема образования “возбужденного атома” в аморфном полимере (а) и в силикатном стекле (б–г) [3, 10].

определяется одним и тем же молекулярным механизмом.

С точки зрения модели возбужденного состояния этот механизм заключается в замораживании процесса образования возбужденного атома (при  $T \leq T_g$ ), когда средняя энергия теплового движения кинетической единицы  $kT_g$ , ответственной за вязкое течение, становится в  $\sim 3$  раза меньше работы предельной деформации межатомной связи, соответствующей максимуму квазиупругой силы.

Низкие значения параметров модели  $\Delta H_e$  и  $\Delta V_e$  (табл. 1–6) свидетельствуют о том, что образование “возбужденного атома” в стеклообразных системах представляет собой мелкомасштабный низкоэнергетический процесс.

Для силикатных стекол ( $\Delta V_e \approx 8-10 \text{ \AA}^3$ ,  $\Delta H_e \approx 20 \text{ кДж/моль}$ ) между основными параметрами модели возбужденного состояния  $\Delta H_e$  и  $\Delta V_e$  и параметрами валентно-конфигурационной теории вязкого течения [3]  $v_\eta$  и  $E_\eta$  в области стеклования наблюдаются корреляции [37]

$$\frac{\Delta V_e}{v_\eta} \cong \text{const} \cong 0.6, \quad \frac{\Delta H_e}{E_\eta} \cong \text{const} \cong 0.1,$$

где линейный размер активационного объема вязкого течения  $v_\eta^{1/3}$  соответствует масштабу элементарного активированного смещения мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si при переключении соседних мостиковых связей в направлении сдвигающего напряжения (рис. 3б, 3г) [3], а свободная энергия активации вязкого течения  $E_\eta(T_g)$  имеет смысл флуктуационного изменения упругой энергии, при котором упругий элемент структуры превращается в вязкий элемент.

Исходя из этого, мы полагаем, что процесс “возбуждения атома” в силикатных стеклах представляет собой критическое смещение мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si при переключении соседних мостиковых связей (рис. 3б, 3г).

У аморфных органических полимеров при  $20^\circ\text{C}$  объем возбуждения кинетической единицы  $\Delta V_e \approx 30 \text{ \AA}^3$  существенно ниже объема звеньев и сегментов макромолекул, а работа возбуждения кинетической единицы  $\Delta H_e \approx 5-8 \text{ кДж/моль}$  сравнима с энергией межмолекулярного взаимодействия в этих системах (табл. 1). При переходе от ПЭ к таким полимерам, как ПВХ, ПП, ПС и

ПММА, звенья которых отличаются от звена ПЭ содержанием вместо атома водорода таких группировок, как Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и COOCH<sub>3</sub> соответственно, значение  $\Delta v_e$  повышается [38, 39].

Полимер	ПЭ	ПП	ПВХ	ПММА	ПС
$\Delta v_e$ (4.2 К), Å <sup>3</sup>	13	20	27	30	36

На основе этих данных можно предположить, что под “возбужденным атомом” в аморфных полимерах следует понимать небольшой участок основной цепи макромолекулы (группу атомов в звене) (рис. 3а), критическое смещение которого существенно зависит от природы боковых привесков цепи.

Процесс стеклования жидкостей и полимеров часто связывают с  $\alpha$ -релаксацией со сравнительно большой энергией активации и относительно крупными кинетическими единицами [25, 40]. На данном этапе остается не совсем ясной взаимосвязь молекулярных параметров модели возбужденного состояния с характеристиками  $\alpha$ -процесса релаксации. По-видимому,  $\alpha$ -релаксация является следствием наложения ряда элементарных процессов, обусловленных подвижностью мелкомасштабных кинетических единиц. Можно полагать, что одним из них оказывается возбуждение определенной кинетической единицы (например, небольших участков цепи в полимерах), которое играет решающую роль в переходе жидкость–стекло (например, роль “спускового механизма”).

Наряду с указанными выше универсальными правилами, установленными в области стеклования, в стеклах и их расплавах обнаружены другие универсальные свойства. Так, в акустической области спектра наблюдаются дополнительные по сравнению с кристаллами локальные низкоэнергетические колебательные возбуждения, которые приводят к аномальным низкотемпературным свойствам и низкочастотному бозонному пику в спектре комбинационного рассеяния света, причем все стеклообразные системы, в том числе аморфные полимеры, ведут себя однотипно. Например, в силикатных стеклах обнаружены максимумы как внутреннего трения, так и диэлектрических потерь, характеризующиеся низкой энергией активации (20–25 кДж/моль [25]), которая совпадает с энергией возбуждения кинетической единицы. Обычно предлагаемые объяснения указанных потерь сводятся к локальным деформациям сетки стекла в результате определенных смещений (колебаний) мостикового атома кислорода перпендикулярно или вдоль направления цепочки Si–O–Si. Мы полагаем, что эти низкоэнергетические возбуждения тесно связаны с процессом образования возбужденного атома (см., например, работу [31]).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
2. *Сандитов Д.С., Бартнев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
3. *Netilov S.V.* Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Vitreous State. Roca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press Inc., 1995.
4. *Бартнев Г.М.* // Докл. АН СССР. 1951. Т. 76. № 2. С. 227.
5. *Волькенштейн М.В., Птицын О.Б.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 5. С. 795.
6. *Волчек А.О., Гусаров А.И., Доценко А.В.* // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 4. С. 417.
7. *Chamberlin R.A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 21. P. 15638.
8. *Олемской А.И., Хоменко А.В.* // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70. № 6. С. 10.
9. *Сандитов Д.С.* // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
10. *Сандитов Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478.
11. *Веттегрень В.И., Фридланд К.Ю.* // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 3. С. 521.
12. *Петров В.А., Башкарев А.А., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993.
13. *Сандитов Д.С., Бадмаев С.С., Мельниченко Т.Н., Сандитов Б.Д.* // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 56.
14. *Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б.* Физика классических неупорядоченных систем. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001.
15. *Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Парфенов А.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1464.
16. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
17. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Термодинамика. М.: Машиностроение, 1972.
18. *Белинский Б.А.* // Применение ультразвука к исследованию вещества. М.: Всесоюзный заочный машиностроительный ин-т, 1981. Вып. 31. С. 75.
19. *Немилов С.В.* // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. № 5. С. 645.
20. *Шишкин Н.И.* // Физика тв. тела. 1960. Т. 2. № 1. С. 350.
21. *Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л., Цируля К.И.* Свойства полимеров в условиях различных напряженных состояний. М.: Химия, 1981.
22. *Matsuoka S., Aloisio G.J., Bair H.E.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4058.
23. *Macedo P.B., Litovitz T.A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 245.
24. *Сандитов Д.С.* // Изв. вузов. Физика. 1971. № 2. С. 17.
25. *Бартнев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.

26. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
27. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
28. *Сандитов Д.С., Бартенева Г.М.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 9. С. 2271.
29. *Немилов С.В.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 6. С. 1427.
30. *Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С., Мантатов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 316.
31. *Сандитов Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 832.
32. *Сандитов Б.Д., Мантатов В.В., Сандитов Д.С.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1679.
33. *Андреанова Г.П., Каргин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
34. *Бессонов М.И., Кувшинский Е.В.* // Завод. лаб. 1962. Т. 28. № 4. С. 504.
35. *Marsh D.* // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 282. P. 33.
36. *Сандитов Д.С.* // Изв. вузов. Физика. 1969. № 10. С. 110.
37. *Сандитов Д.С., Бадмаев С.С., Цыдытов Ш.Б., Сандитов Б.Д.* // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 1. С. 5.
38. *Сандитов Д.С., Цыдытов Ш.Б., Баинова А.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1185.
39. *Голубь П.Д., Старостенков М.Д.* // Науч. тр. Удмуртского гос. ун-та, 1990. № 10. С. 37.
40. *Бартенева Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
41. *Сангадиев С.Ш.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.
42. *Сандитов Д.С., Мамошин В.Л., Архипов В.Г.* // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19. № 4. С. 593.
43. *Мельниченко Т.Н., Ризак В.М., Мельниченко Т.Д.* // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 2. С. 35.
44. *Судзуки К., Фузимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987.

УДК 541.64:539.2

## ВАКАНСИИ В ОЛИГОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

© 2009 г. Л. А. Булавин, О. Ю. Актан, Ю. Ф. Забашта

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко*

*03680 Киев, пр. Глушкова, 2*

Поступила в редакцию 20.09.2007 г.

Принята в печать 29.09.2008 г.

Изучены условия существования в олигомерных кристаллах супервакансий – дефектов, характерных для цепных систем. Показано, что последние начинают возникать, когда температура превышает некоторое критическое значение  $T_C$ . Рассчитана равновесная концентрация супервакансий. Установлено, что температура  $T_C$  является точкой фазового перехода второго рода. Получена формула для зависимости температуры перехода  $T_C$  от длины цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–3] были рассмотрены специфические дефекты складчатых полимерных кристаллов – супервакансии. Основанием для введения в рассмотрение таких дефектов послужили следующие рассуждения.

Как известно (например, работа [4] и др.), складчатый полимерный кристалл имеет слоистую структуру: он состоит из ламелей – пластин, прилегающих друг к другу своими торцевыми поверхностями. Цепи в ламели направлены перпендикулярно этим поверхностям и имеют складчатое строение. Толщина ламели равна высоте складки и составляет величину порядка нескольких сотен ангстрем.

Слоистая структура складчатого полимерного кристалла позволяет говорить о том, что он обладает суперрешеткой. Для последней трансляционный период вдоль кристаллографической оси, совпадающей с направлением цепей, равен толщине ламели и соответственно имеет порядок сотен ангстрем. Именно эта особенность порождает представление о супервакансии.

Действительно, по определению [5], вакансия – это пустой узел решетки. Фактически такой дефект представляет собой полость, объем которой равен объему элементарной ячейки. Для наших дальнейших рассуждений важно подчеркнуть, что указанное определение не ограничивает тип решетки, в которой возможно образование вакансий (последние могут существовать в любой решетке, в том числе и в суперрешетке складчатого полимерного кристалла). Размеры вакансии должны равняться размерам элементарной ячейки, а значит вакансия в суперрешетке представляет собой полость, продольный размер которой ра-

вен высоте складки, а поперечные размеры – межцепному расстоянию. Поскольку указанный продольный размер достигает сотен ангстрем, вакансию в суперрешетке решено было назвать супервакансией.

Если придерживаться логики приведенных выше рассуждений, то мы вынуждены сделать вывод о существовании супервакансий и в олигомерных кристаллах. Для определенности договоримся использовать при описании свойств олигомерной цепи ее персистентную модель [6]. Тогда цепь в своей вытянутой форме будет представлять собой некоторый стержень. Укладывая такие стержни параллельно друг другу в ламели и накладывая последние друг на друга, мы получим модель олигомерного кристалла, изображенную на рис. 1а. Из этого рисунка видно, что олигомер-

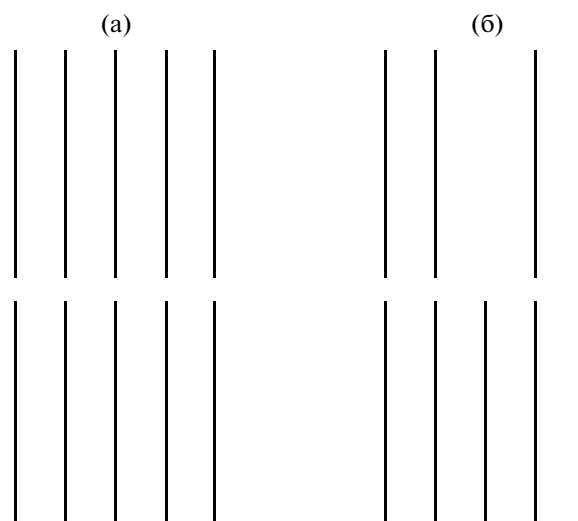


Рис. 1. Модель олигомерного кристалла: а – идеальный кристалл, б – кристалл, содержащий супервакансию.

E-mail: zabashta@mail.univ.kiev.ua (Забашта Юрий Федосеевич).

ный кристалл обладает суперрешеткой, для которой трансляционный период вдоль кристаллографической оси, параллельной цепям, равен длине цепи. Как уже отмечалось ранее, наличие суперрешетки влечет за собой возможность появления в кристалле супервакансий. В данном случае вакансия представляет собой полость (рис. 1б), продольный размер которой равен длине цепи, а поперечные размеры — межцепному расстоянию.

Таким образом, возникновение супервакансий в олигомерных кристаллах возможно (такой факт не противоречит физике). Другое дело, насколько существенным может оказаться влияние супервакансий на свойства олигомерного кристалла. Понятно, что все будет зависеть от их количества в кристалле. Возникает задача — рассчитать число супервакансий в олигомерном кристалле, находящемся в состоянии равновесия. Решение этой задачи является целью данной работы.

#### ПЛАН РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О ЧИСЛЕ СУПЕРВАКАНСИЙ В ОЛИГОМЕРНОМ КРИСТАЛЛЕ

Обозначим через  $n$  количество супервакансий, через  $\mu$  — количество звеньев в цепи, через  $N$  — общее количество звеньев в системе. Поскольку число узлов суперрешетки равно  $N/\mu$ , для концентрации супервакансий  $c$  получаем выражение

$$c = n\mu/N \quad (1)$$

Для равновесной концентрации супервакансий введем обозначение  $c_E$ .

Обозначим через  $\tau_C$  время, за которое в системе устанавливается равновесная концентрация супервакансий, а через  $\tau_S$  — время установления равновесия между колебательными степенями свободы. Очевидным является факт существования иерархии времен релаксации  $\tau_S \ll \tau_C$ . Соответственно, если выбрать временную шкалу с единицей измерения  $\Delta t$ , удовлетворяющей условию

$$\tau_S \ll \Delta t \ll \tau_C, \quad (2)$$

то в каждый момент времени система будет находиться в состоянии неполного равновесия — равновесия по отношению к колебательным степеням свободы.

Обозначим через  $F$  свободную энергию этого состояния. Она является функцией трех переменных:  $T$ ,  $c$  и  $\langle V \rangle$ , т.е.

$$F = F(T, c, \langle V \rangle), \quad (3)$$

где  $T$  и  $\langle V \rangle$  соответственно температура и объем системы.

Очевидно, что в отсутствие супервакансий свободная энергия  $F$  должна переходить в свободную энергию идеального кристалла

$$F_S = F(T, c = 0, \langle V \rangle) \quad (4)$$

Последнее равенство подсказывает, что при построении функции (3) необходимо “отгалькиваться” от состояния, описываемого формулой (4). Начнем вводить в кристалл супервакансии. Ясно, что при этом потенциальная энергия системы изменится, что, в свою очередь, приведет к изменению равновесных положений звеньев, а также компонент матрицы силовых постоянных. Последнее, естественно, вызовет изменение собственных частот системы. Указанные обстоятельства учтем, записав функцию (3) в виде

$$F = U(\langle X \rangle_V) + F_{SV}, \quad (5)$$

где  $\langle X \rangle_V$  — координаты равновесных положений звеньев в кристалле с супервакансиями,  $F_{SV}$  — свободная колебательная энергия этого кристалла.

Для кристалла, содержащего супервакансии, состояние полного равновесия достигается при условии

$$\left. \frac{\partial F}{\partial c} \right|_{c=c_E} = 0 \quad (6)$$

Как следует из формулы (6), равновесная концентрация  $c_E$  представляет собой функцию двух переменных  $\langle V \rangle$  и  $T$

$$c_E = c_E(\langle V \rangle, T) \quad (7)$$

Как уже упоминалось, наша цель — определить вид этой функции. Из формул (5) и (6) видно, что для достижения поставленной задачи необходимо построить выражение (5), после чего дифференцированием этого выражения мы определим интересующую нас функцию.

#### МОДЕЛЬ ОЛИГОМЕРНОГО КРИСТАЛЛА, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ПРИ РАСЧЕТЕ ЧИСЛА СУПЕРВАКАНСИЙ

Для расчета свободной энергии необходимо иметь в своем распоряжении некоторую микроскопическую модель олигомерного кристалла. Используемая нами в данной статье модель основана на четырех упрощениях.

Первое упрощение: представляем звенья как материальные точки, служащие силовыми центрами.

После того как введено указанное представление, мы вынуждены видоизменить исходную персистентную модель цепи. Очевидно, что эту непрерывную модель никак нельзя отнести к микроскопическим, поскольку в ней не учтена дискретная атомная структура цепи. Видоизменение персистентной модели будет состоять в том, что вдоль стержня, которым изображается цепь при использовании персистентного подхода, мы расположим на одинаковом расстоянии частицы — звенья. Применение такой абстракт-

ной модели цепи составляет содержание второго упрощения.

Третье упрощение касается типа решетки: будем считать, что частицы, соединенные в цепи, располагаются в узлах простой тетрагональной решетки.

И, наконец, четвертое упрощение: звенья взаимодействуют только с ближайшими соседями.

Мы не первые, кто применил указанную расчетную модель для описания поведения цепных кристаллов. Ранее аналогичная модель была введена в работе [7], только, в отличие от нашей, там был рассмотрен случай бесконечных цепей.

В использованной нами модели следует различать два типа связей между звеньями: межцепные и внутрицепные. Кроме того, связи можно разделить и по-другому: на продольные (в направлении цепей) и поперечные. Понятно, что внутрицепные связи одновременно являются и продольными. Межцепные связи могут быть как продольными, так и поперечными: первые соединяют звенья соседних ламелей, вторые – звенья соседних цепей внутри ламели.

Назовем отсчетным такое состояние кристалла, при котором силовые связи, соединяющие звенья, остаются ненапряженными. Таковым является состояние кристалла при  $T = 0$  и  $c = 0$ . Для этого состояния обозначим длину продольной и поперечной связи через  $b_0$  и  $a_0$ . Соответственно объем, приходящийся на одно звено, окажется равным  $b_0 a_0^2$ . Энергию продольной и поперечной межцепных связей в указанном состоянии обозначим через  $-\varepsilon_1$  и  $-\varepsilon$ .

Изменение объема системы будем связывать с тепловым расширением. Актуальным назовем состояние кристалла при  $T \neq 0$  и  $c \neq 0$ . Экспериментальные данные (например, работа [8]) свидетельствуют о том, что тепловое расширение в поперечном направлении существенно выше продольного. Следовательно, можно считать, что тепловое расширение в направлении цепей отсутствует. Значит длина продольных связей останется равной  $b_0$ . Не изменится и энергия  $-\varepsilon_1$ . Длину поперечной связи в актуальном состоянии обозначим через  $a$ , так что объем, приходящийся на одно звено, станет равным  $b_0 a^2$ . Энергию поперечной связи в актуальном состоянии обозначим через  $u$ .

### ЭНЕРГИЯ ОЛИГОМЕРНОГО КРИСТАЛЛА, СОДЕРЖАЩЕГО СУПЕРВАКАНСИИ

Представим энергию  $U(\langle X \rangle_V)$  олигомерного кристалла в виде суммы

$$U(\langle X \rangle_V) = U_L N_L + U_{LL}, \quad (8)$$

где  $U_L$  – энергия ламели,  $U_{LL}$  – энергия взаимодействия между ламелями,  $N_L$  – количество ламелей в кристалле.

Для расчета энергии  $U_L$  воспользуемся моделью Изинга, причем в том виде, в каком ее применяют в теории упорядочения твердых растворов (например, работа [9]).

Сущность указанной модели, как известно, состоит в следующем.

Пусть вначале система состоит из частиц одного типа (**A**). Затем, изымая частицы **A** из  $N_B$  узлов и оставляя указанные частицы в  $N_A$  узлах решетки, разместим в  $N_B$  узлах частицы другого типа (**B**). Предполагается [9], что введение частиц **B** не искажает решетку. Если обозначить через  $v_A$  и  $v_B$  объемы, приходящиеся на одну частицу, то следствием предыдущего предположения является равенство

$$v_A = v_B, \quad (9)$$

и для объема системы  $\langle V \rangle_L$  получаем выражение

$$\langle V \rangle_L = v_A (N_A + N_B) \quad (10)$$

В модели Изинга взаимодействуют только ближайшие соседи. Соответственно энергия системы записывается в виде

$$U_L = E_{AA} N_{AA} + E_{BB} N_{BB} + E_{AB} N_{AB}, \quad (11)$$

где  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{AB}$  – энергии взаимодействия пар частиц **AA**, **BB** и **AB**,  $N_{AA}$ ,  $N_{BB}$ ,  $N_{AB}$  – число таких пар.

Очевидным становится равенство

$$N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = \frac{1}{2} z (N_A + N_B) \quad (12)$$

( $z$  – координационное число решетки).

Нами было принято предположение о неизменности продольных расстояний между звеньями при изменении температуры. Благодаря чему цепи можно рассматривать как жесткие образования; так что все события “разворачиваются” в плоскости, перпендикулярной цепям. А поскольку это так, ламель можно рассматривать как некую плоскую решетку.

Итак, пусть частицы **A** модели Изинга – это молекулы (цепи), а частицы **B** – супервакансии. Соответственно  $N_A$  – число молекул (цепей) в ламели, а  $N_B$  – количество супервакансий в ней. В новых обозначениях концентрация супервакансий определится равенством  $c = N_B / N_A$ .

Величину  $c$  можно приближенно рассматривать как вероятность появления вакансии в узле. Соответственно вероятность появления вакансий в двух соседних узлах окажется порядка  $c^2$ . Будем изучать случай

$$c \ll 1 \quad (13)$$

При этом вероятностью нахождения вакансий в соседних узлах можно пренебречь, записывая это обстоятельство в виде  $N_{\text{ВВ}} \ll N_{\text{АВ}}$ . Тогда формула (12) приобретает вид

$$N_{\text{АА}} + N_{\text{АВ}} = \frac{1}{2}z(N_{\text{А}} + N_{\text{В}}) \quad (14)$$

Поскольку  $N_{\text{АВ}} = N_{\text{ВВ}}z$ , формулу (14) можно переписать в виде

$$N_{\text{АА}} = \frac{1}{2}zN_{\text{А}}(1 - c) \quad (15)$$

Каждая молекула в ламели связана с соседней  $\mu$  связями, что позволяет записать соотношение

$$E_{\text{АА}} = \mu u \quad (16)$$

Поскольку в качестве частицы В выступает супервакансия, справедливы равенства

$$E_{\text{АВ}} = E_{\text{ВВ}} = 0 \quad (17)$$

Подставляя выражения (15)–(17) в равенство (11), получаем формулу

$$U_L = \frac{1}{2}zN_{\text{А}}\mu u(1 - c) \quad (18)$$

Как видно из рис. 1б, образование супервакансии сопровождается кроме разрыва поперечных также разрывом двух продольных межцепных связей. Соответственно для энергии взаимодействия между ламелями можно записать выражение

$$U_{LL} = U_{0LL} + 2N_L N_{\text{В}} \varepsilon_1, \quad (19)$$

где  $U_{0LL}$  — энергия взаимодействия между ламелями в отсчетном состоянии.

Обозначив через  $V_{0L}$  объем ламели в отсчетном состоянии, введем в рассмотрение величину

$$\theta = \frac{\langle V \rangle_L - V_{0L}}{V_{0L}}, \quad (20)$$

представляющую собой объемную деформацию ламели, а также величину

$$\lambda = a/a_0, \quad (21)$$

представляющую собой деформацию поперечной связи.

Для величины  $V_{0L}$  мы имеем очевидное выражение

$$V_{0L} = \mu b_0 a_0^2 N_{\text{А}} \quad (22)$$

Для величины  $\langle V \rangle_L$  используется формула (20), которая в новых обозначениях принимает вид

$$\langle V \rangle = \mu b_0 a^2 N_{\text{А}}(1 + c) \quad (23)$$

Подставляя равенства (22) и (23) в формулу (20) и учитывая тождество (21), получаем соотношение

$$\lambda = \left( \frac{1 + \theta}{1 + c} \right)^{1/2} \quad (24)$$

Примем для энергии поперечной связи в актуальном состоянии выражение

$$u = A_1 \lambda^{-m} + B_1 \lambda^{-q}, \quad (25)$$

где  $A_1, B_1, m, q$  — константы.

По определению, в отсчетном состоянии, которому соответствует значение  $\lambda = 1$ , силы, действующие на звенья, должны равняться нулю, что приводит нас к выражению

$$\frac{du}{d\lambda} (\lambda = 1) = 0 \quad (26)$$

Поскольку ранее энергия поперечной связи нами обозначалась посредством  $-\varepsilon$ , то получим тождество

$$u (\lambda = 1) = -\varepsilon \quad (27)$$

С учетом равенств (26) и (27) выражение (25) приобретает вид

$$u = \varepsilon \left( \frac{q}{m - q} \lambda^{-m} - \frac{m}{m - q} \lambda^{-q} \right) \quad (28)$$

Учитывая формулы (8), (18), (19), (24) и (28), можно записать для энергии олигомерного кристалла выражение

$$U(\langle \mathbf{X} \rangle_V) = U_{0LL} N_L + Nw \left[ \left\{ \frac{q}{m - q} \frac{(1 + c)^{m/2}}{(1 + \theta)^{m/2}} - \frac{m}{m - q} \frac{(1 + c)^{q/2}}{(1 + \theta)^{q/2}} \right\} (1 - c) + c \frac{2\varepsilon_1/w}{\mu} \right], \quad (29)$$

где принято обозначение  $w = \varepsilon z/2$ .

Благодаря условию (13) множитель  $(1 - c)$  в формуле (29) можно заменить выражением  $(1 + c)^{-1}$ , что позволяет переписать равенство (29) следующим образом:

$$U(\langle \mathbf{X} \rangle_V) = U_{0LL} N_L + Nw \left[ \frac{q}{m - q} \frac{(1 + c)^{m/2-1}}{(1 + \theta)^{m/2}} - \frac{m}{m - q} \frac{(1 + c)^{q/2-1}}{(1 + \theta)^{q/2}} + c \frac{2\varepsilon_1/w}{\mu} \right] \quad (30)$$

Для олигомеров величина  $\mu$  по порядку равна десяти, так что  $1/\mu$  можно рассматривать как малый параметр. В нулевом приближении по этому параметру предыдущее выражение будет выглядеть так:

$$U(\langle \mathbf{X} \rangle_V) = U_{0LL} N_L + Nw \left[ \frac{q}{m - q} \frac{(1 + c)^{m/2-1}}{(1 + \theta)^{m/2}} - \frac{m}{m - q} \frac{(1 + c)^{q/2-1}}{(1 + \theta)^{q/2}} \right] \quad (31)$$

**СВОБОДНАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ  
ОЛИГОМЕРНОГО КРИСТАЛЛА,  
СОДЕРЖАЩЕГО СУПЕРВАКАНСИИ**

Как известно (например, работа [10]), в кристалле, содержащем дефекты, всегда возникают локальные колебания. Естественно, что олигомерный кристалл в этом отношении не может быть исключением: среди нормальных колебательных мод такого кристалла обязательно должны быть локальные. Следуя работе [10], будем считать, что частотный спектр олигомерного кристалла представляет собой непрерывный спектр, на который накладываются дискретные частоты локальных мод. Соответственно свободную колебательную энергию олигомерного кристалла представим в виде суммы

$$F_{sV} = F'_{sV} + F''_{sV}, \tag{32}$$

в которой первое слагаемое отвечает за локальные моды, а второе — за моды непрерывного спектра.

Обозначим через  $g(\omega)$  функцию распределения частот  $\omega$  в непрерывном спектре идеального кристалла. Конечно же, функция распределения частот  $g(\omega)$  в непрерывном спектре дефектного кристалла другая.

При рассмотрении функций распределения частот ограничимся дебаевским приближением. Известно [10], что в этом приближении указанные функции представляют собой квадратичные зависимости, а все отличия между ними сводятся к разнице в значениях скоростей звука  $v_s$ . Последние для олигомерного кристалла, содержащего супервакансии, можно представить в виде ряда

$$v_s = v_{Is} + \left. \frac{\partial v_s}{\partial c} \right|_{c=0} c + \dots, \tag{33}$$

где  $v_{Is}$  — скорость звука в идеальном кристалле.

По сравнению с соответствующей функцией для идеального кристалла у функции  $g(\omega)$  другая нормировка. Если обозначить через  $\omega_m$  верхнюю границу спектра для дефектного кристалла, то условие нормировки будет выглядеть как

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3N - N_V \tag{34}$$

( $N_V$  — число локальных мод).

Однако условие (13) практически сводит на нет отличия между идеальным и дефектным кристаллами, определяемые равенствами (33) и (34), так что получаем право записать приближенное равенство

$$F''_{sV} \approx F_s, \tag{35}$$

где  $F_s$  — свободная колебательная энергия идеального кристалла.

Как известно [10], локальные моды затухают по мере удаления от дефекта. Из оценок, приведенных в указанной работе, следует, что для локальных мод, связанных с вакансией, длина затухания имеет порядок расстояния между частицами. По отношению к нашей модели это означает, что локальные моды, о которых идет речь, представляют собой колебания цепей, составляющих ближайшее окружение супервакансии.

Пренебрегая тепловым расширением в продольном направлении, мы тем самым исключили из рассмотрения продольные колебания. Следовательно, локальные колебания должны, если они возникают, происходить в поперечном направлении. А это означает, что локальные моды в нашей модели представляют собой изгибные колебания цепей.

Будем рассчитывать частоты локальных мод в континуальном приближении, возвращаясь к персистентной модели. В этом приближении интересующие нас частоты будут представлять собой собственные частоты изгибных колебаний стержня, опирающегося на упругое основание. В роли коэффициента упругости этого основания будет выступать силовая постоянная поперечной межцепной связи.

Как известно [11], силовая постоянная изгибных колебаний цепи более чем на порядок превышает силовую постоянную межцепной связи. Это позволяет при расчете частот локальных мод рассматривать цепь, примыкающую к вакансии, как изолированную. Соответственно для собственных частот  $\Omega$  стержня, который изображает цепь, записываем известное [12] выражение

$$\Omega = Ak^2, \tag{36}$$

где волновое число  $k$  определяется формулой

$$k = \frac{\pi s}{\mu b_0}, \tag{37}$$

в которой величина  $s$  принимает значения  $s = 1, 2, \dots, (\mu - 1)$ .

Для коэффициента  $A$  справедливо равенство

$$A = \left( \frac{G}{\rho_0 S_0} \right)^{1/2} \tag{38}$$

Здесь  $G$  — изгибная жесткость стержня,  $\rho_0$  и  $S_0$  — его плотность и площадь поперечного сечения.

Учитывая, что стержень — это в действительности цепь, и используя микроскопические параметры цепи, перепишем предыдущее выражение в виде

$$A = \left( \frac{Gb_0}{m} \right)^{1/2} \tag{39}$$

( $m$  — масса звена).



Будем рассматривать интервал температур, для которых выполняется условие

$$\frac{h\Omega_j}{2\pi} \ll k_B T, \quad (40)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

В этом случае [10] свободная колебательная энергия описывается формулой

$$F_{sV}' = k_B T \sum_j \ln \frac{h\Omega_j}{2\pi k_B T} \quad (41)$$

Подставляя формулу (36) в равенство (41), имеем выражение

$$F_{sV}' = k_B T n z \left\{ \ln \frac{hA\pi^2}{2\pi k_B T b_0^2 \mu^2} + 2 \sum_{s=1}^{\mu-1} \ln s \right\} \quad (42)$$

Выполняя суммирование в формуле (42) и учитывая выражение (1), получаем формулу

$$F_{sV}' = N k_B T c z \times \left\{ \frac{1}{\mu} \left( \ln \frac{hA\pi^2}{2\pi k_B T b_0^2} - 2 \right) + 2 \ln \mu \frac{\mu-2}{\mu} - 2 \right\} \quad (43)$$

В нулевом приближении по параметру  $1/\mu$  предыдущее выражение имеет вид

$$F_{sV}' = N k_B T c z \times 2 \ln \mu \quad (44)$$

### РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУПЕРВАКАНСИЙ

Подставляя в равенство (5) выражения (31), (32) и (44), получаем для свободной энергии олигомерного кристалла формулу

$$F = U_{0LL} N_L + \left( N w \frac{q}{m-q} \frac{(1+c)^{m/2-1}}{(1+\theta)^{m/2}} - \frac{m}{m-q} \frac{(1+c)^{q/2-1}}{(1+\theta)^{q/2}} \right) + N k_B T c z \times 2 \ln \mu + F_s \quad (45)$$

Из формулы (45) и равенства (6), получаем уравнение для определения – равновесной концентрации супервакансий  $c_E$

$$\frac{q(m/2-1)(1+c_E)^{m/2-2}}{m-q} \frac{1}{(1+\theta)^{m/2}} - \frac{m(q/2-1)(1+c_E)^{q/2-2}}{m-q} \frac{1}{(1+\theta)^{q/2}} + k_B T z \times 2 \ln \mu / w = 0 \quad (46)$$

Уравнение (46) будем решать методом последовательных приближений, представляя выражение для корня уравнения в виде ряда

$$c_E = c_0 + c_1 + \dots \quad (47)$$

Для нулевого приближения запишем уравнение

$$\frac{q(m/2-1)(1+c_0)^{m/2-2}}{m-q} \frac{1}{(1+\theta)^{m/2}} - \frac{m(q/2-1)(1+c_0)^{q/2-2}}{m-q} \frac{1}{(1+\theta)^{q/2}} = 0 \quad (48)$$

Его решение имеет вид

$$C_0 = \alpha(1+\theta) - 1, \quad (49)$$

где принято обозначение

$$\alpha = \left( \frac{m(q/2-1)}{q(m/2-1)} \right)^{2/(m-q)} \quad (50)$$

Подставляя формулу (47) в уравнение (46), разлагая степени выражения  $(1+c_0+c_1)$  в ряд по степеням  $c_1$  и ограничиваясь членом разложения первой степени, получаем с учетом равенства (48) соотношение

$$c_1 = -k_B T z \ln \mu (1+\theta)^3 / w \beta, \quad (51)$$

где

$$\beta = \frac{2}{\alpha^3} \left[ \frac{\left( \frac{m-2}{2} \right) \left( \frac{m-1}{2} \right) q}{m-q} \alpha^{\frac{m}{2}} - \frac{\left( \frac{q-2}{2} \right) \left( \frac{q-1}{2} \right) m}{m-1} \alpha^{\frac{q}{2}} \right] \quad (52)$$

Поскольку концентрация обязана оставаться положительной величиной, из полученного для равновесной концентрации супервакансий выражения

$$c_E = \alpha(1+\theta) - 1 - \frac{k_B T z \ln \mu (1+\theta)^3}{w \beta} \quad (53)$$

следует, что существует некоторое критическое значение  $\theta = \theta_{Cr}$ , определяемое условием

$$c_E(\theta \leq \theta_{Cr}) = 0 \quad (54)$$

Согласно этому условию критическое значение  $\theta_{Cr}$  является корнем уравнения

$$0 = \alpha(1+\theta_{Cr}) - 1 - \frac{k_B T_{Cr} z \ln \mu (1+\theta_{Cr})^3}{w \beta} \quad (55)$$

Здесь  $T_{Cr}$  – температура, которой соответствует критическое значение  $\theta_{Cr}$ .

Как уже упоминалось, величина  $\langle V \rangle$  рассматривается в качестве функции температуры. Соответственно некоторой функцией  $\varphi(T)$  является и величина  $\theta$ . При этом температуру перехода  $T_{Cr}$  будет связывать с критическим значением  $\theta_{Cr}$  соотношение

$$\theta_{Cr} = \varphi(T_{Cr}) \quad (56)$$

Решение уравнения (55) будем находить методом последовательных приближений, записывая его в виде ряда

$$\theta_{Cr} = \theta_{0Cr} + \theta_{1Cr} + \dots \quad (57)$$

Для нулевого приближения  $\theta_{0Cr}$  имеем уравнение

$$0 = \alpha(1+\theta_{0Cr}) - 1, \quad (58)$$

решение которого определяется равенством

$$\theta_{0Cr} = \alpha^{-1} - 1 \quad (59)$$

При этом для равновесной концентрации супервакансий в нулевом приближении получаем формулу

$$C_0 = \alpha(\theta - \theta_{0Cr}) \quad (60)$$

Подставляя ряд (57) в уравнение (55) и учитывая равенство (59), записываем соотношение

$$\theta_{1Cr} = \frac{k_B T_{Cr} z \ln \mu}{w \beta \alpha^4} \quad (61)$$

Таким образом, для критического значения  $\theta_{Cr}$  в первом приближении имеем

$$\theta_{Cr} = \alpha^{-1} - 1 + \frac{k_B T_{Cr} z \ln \mu}{w \beta \alpha^4} \quad (62)$$

### ОБРАЗОВАНИЕ СУПЕРВАКАНСИЙ – ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВТОРОГО РОДА

Используя обозначение (20), перепишем формулу (3) в виде  $F = F(T, c, \theta)$ . Очевидно, что для равновесной свободной энергии  $F_E$  мы должны записать выражение

$$F_E = F(T, c_E(\theta, T), \theta) \quad (63)$$

Проанализируем поведение равновесной свободной энергии в окрестности точки  $\theta = \theta_{Cr}$ . Согласно формуле (54), при  $\theta \leq \theta_{Cr}$  мы имеем дело с идеальным кристаллом, так что в указанном интервале речь идет о функции  $F_E(T, c = 0, \theta)$ .

Запишем левый и правый пределы для первой частной производной от свободной энергии  $F_E$  по  $\theta$  в точке  $\theta = \theta_{Cr}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_E}{\partial \theta}(\theta_{Cr} - 0) &= \left. \frac{\partial F}{\partial \theta} \right|_{c=0} \\ \frac{\partial F_E}{\partial \theta}(\theta_{Cr} + 0) &= \left. \frac{\partial F_E}{\partial \theta} \right|_{c=0} + \left. \frac{\partial F}{\partial c} \right|_{c=0} + \left. \frac{\partial c_E}{\partial \theta} \right|_{c=0} \end{aligned} \quad (64)$$

Как видно из последней формулы, производная  $\partial F_E / \partial \theta$  в силу условия (6) является непрерывной во всем интервале переменной  $\theta$ , включая точку  $\theta = \theta_{Cr}$ .

Запишем левый и правый пределы для второй частной производной от свободной энергии  $F_E$  по  $\theta$  в точке  $\theta = \theta_{Cr}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F_E}{\partial \theta^2}(\theta_{Cr} - 0) &= \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right|_{c=0} \\ \frac{\partial^2 F_E}{\partial \theta^2}(\theta_{Cr} + 0) &= \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right|_{c=0} + \left. \frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \right|_{c=0} \left( \left. \frac{\partial c_E}{\partial \theta} \right|_{c=0} \right)^2 \end{aligned} \quad (65)$$

Как видно из формулы (65), в точке  $\theta = \theta_{Cr}$  вторая частная производная по  $\theta$  от равновесной свободной энергии претерпевает разрыв. Следо-

вательно, точка  $\theta = \theta_{Cr}$  является точкой фазового перехода второго рода.

Определим положение  $T_{Cr}$  точки указанного фазового перехода на температурной шкале. Для этого подставим равенство (56) в формулу (62), получая при этом уравнение относительно  $T_{Cr}$

$$\varphi(T_{Cr}) = \alpha^{-1} - 1 + \frac{k_B T_{Cr} z \ln \mu}{w \beta \alpha^4} \quad (66)$$

Обозначим через  $T_{0Cr}$  значение  $T_{Cr}$ , удовлетворяющее условию

$$\varphi(T_{0Cr}) = \alpha^{-1} - 1, \quad (67)$$

и выберем указанное значение в качестве нулевого приближения, записав решение уравнения (66) в виде ряда

$$T_{Cr} = T_{0Cr} + T_{1Cr} + \dots \quad (68)$$

Представим также левую часть уравнения (66) в виде ряда

$$\varphi(T_{Cr}) = \varphi(T_{0Cr}) + \left. \frac{\partial \varphi}{\partial T_{Cr}} \right|_{T_{Cr}=T_{0Cr}} T_{1Cr} + \dots \quad (69)$$

Подстановка рядов (68) и (69) в уравнение (66) с учетом равенства (67) приводит к результату

$$T_{1Cr} = \frac{k_B T_{0Cr} z \ln \mu}{w \beta \alpha^4 \left. \frac{\partial \varphi}{\partial T_{Cr}} \right|_{T_{Cr}=T_{0Cr}}} \quad (70)$$

Таким образом, для температуры перехода  $T_{Cr}$  получаем выражение

$$\frac{T_{Cr}}{T_{0Cr}} = 1 + B \ln \mu, \quad (71)$$

где принято обозначение

$$B = \frac{k_B z}{w \beta \alpha^4 \left. \frac{\partial \varphi}{\partial T_{Cr}} \right|_{T_{Cr}=T_{0Cr}}} \quad (72)$$

### СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Если наше предположение о существовании в олигомерных кристаллах супервакансий соответствует действительности, то, согласно предыдущим расчетам, в эксперименте должны наблюдаться, по крайней мере, два факта. Во-первых, еще до плавления должен произойти фазовый переход, который обусловлен образованием супервакансий. Во-вторых, зависимость температуры этого перехода от длины цепи должна быть логарифмической, как это следует из формулы (72).

Конечно, мы обязаны проверить эти утверждения на классических олигомерных кристаллах, какими являются нормальные парафины.

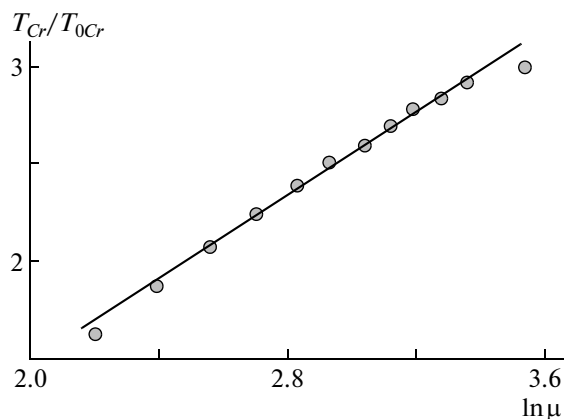


Рис. 2. Зависимость температуры перехода  $T_{Cr}$  от числа углеродных атомов  $\mu$  в молекулах нормальных парафинов: точки — экспериментальные значения, сплошная линия — расчет.

О существовании фазового перехода, предшествующего плавлению, для парафинов известно давно. Он наблюдался при измерениях теплоемкости (работа [13] и ссылки в ней), в рентгенографических [14, 15] и ИК-спектроскопических [15–18] исследованиях.

Принято считать [13, 15, 18], что обнаруженный переход соответствует переходу кристалла в так называемое ротационно-кристаллическое состояние. Характерной особенностью этого состояния является вращательное диффузионное движение цепей парафинов относительно своих длинных осей. Существование такого движения доказано нейтронным экспериментом [19].

Мы считаем, что фазовый переход, наблюдавшийся в работе [13], представляет собой рассмотренный нами ранее фазовый переход, связанный с образованием супервакансий. На первый взгляд, может показаться, что данное утверждение противоречит общепринятой точке зрения о связи перехода, обнаруженного в работе [13], с вращательной диффузией молекул парафинов. На самом деле, полученный нами вывод не только не противоречит картине возникновения ротационно-кристаллического состояния, но в какой-то степени дополняет ее, позволяя понять, каким образом указанное состояние возникает и развивается в решетке кристалла. Действительно, для того чтобы молекула получила возможность совершать вращательное диффузионное движение, необходимо создать достаточный свободный объем. Этот объем и создают супервакансии, в результате чего для молекул, граничащих с супервакансией, становится возможным вращение. При этом по мере увеличения числа супервакансий нарастает число молекул, совершающих враща-

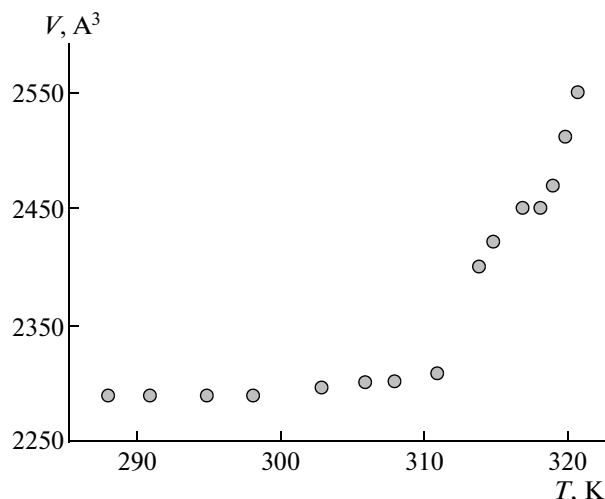


Рис. 3. Экспериментальная зависимость объема  $V$ , приходящегося на одну молекулу  $n$ -парафина  $C_{23}H_{48}$ , от температуры  $T$ .

тельное диффузионное движение. Такое движение можно рассматривать как следствие появления в решетке супервакансий, и если следовать указанной логике, то имеются, по нашему мнению, все основания связать упоминаемый фазовый переход с появлением супервакансий.

Теперь проверим согласуется ли с экспериментом формула (71).

В монографии [13] приведена зависимость  $T_{Cr}$  от  $\mu$ . Перестроим эту зависимость в координатах  $\frac{T_{Cr}}{T_{0Cr}}$  и  $\ln \mu$  (точки на рис. 2). Как видно на рис. 2, указанная зависимость является линейной (сплошная линия), что подтверждает справедливость формулы (71).

Наша конечная цель состоит в том, чтобы оценить количество супервакансий в олигомерном кристалле. Решим эту задачу для конкретного парафина, например для  $C_{23}H_{48}$ . В качестве исходных данных воспользуемся экспериментальной [15] температурной зависимостью объема  $V$ , приходящегося на одну молекулу (рис. 3). На этой зависимости при 311 К наблюдается излом, что позволяет отождествить указанную температуру с температурой фазового перехода  $T_{Cr}$ .

В связи с предыдущими нашими рассуждениями  $v$  представим в виде суммы

$$V = V_0 + V' + V'', \quad (73)$$

где  $V_0$  — объем, занимаемый молекулой при  $T = 0$ ,  $V'$  — изменение  $V$ , связанное с тепловыми колебаниями,  $V''$  — изменение  $V$ , вызванное появлением супервакансий.

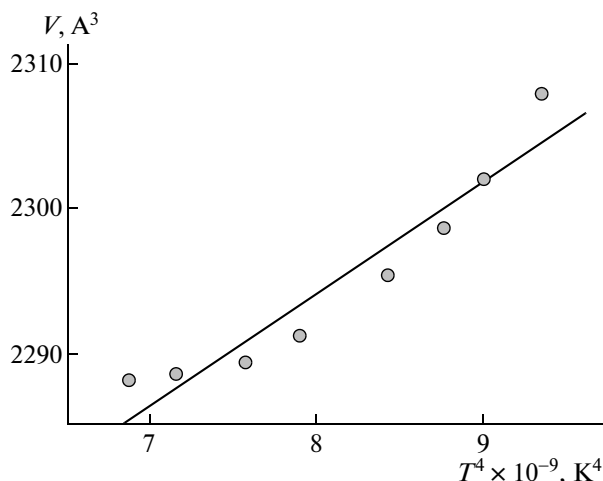


Рис. 4. Экспериментальная зависимость  $V$  от четвертой степени  $T$  (точки) для температурного интервала  $T < T_{Cr}$  для  $n$ -парафина  $C_{23}H_{48}$ .

Как уже упоминалось, при  $T < T_{Cr}$  тепловое движение сводится к колебательному, т.е.

$$V = V_0 + V' \tag{74}$$

Здесь справедлив дебаевский закон для частотного спектра, так что в указанном интервале температур увеличение объема, связанное с тепловым расширением, пропорционально четвертой степени температуры

$$V = V_0 + DT^4, \tag{75}$$

где  $V_0$  – объем элементарной ячейки при  $T = 0$ ,  $D$  – некоторая постоянная. На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость  $V$  от четвертой степени температуры (точки) для температурного интервала  $T < T_{Cr}$ . Как видно, указанные точки хорошо укладываются на прямую линию, что подтверждает в данном случае справедливость дебаевского приближения. Последнее обстоятельство позволяет нам экстраполировать упомянутую прямую линию в область температур, близких к нулевой, и получить значения  $V_0 = 2232 \text{ Å}^3$ ,  $D = 7.7 \times 10^{-9} \text{ Å}^3/\text{K}^4$ .

Выполнив замену переменной

$$\theta = (V - V_0)/V_0,$$

перепишем формулу (74) в виде

$$\theta = \frac{V'}{V_0} + \frac{V''}{V_0} \tag{76}$$

По введенному нами определению концентрация супервакансий  $c$  представляет собой относительное изменение объема, вызванное их появлением, т.е.

$$c = \frac{V''}{V_0},$$

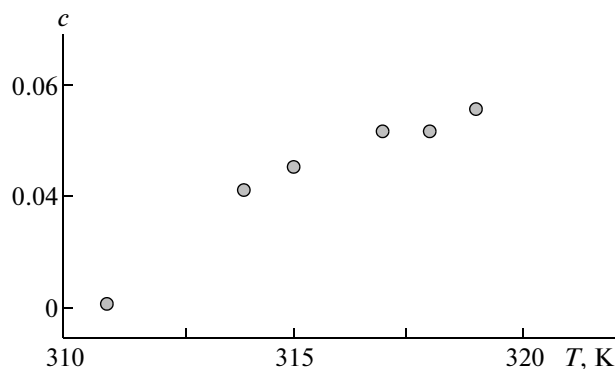


Рис. 5. Температурная зависимость  $c$  для  $n$ -парафина  $C_{23}H_{48}$ .

так что с учетом равенства (75) формулу (76) можно переписать в виде

$$c = \theta - \frac{DT^4}{V_0} \tag{77}$$

Значения  $c$ , рассчитанные по формуле (77), приведены на рис. 5. Видно, что в непосредственной близости к температуре плавления (в области предплавления) концентрация супервакансий достигает заметной величины (например, за 5 градусов до температуры плавления она равна 0.06). Из этого обстоятельства следует, что в области предплавления супервакансии должны оказывать существенное влияние на свойства олигомерных кристаллов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В олигомерных кристаллах, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, при температурах  $T > T_{Cr}$ , где  $T_{Cr}$  – некоторая критическая температура, существуют специфические дефекты – супервакансии. Они представляют собой пустоты, объем которых равен объему, занимаемому молекулой. При росте температуры равновесная концентрация супервакансий увеличивается, достигая в области предплавления значений порядка нескольких процентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булавин Л.А., Актан Е.Ю., Забаица Ю.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1536.
2. Булавин Л.А., Актан Е.Ю., Забаица Ю.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1684.
3. Булавин Л.А., Актан Е.Ю., Забаица Ю.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 690.
4. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York; London: Acad. Press, 1973.
5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972.

6. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
7. Wunderlich B., Baur H. Heat Capacities of Linear High Polymers. Berlin; Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1970.
8. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1979.
9. Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. New York; London: Wiley, 1973.
10. Косевич А.М. Теория кристаллической решетки. Харьков: Вища школа, 1988.
11. Zbinden R. Infrared Spectroscopy of High Polymers. New York; London: Acad. Press, 1964.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1982.
13. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
14. Александрова Э.А., Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1988. № 4. С. 39.
15. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. // Нева. СПб, 2002.
16. Макаренко С.П., Пучковская Г.А. // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19. № 3. С. 421.
17. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК-спектроскопия молекулярных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1989.
18. Puchkovska G.O., Danchuk V.D., Makarenko S.P., Kravchuk A.P. // J. Mol. Struct. 2004. V. 70. № 8. P. 39.
19. Guillaume F., Doucet J., Sourisseau C., Dianoux A. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 4. P. 2555.

УДК 541.64:537.5

## ОПИСАНИЕ ДИСПЕРСИОННОГО ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ МОДЕЛИ МНОГОКРАТНОГО ЗАХВАТА<sup>1</sup>

© 2009 г. Р. Ш. Ихсанов\*, А. П. Тютнев\*\*, В. С. Саенко\*\*, Е. Д. Пожидаев\*\*

\* Федеральное государственное унитарное предприятие

“Научно-исследовательский институт приборов”

140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

\*\* Московский государственный институт электроники и математики

109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3

Поступила в редакцию 30.09.2008 г.

Принята в печать 14.01.2009 г.

Разработана программа численного решения уравнений модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии без каких-либо ограничений со стороны значений дисперсионного параметра, который может быть как меньше, так и больше единицы. Основное внимание уделено рассмотрению времяпролетных кривых, регистрируемых как при приповерхностном, так и при однородном облучении образца полимера в режиме малого сигнала. Проведено сравнение полученных результатов с опубликованными в литературе. Разработанная программа использована для критического анализа опубликованных экспериментальных данных, получаемых при регистрации кривых переходного тока во времяпролетном эксперименте.

### ВВЕДЕНИЕ

При дисперсионном транспорте макроскопическая подвижность носителей заряда уже не является константой, как в классических полупроводниках и диэлектриках, а явно зависит от времени, истекшего после их генерации. В результате переходной ток, измеряемый по методу времени пролета, имеет две асимптоты (предпролетную  $t^{-1+\alpha}$  и послепролетную  $t^{-1-\alpha}$ ); их пересечение в логарифмических координатах  $\lg j - \lg t$  определяет время пролета, с помощью которого рассчитывают подвижность. Параметр  $0 \leq \alpha \leq 1$  получил название дисперсионного.

С таким типом транспорта исследователи впервые столкнулись, изучая транспорт дырок в неорганическом халькогенидном стекле  $As_2Se_3$ , поливинилкарбазоле (ПВК) и молекулярно допированном ПК еще в начале 70-х годов XX века [1]. Первое объяснение этому явлению было предложено в рамках модели случайных блужданий в непрерывном времени [2]. Математически корректная, подобная модель прыжкового транспорта на регулярной решетке с предписанным характером

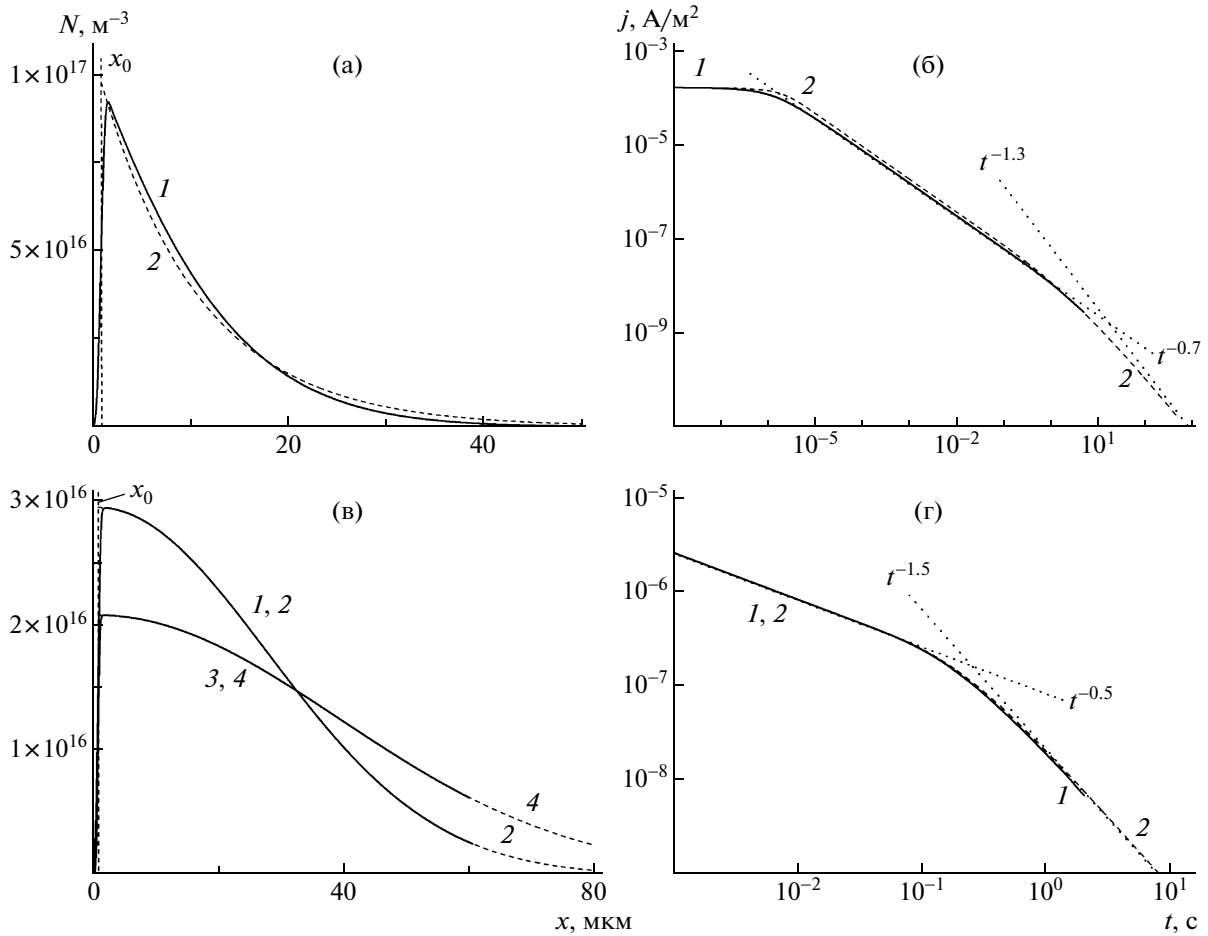
времени ожидания до прыжка в виде степенной функции времени  $\Psi \propto t^{-1-\alpha}$  все же оставляла у физиков определенное чувство неудовлетворенности.

Вскоре было показано, что явление дисперсионного транспорта получает естественное объяснение с позиций квазизонной теории (так называемая модель многократного захвата) [3, 4], фактически модифицирующей зонную модель Роуза с экспоненциальным распределением центров захвата (ловушек) по энергии [5]. С точки зрения временной зависимости времяпролетного тока оба подхода оказались эквивалентными [6, 7]. Очень важно то обстоятельство, что и реальная модель прыжкового транспорта с экспоненциальным распределением прыжковых центров по энергии опять же эквивалентна модели многократного захвата (расчеты проведены с использованием метода Монте-Карло) [8]. Напомним, что концепция многократного захвата составляет неотъемлемую часть модели Роуза–Фаулера–Вайсберга [9] радиационной электропроводности полимеров.

Теоретическое описание времяпролетных эффектов в радиационной электропроводности и фотопроводимости полимеров в рамках модели многократного захвата представляет собой начально-краевую задачу. Для ее приближенного решения Руденко и Архипов разработали универ-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00323).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).



**Рис. 1.** Полная концентрация электронов как функция координаты (а, в) и плотность переходного тока (б, г) для случая приповерхностной генерации; 1, 3 – численный счет в настоящей работе, 2, 4 – расчет по работам [10–13] (а, б) и [20] (в, г). Дисперсионный параметр равен 0.3 (а, б) и 0.5 (в, г). Форма пакетов электронов приведена для моментов времени 5 с (а), 1 (1, 2) и 2 с (3, 4) (в). Электрическое поле  $3 \times 10^8$  (а, б) и  $10^8$  В/м (в, г).

сальную теоретическую концепцию [10–13], в основе которой лежит понятие демаркационной энергии: для ловушек с энергией меньше этой величины заселенность равновесна, а для большей энергии заселенность определяется захватом при отсутствии термического освобождения.

Применение этого подхода позволило получить достаточно простые формулы для определения времени пролета, удобные при обработке экспериментальных данных. Однако точность подобной процедуры заметно снижалась по мере роста дисперсионного параметра  $\alpha$  и при  $\alpha \geq 0.5$  погрешность теоретического прогноза становилась недопустимо большой [14].

В настоящей работе решена задача численного решения системы уравнений модели многократного захвата применительно к постановке время-пролетного эксперимента.

**ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ**

Система уравнений модели многократного захвата в случае малого сигнала может быть записана следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = k_c N_0 (M - \rho) - v\rho \\ N = N_0 + \int_0^{+\infty} \rho dE \\ \frac{\partial N}{\partial t} + \mu_0 F_0 \frac{\partial N_0}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $x$  – пространственная координата, отсчитываемая по направлению вглубь образца ( $x \geq 0$ );  $t$  – время;  $N(x, t)$  – полная концентрация основных носителей заряда (в дальнейшем электронов);  $N_0(x, t)$  – концентрация электронов в проводящем состоянии с микроскопической подвижностью  $\mu_0$  (т.е. фактически в зоне переноса);  $\rho(x, E, t)$  – энергетическое распределение плот-

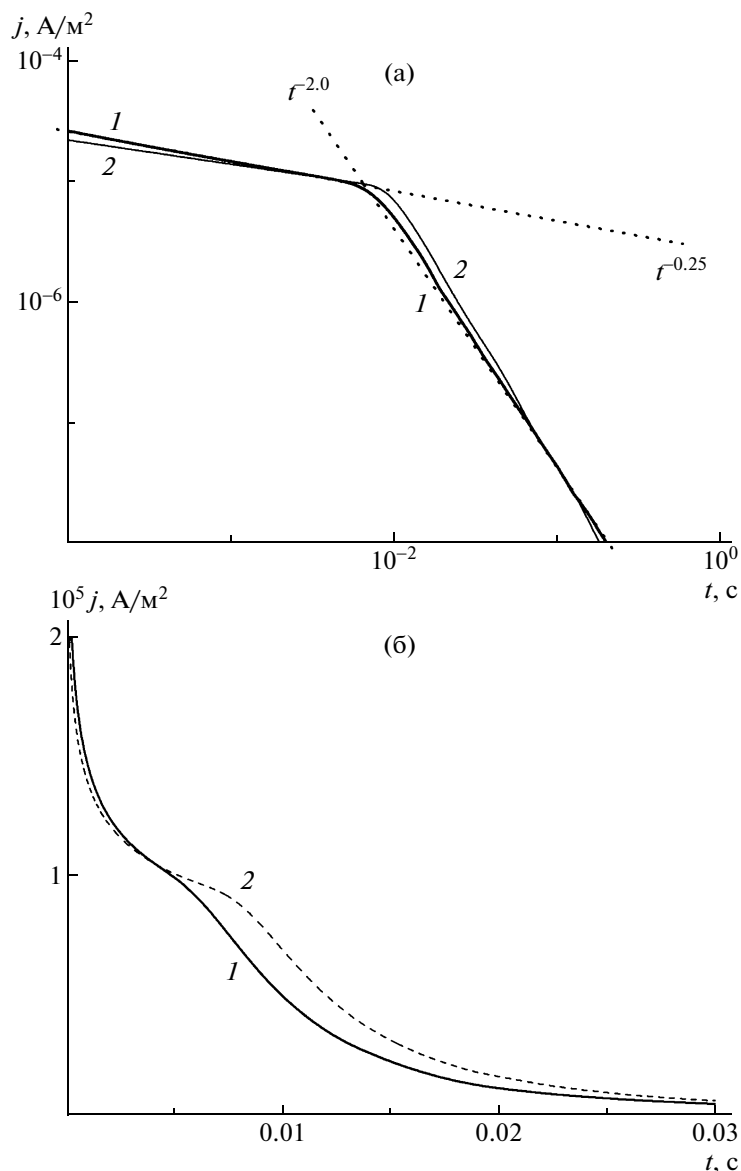


Рис. 2. Сравнение расчетных кривых, полученных в настоящей работе (1) и приведенных в диссертации [24] (2). Кривые представлены в логарифмических (а) и линейных (б) координатах. Электрическое поле  $10^8$  В/м.

ности захваченных электронов ( $E > 0$  и отсчитывается вниз от дна зоны переноса);  $k_c$  – константа скорости захвата на ловушки;  $M = M(E)$  – плотность распределения ловушек по энергии ( $\int_0^{+\infty} M(E) dE = M_0$ , где  $M_0$  – полная концентрация ловушек);  $\nu(E) = \nu_0 \exp(-E/kT)$  – частота термического освобождения носителей заряда из ловушек, где  $\nu_0$  – частотный фактор,  $T$  – температура,  $k$  – постоянная Больцмана;  $F_0$  – однородное и постоянное электрическое поле. Укажем также, что время жизни квазисвободных электронов в зоне переноса до их захвата на ловушки  $\tau_0 = (k_c M_0)^{-1}$ .

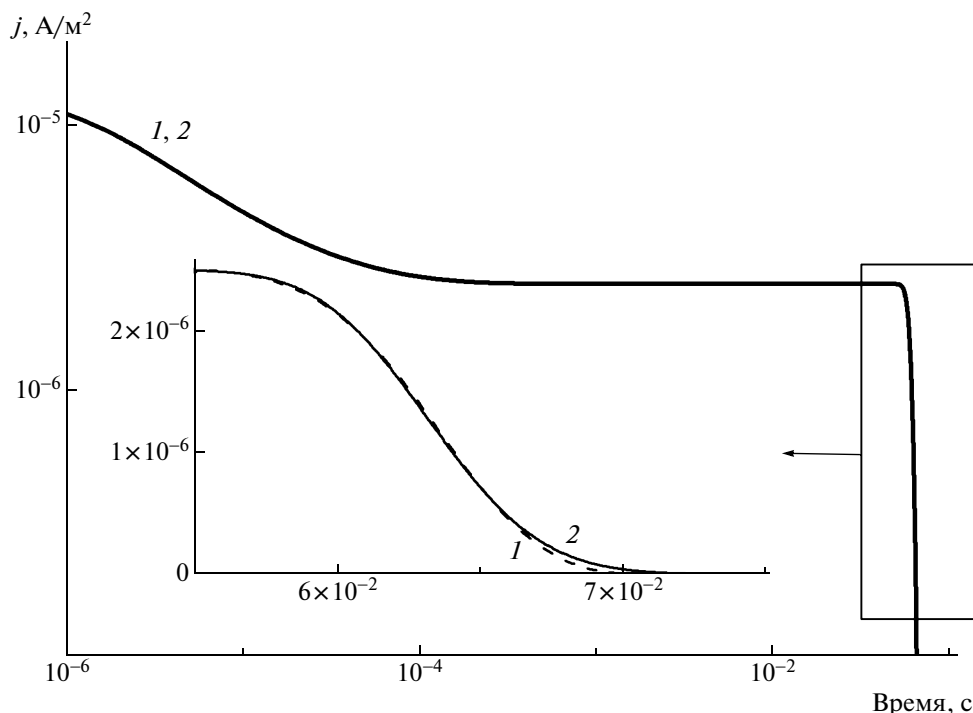
Видно, что первые два уравнения в системе (1) относятся к плоскости, лежащей на глубине  $x$  от облучаемого электрода, и описывают динамику взаимодействия электронов с ловушками, а последнее записано в пренебрежении диффузионной компонентой тока.

В постановке времяпролетного эксперимента плотность переходного тока рассчитывается по формуле

$$j(t) = (e\mu_0 F_0 / L) \int_0^L dx N_0(x, t) \quad (2)$$

( $e$  – элементарный электрический заряд, а  $L$  – толщина полимера).



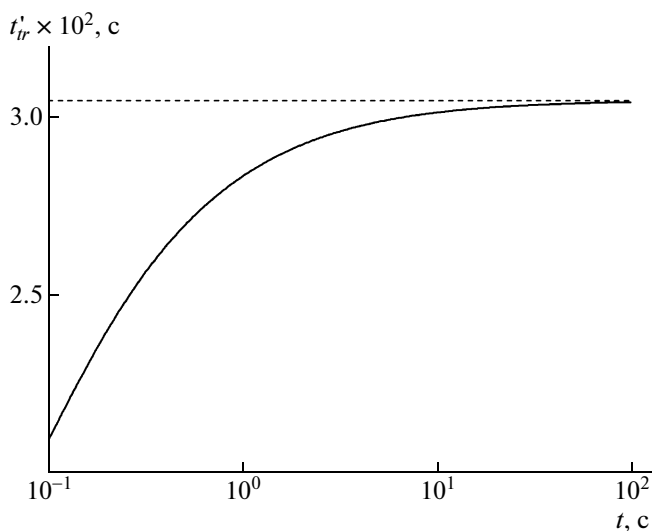


**Рис. 3.** Сравнение расчетных кривых для модели многократного захвата с прямоугольным распределением ловушек. По результатам настоящей работы (1) и статьи [25] (2). На вставке кривые представлены в линейных координатах (только при таком представлении заметно отличие кривых 1 и 2). Электрическое поле  $3 \times 10^7$  В/м.

В теоретическом анализе наиболее часто используют два типа начальных условий:

$$N(x, 0) = N_0(x, 0) = \sigma_0 \delta(x) \quad (3)$$

$$N(x, 0) = N_0(x, 0) = \sigma_0 / L, \quad (4)$$



**Рис. 4.** Изменение графически определенного времени пролета с удалением момента времени на послепроблетной ветви переходного тока, использованного для проведения асимптоты  $j \propto t^{-1-\alpha}$ . Истинное время пролета 0.0304 с.

где  $\sigma_0$  — полная поверхностная плотность генерированных электронов,  $\text{м}^{-2}$ . Условие (3) соответствует приэлектродной генерации носителей заряда, а условие (4) — однородной.

Наибольший интерес представляют численные расчеты как переходного тока, так и пространственно-временной эволюции дрейфующего пакета электронов, а также последующее сравнение полученных результатов с опубликованными.

#### ПРОГРАММА ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА И ЕЕ ТЕСТИРОВАНИЕ

Программа численного решения системы (1) во многом подобна ранее разработанным пакетам для анализа радиационной электропроводности [15, 16]. Рассматриваемая проблема ставится как задача Коши для системы интегро-дифференциальных уравнений, описывающих движение пакета носителей заряда в присутствии ловушек [10, 11]. Дискретизация интеграла  $\int dE \rho$  проведена как в работе [15].

Предложенная программа не накладывает никаких ограничений на вид функции  $M(E)$ , чем устраняются присущие аналитическим подходам трудности при изменении типа распределения или интервала изменения значений его парамет-

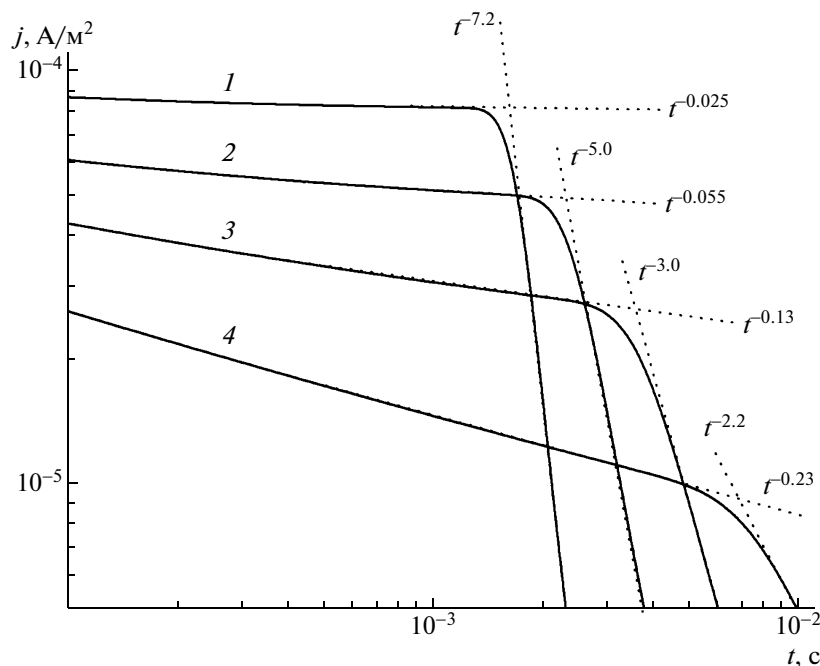


Рис. 5. Расчетные кривые переходного тока в логарифмических координатах. Дисперсионный параметр равен 1.5 (*J*), 1.2 (2), 1.0 (3) и 0.8 (4). Электрическое поле  $10^8$  В/м.

ров. В настоящей работе использовались четыре типа распределения [9, 17, 18]: экспоненциальное, прямоугольное, усеченное экспоненциальное и гауссово, три последних — только для целей тестирования.

Для усеченного экспоненциального, равномерного и гауссова распределений характерно наличие стационарной эффективной подвижности [18]. Численное решение системы (1) совпадает с аналитическими результатами, полученными в этой работе, с точностью не хуже 1%.

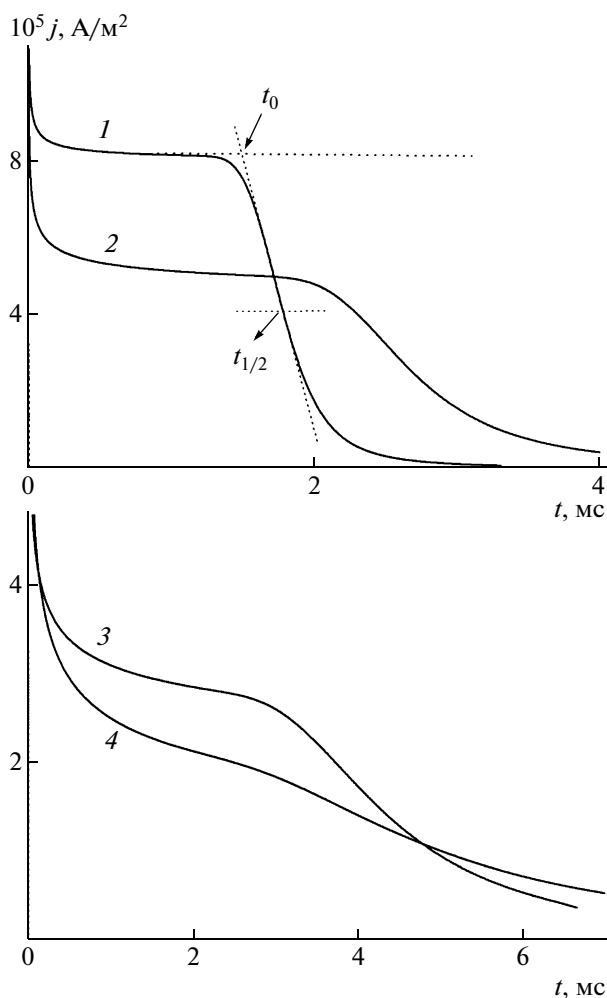
Следует иметь в виду, что численные методы не могут реализовывать начальное условие (3) в чистом виде, а только как некоторое приближение к нему. В настоящей работе  $\delta$ -функция в начальном условии (3) заменялась на достаточно узкое гауссово распределение  $G(x)$ , центрированное на некотором расстоянии  $x_0$  от левого электрода. Дисперсию этого распределения выбирали так, чтобы, во-первых, полностью локализовать функцию  $G(x)$  в межэлектродном пространстве, а во-вторых, дальнейшее уменьшение дисперсии уже не влияло (в рамках заданной точности) на полученный результат.

Такой подход в отличие от центрирования пакета на левом электроде или даже вне межэлектродного пространства [19] позволяет, с одной стороны, избежать резкого скачка плотности тока, возникающего при вхождении пакета в межэлектродное пространство, но, с другой стороны, требует учета поправки на начальное смещение

$x_0$ . Так, при сравнении численных результатов с аналитическими к функциям  $N(x, t)$  и  $N_0(x, t)$  применяли операцию трансляции вправо на  $x_0$ .

На рис. 1 и 2 проведено сравнение результатов численных расчетов, выполненных в настоящей работе, с аналитическими результатами работ [10–13, 20]. Если не указано иное, численные расчеты выполняли для экспоненциального распределения при следующих значениях параметров: время жизни электронов в проводящем состоянии  $\tau_0 = 3 \times 10^{-11}$  с, частотный фактор  $\nu_0 = 10^6$  с<sup>-1</sup>, подвижность электронов в проводящем состоянии  $\mu_0 = 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/ (В с), полная концентрация ловушек  $M_0 = 10^{25}$  м<sup>-3</sup>. При этом  $T = 290$  К,  $L = 20$  мкм,  $\sigma_0 = 10^{12}$  м<sup>-2</sup>, напряженность поля и дисперсионный параметр варьировали.

Согласие расчетов с литературными данными удовлетворительное, имея в виду то обстоятельство, что используемые литературные данные сами носят приближенный характер. Хорошее совпадение профилей пакетов начинается с  $x \geq 5$  мкм, а в более близкой области численные расчеты существенно поправляют аналитические результаты. Как следует из общих соображений, у плоскости генерации носителей заряда образуется резко обедненная электронами область, так что максимум плотности находится на некотором расстоянии от центра начально генерированного пакета, смещаясь вглубь материала со временем. Примечательно, что с ростом  $\alpha$  от 0.3 до 0.5 фор-



**Рис. 6.** Кривые рис. 5 в линейных координатах. Кривая 1 иллюстрирует процедуру определения параметра  $W$ ; при построении кривой 4 данные увеличены, а время сжато в 2 раза.

ма пакета изменяется от остроконечной до очень пологой, характерной для гауссианы, полностью подтверждая аналитические результаты. Кривые переходного тока практически полностью совпадают в исследованном временном интервале.

Для  $\alpha \geq 0.6$  приближение сильно неравновесного транспорта, использованное в работах Архипова и Руденко, оказывается под вопросом. Поэтому для тестирования программы применяли результаты работ [21–24], в которых для решения поставленной задачи использовали преобразование Лапласа [21–23] или теорию дисперсионного переноса, основанную на уравнениях с дробными производными Римана–Лиувилля порядка  $\alpha$  [24]. На рис. 2 проведено подобное сравнение для  $\alpha = 0.8$ . Видно качественное совпадение результатов с литературными данными (количественное сравнение затруднено отсутствием значений параметров модели в трех первых работах и асимп-

тотическим характером результатов в последней). Если спад предпролетной ветви кривой 2 уже следует асимптотическому закону  $j \propto t^{-1+\alpha} = t^{-0.20}$ , то рассчитанная нами кривая 1 спадает несколько круче ( $t^{-0.25}$ ), поскольку время пролета происходит при временах, недостаточных для выхода кривой на асимптотический режим.

Для прямоугольного распределения в работе [25] получено выражение для переходного тока во времяпролетной области, включая область стационарной подвижности. Сравнение результатов этой статьи и численных расчетов, проведенных в настоящей работе (рис. 3), также демонстрирует хорошее согласие между ними. При проведении расчетов для рис. 3 использованы те же значения параметров модели, что и приведенные выше, за исключением дисперсионного параметра. Параметром прямоугольного распределения является  $\varepsilon_* = E_b/kT$ , где  $E_b$  – максимальная энергия распределения. В настоящей работе  $\varepsilon_*$  принимали равным 5.0.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены численные расчеты времяпролетных кривых с целью нахождения области применимости алгебраических формул, связывающих время пролета, определяемое по пересечению допролетной и послепролетной асимптот при построении кривой в логарифмических координатах. Как и следовало ожидать, найденные таким образом времена пролета хорошо согласуются с расчетными по этим формулам. Проблема состоит в том, что при  $\alpha \leq 0.4$  для достижения послепролетной асимптоты требуются времена, нереально превосходящие времена пролета. Например, для  $\alpha = 0.3$  превышение составляет шесть–семь порядков для точности расчета времени пролета 20% и снижается до приемлемых границ для  $\alpha = 0.5$  (рис. 4). На этом рисунке приведена зависимость кажущегося времени пролета  $t'_{tr}$  от времени регистрации послепролетной ветви (штриховая прямая обозначает истинное время пролета, в нашем случае 0.0304 с). Теперь даже при точности определения времени пролета 10% достаточно достижения времен спада, превышающих ожидаемое время пролета в  $\sim 30$  раз, что вполне приемлемо с экспериментальной точки зрения.

Как уже отмечено выше, для  $\alpha \geq 0.7$  при нахождении параметров модели путем подгонки теоретических данных под экспериментальные необходимо использование численных расчетов. Были выполнены предварительные расчеты кривых переходного тока для параметров модели, указанных выше, при нескольких значениях дисперсионного параметра (0.8, 1.0, 1.2 и 1.5). Ре-

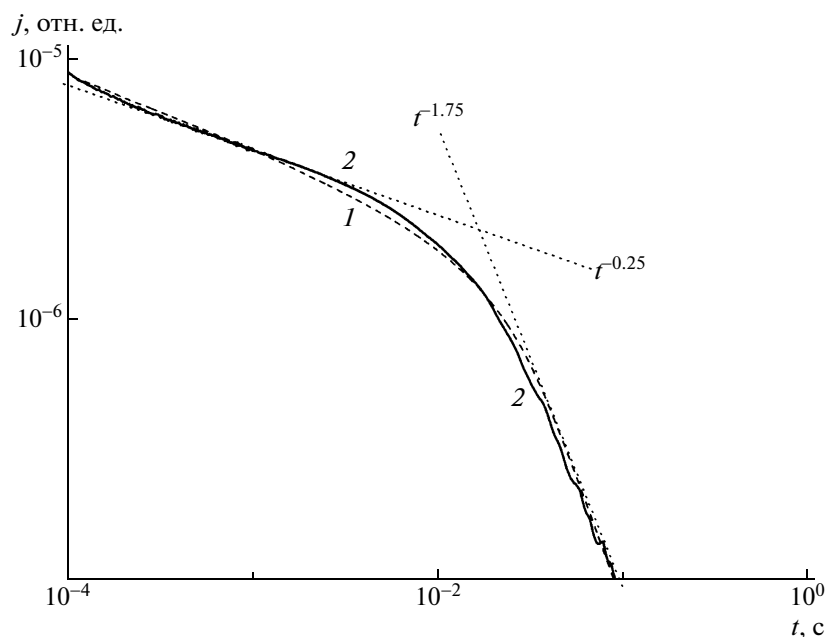


Рис. 7. Сравнение экспериментальных (1) и расчетных (2) данных для образца ПК, допированного 30 мас. % гидразона ДЭШ. Толщина образца 17.5 мкм, электрическое поле  $3 \times 10^7$  В/м, температура комнатная.

зультаты этих расчетов представлены на рис. 5 и 6 (в логарифмических и линейных координатах соответственно).

Из рис. 5 следует, что с ростом  $\alpha$  закономерно снижается показатель степени в зависимости  $j \propto t^{-\beta}$  для допролетной ветви  $\beta_1$  (от 0.23 до 0.025) и наоборот, заметно возрастает для послепролетной ветви кривой переходного тока  $\beta_2$  (от 2.2 до 7.2). Такое поведение предполагает приближение транспорта носителей заряда к квазиравновесному режиму. И действительно, уравнения многократного захвата для  $\alpha > 1.0$  имеют стационарное (относительно подвижности электронов) решение [21–23].

При представлении тех же кривых в линейных координатах (рис. 6) появляется возможность определить время пролета по пересечению касательных к допролетной и послепролетной ветвям кривых (время пролета находится в районе характерного излома кривой). Само время пролета рассчитывают либо по времени  $t_0$  (наиболее распространенная процедура [26, 27]), либо времени полуспада  $t_{1/2}$  сигнала (только в дискуссионном плане [28]). Представляет интерес обработать кривые 1–4 с целью расчета параметра  $W = \frac{t_{1/2} - t_0}{t_{1/2}}$ , широко используемого для характеристики хвоста времяпролетной кривой.

Результаты расчетов для нескольких  $\alpha$  приведены ниже.

$\alpha$	0.8	1.0	1.2	1.5
$W$	0.45	0.32	0.23	0.16

Следует обратить особое внимание на то, что для  $\alpha = 0.8$  значение  $W$  равно 0.45. Оно попадает в интервал наиболее часто цитируемых данных (0.4–0.5) для молекулярно допированного поликарбоната. В классической работе Vorsenberger [29] сообщается, что при использовании допанта тритолиламин в концентрации 40 мас. % величина  $W = 0.44$  при  $\beta_1 \approx 0$  (температура комнатная). Обработка данных выполнена в предположении равновесного транспорта, что, конечно, противоречит измеренному значению  $W$  [30]. Нами для допанта ДЭШ в концентрации 30 мас. % получены близкие значения параметров  $W$  и  $\beta_1$ . Однако показано, что транспорт дырок происходит в дисперсионном режиме с  $\alpha \approx 0.75$  [31]. Поскольку теперь образование плато уже не связывается с выходом транспорта на стационарный режим (оно, предположительно, обусловлено влиянием приповерхностного слоя), отмеченное выше противоречие снимается, и параметр  $W$  получает значение, определяемое величиной дисперсионного параметра.

На рис. 7 приводится сравнение экспериментальной и расчетной кривых для следующих па-

раметров модели:  $\alpha = 0.75$ ,  $\tau_0 = 3 \times 10^{-11}$  с,  $v_0 = 2.1 \times 10^6$  с<sup>-1</sup>,  $\mu_0 = 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/(В с),  $M_0 = 10^{25}$  м<sup>-3</sup>.

Данные для кривой 1 получены при импульсном (25 мкс), практически однородном облучении образца полимера толщиной 17.5 мкм в режиме малого сигнала (электрическое поле  $2 \times 10^7$  В/м).

Авторы выражают благодарность Р.Т. Сибатову за предоставление данных для кривой 2 на рис. 2 в электронном виде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pfister G., Scher H. // Adv. Phys. 1978. V. 27. № 5. P. 747.
2. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
3. Tiedje T., Rose A. // Solid State Commun. 1981. V. 37. P. 39.
4. Orenstein J., Kastner M.A. // Solid State Commun. 1981. V. 40. P. 85.
5. Rose A. // Radio Corporation Am. Rev. 1951. V. 12. P. 362.
6. Silver M., Cohen L. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 6. P. 3276.
7. Lakin W.D., Marks L., Noolandi J. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 12. P. 5834.
8. Silver M., Schönherr G., Bäessler H. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. № 5. P. 352.
9. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
10. Arkhipov V.I., Iovu M.S., Rudenko A.I., Shutov S.D. // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 54. № 1. P. 67.
11. Arkhipov V.I., Rudenko A.I. // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. No. 2. P. 189.
12. Архипов В.И., Руденко А.И., Андриеш А.М., Иову М.С., Шутов С.Д. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев: Штиинца, 1983.
13. Arkhipov V.I. // Non-Crystal. Solids. 1993. V. 163. № 1. P. 274.
14. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 11. С. 66.
15. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2015.
16. Ихсанов Р.Ш., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 4. С. 79.
17. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Павлов П.А., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 821.
18. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Боев С.Г. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 8–9. С. 54.
19. Karl N., Schmid E., Seeger M. // Zeit. Naturforsch. 1970. V. 25a. P. 382.
20. Архипов В.И., Логин В.М., Руденко А.И. // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. № 7. С. 1309.
21. Schnörer H., Haarer D., Blumen A. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 12. P. 8097.
22. Jakobs A., Kehr K.W. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 12. P. 8780.
23. Hartenstein B., Bäessler H., Jakobs A., Kehr K.W. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 12. P. 8574.
24. Сибатов Р.Т. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ульяновск: Ульяновский гос. ун-т, 2007.
25. Rudenko A.I., Arkhipov V.I. // Non-Crystal. Solids. 1978. V. 30. P. 163.
26. Bäessler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
27. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Xerography. New York: Marcel Dekker, 1998.
28. Novikov S.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. P. 2584.
29. Borsenberger P.M. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 12. P. 6263.
30. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Ikhsanov R.Sh. // J. Phys., Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 215219.
31. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A. // High Performance Polymers. 2005. V. 17. P. 175.

УДК 541.64:539.3

## ЭВОЛЮЦИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА АМОРФНЫХ ЗАСТЕКЛОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. Ю. М. Бойко

Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 10.11.2008 г.

Принята в печать 28.01.2009 г.

Методом сдвигового деформирования адгезионных соединений, сформированных из высокомолекулярных аморфных застеклованных полимеров, впервые проведено систематическое исследование изменения модуля упругости в зависимости от времени и температуры контакта на симметричных и асимметричных границах раздела полимер–полимер. Сопоставлена кинетика изменения модуля упругости и прочности адгезионных соединений при сдвиге при температуре контакта ниже фактической температуры стеклования объема полимера. Показана возможность обобщенного описания значения модуля упругости в рамках классического принципа температурно-временной аналогии применительно к условиям формирования адгезионного соединения. Обсуждены молекулярные и термоактивационные механизмы эволюции адгезионных вязкоупругих и прочностных свойств.

### ВВЕДЕНИЕ

Как правило, для анализа адгезионных свойств полимеров используют такие характеристики, как прочность  $\sigma$  и работа разрушения адгезионного соединения  $A$  [1–3]. Однако вязкоупругие характеристики крайне редко привлекают для этих целей, хотя они не в меньшей степени, чем прочностные свойства, информативны для анализа процессов формирования межфазной взаимопроницающей структуры через зону контакта.

Одной из причин такой ситуации является чисто методическая невозможность измерения модуля упругости  $E$  межфазных слоев в модах нагружения адгезионных соединений, характеристикой которых является  $A$  (расслаивание, отслаивание, расщепление и т.д.). Другая причина проблемы измерения значения  $E$  адгезионных соединений является трудность оценки деформации непосредственно в контактной зоне, которая собственно и необходима для расчета значения  $E$ , составляющей лишь часть из общей деформации адгезионных соединений. Например, для адгезионных соединений внахлестку задача определения деформации межфазного слоя в моде сдвига решается путем вычитания деформации в моде растяжения из общей деформации адгезионных соединений [4].

Тем не менее обнаружить изменение угла наклона кривых нагрузка–общее удлинение адгезионных соединений в зависимости от температуры  $T_k$  и времени контакта  $t_k$  удается не всегда. Так, при регистрации (при комнатной температуре)

кривых деформирования нагрузка–общее удлинение для адгезионных соединений ПС–ПС, сформированных по схеме “внахлестку” выше температуры стеклования полимера  $T_c^{об}$ , не обнаружили изменение наклона, включающего в себя как (кажущийся) модуль упругости при сдвиге  $E_{сд}$  в зоне первоначального контакта, так и модуль упругости при растяжении  $E_p$  за пределами указанной зоны, в зависимости от  $T_k$  и  $t_k$  [5]. Однако при этом полнота залечивания границы раздела  $\sigma_{сд}/\sigma_\infty$  ( $\sigma_{сд}$  и  $\sigma_\infty$  – прочность в зоне контакта и когезионная прочность при сдвиге) увеличивалась от 15 до 100% при повышении  $T_k$  и увеличении  $t_k$ . Такое поведение адгезионных соединений свидетельствует о том, что величины  $E_{сд}$  и  $\sigma_{сд}$  могут контролироваться различными молекулярными свойствами [3]. Следовательно, для выявления более полной картины физических процессов на молекулярном уровне, происходящих в зоне контакта полимеров, целесообразно совместное использование прочностных и вязкоупругих адгезионных характеристик переходных слоев.

Что касается изучения адгезии полимеров в области  $T_k < T_c^{об}$ , то ее обычно характеризуют только величинами  $A$  и  $\sigma$  [6, 7]; о вязкоупругих свойствах переходных слоев полимер–полимер имеются лишь отрывочные сведения [4]. Однако начиная с 90-х годов XX века наблюдается возрастающий интерес к вопросам стеклования на свободной поверхности и в объеме полимера [8–14], молекулярной динамики в сверхтонких полимерных пленках, испытывающих пространственные ограничения [15, 16], адгезии и диффузии на гра-

E-mail: Yuri.Boiko@mail.ioffe.ru (Бойко Юрий Михайлович).

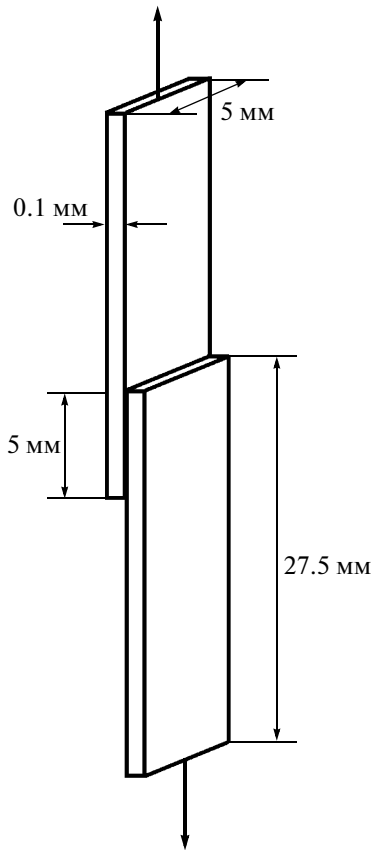


Рис. 1. Геометрия сформированного внахлестку адгезионного соединения в момент приложения нагрузки.

нищах раздела полимеров, находящихся в объемно-застеклованном физическом состоянии [6, 7, 17]. В цитированных выше работах были приведены убедительные аргументы, свидетельствующие о существовании в переходных и сверхтонких слоях полимеров сегментального движения ниже  $T_c^{об}$ .

Таким образом, в настоящее время назрела необходимость в привлечении вязкоупругих характеристик для анализа адгезии высокомолекулярных полимеров при  $T_k < T_c^{об}$ . Цель настоящей работы — исследование кинетики изменения  $E_{сд}$  от  $t_k$  и  $T_k$  для адгезионных соединений на основе образцов полимеров, которые в объеме находятся в застеклованном состоянии, и ее сопоставление с изученной ранее кинетикой изменения  $\sigma_{сд}$  [18].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования адгезионных соединений использовали толстые гладкие (в соответствии с результатами анализа методом СЭМ [19]) пленки аморфных высокомолекулярных ПС ( $M_w = 2.3 \times$

$\times 10^5$ ,  $M_n = 8.1 \times 10^4$ ) и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) ( $M_w = 4.4 \times 10^4$ ,  $M_n = 2.3 \times 10^4$ ) с толщиной  $\delta \approx 100$  мкм, полученные методом экструзии расплава. Чтобы избежать нежелательной ориентации, экструзию пленок осуществляли без наложения деформационного поля. Эти пленки рассматриваются в нашей работе в качестве блочных (или массивных) образцов, так как их толщина  $\delta$  более чем на 3 десятичных порядка превосходит размер макромолекулярного клубка  $2R_i$  невозмущенной цепи ( $R_i$  — радиус инерции). В этом случае исключается проявление эффекта понижения значения  $T_c$  по сравнению с  $T_c^{об}$ , характерного для сверхтонких пленок с  $\delta < 2R_i$ , обусловленного стесненной геометрией [15, 16]. Значения  $T_c^{об}$ , измеренные методом ДСК на приборе “Perkin-Elmer DSC-7” при скорости нагревания 20 град/мин, составили 103 и 216°C для ПС и ПФО соответственно.

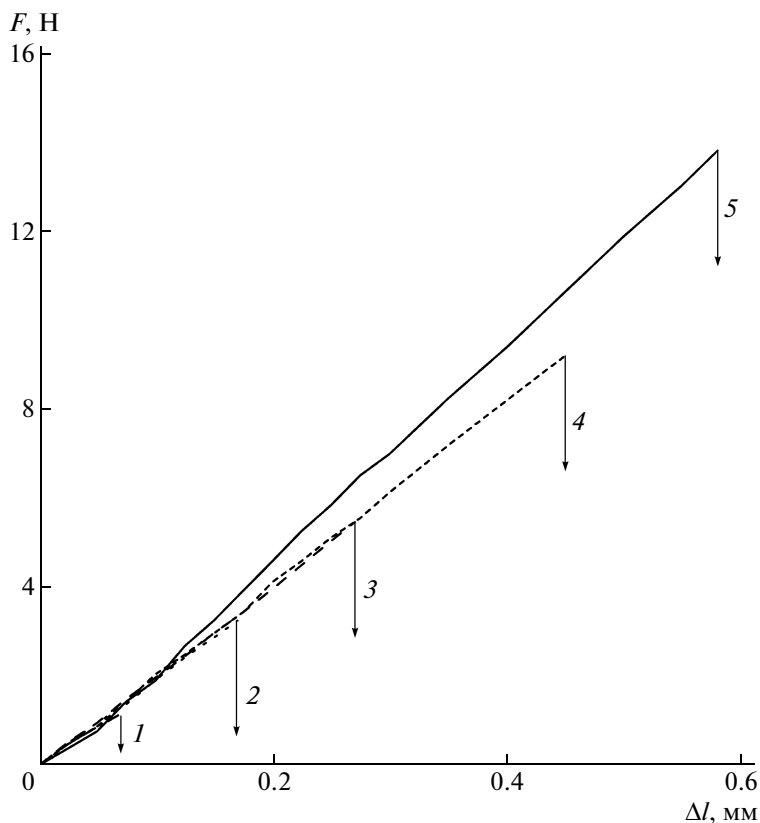
Формирование адгезионных соединений проводили при  $2 \text{ мин} \leq t_k \leq 24 \text{ ч}$  и невысоком контактом давлении  $p_k = 0.8$  МПа, исключающем вязкое течение в зоне контакта [18]. В исследованном диапазоне  $T_k$  значение  $\sigma$  не зависело от  $p_k$  в диапазоне 0.02–0.8 МПа. При аналогичных значениях  $p_k \leq 1$  МПа параметр  $\sigma$  слабо зависит от величины  $p_k$  и при  $T_k > T_c^{об}$  [3].

Кривые нагрузка—общее удлинение адгезионных соединений регистрировали на универсальной разрывной машине “Instron-1130” при комнатной температуре и скорости растяжения 5 мм/мин. Геометрия адгезионных соединений в момент приложения нагрузки показана на рис. 1. Более подробно методика формирования и разрушения адгезионных соединений описана в работах [18, 19].

Кажущийся модуль упругости при сдвиге  $E_{сд}$  для симметричных границ раздела (или гомо-адгезионных соединений), т.е. когда адгезионное соединение сформировано из двух образцов одного и того же материала, рассчитывали при помощи следующего уравнения в соответствии с предложенной ранее аддитивной моделью деформирования адгезионных соединений внахлестку [4]:

$$E_{сд} = \frac{Fl_{сд}}{S_{сд} \left( \Delta l_{об} - \frac{Fl_p}{E_p S_p} \right)}, \quad (1)$$

где  $F$  — усилие;  $l_{сд}$  — длина перекрытия;  $S_{сд}$  — исходная площадь контакта;  $l_p$  — исходная длина двух участков адгезионного соединения между зажимом и краем зоны контакта, деформируемая только в моде растяжения;  $S_p$  — поперечное сечение образца вне зоны контакта;  $E_p$  — эксперимен-



**Рис. 2.** Кривые сила–удлинение для гомо-адгезионного соединения ПС–ПС при значениях  $T_k = T_c^{об} - 48^\circ\text{C}$  (1),  $T_c^{об} - 41^\circ\text{C}$  (2),  $T_c^{об} - 33^\circ\text{C}$  (3),  $T_c^{об} - 23^\circ\text{C}$  (4),  $T_c^{об} - 13^\circ\text{C}$  (5);  $t_k = 24$  ч.

тальное значение модуля упругости при растяжении для образца, использованного для формирования адгезионного соединения;  $\Delta l_{об}$  – общее удлинение адгезионного соединения между зажимами разрывной машины.

Для асимметричных границ раздела или гетеро-адгезионного соединения, т.е. сформированного из двух образцов различных материалов, необходимо учитывать вклад деформации растяжения за пределами зоны контакта каждого из материалов индивидуально. В рамках использованного аддитивного подхода легко показать, что в этом случае, при соблюдении условий  $l_{p-1} = l_{p-2} = 0.5l_p$  и  $S_{p-1} = S_{p-2} = S_p$ , где индексы относятся к деформированию в режиме растяжения соответственно первого и второго образцов, из которых сформировано адгезионное соединение, вместо уравнения (1) может быть использовано уравнение

$$E_{сд} = \frac{Fl_{сд}}{S_{сд} \left[ \Delta l_{об} - \frac{0.5Fl_p}{S_p} \left( \frac{1}{E_{p-1}} + \frac{1}{E_{p-2}} \right) \right]} \quad (2)$$

Как следует из уравнений (1) и (2), переменными величинами являются  $F$  и  $\Delta l_{об}$ , которые определяли непосредственно из экспериментальных кривых деформирования на наиболее крутом линейном участке.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 показаны кривые деформирования  $F-\Delta l_{об}$  в широком диапазоне  $T_k < T_c^{об}$  соответственно для гомо-адгезионных соединений ПС–ПС и ПФО–ПФО при  $t_k = 24$  ч. Как видно, для всех кривых в целом наблюдается линейный рост нагрузки в зависимости от общего удлинения адгезионного соединения. Такую же форму имеют кривые  $F-\Delta l_{об}$  для названных выше адгезионных соединений при  $t_k < 24$  ч, а также для гетеро-адгезионных соединений ПС–ПФО при  $t_k \leq 24$  ч. Другими словами, наибольший наклон каждой из кривых может рассматриваться как мера жесткости адгезионного соединения. Образцы ПС и ПФО, использованные для получения адгезионных соединений, имели одинаковую толщину (~100 мкм) и ширину (5 мм). Поэтому удлинение в частях адгезионных соединений, деформи-



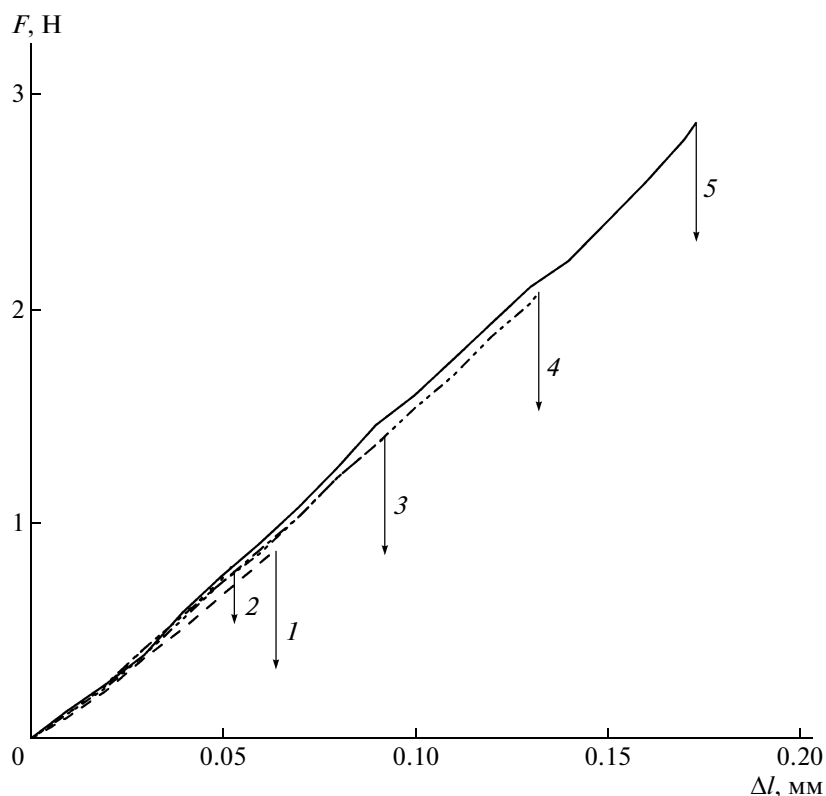


Рис. 3. Кривые сила–удлинение для гомо-адгезионного соединения ПФО–ПФО при значениях  $T_k = T_c^{об} - 126^\circ\text{C}$  (1),  $T_c^{об} - 103^\circ\text{C}$  (2),  $T_c^{об} - 92$  (3),  $T_c^{об} - 80^\circ\text{C}$  (4),  $T_c^{об} - 70^\circ\text{C}$  (5);  $t_k = 24$  ч.

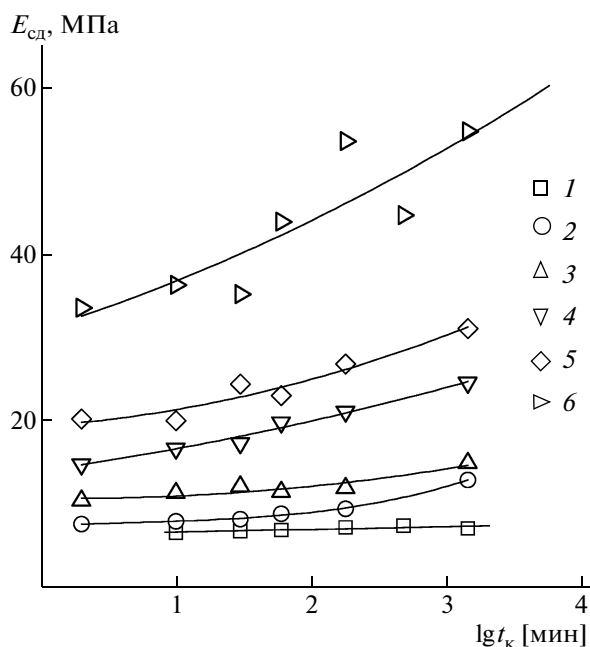
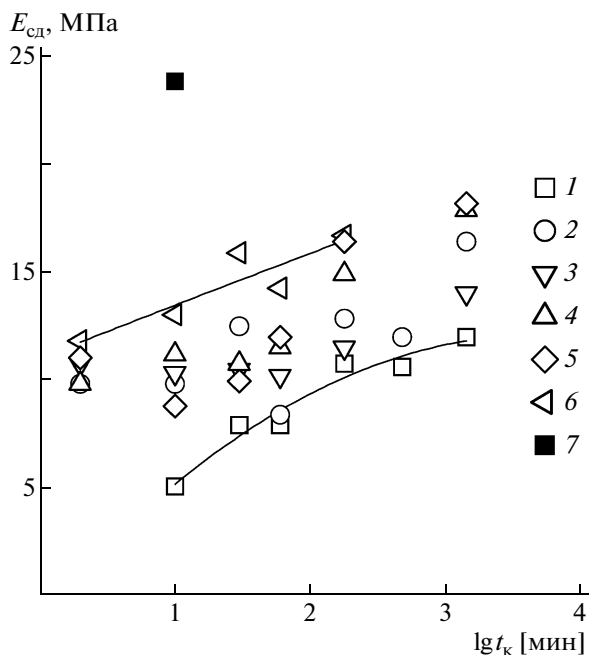


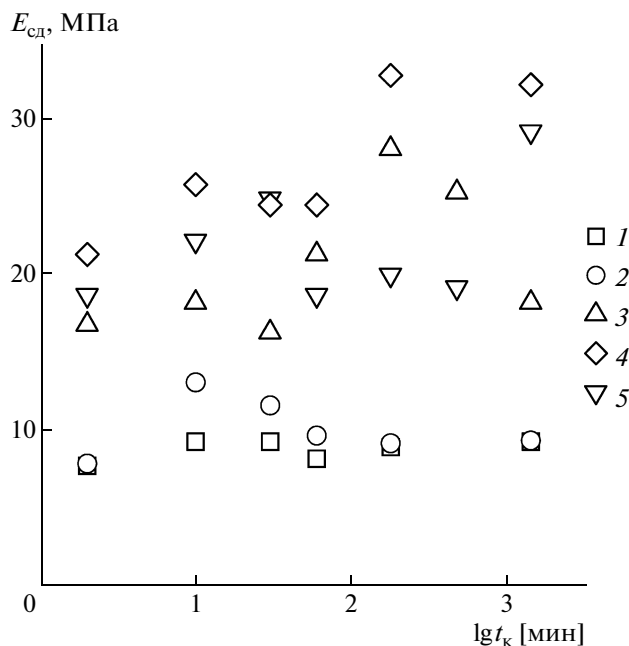
Рис. 4. Зависимости  $E_{сд}$  от логарифма  $t_k$  для гомо-адгезионного соединения ПС–ПС при  $T_k = T_c^{об} - 48^\circ\text{C}$  (1),  $T_c^{об} - 41^\circ\text{C}$  (2),  $T_c^{об} - 33^\circ\text{C}$  (3),  $T_c^{об} - 23^\circ\text{C}$  (4),  $T_c^{об} - 18^\circ\text{C}$  (5) и  $T_c^{об} - 13^\circ\text{C}$  (6).

руемых в режиме растяжения, должно быть одним и тем же при данном значении нагрузки для каждого из трех типов исследованных адгезионных соединений. Кривые растяжения  $F-\Delta l_p$  монолитных образцов ПС и ПФО, которые были использованы для формирования адгезионных соединений, в диапазоне значений  $F < F_{разр}$  также линейны ( $F_{разр}$  – усилие, при котором происходит разрушение адгезионного соединения). Следовательно, любые различия в наклоне кривых  $F-\Delta l_{об}$ ,  $dF/d(\Delta l_{об})$  в зависимости от  $T_k$  и  $t_k$  должны быть связаны с изменением модуля упругости переходного слоя  $E_{сд}$ .

Расчет значений  $E_{сд}$  проводили путем подстановки в уравнения (1) и (2) экспериментальных значений  $E_p = 2.47$  и  $1.76$  ГПа соответственно для монолитных образцов ПС и ПФО, экспериментальных значений  $F$  и  $\Delta l_{об}$  из кривых деформирования адгезионных соединений (для ПС–ПС и ПФО–ПФО при  $t_k = 24$  ч такие кривые приведены на рис. 2 и 3 соответственно) и значений  $l_{сд} = 5$  мм,  $S_{сд} = 25$  мм<sup>2</sup>,  $l_p = 45$  мм и  $S_p = 5$  мм  $\times$   $\delta$  ( $\delta$  – толщина образца). Рассчитанные описанным выше способом значения  $E_{сд}$  в зависимости от  $\lg t_k$  рассмотрены на рис. 4, 5 и 6 для границ раздела



**Рис. 5.** Зависимости  $E_{сд}$  от логарифма  $t_k$  для гомо-адгезионного соединения ПФО–ПФО при  $T_k = T_c^{об} - 126^{\circ}\text{C}$  (1),  $T_c^{об} - 103^{\circ}\text{C}$  (2),  $T_c^{об} - 92^{\circ}\text{C}$  (3),  $T_c^{об} - 80^{\circ}\text{C}$  (4),  $T_c^{об} - 70^{\circ}\text{C}$  (5),  $T_c^{об} - 60^{\circ}\text{C}$  (6) и  $T_c^{об} - 23^{\circ}\text{C}$  (7).



**Рис. 6.** Зависимости  $E_{сд}$  от логарифма  $t_k$  для гетеро-адгезионного соединения ПС–ПФО при  $T_k = 70$  (1), 80 (2), 90 (3), 100 (4) и  $113^{\circ}\text{C}$  (5) в области  $T_c^{об}$  ПС.

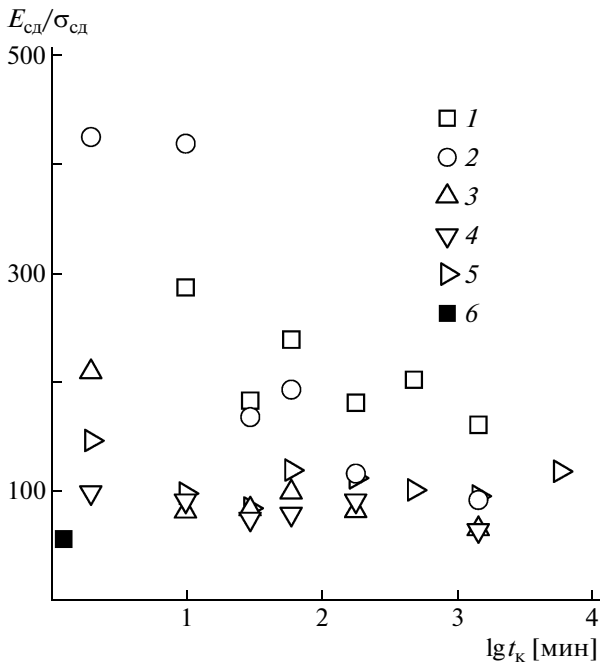
ПС–ПС, ПФО–ПФО и ПС–ПФО соответственно.

Как следует из рис. 4, для симметричной границы раздела ПС–ПС наблюдается рост значения  $E_{сд}$  при увеличении  $t_k$  и  $T_k$ . При этом все шесть изотерм  $E_{сд}(lg t_k)$  не перекрываются между собой. Это условие необходимо для исследования возможности построения обобщенной кривой  $E_{сд}$  при использовании классического принципа температурно-временной суперпозиции [20] по отношению к  $T_k$  и  $t_k$ .

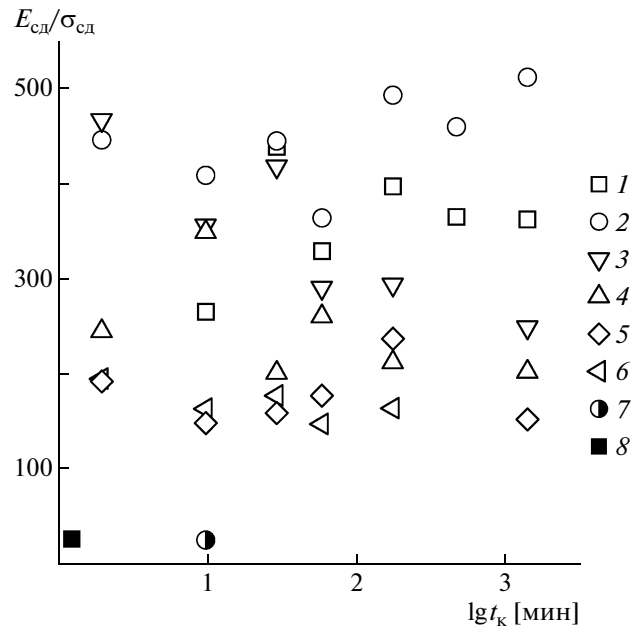
Для другой симметричной границы раздела ПФО–ПФО (рис. 5) значения  $E_{сд}$  для разных  $T_k$  перекрываются, что не позволяет получить обобщенную кривую. Однако все они находятся в пределах диапазона  $E_{сд}$ , ограниченного снизу и сверху наиболее низкой  $T_k = T_c^{об} - 136^{\circ}\text{C}$  и наиболее высокой  $T_k = T_c^{об} - 60^{\circ}\text{C}$ . При повышении  $T_k$  от  $T_c^{об} - 48^{\circ}\text{C}$  до  $T_c^{об} - 13^{\circ}\text{C}$  для ПС и от  $T_c^{об} - 136^{\circ}\text{C}$  до  $T_c^{об} - 23^{\circ}\text{C}$  для ПФО значения  $E_{сд}$  увеличиваются от 7 до 55 МПа и от 5 до 24 МПа соответственно. Большие значения  $E_{сд}$  для ПС связаны с более высокой  $T_k = T_c^{об} - 13^{\circ}\text{C}$ . Действительно, из сопоставления данных рис. 4 и рис. 5 видно, что при одних и тех же условиях контактирования по отношению к  $T_c^{об}$  полимера значение  $E_{сд}$  всегда

больше для ПФО. Например, после контакта ПФО с ПФО и ПС с ПС при  $T_k = T_c^{об} - 23^{\circ}\text{C}$  и  $t_k = 10$  мин соответственно развиваются значения  $E_{сд} = 24$  и 17 МПа.

Что касается асимметричной границы раздела ПС–ПФО (рис. 6), то, как и в рассмотренном выше случае для ПФО–ПФО, можно отметить флуктуацию значения  $E_{сд}$  (при  $T_k > 80^{\circ}\text{C}$ ) при изменении  $T_k$  и  $t_k$ , не позволяющую получить обобщенную кривую. Тем не менее наблюдающийся диапазон изменения значений  $E_{сд}$  от 8 до 34 МПа близок к соответствующим диапазонам изменения значений  $E_{сд}$  для симметричных границ раздела ПС–ПС и ПФО–ПФО (рис. 4 и 5), сформированных из этих же полимеров. Кроме того, минимальные (пороговые) значения  $E_{сд}^{мин}$  (при наиболее низкой температуре формирования механически устойчивого адгезионного соединения,  $T_k^{мин}$ ) для ПС–ПС, ПФО–ПФО и ПС–ПФО составляют соответственно 6,6, 5,1 и 7,7 МПа, т.е. достаточно близки друг другу, как и характерное для трех систем одинаковое минимальное (пороговое) значение прочности при сдвиге  $\sigma_{сд}^{мин} = 0,02$  МПа [21] для механически целостного адгезионного соединения. Отметим также, что даже максимальные значения  $E_{сд}$ , приведенные на рис. 4–6, являются небольшими по величине, поскольку они в



**Рис. 7.** Нормированные значения  $E_{cd}/\sigma_{cd}$  в зависимости от логарифма  $t_k$  для гомо-адгезионного соединения ПС–ПС при  $T_k = T_c^{об} - 48^\circ\text{C}$  (1),  $T_c^{об} - 41^\circ\text{C}$  (2),  $T_c^{об} - 33^\circ\text{C}$  (3),  $T_c^{об} - 23^\circ\text{C}$  (4),  $T_c^{об} - 13^\circ\text{C}$  (5); 6 – значение  $E_p/\sigma_p$  для монолитного образца ПС.



**Рис. 8.** Нормированные значения  $E_{cd}/\sigma_{cd}$  в зависимости от логарифма  $t_k$  для гомо-адгезионного соединения ПФО–ПФО от логарифма  $t_k$  при  $T_k = T_c^{об} - 126^\circ\text{C}$  (1),  $T_c^{об} - 103^\circ\text{C}$  (2),  $T_c^{об} - 92^\circ\text{C}$  (3),  $T_c^{об} - 80^\circ\text{C}$  (4),  $T_c^{об} - 70^\circ\text{C}$  (5),  $T_c^{об} - 60^\circ\text{C}$  (6) и  $T_c^{об} - 23^\circ\text{C}$  (7); 8 – значение  $E_p/\sigma_p$  для монолитного образца ПФО.

50–70 раз меньше значений  $E_p$  для объема этих же полимеров.

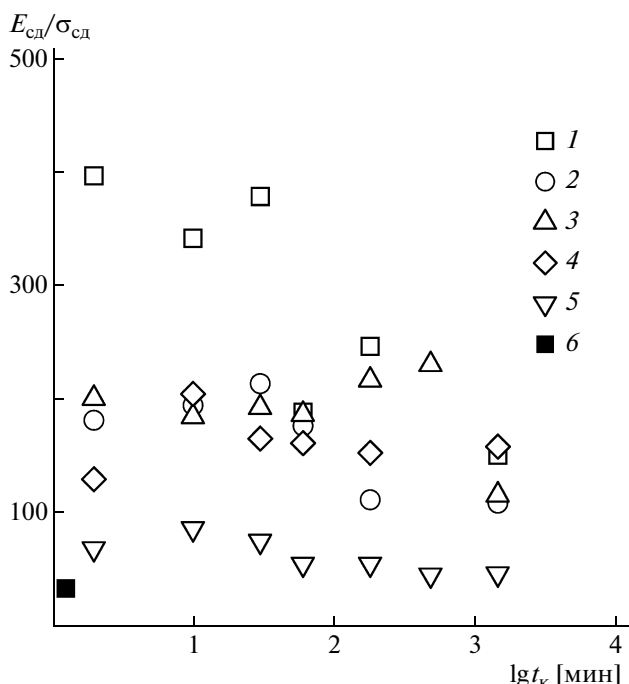
Таким образом, на основании данных рис. 4–6 можно сделать вывод о том, что только серия зависимостей  $E_{cd} - \lg t_k$  для гомо-адгезионных соединений ПС–ПС может быть исследована использована для построения обобщенной кривой.

Одной из важных физических характеристик блочного полимерного образца является отношение модуля упругости к прочности, например, в режиме растяжения  $E_p/\sigma_p$ . Анализ адгезионных свойств полимеров с помощью этой характеристики для адгезионных соединений, сформированных не только ниже  $T_c^{об}$ , но и выше  $T_c^{об}$ , ранее не проводился. С целью устранения имеющегося пробела, а также для лучшего понимания процесса развития взаимопроникающей структуры в зоне контакта полимеров ниже  $T_c^{об}$  было проведено нормирование значений  $E_{cd}$ , приведенных на рис. 4–6, по соответствующим значениям прочности при сдвиге  $\sigma_{cd}$ , измеренным для этих же адгезионных соединений ранее [18]. Полученные нормированные значения  $E_{cd}/\sigma_{cd}$  сопоставляли с экспериментальными значениями  $E_p/\sigma_p$  для монолитных образцов ПС и ПФО, из которых формировали адгезионные соединения, а также для

монолитных образцов смеси ПС с ПФО (массовое соотношение 1 : 1). Для корректности такого сопоставления деформирование в режиме растяжения перечисленных выше монолитных образцов и частей адгезионных соединений за пределами зоны контакта проводили при одной и той же скорости деформирования  $0.1 \text{ мин}^{-1}$ . Для объема ПС, ПФО и смеси ПС с ПФО значения  $E_p/\sigma_p$  (в МПа/МПа) соответственно составляли 2470/43.2 (= 57), 1760/62 (= 28) и 2040/58.8 (= 35). Результаты этой процедуры представлены на рис. 7–9.

Как следует из данных этих рисунков, на самых ранних стадиях залечивания значения  $E_{cd}/\sigma_{cd}$  максимальны для трех исследованных границ раздела и составляют 400–500, что на десятичный порядок больше, чем приведенные выше значения  $E_p/\sigma_p$  для монолитных образцов. Следовательно, в начальные моменты контактирования “вязкоупругая составляющая” переходного слоя формируется намного эффективнее “прочностной”.

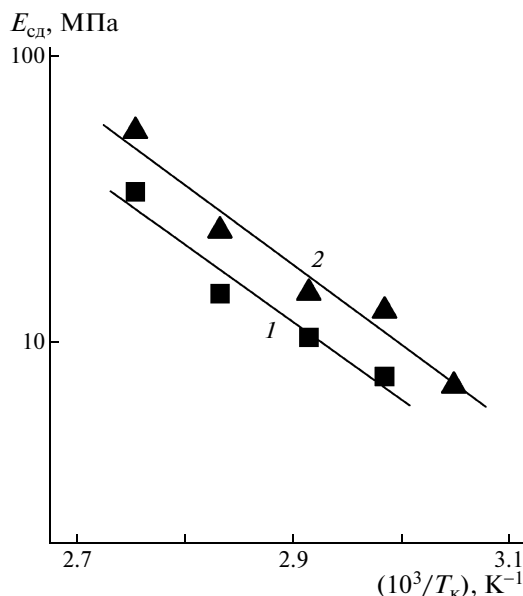
При увеличении  $t_k$  и повышении  $T_k$  для всех трех исследованных типов переходных слоев в целом наблюдается уменьшение  $E_{cd}/\sigma_{cd}$  и их приближение к соответствующим значениям  $E_p/\sigma_p$  для монолитных образцов. Минимальные вели-



**Рис. 9.** Нормированные значения  $E_{cd}/\sigma_{cd}$  в зависимости от логарифма  $t_k$  для гетеро-адгезионного соединения ПС–ПФО при  $T_k = 70$  (1), 80 (2), 90 (3), 100 (4) и  $113^\circ\text{C}$  (5); 6 – значение  $E_p/\sigma_p$  для монолитного образца смеси ПС с ПФО (1:1).

чины  $E_{cd}/\sigma_{cd}$ ,  $(E_{cd}/\sigma_{cd})^{\text{мин}}$ , для адгезионных соединений ПС–ПС, ПФО–ПФО и ПС–ПФО составляют 65, 27.3 и 65 соответственно. Таким образом, значения  $(E_{cd}/\sigma_{cd})^{\text{мин}}$  для ПС–ПС и ПС–ПФО в 1.14 и 1.86 раза больше  $E_p/\sigma_p$  для монолитных образцов ПС и смеси ПС с ПФО, а для ПФО–ПФО  $(E_{cd}/\sigma_{cd})^{\text{мин}}$  совпадает с  $E_p/\sigma_p$ . Кроме того, при более высоких  $T_k$  (80–90, 146–156 и 100–113 $^\circ\text{C}$  для адгезионных соединений ПС–ПС, ПФО–ПФО и ПС–ПФО) отношение  $E_{cd}/\sigma_{cd}$  становится слабо зависящим от  $t_k$  при данной  $T_k$ . Это свидетельствует о стабилизации процесса залечивания границы раздела. Можно думать, что при таких условиях происходит формирование сетки межмолекулярных топологических зацеплений, способной оказывать эффективное сопротивление воздействию внешнего механического поля.

Обнаруженные особенности эволюции адгезионных вязкоупругих и прочностных свойств могут быть интерпретированы следующим образом. На ранних стадиях контакта (малые  $t_k$ , низкие  $T_k$ ) число сегментов цепей, пересекающих границу раздела, велико, а глубина диффузии – мала. При больших  $t_k$  и более высоких  $T_k$  происходит более значительное увеличение глубины диффузии, нежели числа цепей, пересекаю-



**Рис. 10.** Зависимости логарифма  $E_{cd}$  от обратной температуры контактирования для гомо-адгезионного соединения ПС–ПС при  $t_k = 2$  мин (1) и 24 ч (2).

щих границу раздела. С одной стороны, такое поведение согласуется с наблюдающимся выравниванием значений  $E_{cd}/\sigma_{cd}$  и  $E_p/\sigma_p$  для адгезионных соединений ПС–ПС (~70–90 $^\circ\text{C}$ ) и ПС–ПФО (113 $^\circ\text{C}$ ), а с другой – соответствует модельным представлениям J. Kim и R. Wool [22] о постоянстве в зоне контакта числа концов цепей, принимающих участие в процессе формирования межфазной структуры, вплоть до полного залечивания зоны контакта.

Как известно, термоактивационный механизм любой физической характеристики, в том числе  $E_{cd}$  и  $\sigma_{cd}$ , подразумевает существование ее зависимости от температуры в виде

$$(\text{характеристика}) = ke^{-E_a/RT}, \quad (3)$$

где  $k$  – константа,  $E_a$  – энергия активации для  $E_{cd}$ ,  $E_a(E_{cd})$ , и  $\sigma_{cd}$ ,  $E_a(\sigma_{cd})$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

С целью исследования соответствия кинетики увеличения  $E_{cd}$  и  $\sigma_{cd}$  термоактивационному механизму на рис. 10 и 11 показаны аррениусовские зависимости  $\lg E_{cd} - 1/T_k$  и  $\lg \sigma_{cd} - 1/T_k$  для гомо-адгезионных соединений ПС–ПС при двух значениях  $t_k = 2$  мин и 24 ч. Диапазон рассмотренных значений  $T_k$  лежит между  $T_c^{06} - 48^\circ\text{C}$  и  $T_c^{06} - 13^\circ\text{C}$ . Как следует из данных рис. 10 и 11, зависимости  $\lg E_{cd} - 1/T_k$  и  $\lg \sigma_{cd} - 1/T_k$  носят линейный характер, свидетельствующий о термоактивационной

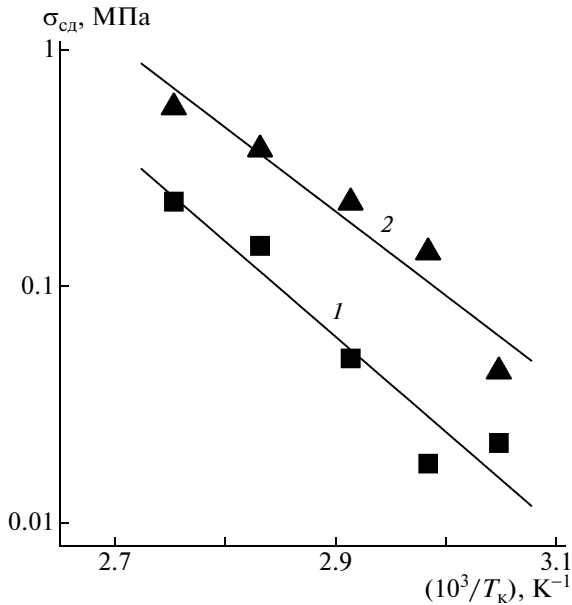


Рис. 11. Зависимости логарифма  $\sigma_{сд}$  от обратной температуры контактирования для гомо-адгезионного соединения ПС–ПС при  $t_k = 2$  мин (1) и 24 ч (2).

природе эволюции  $E_{сд}$  и  $\sigma_{сд}$ . Значения  $E_a(E_{сд})$ , рассчитанные из рис. 10, составляют 52 и 53 кДж/моль при  $t_k = 2$  мин и 24 ч, т.е. они практически не зависят от  $t_k$ . Эти значения  $E_a(E_{сд})$  несколько более низкие (для этого же адгезионного соединения), чем значения  $E_a(\sigma_{сд}) = 77$  и 68 кДж/моль при  $t_k = 2$  мин и 24 ч, рассчитанные по рис. 11. Такие результаты хорошо согласуются с предложенным ранее [23] механизмом формирования межфазной структуры и последующего механического нагружения адгезионного соединения, когда число сегментов цепей, пересекающих единицу площади контакта, слабее зависит от температуры, чем средняя глубина диффузии.

Как отмечалось выше, серия зависимостей  $E_{сд} - \lg t_k$  для адгезионного соединения ПС–ПС, представленная на рис. 4, может быть исследована на возможность построения обобщенной кривой при использовании классического принципа температурно-временной аналогии [20], но применительно к условиям формирования адгезионных соединений ( $T_k$  и  $t_k$ ). Для этих целей был проведен горизонтальный сдвиг изотерм  $E_{сд} - \lg t_k$  из рис. 4 относительно изотермы  $E_{сд} - \lg t_k$  при  $T_k = 55^\circ\text{C}$ , выбранной в качестве температуры приведения  $T_0$ . Результаты этой процедуры представлены на рис. 12. Как видно, построенная обобщенная кривая  $E_{сд} - \lg(t_k a_T)$  позволяет прогнозировать значение  $E_{сд}$  в широком диапазоне  $t_k$ ,

охватывающем 15 десятичных порядков  $t_k$ , что представляется практически важным.

На вставке рис. 12 показана аррениусовская зависимость для фактора горизонтального сдвига  $\lg a_T - 1/T_k$ , построенная по результатам описанной процедуры сдвига, который исследовали на соответствие термоактивационному механизму в виде

$$d(\ln a_T)/d(1/T_k) = -E_a/R \quad (4)$$

Расчет значения  $E_a$  при использовании этого уравнения для  $E_{сд}$ ,  $E_a(E_{сд}, a_T)$ , дает очень высокое значение  $E_a(E_{сд}, a_T) = 752$  кДж/моль, которое на один десятичный порядок превышает рассчитанные выше значения  $E_a(E_{сд})$  и  $E_a(\sigma_{сд})$ . Однако такое высокое значение  $E_a(E_{сд}, a_T)$  является величиной такого же порядка, как и  $E_a(\sigma_{сд}, a_T) = 415$  кДж/моль (для этого же адгезионного соединения в этой же области  $T_k < T_c^{06}$  [23]) и 403 кДж/моль (для гомо-адгезионного соединения ПС–ПС для области  $T_k > T_c^{06}$  [5]), рассчитанные также при использовании уравнения (4). В свою очередь приведенные значения  $E_a(\sigma_{сд}, a_T) = 415$  и 403 кДж/моль, определенные для области  $t_k < t_{репт}$  ( $t_{репт}$  – время рептации), соизмеримы с максимальным значением  $E_a = 356$  кДж/моль для коэффициента самодиффузии центра масс через границу раздела ПС–ПС из диапазона  $E_a(D_{с-д}) = 251 - 356$  кДж/моль при  $t_k > t_{репт}$  для ряда высокомолекулярных ПС [24].

Значение  $E_a$  для прочности, выраженной через рептационный коэффициент диффузии  $D_{репт}$ ,  $\sigma \propto (D_{репт} t_k)^{1/4}$ ,  $E_a[\sigma(D_{репт})]$ , в рамках модели [22], рассчитывается при использовании уравнения [25]

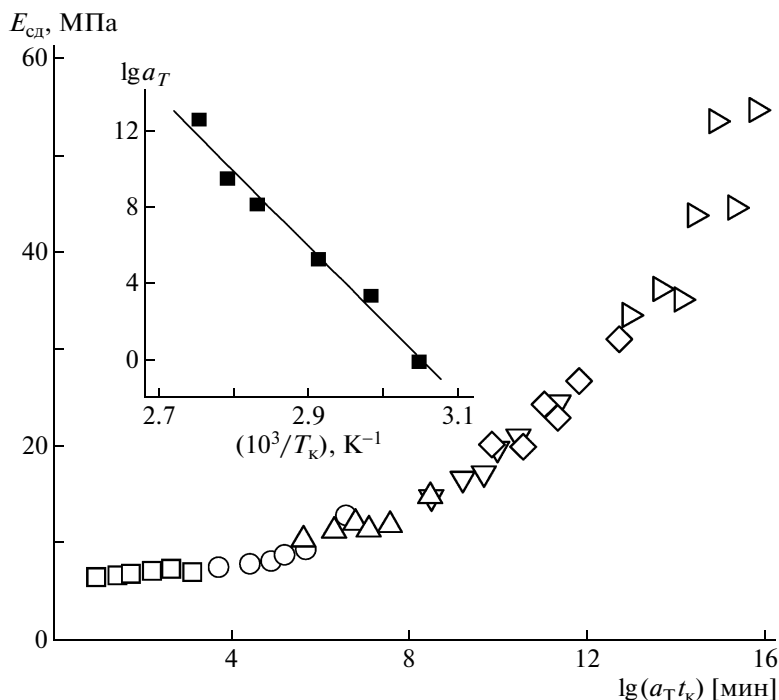
$$\ln \sigma = k_1 - E_a[\sigma(D_{репт})]/4RT_k \quad (5)$$

Здесь  $k_1$  – постоянная, так как предполагается, что температурная зависимость  $D_{репт}$ , как и любого коэффициента диффузии, описывается зависимостью аррениусовского типа

$$D_{репт} = D_{репт}^0 e^{-E_a/RT}$$

где  $D_{репт}^0$  – постоянная. В этом случае значения  $4E_a(E_{сд}) = 210$  кДж/моль и  $4E_a(\sigma) = 272 - 308$  кДж/моль становятся соизмеримыми с приведенными выше значениями  $E_a(D_{с-д})$  и  $E_a(\sigma_{сд}, a_T)$ . Это свидетельствует о близкой природе термоактивационного механизма эволюции механических характеристик и коэффициента диффузии в межфазных слоях.

Более высокие значения  $a_T$  для  $E_{сд}$  по сравнению с  $\sigma_{сд}$ , приводящие к  $E_a(E_{сд}, a_T) > E_a(\sigma_{сд}, a_T)$ , могут быть объяснены более слабой зависимостью значения  $E_{сд}$  от  $t_k$  по сравнению с зависи-



**Рис. 12.** Обобщенная кривая  $E_{сд}-\lg(a_T t_k)$  для гомо-адгезионного соединения ПС–ПС, построенная по данным рис. 4;  $T_k^0 = 55^\circ\text{C}$ ; обозначения  $T_k$  те же, что и на рис. 4. На вставке показана зависимость логарифма фактора сдвига  $a_T$  от  $1/T_k$ .

мостью  $\sigma_{сд}$  от  $t_k$ . Действительно, если зависимости характеристика  $-\lg t_k$  более пологие (как в случае  $E_{сд}$ ) или более крутые (как для  $\sigma_{сд}$ ) [23], то это соответственно сопровождается увеличением или уменьшением значения  $a_T$ , несмотря на достаточно близкий наклон зависимостей  $\lg E_{сд}-1/T_k$  и  $\lg \sigma_{сд}-1/T_k$  (рис. 10 и 11). Иначе говоря, имеющееся, на первый взгляд, противоречие между наблюдением  $E_a(E_{сд}) < E_a(\sigma_{сд})$  и  $E_a(E_{сд}, a_T) > E_a(\sigma_{сд}, a_T)$  по сути таковым не является, так как первое указывает на более слабую зависимость значения  $E_{сд}$  от  $T_k$ , а второе — от  $t_k$ . Следовательно, применение различных методов расчета  $E_a$  при использовании одних и тех же экспериментально определенных физических характеристик может давать различающиеся значения  $E_a$ , что требует осторожности при их сопоставлении.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984.
2. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960.
3. Wool R.P. Polymer Interfaces: Structure and Strength. Munich: Hanser Press, 1995.

4. Бойко Ю.М. // Пласт. массы. 1999. № 2. С. 5.
5. Kline D.B., Wool R.P. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 1. P. 52.
6. Zhang X., Tasaka S., Inagaki N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 5. P. 654.
7. Guérin G., Mauger F., Prud'homme R.E. // Polymer. 2003. V. 44. № 25. P. 7477.
8. Mayes A.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3114.
9. Mansfield K.F., Theodorou D.N. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 23. P. 6283.
10. Meyers G.F., DeCoven B.M., Seitz J.T. // Langmuir. 1992. V. 8. № 9. P. 2330.
11. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
12. Fischer H. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3592.
13. Kerle T., Lin Z., Kim H.-C., Russell T.P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 10. P. 3484.
14. Wool R.P., Sun X.S. Bio-based Polymers and Composites. Burlington: Elsevier, 2005. Ch. 6. P. 149.
15. Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A. // Europhys. Lett. 1994. V. 27. № 1. P. 59.
16. Akabori K., Tanaka K., Kajiyama T., Takahara A. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 13. P. 4937.

17. *Kawaguchi D., Tanaka K., Kajiyama T., Takahara A., Tasaki S.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 4. P. 1235.
18. *Boiko Yu.M., Prud'homme R.E.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
19. *Boiko Yu.M., Prud'homme R.E.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 12. P. 3708.
20. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
21. *Бойко Ю.М.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2000. Т. 42. № 3. С. 542.
22. *Kim J.H., Wool R.P.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 7. P. 1115.
23. *Boiko Yu.M., Prud'homme R.E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. № 4. P. 825.
24. *Whitlow S.J., Wool R.P.* // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 22. P. 5926.
25. *Boiko Yu.M., Lyngaae-Jørgensen J.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 16. P. 6016.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2009, том 51, № 9, с. 1671–1676

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.455.623

### СОПОЛИМЕРЫ 2-ДЕОКСИ-2-МЕТАКРИЛАМИДО-D-ГЛЮКОЗЫ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ<sup>1</sup>

© 2009 г. О. В. Назарова, М. Л. Левит, Т. Н. Некрасова, Н. Г. Бельникевич, А. В. Добродумов, Е. Ф. Панарин

Учреждение Российской академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 21.05.2008 г.  
Принята в печать 05.03.2009 г.

Методом радикальной сополимеризации синтезированы новые сополимеры винилсахарида 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы ( $M_1$ ) с акриловой и метакриловой кислотами ( $M_2$ ) разного состава и ММ. Определена относительная активность сомономеров. Найдено, что в случае акриловой кислоты  $r_1 = 3.03 \pm 0.15$ ,  $r_2 = 0.5 \pm 0.08$ , а для метакриловой кислоты  $r_1 = 1.070 \pm 0.1$ ,  $r_2 = 1.18 \pm 0.13$ . Потенциометрическим и вискозиметрическим методами показано, что винилсахаридные и кислотные звенья способны к взаимодействию, что сказывается на конформационных состояниях макромолекул.

В настоящее время в мире интенсивно ведутся работы по синтезу и исследованию поливинилсахаридов – синтетических полимеров, содержащих в боковой цепи остатки сахаров. Способность к биоспецифическим взаимодействиям позволяет использовать такие полимеры для биомедицинских целей. Синтез, свойства и использование поливинилсахаридов нашли отражение в ряде обзоров [1–6].

Полимеры – носители биологически активных веществ для их ковалентного связывания должны содержать функциональные группы, способные к взаимодействию с функциональными группами активного вещества. Одними из наиболее широко используемых являются карбоксильные группы, однако работы по синтезу и исследованию сополимеров винилсахаридов с непредельными кислотами практически отсутствуют. Возможность получения сополимеров 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы (МАГ) с акриловой (АК) или метакриловой (МАК) кислотами мето-

дом радикальной сополимеризации была показана нами ранее в работе [7].

Настоящая статья посвящена исследованию процесса радикальной сополимеризации МАГ с АК или МАК, изучению строения и свойств образующихся сополимеров.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали АК, МАК, ДАК, ДМФА фирмы “Aldrich” (Германия). АК и МАК перегоняли в вакууме, ДМФА очищали по методике [8].

Синтез МАГ проводили как в работе [9].

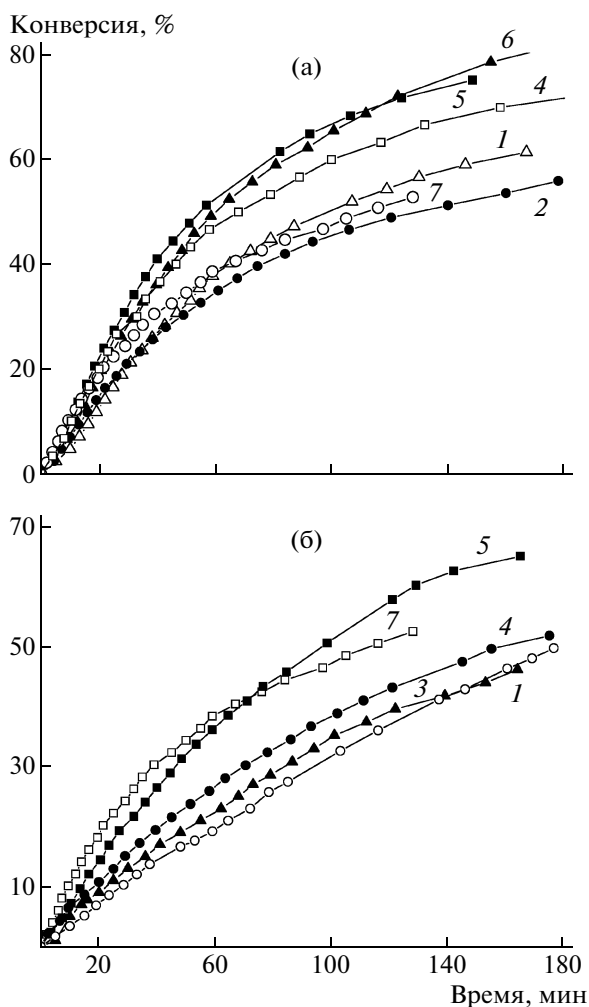
Радикальную сополимеризацию МАГ с АК или МАК осуществляли в продутых аргоном запаянных ампулах в растворе ДМФА в присутствии ДАК при 60°C. Полученный полимер осаждали в диэтиловый эфир и очищали от низкомолекулярных примесей диализом против воды. Использовали диализные мембраны Spectra/Por 7 фирмы “Spectrum Lab. Inc.” (США), позволяющие удалять соединения с  $M \leq 1000$ . Полимеры выделяли с помощью лиофильной сушки.

В опытах по определению относительной активности мономеров выход сополимеров не превышал 10%.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00324).

E-mail: nazaro@hq.macro.ru (Назарова Ольга Владимировна).





**Рис. 1.** Кинетические кривые сополимеризации МАГ с АК (а) и МАК (б) в растворе в ДМФА.  $[МАГ] : [АК]$  и  $[МАГ] : [МАК] = 0.9$  моль/л,  $[ДАК] = 0.03$  моль/л,  $T = 60^\circ\text{C}$ . Содержание кислоты в исходной смеси 100 (1), 90 (2), 70 (3), 50 (4), 30 (5), 10 (6) и 0 мол. % (7).

Состав сополимеров анализировали по данным потенциометрического титрования водных растворов сополимеров 0.1 N раствором NaOH.

Характеристическую вязкость сополимеров определяли при  $25^\circ\text{C}$  в 0.1 M растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . ММ сополимеров, содержащих не более 10 мол. % звеньев кислоты, оценивали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, найденному для гомополимера МАГ [10]:

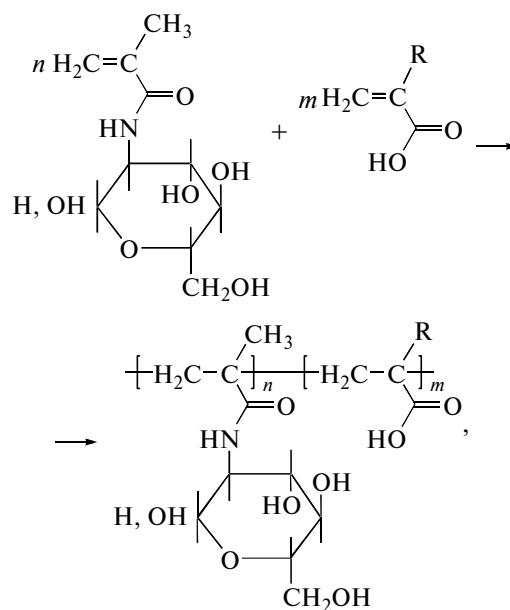
$$[\eta] = 8.29 \times 10^{-4} M^{0.49} \quad (1)$$

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрически.

Вязкость растворов измеряли в капиллярных вискозиметрах Уббелодде с подвесным уровнем при 25.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальная сополимеризация МАГ с ненасыщенными кислотами протекает по схеме



где  $R = \text{H}, \text{CH}_3$ .

На рис. 1 представлены кинетические кривые, полученные при исходной концентрации мономеров в смеси 0.9 моль/л и концентрации инициатора 0.03 моль/л. В табл. 1 приведены значения начальных скоростей (со)полимеризации, рассчитанные за время, при котором для всех составов наблюдается линейный ход зависимости конверсии от времени. Найдено, что начальные скорости гомополимеризации АК и МАК различаются в  $\sim 2$  раза. Различаются и значения начальных скоростей сополимеризации этих кислот с МАГ. В случае МАК при увеличении доли кислоты в системе происходит рост значений начальной скорости (табл. 1), однако они остаются близки к  $1 \times 10^{-4}$  моль/л с. Для АК при изменении мольного соотношения МАГ : АК от 30 : 70 до 90 : 10 величины начальной скорости процесса составляют  $(1.4-1.8) \times 10^{-4}$  моль/л с и проходят через максимум при составе смеси 70 : 30 моль/моль. После 3 ч сополимеризации выход сополимеров МАК составляет 50–70%, а сополимеров АК – 50–80% в зависимости от состава исходной смеси.

В табл. 2 приведены условия синтеза и характеристики сополимеров МАГ с непредельными кислотами, полученных за 24 ч при использовании разных концентраций мономеров и инициатора. При всех соотношениях мономеров для обеих кислот выход сополимеров равен 92–95%. Как видно из табл. 2, изменение концентрации мономеров и инициатора в исходной смеси позволяет варьировать значение характеристической вязкости полученных полимеров. Сополимеры 1 и 3 содержат менее 10 мол. % звеньев кислоты. Для них

**Таблица 1.** Значения начальных скоростей ( $v_0$ ) полимеризации  $v_0$  МАГ ( $M_1$ )

[M <sub>1</sub> ] : [M <sub>2</sub> ], мол. %	$v_0 \times 10^4$ , моль/л с	
	МАГ : АК	МАГ : МАК
100 : 0	1.6	1.6
90 : 10	1.6	Не определено
70 : 30	1.8	1.1
50 : 50	1.6	1.1
30 : 70	1.4	1.0
10 : 90	1.1	0.8
0 : 100	1.1	0.5

были рассчитаны ММ по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, найденному для гомополимера МАГ. Значения  $[\eta]$  сополимеров 1 и 3 различаются в ~3 раза, а ММ – на порядок (табл. 2). Замена растворителя ДМФА на ДМСО практически не сказывается на характеристиках сополимеров (опыты 1 и 2). Все полученные нами сополимеры растворимы в воде.

Для количественной оценки реакционной способности МАГ, АК и МАК в процессе сополимеризации были определены коэффициенты относительной активности сомономеров ( $r_1$  и  $r_2$ ). На рис. 2 представлены кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной реакционной смеси при конверсии  $\leq 10\%$ . Видно, что в системе МАГ–АК при всех соотношениях сомономеров образующийся на ранних стадиях сопо-

лимер обеднен звеньями АК по сравнению с начальной мономерной смесью. В случае МАК при всех соотношениях МАГ : МАК состав сополимера практически совпадает с составом реакционной смеси.

Значения  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали с использованием методов Файнемана–Росса [11], Келена–Тюдеша [12] и Езриелева–Брохиной–Роскина [13] (табл. 3). Для пары МАГ–МАК величины  $r_1$  и  $r_2$  близки к единице. Это свидетельствует о том, что сополимеризация является почти идеальной, и избирательность растущих цепей к  $M_1$  или  $M_2$  практически отсутствует.

Для обеих пар сомономеров  $r_1 r_2 > 1$ . В литературе описано большое количество систем, в том числе включающих производные акриловой и метакриловой кислот, для которых найденные величины  $r_1 r_2$  больше единицы [14–18]. Объясняют такие значения  $r_1 r_2$  влиянием природы растворителя или заместителя. Молекула МАГ содержит объемный сахаридный остаток, который, создавая стерические препятствия, может оказывать влияние на процесс сополимеризации. Не исключено также взаимодействие мономеров и радикалов с растворителем (ДМФА). Для пары МАГ–МАК превышение величины  $r_1 r_2$  невелико и может быть связано с погрешностями определения близких к единице  $r_1$  и  $r_2$ .

К сожалению, для определения микроструктуры полученных сополимеров не удается использовать спектроскопию ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ , поскольку сигналы атомов основной цепи звеньев

**Таблица 2.** Сополимеризация МАГ ( $M_1$ ) с непредельными кислотами (ДМФА (опыт 2 – в ДМСО), 60°C, 24 ч, количество ДАК 1 (опыты 1, 2, 10), 0.8 (опыт 11) и 3 мас. % (опыты 3–9))

Опыт, №	Условия сополимеризации		Сополимер	
	[M <sub>1</sub> ] : [M <sub>2</sub> ], моли	[M <sub>1</sub> + M <sub>2</sub> ], мас. %	[m <sub>2</sub> ], мол. %	$[\eta]$ (ДМСО), дл/г
Сополимеризация с АК				
1	90 : 10	20	8.1	0.23 (97)
2	90 : 10	20	8.2	0.23 (97)
3	90 : 10	10	8.0	0.08 (11)
4	70 : 30	10	26.7	0.08
5	50 : 50	10	40.0	0.10
6	40 : 60	10	47.4	0.07
7	20 : 80	10	64.4	0.10
Сополимеризация с МАК				
8	90 : 10	10	9.8	0.11 (21)
9	64 : 36	10	27.4	0.07
10	30 : 70	20	59.1	0.05
11	30 : 70	30	64.7	0.11

Примечание. В скобках указаны значения  $M_n \times 10^{-3}$ .

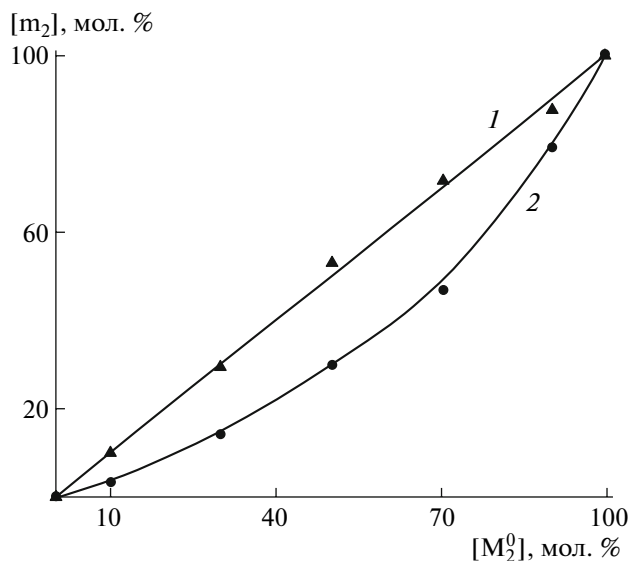


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при выходе сополимера  $\leq 10\%$ . 1 – МАГ–МАК, 2 – МАГ–АК ( $M_2$  и  $m_2$  – содержание кислоты в исходной смеси и в сополимере).

МАГ и кислот, а также сигналы метильных групп МАГ и МАК перекрываются.

С целью оценки кислотно-основных свойств синтезированных сополимеров был проведен анализ их кривых потенциометрического титрования с использованием уравнения Гендерсона–Хассельбаха, описывающего титрование слабых поликислот [19]:

$$pH = pK_0 + \lg \alpha / (1 - \alpha) + \Delta pK, \quad (2)$$

в котором  $pK_0$  – константа ионизации изолированной группы  $COOH$  в отсутствие электростатических взаимодействий,  $\alpha$  – степень ионизации карбоксильных групп. Значения  $\alpha$  определяли как отношение концентрации депротонированных (ионизованных) групп  $COO^-$  к общей концентрации карбоксильных групп. Концентрацию групп  $COO^-$  считали равной концентрации  $NaOH$ , добавленной к титруемому раствору в данной точке. Член  $\Delta pK = 0.43 \Delta G_{эл} / RT$  характеризует влияние электростатического отталкивания

заряженных групп  $COO^-$  на ионизацию последующих.

Известно, что кривые потенциометрического титрования гомополимеров акриловой и метакриловой кислот имеют разный характер [19, 20]. У полиакриловой кислоты кривая потенциометрического титрования в координатах  $pK_{каж} = pK_0 + \Delta pK = f(\alpha)$  имеет вид, характерный для гибкоцепных неструктурированных полиэлектролитов, т.е. значения  $pK$  монотонно увеличиваются с ростом значений  $\alpha$  (рис. 3а, кривая 5). В случае полиметакриловой кислоты в области средних значений  $\alpha$  наблюдается плато на кривой  $pK-\alpha$ ; это свидетельствует о том, что при ионизации групп  $COOH$  в макромолекулах полиметакриловой кислоты происходит конформационный переход от компактной структуры к более развернутой конформации (рис. 3б, кривая 5).

Анализ кривых потенциометрического титрования сополимеров МАГ–АК различного состава показывает (рис. 3а), что ход кривых очень сильно зависит от состава сополимера и характеризуется начальным падением значений  $pK_{каж}$  и последующим почти линейным их ростом, свойственным гомополимеру АК. Положение минимума на кривой  $pK_{каж}-\alpha$  сдвигается в сторону больших значений  $\alpha$  при уменьшении содержания карбоксильных групп (рис. 3а, кривые 1–4). Очевидно, такой ход кривых титрования сополимеров связан с тем, что группы  $COOH$  акриловой кислоты могут образовывать достаточно прочные Н-связи с группами  $OH$  и  $NH$  звеньев МАГ. Энергия этой связи может достигать 25 кДж/моль [21], и, следовательно, ионизация групп  $COOH$ , включенных в такую связь, происходит при более высоких значениях  $pK$ . Ионизация групп  $COOH$  усиливает электростатическое отталкивание между звеньями цепи, что способствует, с одной стороны, ослаблению системы водородных связей в макромолекуле и сопровождается постепенным уменьшением  $pK_{каж}$ , а, с другой стороны, появление заряженных групп  $COO^-$  затрудняет ионизацию групп  $COOH$ , т.е.  $pK_{каж}$  возрастает. Изменение соотношения вклада этих двух тенденций в величину  $pK_{каж}$  в процессе ионизации

Таблица 3. Значения коэффициентов относительной активности МАГ и ненасыщенных кислот

$M_2$	Метод			Среднее значение
	Файнемана–Росса	Келена–Юдеша	Езриелева–Брохиной–Роскина	
АК	$r_1 = 3.06 \pm 0.17$ $r_2 = 0.55 \pm 0.09$	$r_1 = 2.95 \pm 0.25$ $r_2 = 0.47 \pm 0.09$	$r_1 = 3.7 \pm 0.03$ $r_2 = 0.47 \pm 0.07$	$r_1 = 3.03 \pm 0.15$ $r_2 = 0.5 \pm 0.08$
МАК	$r_1 = 1.08 \pm 0.06$ $r_2 = 1.20 \pm 0.17$	$r_1 = 1.05 \pm 0.20$ $r_2 = 1.15 \pm 0.19$	$r_1 = 1.08 \pm 0.03$ $r_2 = 1.18 \pm 0.03$	$r_1 = 1.07 \pm 0.10$ $r_2 = 1.18 \pm 0.13$

кислотных групп приводит к появлению минимума на кривых потенциометрического титрования. Положение этого минимума зависит от соотношения звеньев МАГ и АК, взаимодействие между которыми определяет энергию и число Н-связей в молекуле сополимера при малых степенях ионизации. С повышением содержания групп СООН в сополимере при одной и той же степени ионизации (нейтрализации) электростатическое отталкивание заряженных карбоксильных групп усиливается, чем и обусловлен рост  $pK_{\text{каж}}$  при увеличении содержания кислотных звеньев.

При малом содержании групп СООН в сополимере минимум на кривых  $pK-\alpha$  достаточно широкий, и значения  $pK_{\text{каж}}$  в этом интервале приближаются к значениям  $pK$  изолированной группы СООН для низкомолекулярных кислот (так, например,  $pK$  глутаровой кислоты равно 4.34, адипиновой – 4.4).

На рис. 3б приведены кривые  $pK-\alpha$  для сополимеров МАГ–МАК различного состава. Как видно, при содержании звеньев МАК < 90 мол. % ход кривых титрования сополимеров МАГ–МАК близок к ходу кривых титрования сополимеров МАГ–АК, т.е. наблюдается начальное уменьшение, а затем увеличение  $pK_{\text{каж}}$  с ростом  $\alpha$  (рис. 3б, кривые 1–3). При этом минимум на кривых  $pK-\alpha$  также зависит от состава сополимера. При высоком содержании звеньев МАК ( $\geq 90$  мол. %) форма кривых существенно меняется и приближается к форме, характерной для гомополимера МАК. Иными словами, наблюдаются начальный рост  $pK_{\text{каж}}$ , область плато и последующее увеличение  $pK_{\text{каж}}$  (рис. 3б, кривая 4). Очевидно, что в сополимерах МАГ–МАК с высоким содержанием звеньев МАК появляются протяженные участки из звеньев МАК, которые образуют структуру, подобную той, которая наблюдается в макромолекулах полиметакриловой кислоты в неионизованном или слабо ионизованном состоянии в водных и водно-солевых растворах, т.е. речь идет о формировании областей с высокой локальной концентрацией неполярных групп.

Анализ показывает, что значения  $pK_{\text{каж}}$  почти линейно растут с увеличением содержания звеньев АК или МАК и при малом содержании кислотных звеньев приближаются к значениям  $pK$  низкомолекулярной модели.

Возможность существования взаимодействий между звеньями МАГ и кислотными звеньями в сополимерах была оценена вискозиметрически по зависимостям удельной вязкости растворов смесей двух гомополимеров – ПМАГ и ПАК от соотношения компонентов. Смесей готовили непосредственно в вискозиметре смешением исходных водных растворов ПМАГ и ПАК равных массовых концентраций.

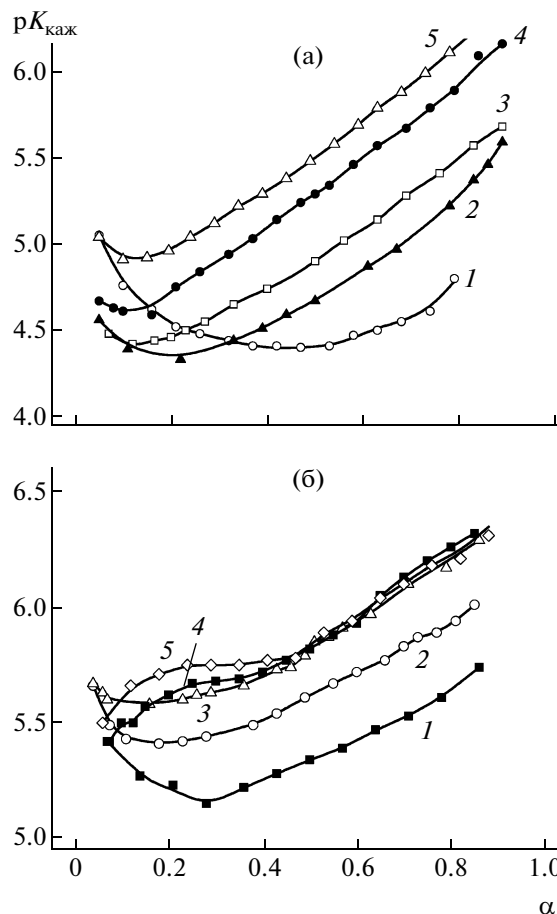


Рис. 3. Зависимость  $pK_{\text{каж}}$  от  $\alpha$  для сополимеров с АК (а) и МАК (б). а: [АК] = 6.7 (1), 40 (2), 57 (3), 81 (4) и 100 моль/л (5); б: [МАК] = 30 (1), 53 (2), 71 (3), 87 (4) и 100 мол. % (5).

Метод вискозиметрии часто используют для характеристики систем, в которых образуются интерполимерные комплексы [22–24]. Если один из компонентов является полиэлектролитом, в качестве критерия наличия взаимодействия в системе используют отличия измеренных удельных (относительных или приведенных) вязкостей  $\eta_{\text{уд}}$  от их расчетной аддитивной величины  $\eta_{\text{уд ад}}$  [24]. При отсутствии специфических межмолекулярных взаимодействий аддитивную величину вязкости смеси полимеров  $\eta_{\text{уд ад}}$  определяют согласно уравнению

$$\eta_{\text{уд ад}} = \eta_{\text{уд А}}(c_{\text{А}}) + \eta_{\text{уд В}}(c_{\text{В}}), \quad (3)$$

где  $\eta_{\text{уд А}}$  и  $\eta_{\text{уд В}}$  – удельная вязкость полимеров А и В при их концентрации в смеси  $c_{\text{А}}$  и  $c_{\text{В}}$  соответственно ( $c_{\text{А}} + c_{\text{В}} = c = \text{const}$ ,  $c$  – суммарная концентрация полимера в смеси). При таком эксперименте суммарная концентрация полимеров в смеси сохраняется постоянной. Если один из компонентов смеси – полиэлектролит, то и расчетная кривая, описывающая зависимость удель-

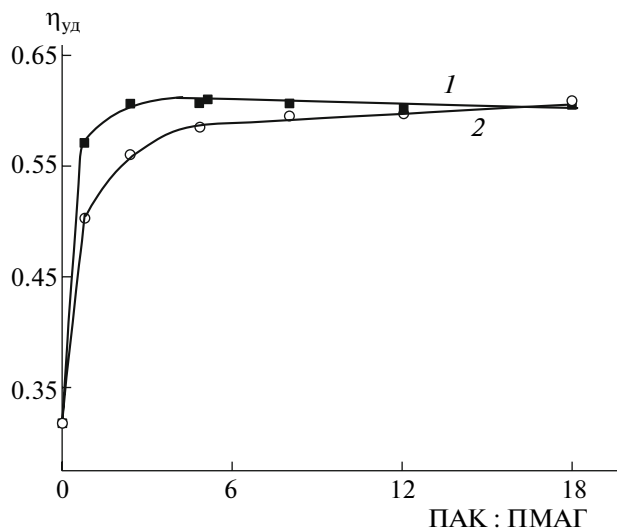


Рис. 4. Зависимости  $\eta_{уд}$  от мольного соотношения компонентов смеси: 1 – эксперимент, 2 – расчетная аддитивная кривая.

ной или приведенной вязкости от состава смеси, является выпуклой. В этом случае для расчета аддитивных значений используют экспериментально найденные зависимости вязкости каждого из компонентов при их разбавлении чистым растворителем.

На рис. 4 представлена зависимость найденных значений удельной вязкости смеси, полученной при смешении растворов ПМАГ ( $M = 2 \times 10^5$ ) и ПАК ( $M = 1.2 \times 10^5$ ), от мольной доли ПАК при суммарной концентрации полимеров 0.7 г/дл, а также соответствующая расчетная аддитивная кривая. Для смесей указанных гомополимеров, а также для смесей ПМАГ с  $M = 1 \times 10^5$  и ПАК с  $M = 8 \times 10^4$  экспериментальные величины превышают аддитивные при всех составах смеси. Максимальные отклонения зафиксированы при примерно эквимолярном соотношении звеньев компонентов. Это позволяет сделать вывод о формировании интерполимерных комплексов, т.е. о наличии взаимодействий между винилсахаридными и кислотными звеньями. Гидродинамический объем комплексов, по-видимому, превышает суммарный гидродинамический объем исходных компонентов [24].

Таким образом, исследование сополимеризации МАГ с АК и МАК выявили существенное различие в реакционной способности МАК и АК в отношении радикалов МАГ. Сополимеризация МАГ с МАК близка к идеальной азеотропной ( $r_1 = 1.07 \pm 0.10$ ,  $r_2 = 1.18 \pm 0.13$ ). В случае пары МАГ–АК ( $r_1 = 3.03 \pm 0.15$ ,  $r_2 = 0.50 \pm 0.08$ ) растущие цепи преимущественно реагируют с МАГ, и образующиеся полимеры характеризуются большей гетерогенностью. Сополимеры МАГ с АК и

МАК различаются и по своим конформационным состояниям; повышение содержания звеньев МАК приводит к компактизации макромолекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Spain S.G., Gibson M.I., Cameron N.R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 9. P. 2059.
- Miura Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 22. P. 5031.
- Ladmiral V., Melia E., Haddleton D.M. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 3. P. 431.
- Okada M. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 67.
- Wang Q., Dordick J.S., Linhardt R.J. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3232.
- Miyata T., Nakatae K. // Trends Polym. Sci. 1997. V. 5. № 1. P. 198.
- Назарова О.В., Фомина Н.Г., Афанасьева Е.В., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1692.
- Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла М.: Мир, 1966.
- Korzhikov V., Diederichs S., Nazarova O.V., Vlach E., Kasper C., Panarin E., Tennikova T. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. № 4. P. 2386.
- Klein J., Herzog D. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 6. S. 1217.
- Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.
- Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
- Езриелев А.И., Брохина Е.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
- Saini G., Leoni A., Franco S. // Makromol. Chem. 1971. B. 147. S. 213.
- Gaddam N.B., Xavier S.F., Goel T.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 6. P. 1473.
- Yamashita N., Ikezawa K., Ayukawa Sh.-I., Maeshita T. // J. Macromol. Sci. A. 1984. V. 21. № 5. P. 615.
- Jordan E.F., Bennett R., Shuman A.C., Wrigley A.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 48. № 11. P. 3113.
- Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. М.; Л.: Наука, 1965.
- Leyte J.C., Mandel M. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 4. P. 1879.
- Некрасова Т.Н., Ануфриева Е.В., Ельяшевич А.М., Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 5. С. 913.
- Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.; Л.: Химия, 1964.
- Staszewska D., Bohdanecky M. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 3. P. 245.
- Chatterjee S.K., Yadav J.B., Seth K.R. // Angew. Makromol. Chem. 1985. B. 130. S. 55.
- Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Веснеболоцкая С.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 341.

УДК 541.64:542.952

## МАКРОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ НОВОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО МИКРОАНАЛИЗА<sup>1</sup>

© 2009 г. Е. Г. Влах, Е. Ф. Максимова, В. Д. Красиков, Т. Б. Тенникова

Учреждение Российской академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 11.11.2008 г.

Принята в печать 05.03.2009 г.

Методом фотоиницируемой радикальной полимеризации в присутствии порогенных растворителей получены макропористые материалы на основе нового реакционноспособного сополимера 2-цианоэтилметакрилата, 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата. Исследовано влияние состава смеси порогенов на поровую структуру полученных твердых сополимеров. Оптимизирован ряд параметров синтеза, а именно, концентрация инициатора и время полимеризации. На примере модельной биологически комплементарной (биоаффинной) пары показана возможность эффективного использования предлагаемого полимерного материала для создания биоаналитических панелей (микробиочипов).

### ВВЕДЕНИЕ

Макропористые материалы монолитного типа на основе синтетических полимеров впервые были предложены в начале 90-х годов XX века [1]. Первые макропористые монолиты были получены методом свободнорадикальной термоиницируемой полимеризации в блоке и использованы в качестве стационарных фаз в высокоэффективной жидкостной хроматографии [2, 3]. Механизм формирования поровой структуры носителей монолитного типа хорошо изучен и подробно описан в литературе [4]. Необходимым условием формирования поровой структуры является присутствие в полимеризационной смеси инертного растворителя, выполняющего функцию порообразующего агента. Основными критериями применения тех или иных веществ в качестве порогенов являются их термодинамическая несовместимость с образующимся полимером. Современный список макропористых сорбентов на основе синтетических полимеров достаточно широк, однако самыми распространенными остаются *полиметакрилаты* [5, 6]. В настоящее время, кроме высокоэффективной жидкостной хроматографии, указанные материалы нашли широкое применение в газовой хроматографии [7], в капиллярной электрохроматографии [8],

твердофазной экстракции [9], в качестве носителей для проведения твердофазного органического синтеза [10], а также в качестве стационарных фаз для создания проточных ферментных реакторов [11].

В последние несколько лет в биохимии и биотехнологии начали широко использовать так называемые диагностические панели, или *биоаналитические микрочипы* [12], позволяющие проводить быстрый скрининг сложных биологических объектов с одновременным анализом большого числа проб. Применение подобных биологических тест-систем основано на биофункциональном ответе лигандов, иммобилизованных на поверхности твердого носителя. Очевидно, что развитие данной нанотехнологической отрасли тесно связано с разработкой новых типов носителей с улучшенными физическими и химическими характеристиками.

Недавно авторами были разработаны принципиально новые материалы, состоящие из тонкого слоя макропористого твердого сополимера на основе глицидилметакрилата (ГМА) и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА), ковалентно связанного с поддерживающей стеклянной пластиной, и предназначенные для микроанализа белков [13–15]. К достоинствам сополимера ГМА–ЭДМА относится прежде всего механическая и химическая стабильность, а также наличие в химической структуре сополимера реакционных эпоксидных групп, позволяющих проводить ковалентную одностадийную иммобилизацию биологических аминокислотсодержащих молекул на поверхности носи-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-08-00876-а) и Фонда содействия отечественной науке (2008 г.).

E-mail: tennikova@mail.ru (Тенникова Татьяна Борисовна).

теля. Однако длительность реакции иммобилизации биолиганда, составляющая для указанного полимера 16–18 ч [16] и существенно превышающая время, требуемое для проведения биоанализа, относится к факторам, ограничивающим возможность применения полимерных материалов на основе сополимера ГМА–ЭДМА для целей экспресс-диагностики. В связи с этим синтез и исследование новых макропористых полимерных носителей, содержащих реакционноспособные группы, позволяющие осуществлять быструю биофункционализацию матрицы, являются, несомненно, актуальной задачей.

В настоящей работе методом фотоиницируемой радикальной полимеризации в присутствии порогенов были получены макропористые матрицы на основе нового функционального сополимера 2-цианоэтилметакрилата (ЦЭМА), 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликольдиметакрилата (ЭДМА). В данном случае ЦЭМА – основной функциональный мономер, а ЭДМА выполняет роль сшивающего агента. Введение третьего сомономера ГЭМА обеспечивает полимерному носителю дополнительные гидрофильные свойства, необходимые для снижения доли неспецифических гидрофобных взаимодействий, имеющих место в процессе биоанализа. Апробацию материала и сравнение его свойств с носителем на основе сополимера ГМА–ЭДМА проводили на основе модельной биоаффинной пары белков, а именно, мышинный иммуноглобулин G–флуоресцентно меченный антимышинный иммуноглобулин G, полученный путем иммунизации коз.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и приборы*

Для синтеза сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА использовали следующие вещества: мономеры – ЦЭМА (“Ярсинтез”, Ярославль), ГЭМА и ЭДМА производства фирмы “Sigma-Aldrich GmbH” (Германия); порогенные растворители – циклогексанол, додеканол и ПЭГ с  $M = 200, 400$  и  $600$  (ПЭГ 200, ПЭГ 400 и ПЭГ 600), полученные от фирмы “Sigma-Aldrich GmbH” (Германия); инициатор – 2-гидрокси-2,2-диметилацетофенон (Дарокур-1173), выпускаемый фирмой “Merck-Schuchard” (Германия).

При изготовлении платформы биочипа в качестве инертной поддерживающей среды использовали предметное стекло фирмы “БиоВитрум” (Россия). Бычий сывороточный альбумин (БСА) был получен от “Sigma-Aldrich GmbH” (Германия), очищенный мышинный иммуноглобулин G от “Zytomed GmbH” (Германия), а антимышинный иммуноглобулин G, содержащий флуоресцентную метку Alexa Fluor 555, – от “Molecular Probes”

(США). Все буферные системы готовили на основе химических реактивов аналитической степени чистоты и дистиллированной воды с последующим фильтрованием через микрофильтр с размером пор 0.45 мкм производства “Millipore Inc.” (Австрия).

При проведении сополимеризации ЦЭМА, ГЭМА и ЭДМА в качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу “Philips” (Нидерланды) мощностью 125 Вт с широким спектром излучения и постоянной интенсивностью. Для количественного определения средних размеров пор и распределения пор по размерам применяли порозиметр “Pascal 440, Thermoquest” (Италия). Морфологическую структуру полученных полимерных образцов исследовали с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-35 CF (Япония). ИК-спектроскопию проводили с использованием автоматического спектрометра “Brucker FS88” (Германия), а элементный анализ – прибора “185B Carbon Hydrogen Nitrogen Analyzer HP” (США).

Иммобилизуемый белок наносили на поверхность полимерной матрицы с помощью автоматизированного споттера “Arraer 417 Affimetrix” (США). Процедуры промывания чипов проводили с помощью лабораторного шейкера “Thermomixer Comfort, Eppendorf” (Германия). Процедуру аффинного связывания мышинового иммуноглобулина G с антимышинным иммуноглобулином G осуществляли в герметичной камере “Grace Biolabs” (США). Детектирование аффинных комплексов выполняли с использованием сканера “GenePix 4000 B, Axon Instruments” (США). Для обработки экспериментальных данных применяли программное обеспечение GenePix 6.0.

### *Методы*

**Синтез ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА сополимера.** Макропористые полимерные образцы на основе сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА синтезировали методом свободнорадикальной фотоиницируемой полимеризации. Для этого в сосуд, содержащий предварительно взвешенный инициатор, вносили порогенный растворитель, а затем добавляли смесь мономеров. С целью удаления молекулярного кислорода, ингибирующего процесс полимеризации, через реакционную смесь пропускали азот в течение 5 мин. Далее смесь помещали в ячейки глубиной 0.25 мм, полученные на поверхности стекла травлением через парафиновую маску 11 М плавиковой кислотой, накрывали кварцевым колпаком и облучали в течение выбранного времени. С целью оптимизации процедуры синтеза полимеризационный процесс осуществляли при варьировании концентрации инициатора в пределах 0.2–2.0 мас. % и времени облучения 5–30 мин (см. раздел “Результаты и их

обсуждение”). После завершения полимеризации полученный сополимер промывали несколькими порциями этилового спирта для удаления остатков непрореагировавших мономеров, а также порогенных растворителей и высушивали в вакууме при 40°C в течение суток.

Количественное соотношение ЦЭМА : ГЭМА : ЭДМА = 20 : 40 : 40 об. % (или 22, 46 и 32 мол. % соответственно); соотношение порогенов и мономеров 60 : 40 об. %.

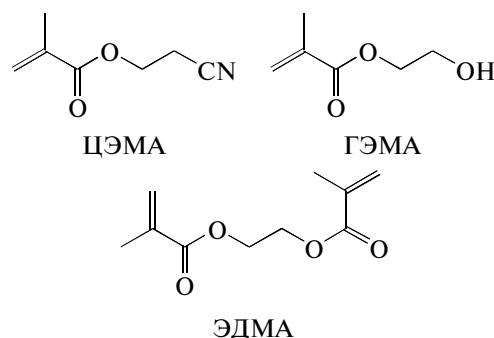
**Микроанализ с использованием полученного полимерного материала в качестве операционного слоя биочипа.** Для иммобилизации мышинового иммуноглобулина G использовали 0.01 М натрий-фосфатный буферный раствор, содержащий 0.15 моль/л хлорида натрия, pH 7.4. Иммобилизацию проводили при температуре 37°C в течение 1 и 4 ч. Объем наносимой зоны составлял 500 пл. Концентрацию раствора белка варьировали в пределах 0.2–1.0 мг/мл. После завершения реакции ковалентной иммобилизации биочипы промывали по следующей схеме: буфер – 40 мин; 2 М хлорид натрия – 40 мин; буфер – 40 мин. После промывания остаточные реакционные группы на поверхности полимерного слоя блокировали 1%-ным раствором БСА в буфере в течение 45 мин, после чего биочипы вновь промывали 15 мин буфером и водой 2 × 5 мин.

Биочипы с иммобилизованным мышиним иммуноглобулином G инкубировали в растворе антимышиного иммуноглобулина G с концентрациями в интервале 0.2–1.0 мг/мл при 25°C. После этого биоаналитические тест-системы дважды промывали 0.01 М натрий-хлорид-цитратным буфером, содержащим 2% додецилсульфата натрия (pH 7.0), в течение 5 мин, затем еще дважды тем же буфером также в течение 5 мин. После высушивания флуоресцирующие зоны образовавшихся биоспецифических комплексов детектировали, используя единый для всех чипов коэффициент усиления.

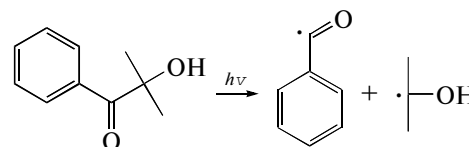
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее распространенным методом синтеза макропористых полимерных носителей монолитного типа является свободнорадикальная терминируемая полимеризация соответствующих мономеров в присутствии порообразующих веществ. Однако в целях получения тонких непроточных слоев более предпочтительным является использование фотоинициирования, поскольку такой способ полимеризации позволяет избежать применения высоких температур и, главное, существенных временных затрат. Структурные

формулы исходных для полимеризации веществ представлены ниже:



Фотохимическим инициатором служил Дарокур-1173, распад которого на свободные радикалы происходит при облучении светом с длиной волны 320 нм по схеме



При применении макропористых полимерных материалов в качестве носителей для создания биораспознающих систем необходимо, чтобы полимерный носитель обладал гомогенной внутрипоровой структурой с узким распределением пор по размерам. Для обеспечения стерической доступности порового пространства для больших биомолекул (белков) и частиц (вирусов), а также достаточной адсорбционной емкости аналитического слоя средний радиус пор должен быть не менее 1 мкм, а площадь поверхности – не менее 10–15 м<sup>2</sup>/г.

Для формирования макропористой структуры синтезируемых полимерных матриц на основе сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА в качестве порообразующих веществ использовали гидрофобные спирты – циклогексанол и додеканол, а также более гидрофильный ПЭГ с *M* = 200, 400 и 600. В ряду сополимеров ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА при вариации системы порогенных растворителей было синтезировано 13 образцов, размер пор и площадь поверхности которых определяли методом интрузионной ртутной порозиметрии (таблица).

Исследование поровой структуры образца М-1 показало, что циклогексанол, использованный как самостоятельный пороген, является неприемлемым для создаваемого сополимера. Данный результат можно объяснить присутствием в структуре тройного сополимера звеньев гидрофильного ГЭМА, способствующего лучшей сольватации цепей образующегося полимера. Еще более гидрофильный по сравнению с циклогексанолом ПЭГ также демонстрировал неудовлетворительные порообразующие свойства. Образец М-6, полученный сополимеризацией вы-



Характеристики образцов сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА, полученных методом фотоинициируемой радикальной полимеризации (объемное соотношение мономеров ЦЭМА : ГЭМА : ЭДМА = 20 : 40 : 40, объемное соотношение мономеров : порогены = 40 : 60, время полимеризации 20 мин, концентрация инициатора 1 мас. %)

Образец	Пороген	Объемное соотношение порогенов	Выход, %	Средний размер пор, нм	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
М-1	Циклогексанол	—	82	68	69
М-2	Додеканол	—	81	880	33
М-3	Циклогексанол : додеканол	7 : 3	91	1289	27
М-4	Циклогексанол : додеканол	5 : 5	90	1451	28
М-5	Циклогексанол : додеканол	3 : 7	89	1150	24
М-6	ПЭГ 200	—	89	—	—
М-7	ПЭГ 200 : додеканол	7 : 3	95	—	—
М-8	ПЭГ 200 : додеканол	5 : 5	94	756	25
М-9	ПЭГ 200 : додеканол	3 : 7	94	1289	30
М-10	ПЭГ 400 : додеканол	5 : 5	94	644	42
М-11	ПЭГ 400 : додеканол	3 : 7	94	1108	39
М-12	ПЭГ 600 : додеканол	5 : 5	93	273	43
М-13	ПЭГ 600 : додеканол	3 : 7	94	720	40

бренных мономеров с использованием ПЭГ-200 в качестве порогена, оказался твердым, стеклообразным, прозрачным монолитом.

Ранее нами было установлено, что структура и свойства полимерного носителя тесно взаимосвязаны между собой. Так, твердая стеклообразная фактура полимерного материала свидетельствует о практическом отсутствии пор или их очень малом размере (как правило, до 100 нм). Вследствие этого исследование поровых характеристик образца М-6, а также образца М-7 не представлялось целесообразным, поскольку они заведомо обладали непригодными для поставленной задачи свойствами.

Использование гидрофобного додеканола (М-2) в качестве самостоятельного порогена приводило к образованию удовлетворительного среднего размера пор и площади поверхности полимерного материала. Комбинация различных соотношений додеканола с циклогексанолом способствовала увеличению среднего размера пор. При этом максимальный размер пор (1450 нм) наблюдался для образца М-4, т.е. для соотношения циклогексанол : додеканол = 5 : 5.

Аналогично предыдущему случаю использования системы сопорогенов, смесь ПЭГ–додеканол приводила к формированию макропористой структуры с удовлетворительными поровыми характеристиками. При этом увеличение доли гидрофобного компонента порообразующей композиции способствовало росту среднего размера пор. Переход от использования ПЭГ 200 к

ПЭГ 600, т.е. при повышении гидрофильных свойств системы порогенов, при прочих равных условиях, как и ожидалось, приводил к уменьшению среднего размера пор полимерного материала.

Кроме определения среднего размера пор и удельной площади поверхности, интрузионная ртутная порозиметрия позволяет также оценить общую пористость и распределение пор по размерам. Установлено, что общая пористость всех полученных образцов лежала в пределах 54–62%. За исключением образца М-1, все синтезированные образцы сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА имели очень узкое распределение пор по размерам. Так, для образцов М-2–М-5, М-8, М-9, М-11, М-13 доля макропор с размером более 300 нм изменялась в пределах 78–86%, а доля мезопор (поры с размером 7.5–30 нм) составляла 7–13%.

Из числа синтезированных сополимеров, удовлетворяющих условиям, предъявляемым к среднему размеру пор и общей площади поверхности, с целью исследования морфологии поверхности были выбраны пять образцов (М-3, М-4, М-5, М-9 и М-11) для анализа методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что наружная поверхность и поперечный скол образцов М-4 и М-5 имели идентичную морфологическую структуру (рис. 1). Для образцов М-3, М-11 и М-13 структура внешней поверхности и внутреннего скола также были идентичны, однако микроглобулы, образующие полимерную матрицу, имели меньший размер, чем в случае образцов М-4 и М-5. Очевидно, что уменьшение их размера должно приводить к увеличению удельной

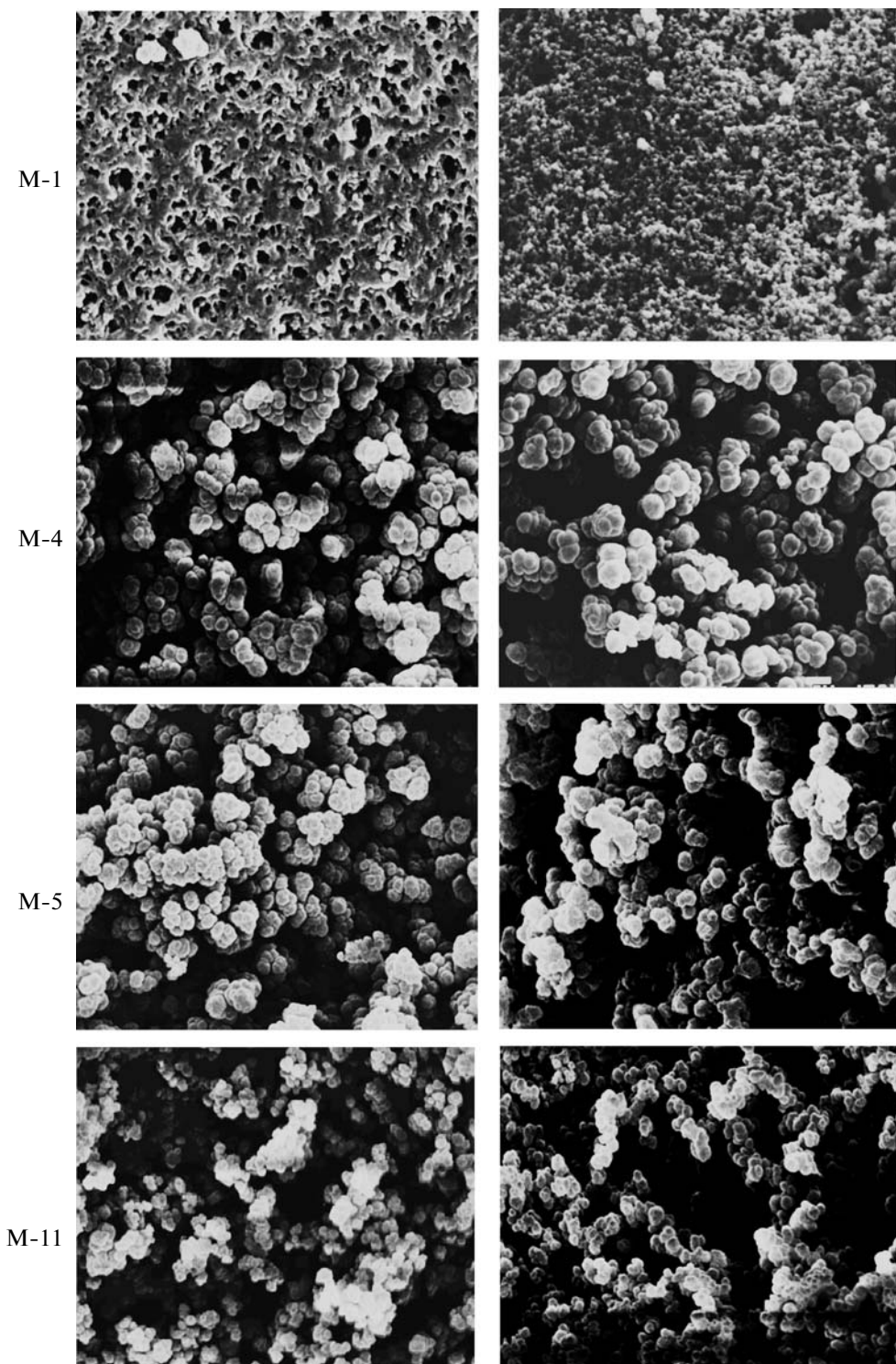
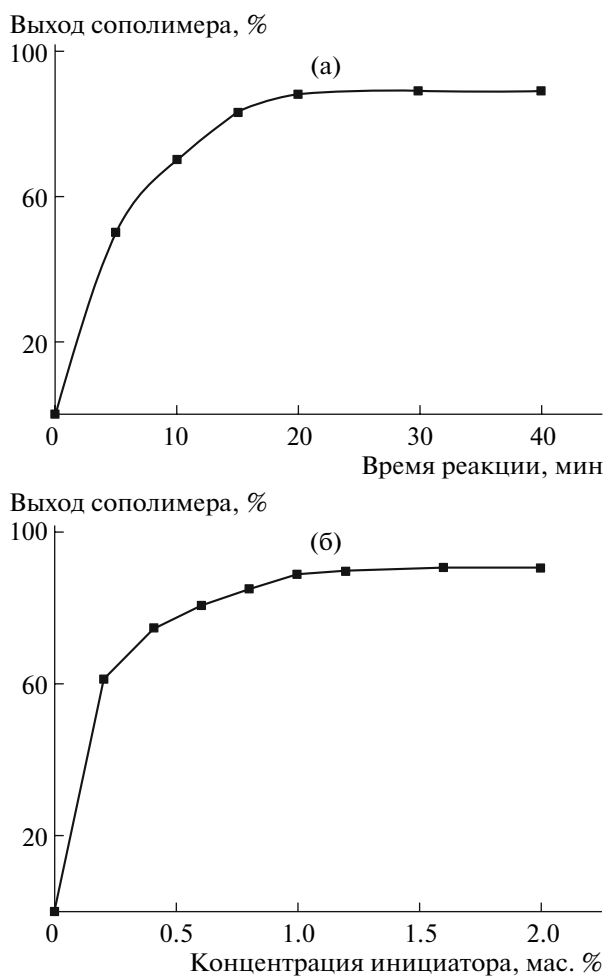


Рис. 1. Микрофотографии поверхности и поперечного скола полученных полимерных образцов.  $\times 6000$ .

площади поверхности, что фактически и наблюдается для обсуждаемых образцов. Полученный результат, очевидно, может быть отнесен к присутствию гидрофильного сопорогена, улучшающего сольватацию мономеров, а также цепей образующегося сополимера. Вследствие этого локальная

концентрация мономера внутри ядер оказывается меньше, что в свою очередь ведет к снижению скорости их роста, и, следовательно, к уменьшению размера микроглобул в полимерном продукте.

По совокупности характеристик для проведения дальнейших исследований был выбран обра-



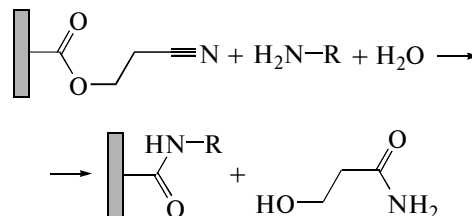
**Рис. 2.** Зависимость выхода сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА от времени полимеризации (а) и от концентрации инициатора (б). Образец М-4, температура полимеризации 22°C. а – концентрация инициатора 1 мас. %, б – время полимеризации 20 мин.

зец М-4. Количественное содержание нитрильных групп в нем было оценено методом элементного анализа. Теоретически рассчитанное содержание азота для данного сополимера при использовании 22 мол. % ЦЭМА составляет 2%. По данным элементного анализа содержание азота в образце составляла 1.65%, что соответствует содержанию звеньев ЦЭМА 18 мол. %.

Исследование зависимости выхода сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА от времени облучения и концентрации инициатора показало, что оптимальное время проведения реакции составляет 20 мин при оптимальной концентрации инициатора 1.0–1.2 мас. % (рис. 2). Полученные значения совпадают с таковыми, установленными для других алифатических систем, например, для синтеза сополимера ГМА–ЭДМА, если сопоро-

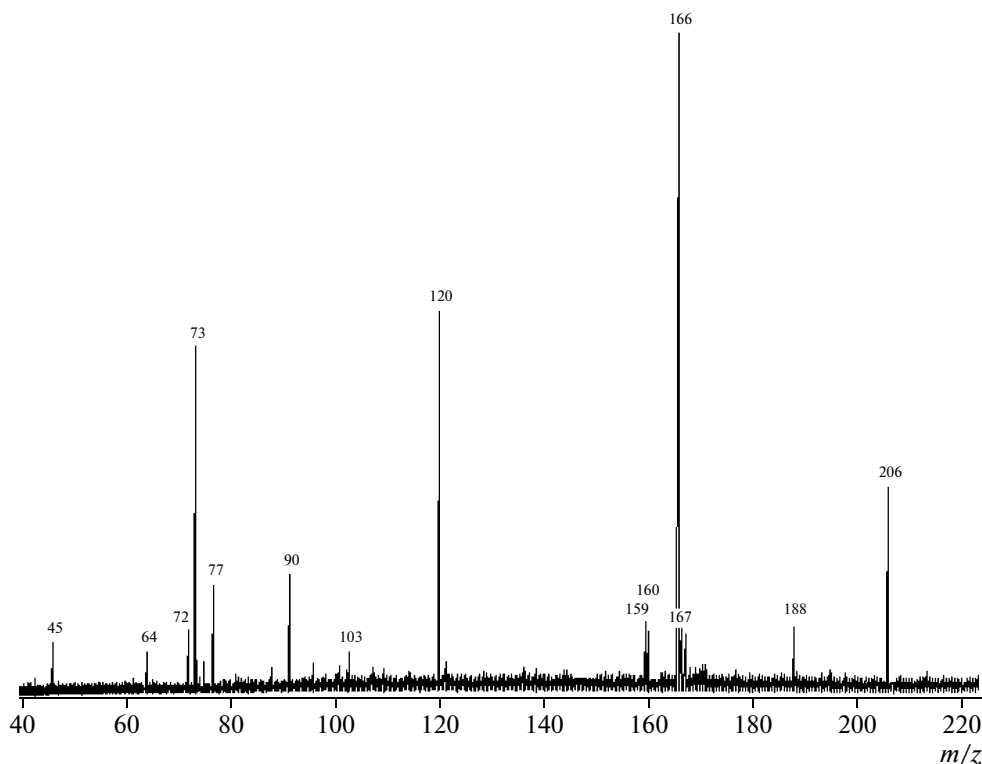
генами служили циклогексанол и додеканол, а инициатором – Дарокур-1173 [13].

Функционализация полимерной матрицы аминосодержащими биологическими лигандами происходит по схеме

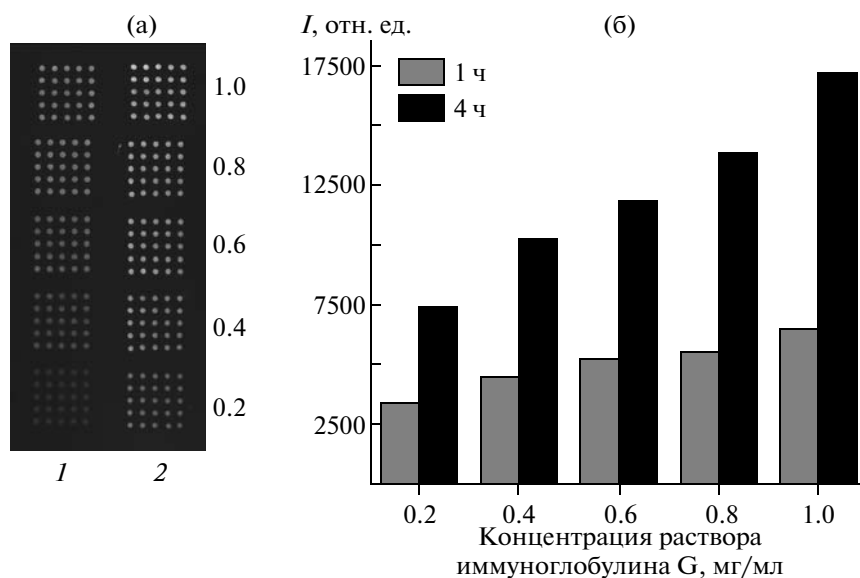


Поскольку исследование твердого продукта реакции по причине низкого содержания целевого вещества на поверхности твердой фазы представляется затруднительным, о протекании реакции судили по появлению растворимого низкомолекулярного продукта. Для этого в качестве более простой модели аминосодержащего лиганда была выбрана аминокислота фенилаланин. Исследование раствора после протекания реакции иммобилизации фенилаланина на поверхности сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА методом ТСХ показало, что кроме исходного вещества в смеси присутствовал второй компонент, представляющий собой растворимый продукт реакции. Однако метод ТСХ с выбранным свидетелем 3-гидроксипропионитрилом с очевидностью доказал, что растворимый продукт реакции не является данным соединением. И действительно, из литературы хорошо известно, что подобные соединения легко подвергаются гидролизу с образованием амидов [17]. Анализ раствора после протекания реакции ковалентной иммобилизации методом масс-спектрометрии подтвердил, что растворимый продукт реакции – это амид 3-гидроксипропионовой кислоты (рис. 3). Так, в спектре были обнаружены молекулярный ион амида 3-гидроксипропионовой кислоты [ $M^+$ ] ( $m/z = 90$ ) и его фрагмент, а именно, сигнал с массой 73, соответствующий радикалу  $C_3H_5O_2^{\cdot}$ . В масс-спектре были также обнаружены молекулярный ион фенилаланина ( $m/z = 166$ ) и его натриевой соли ( $m/z = 188$ ) и радикалы ( $[M^{\cdot}] = 120, 77$  и 45), образующиеся при фрагментации фенилаланина в использованных условиях ионизации.

Для сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА максимальное значение иммобилизационной емкости наблюдалось через 6 ч и составляло 290 нмоль БСА/г сополимера. Однако максимальное значение емкости, достигаемое в случае сополимера ГМА–ЭДМА с аналогичными поровыми характеристиками за 18 ч и равное 250 нмоль/г сорбента, в случае тройного сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА было получено всего за 4 ч реак-



**Рис. 3.** Масс-спектрометрический анализ раствора, полученного после иммобилизации фенилаланина на поверхности сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА. Условия иммобилизации: 0.01 М фосфатно-солевой буфер, рН 7.4, время иммобилизации 6 ч, концентрация раствора фенилаланина 5 мг/мл.

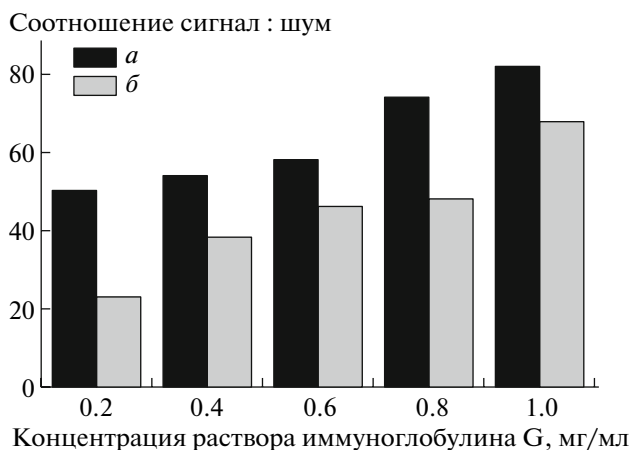


**Рис. 4.** Использование макропористого сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА (образец М-4) для биологического микроанализа. а – цифровое изображение микрочипа, время иммобилизации 1 (1) и 4 ч (2); снизу вверх указана концентрация раствора мышечного иммуноглобулина G, используемого для иммобилизации; б – зависимость интенсивности сигнала от концентрации раствора мышечного иммуноглобулина G, используемого для иммобилизации.

ции. При этом важно отметить, что содержание функциональных групп в сополимере ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА в 3 раза меньше, чем в ГМА–ЭДМА.

Эффективность сконструированных микроаналитических систем на основе сополимера ЦЭ-

МА продемонстрирована на примере модельной аффинной пары белков мышечный иммуноглобулин G–антимышечный иммуноглобулин G, полученный иммунизацией коз. В нашем случае мышечный иммуноглобулин G использовали в каче-



**Рис. 5.** Сравнение аналитических возможностей материалов на основе сополимеров ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА (а) и ГМА–ЭДМА (б). Условия иммобилизации лиганда: время реакции 4 (а) и 18 ч (б), pH 7.4 (а) и 9.4 (б).

стве лиганда, закрепленного на поверхности твердой фазы, в то время как его биологический партнер антитышинный иммуноглобулин G, находящийся в растворе, представлял собой анализируемый белок. При проведении анализа варьировали такие параметры, как время иммобилизации и концентрацию раствора лиганда, наносимого на поверхность полимерной матрицы для проведения ковалентного связывания с полимерной поверхностью.

Реальный вид анализируемых зон микрочипа на основе сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА представлен на рис. 4а. С целью установления оптимальной концентрации раствора лиганда, а также оптимального времени иммобилизации белка на поверхности исследуемого сополимера по экспериментальным данным была построена гистограмма зависимости интенсивности сигнала флуоресценции от концентрации иммуноглобулина G в растворе при проведении иммобилизации в течение 1 и 4 ч. Из представленных на рис. 4 данных очевидно, что оптимальными условиями проведения анализа являются время реакции 4 ч и концентрация белка в растворе 1.0 мг/мл. Сравнение эффективности анализа с использованием макропористых полимерных матриц на основе сополимеров ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА и ГМА–ЭДМА (размер пор 1.8 мкм, удельная площадь поверхности 28 м<sup>2</sup>/г) (рис. 5) показало, что при схожей эффективности биоанализа время, требуемое для функционализации микрочипа, в случае нового тройного сополимера в 4.5 раза короче. Чувствительность биочипов, полученных с использованием макропористого сополимера ЦЭМА–ГЭМА–ЭДМА, была сопоставима с та-

ковой, полученной для тест-систем на основе сополимера ГМА–ЭДМА, и составляла 0.02 пг белка/мл раствора.

Авторы выражают глубокую признательность Dr. Ales Strancar и фирме “BIA Separations” (Любляна, Словения) за помощь в исследовании образцов методом интрузионной ртутной порозиметрии, а также М.Ю. Слабоспицкой (ИВС РАН) и А.В. Новикову (Институт аналитического приборостроения РАН) за экспериментальную помощь и участие в обсуждении полученных результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tennikova T.B., Belenkii B.G., Svec F.* // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. P. 63.
2. *Svec F., Tennikova T.B.* // J. Bioact. Compat. Polym. 1991. V. 6. P. 393.
3. *Tennikova T.B., Bleha M., Svec F., Almazova T.V., Belenkii B.G.* // J. Chromatogr. 1991. V. 555. P. 97.
4. *Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications* / Ed. by F. Svec, T. Tennikova, Z. Dayl. Amsterdam: Elsevier, 2003.
5. *Vlakh E., Tennikova T.* // J. Sep. Sci. 2007. V. 30. P. 2801.
6. *Jungbauer A., Hahn R.* // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1184. P. 62.
7. *Svec F., Kurganov A.A.* // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1184. P. 281.
8. *Eeltink S., Svec F.* // Electrophoresis. 2007. V. 28. P. 137.
9. *Potter O.G., Hilder E.* // J. Sep. Sci. 2008. V. 31. P. 1881.
10. *Vlakh E., Novikov A., Vlasov G., Tennikova T.* // J. Pept. Sci. 2004. V. 10. P. 719.
11. *Bartolini M., Cavrini V., Andrisano V.* // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1144. P. 102.
12. *Protein Microarrays* / Ed. by M. Schena. Sudbury, MA: Jones and Bartlett Publ., 2005.
13. *Химич Г.Н., Рахматуллина Е.Н., Слабоспицкая М.Ю., Тенникова Т.Б.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 4. С. 623.
14. *Слабоспицкая М.Ю., Влах Е.Г., Раздольская Н.В., Сердюцкая М.В., Иванов А.М., Тенникова Т.Б.* // Сб. тр. конф. “Измерительные и информационные технологии в охране здоровья. Метромед 2007”. СПб., 2007. С. 191.
15. *Синицына Е.С., Власова Е.Н., Влах Е.Г., Тенникова Т.Б.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 8. С. 1326.
16. *Kasper C., Meringova L., Freitag R., Tennikova T.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 79. P. 65.
17. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1977.

УДК 541(64+14)

## НОВЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИАРИЛЕНЭТИНИЛЕНЫ С ФОТОХРОМНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 2009 г. М. Л. Кештов\*, В. А. Барачевский\*\*, А. А. Дунаев\*\*, В. А. Васнев\*, Г. М. Маркова\*, Б. А. Измаилов\*, М. М. Краюшкин\*\*\*, Н. Г. Шимкина\*\*\*, А. Р. Хохлов\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

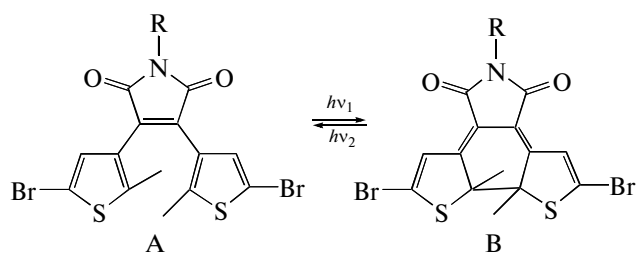
\*\*Учреждение Российской академии наук Центр фотохимии РАН  
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а

\*\*\*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. А.Н. Зелинского РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 06.10.2008 г.  
Принята в печать 04.02.2009 г.

Синтезированы новые фотохромные полиариленэтинилены на основе дибромдифенилмалеимида и бис-ацетиленов в условиях реакции Соногашира. Молекулярная масса и полидисперсность полиариленэтиниленов варьируются в следующих пределах:  $M_w = 19150\text{--}32650$ ,  $M_n = 12000\text{--}19200$  и  $M_w/M_n = 1.47\text{--}1.70$ , температура стеклования находится в интервале  $208\text{--}230^\circ\text{C}$ , а температура 10%-ной потери массы на воздухе и в аргоне – в интервалах  $330\text{--}370$  и  $550\text{--}660^\circ\text{C}$  соответственно. Все полиариленэтинилены проявляют фотохромные свойства как в растворах, так и в пленках. Показано, что при введении фотохрома в полимерную матрицу эффективность их фотоокрашивания уменьшается независимо от того, являются ли они фрагментами макромолекулярной цепи или компонентами полимерного раствора.

В последнее время значительный интерес исследователи проявляют к сопряженным полимерам благодаря их уникальным оптоэлектронным свойствам и применению в различных важных в прикладном отношении сферах, таких как светоиспускающие диоды, солнечные батареи, нелинейная оптика, сенсоры, лазеры, фотоячейки, полевые транзисторы и т.д. [1–5]. Одним из таких классов сопряженных полимеров, которому уделяется значительное внимание, являются полиариленэтинилены (ПАЭ) [6–8]. Так как свойства электропроводящих полимеров зависят от длины  $\pi$ -сопряжения [2], представляется перспективным введение в полимерную цепь фотохромных фрагментов, которые бы обратимо изменяли длину сопряженных блоков при фотооблучении макромолекул. Известно, что фотохромные соединения класса дигетариленов испытывают под действием света обратимые фотопревращения, обусловленные валентной изомеризацией между открытой А и циклической В формами



которые сопровождаются изменением физических свойств, таких как люминесценция, показатель преломления, электронная проводимость, кислотность, вязкость, оптическое вращение и другие [9–11].

Главным образом используют два пути введения фотохрома в полимерную матрицу: получают полимерный композит, содержащий добавки фотохромного соединения [12], или синтезируют полимеры с боковыми фотохромными группами [13–15]. Каждый из этих методов имеет свои недостатки. В первом случае невозможно достичь высокой плотности фотохромов из-за кристаллизации, фазового расслоения и образования градиента концентрации, во втором – ценные физические свойства сохраняются, но квантовый выход заметно уменьшается. В последнее время начинают использовать третий путь – синтезируют полимеры, содержащие фотохромные группы в основной цепи. Такие фотохромные полимеры имеют ряд преимуществ, поскольку появляется

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00729).

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

**Таблица 1.** Некоторые характеристики мономеров

Мономер	Выход, %	$T_{пл}$ , °C	Брутто-формула	Элементный анализ, % (найденно/вычислено)				
				C	H	N	Br	S
VIa	85	69–70	$C_{24}H_{25}N$	$\frac{88.14}{88.03}$	$\frac{7.72}{7.70}$	$\frac{4.18}{4.28}$	–	–
VIб	82	36–38	$C_{33}H_{42}$	$\frac{90.21}{90.34}$	$\frac{9.59}{9.65}$	–	–	–
VIв	95	132–134	$C_{10}H_2F_4$	$\frac{60.72}{60.63}$	$\frac{1.03}{1.02}$	–	–	–
IV	23	151–153	$C_{15}H_{11}Br_2NO_2S_2$	$\frac{39.19}{39.07}$	$\frac{2.35}{2.40}$	$\frac{2.87}{3.04}$	$\frac{34.26}{34.65}$	$\frac{13.67}{13.90}$

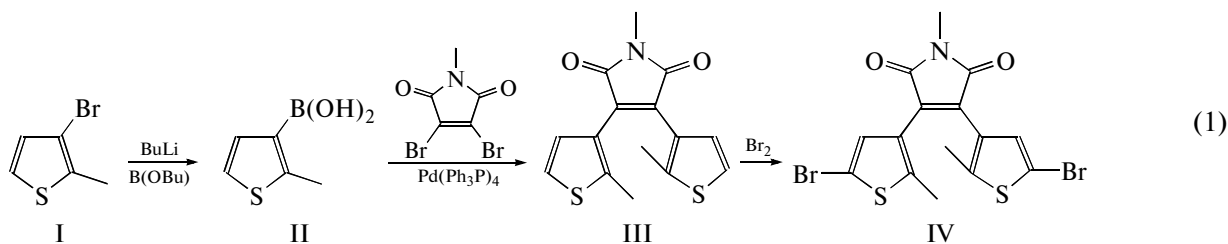
**Таблица 2.** Данные спектров ИК, ПМР и УМР мономеров IV, VI и полимеров VI

Соединение	ИК (КВг), $cm^{-1}$	ЯМР <sup>1</sup> H (ДМФА), $\delta$ , м.д.	ЯМР <sup>13</sup> C (ДМФА), $\delta$ , м.д.
VIa	3308, 2955, 2105, 1597, 808	0.6–0.8 (м, 15H), 3.06 (с, 2H), 4.05 (т, 2H), 7.17 (д, 2H), 7.51 (д, 2H), 8.11 (с, 2H)	14.6, 23.1, 27.7, 29.4, 29.6, 29.8, 32.3, 43.8, 75.9, 85.2, 109.4, 113.1, 122.7, 125.2, 130.6, 141.1
VIб	2107 (–C≡C–), 3299 (–C≡CH)	7.61 (д, 2H), 7.46 (д, 2H), 7.44 (д, H), 3.14 (с, 2H), 1.94 (м, 4H), 1.26, 1.04 (м, 20H), 0.89 (т, 6H), 0.56 (м, 4H)	151.0, 140.9, 131.2, 126.5, 120.8, 119.9, 84.5 (C≡C), 76.9 (C≡C), 55.2, 40.2, 31.7–22.5 (CH <sub>2</sub> ), 14.0 (CH <sub>3</sub> )
VIв	2106 (–C≡C–), 3297 (–C≡CH)	3.72 (с, 2H)	68.4, 91.5 (–C≡C–)
IV	–	1.98 (с, 6H, 2CH <sub>3</sub> ), 3.13 (с, 3H, N–CH <sub>3</sub> ), 7.02 (с, 2H, тиофен)	–
VIa	2920 (CH <sub>3</sub> ), 2850 (CH <sub>2</sub> ), 2203 (C≡C), 1710 (C=O), 1610 (C=C)	0.74–1.25 (15H), 2.1–2.21 (6H), 3.16 (3H), 4.15–4.22 (т, 2H) (CH <sub>2</sub> N), 7.21–8.45 (8H)	170.35 (CO), 169.81 (CO), 95.64 (C≡C), 84.30 (C≡C), 15.01 (CH <sub>3</sub> ), 14.12 (CH <sub>3</sub> ), 13.48 (CH <sub>3</sub> )
VIб	2920 (CH <sub>3</sub> ), 2850 (CH <sub>2</sub> ), 2201 (C≡C), 1720 (C=O), 1610 (C=C)	0.61–1.17 (28H), 1.90–2.01 (6H), 2.05–2.10 (6H), 3.15–3.20 (3H), 7.09–7.20 (2H), 7.27–7.64 (6H)	170.69 (CO), 170.44 (CO), 153.55, 150.77, 147.34, 141.48, 131.50, 120.45–117.60, 113.06, 95.86 (C≡C), 84.58 (C≡C), 54.69, 40.21, 31.46–22.25 (CH <sub>2</sub> ), 15.1 (CH <sub>3</sub> ), 14.08 (CH <sub>3</sub> ), 13.74 (CH <sub>3</sub> )
VIв	2920, 2850, 2205, 1722, 1620	2.5–2.610 (6H), 3.25–3.29 (3H), 7.11–7.27 (2H)	170.48 (CO), 170.54 (CO), 95.71 (C≡C), 84.38 (C≡C), 15.48 (CH <sub>3</sub> ), 15.09 (CH <sub>3</sub> ), 14.72 (CH <sub>3</sub> )

возможность создания максимально высокой концентрации хромофоров в полимерной матрице без кристаллизации, фазового расслоения, образования градиента концентрации и уменьшения квантового выхода [16–18]. Особую роль среди фотохромов играют дигетариленовые производные малеинового ангидрида и малеимида. Во-первых, они обладают высокой термической стабильностью, а их цикличность достигает десятка тысяч [19]. Во-вторых, существуют широкие возможности по модификации данных струк-

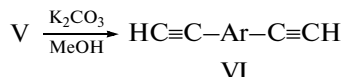
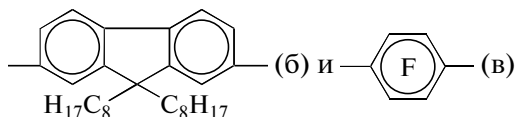
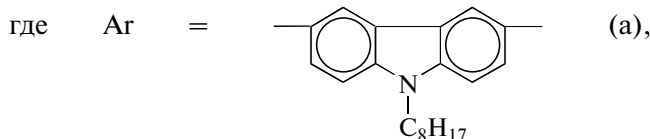
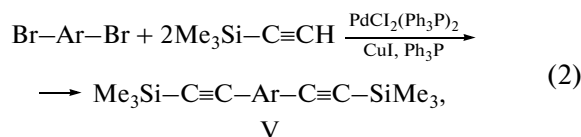
тур с целью расширения диапазона полезных эксплуатационных свойств фотохромов.

Для получения фотохромных ПАЭ был разработан метод синтеза нового фотохрома 2,3-бис-(2-бromo-5-метилтиофен-3-ил)N-метилмалеимида (IV), основанный на взаимодействии описанного ранее 2,3-дибром-N-метилмалеимида [20] с двукратным мольным избытком 2-метил-3-боролантиофена (II) в условиях реакции Сузуки и обработке полученного соединения III двукратным мольным количеством брома в соответствии со схемой



Строение промежуточных соединений и целевого продукта IV было установлено с помощью спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C, масс-спектрометрии; состав подтвержден элементным анализом (табл. 1, 2).

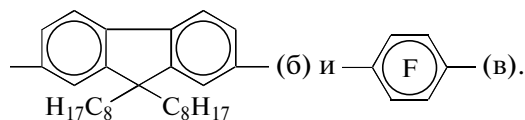
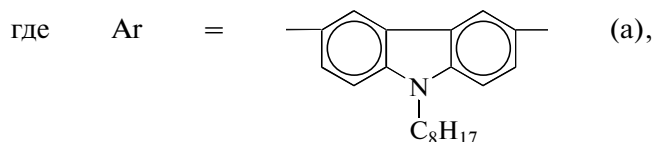
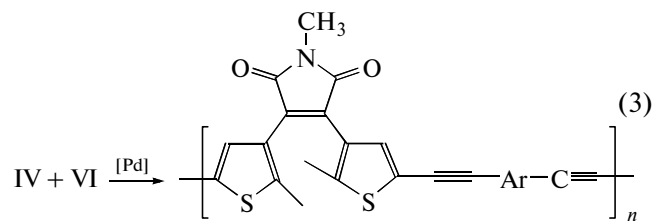
В качестве бис-ацетиленов использовали N-октил-3,6-диэтинилкарбазол (VIa), 2,7-бис-(этинил)9,9-диоктилфлуорен (VIб); 1,4-диэтинил-2,3,5,6-тетрафторбензол (VIв), полученные из соответствующих дигалоидсоединений в условиях реакции Соногашира согласно схеме



Строение и состав промежуточных соединений V, а также целевых продуктов VI подтверждены данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C и ИК-спектроскопии (табл. 1, 2). В протонных спектрах соединений VIa и VIб в слабopольной области 7.17–7.61 м.д. присутствуют сигналы, характерные для ароматических протонов, в районе 3.14–3.72 м.д. обнаруживаются пики, соответствующие протонам ацетиленового фрагмента, а отношение интегралов алифатической части к ароматической соответствует предложенной структуре. Во всех спектрах УМР соединений VI проявляются два характерных резонансных пика, относящихся к этинильным атомам углерода в области δ<sub>C</sub> = 70–109 м.д. Присутствие полос поглощения в области 2106–3308 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах для каждого целевого продукта также подтверждает наличие этинильных групп в бис-ацетиленовых соединениях.

Синтез ПАЭ был осуществлен взаимодействием эквимольного количества соединений IV с ди-

этинилариленами VI в условиях реакции Соногашира согласно методикам [21, 22]:



Реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с достаточно высоким выходом (88–91%) и приведенной вязкостью 0.42–0.89 дл/г. ММ и полидисперсность полимеров, определенные методом ГПХ, варьируются в пределах M<sub>w</sub> = 32650–19150, M<sub>n</sub> = 19200–12000 и M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.47–1.70 соответственно (табл. 3). Полимеры VIa и VIб, содержащие октильные группы, растворяются в ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидоне (МП) и ДМСО. Полимер VIв ограниченно растворим в ДМФА (табл. 4).

Строение ПАЭ было подтверждено данными элементного анализа, а также спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C (рис. 1, табл. 2 и 3). В протонных спектрах полимеров в области 2.31 и 2.25 м.д. обнаруживаются два пика, относящиеся к двум различным метильным группам. После поликонденсации частота колебания терминальных ацетиленовых групп при 2105–2117 см<sup>-1</sup> сдвигается в длинноволновую область порядка 100 см<sup>-1</sup> в соответствии с известными тенденциями (дизамещенные алкины имеют частоту колебания R–C≡C–R больше, чем монозамещенные R–C≡C–H). Присутствие полос поглощения в области 2210–2215 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах и хим. сдвиг δ<sub>C</sub> ~ 90 м.д. в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C для каждого полимера подтверждает наличие групп –C≡C– в цепях макромолекул ПАЭ, а отсутствие полос поглощения вблизи 3290–3310 см<sup>-1</sup> (C≡C–H) в ИК-спектрах и хим. сдвиг δ ~ 3.14–4.05 м.д.



**Таблица 3.** Некоторые характеристики фотохромных полимеров VII

Полимер	Выход, %	$\eta$ (ДМФА, 25°C), дл/г	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_{\text{размягч}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	
							воздух	аргон
VIIa	91	0.78	16770	24580	1.47	215	330	365
VIIб	90	0.89	19200	32650	1.70	208	335	360
VIIв	88	0.42	12000	19150	1.60	230	375	390

**Таблица 4.** Растворимость полимеров VII при комнатной температуре

Полимер	Значения растворимости					
	циклогексанон	ТГФ	ДМАА	ДМФА	ДМСО	МП
VIIa	+	–	+	+	+	+
VIIб	+	–	+	+	+	+
VIIв	–	–	+	+	±	+
ПВК*	+	+	+	+	+	+

Примечание. + растворяется, ± частично растворяется, – не растворяется.

\* Приведен для сравнения.

( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) в спектрах ПМР, свойственные для терминальных этинильных фрагментов, свидетельствует об образовании высокомолекулярных полимеров. Надо отметить, что спектры ПМР полимеров – сложные по сравнению с мономерами (пики более широкие и несколько сдвинуты в

слабополярную область), однако отношение интегральных интенсивностей алифатической части к ароматической соответствует предполагаемой структуре.

Термические и термоокислительные свойства полимеров были исследованы с помощью ДСК,

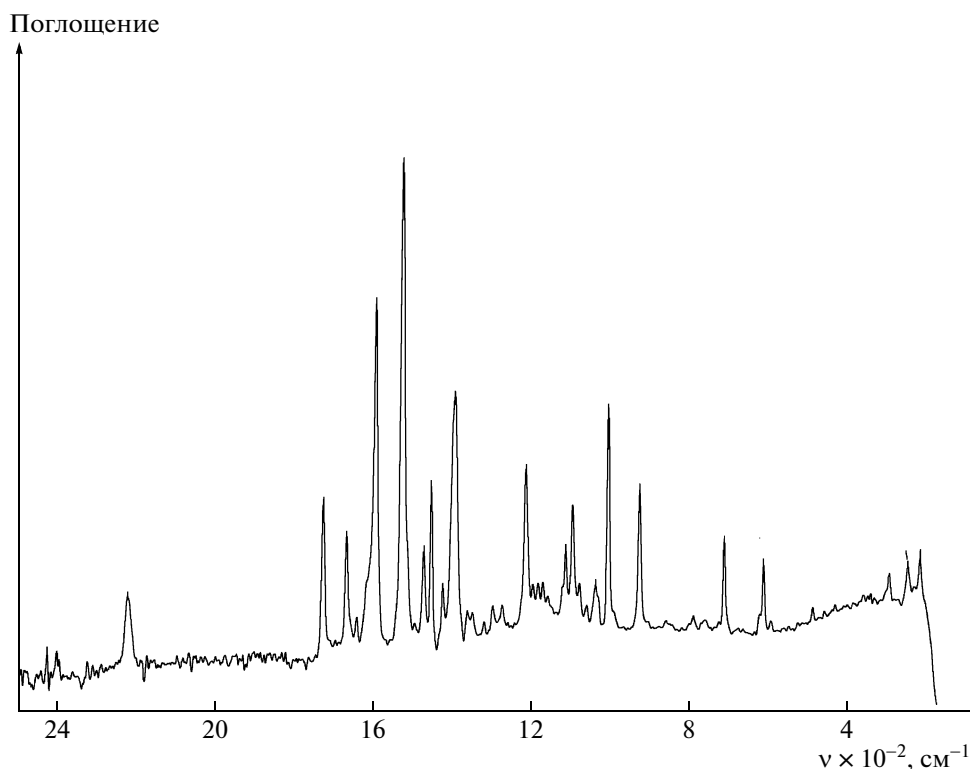
**Рис. 1.** ИК-спектр полимера VIIa.

Таблица 5. Спектрально-кинетические характеристики исследованных полимеров

Полимер	$\frac{\lambda_{\text{макс}}^A}{D_{\text{макс}}^A}$	$\frac{\lambda_{\text{макс}}^B}{\Delta D_{\text{макс}}^B}$	$\frac{k_{A-B}}{k_{B-A}}$	$\frac{\lambda_{\text{макс}}^A}{D_{\text{макс}}^A}$	$\frac{\lambda_{\text{макс}}^B}{\Delta D_{\text{макс}}^B}$	$\frac{k_{A-B}}{k_{B-A}}$
	в растворе			в пленке		
IV	$\frac{380}{0.97}$	$\frac{500}{0.97}$	1.1	—	—	—
IV + ПВК	$\frac{380}{0.97}$	$\frac{500}{0.95}$	1.1	$\frac{396}{0.80}$	$\frac{520}{0.08}$	0.6
VIIa	$\frac{370}{0.89}$	$\frac{580}{0.14}$	7.7	$\frac{370}{0.96}$	$\frac{580}{0.08}$	1.3
VIIб	$\frac{370}{0.90}$	$\frac{580}{0.14}$	8.0	$\frac{370}{0.95}$	$\frac{580}{0.08}$	0.9
VIIв	$\frac{340}{0.27}$	$\frac{550}{0.03}$	8.9	—	—	—

Примечание.  $\lambda_{\text{макс}}^A/D_{\text{макс}}^A$  — положение максимума полосы поглощения/величина оптической плотности в максимуме открытой формы *A* до облучения;  $\lambda_{\text{макс}}^B/\Delta D_{\text{макс}}^B$  — положение максимума полосы поглощения/фотоиндуцированное изменение величины оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения циклической формы *B* после достижения фотостационарного состояния при УФ-облучении;  $k_{A-B}/k_{B-A}$  — соотношение констант скоростей фотоиндуцированных процессов окрашивания и обесцвечивания.

ТМА и ТГА в интервале 25–500°C. Температуры стеклования, найденные с помощью ТМА, находятся в интервале 208–230°C. Температуры 10%-ной потери массы полимера, определенные методом ТГА при нагревании на воздухе и в аргоне, варьируются в пределах 330–375 и 360–390°C соответственно (рис. 2). Исследование синтезированных образцов ПАЭ методом ДСК показало, что на термограммах всех полимерах обнаруживаются широкие экзотермические переходы с максимумами в интервале 344–392°C. Указанные экзотермы обусловлены процессами “сшивания” макромолекул по ацетиленовым группам, включающим, в частности, образование “сеток” [23] и тризамещенных бензольных циклов, выполняющих функции межузловых связей. Типичные ДСК-термограммы полимеров VIIa и VIIв показаны на рис. 3 до (сплошные) и после отверждения (пунктирные кривые). При повторном нагревании образцов до 450°C на термограммах ДСК исчезают экзотермические пики, что является дополнительным доказательством “сшивания” указанных полимеров под действием высоких температур. Термоотвержденные “сшитые” полимеры теряют растворимость в органических растворителях.

Результаты спектрально-кинетических исследований ПАЭ представлены на рис. 4–8 и в табл. 5. Для сравнения были изучены спектрально-кинетические характеристики исходного дигетарилэтена IV в растворе (рис. 4) и в поливи-

нилкарбазольной (ПВК) пленке (рис. 5), полученной поливом из раствора в ДМФА. При облучении растворов этих соединений в ДМФА нефилтрованным светом обнаружена их аномально высокая устойчивость к фоторазложению, что свидетельствует о высокой цикличности фотопревращений указанных соединений. При облучении УФ-светом ( $\lambda = 365$ ) возникают новые спектры поглощения с максимумами в области

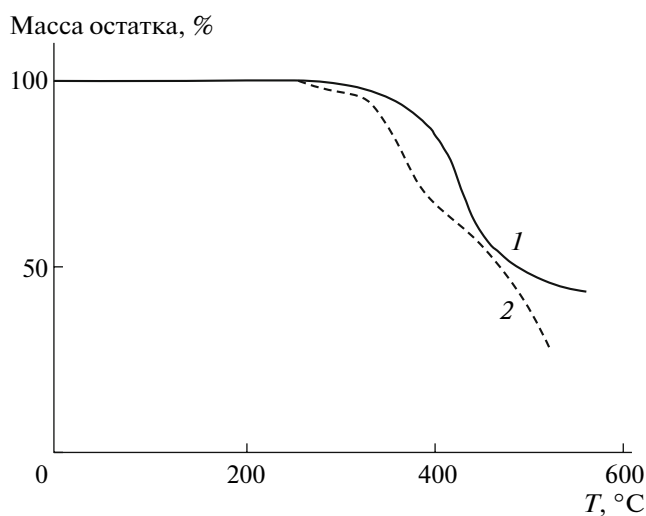


Рис. 2. Кривые ТГА полимера VIIб при нагревании в аргоне (1) и на воздухе (2).

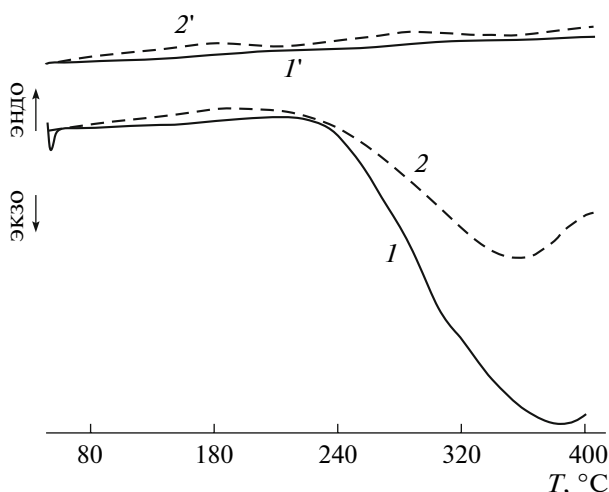


Рис. 3. Кривые ДСК полимеров IIIa (1, 1') и IIIб (2, 2') при первом (1, 2) и втором (1', 2') нагревании образцов.

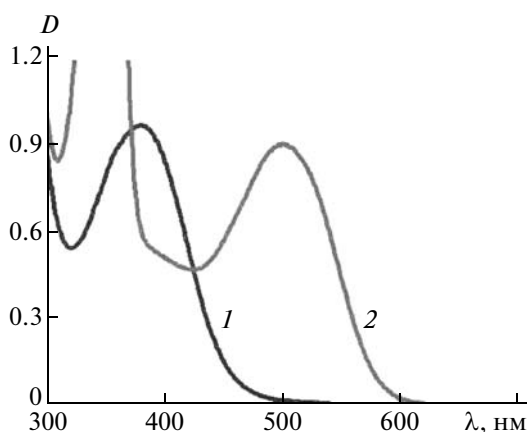


Рис. 4. Спектры поглощения раствора соединения IV в ДМФА до (1) и после (2) облучения УФ-светом с  $\lambda = 380$  нм.

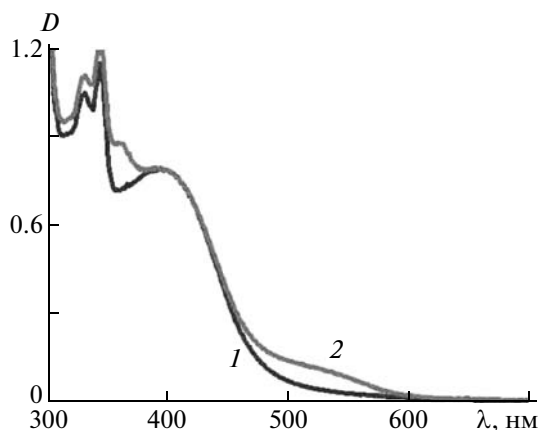


Рис. 5. Спектры поглощения соединения IV в ПВК (50 мол. %) до (1) и после (2) облучения УФ-светом с  $\lambda = 380$  нм.

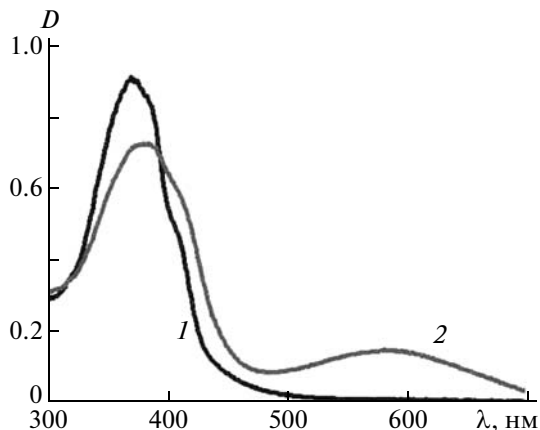
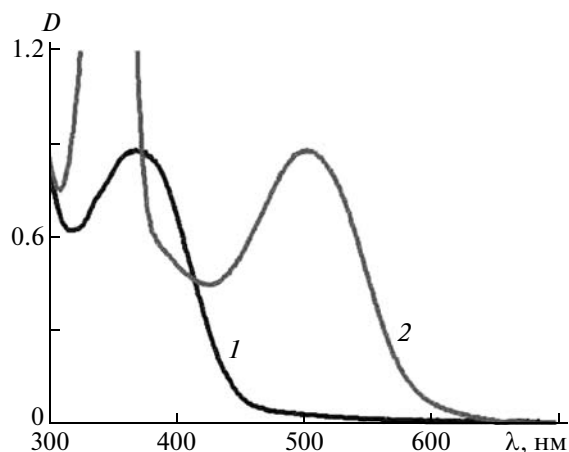


Рис. 6. Спектры поглощения раствора фотохромного полимера VIIб в ДМФА до (1) и после (2) УФ-облучения светом с  $\lambda = 380$  нм.

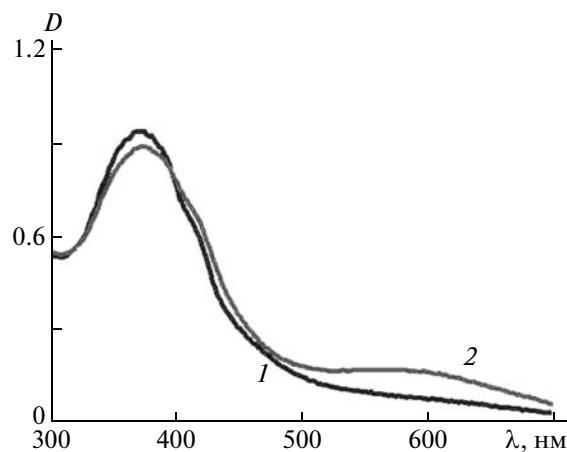
500–580 нм благодаря образованию циклических форм (схема (1)). При повторном фотовозбуждении видимым светом пики при 500–580 нм исчезают и первоначальный профиль спектра абсорбции восстанавливается, подтверждая обратимость процесса фотоциклизации в растворе.

Как видно из табл. 5, введение ПВК в раствор фотохромного соединения IV не приводит к значительному понижению светочувствительности и эффективности фотохромных превращений (рис. 5). При этом максимумы полос поглощения и открытой формы и циклической испытывают bathochromное смещение (табл. 5). Растворы фотохромных полимеров VII в ДМФА характеризовались более низкой светочувствительностью по сравнению с растворами соединения IV как в отсутствие, так и в присутствии ПВК (табл. 5). При

этом светочувствительность раствора фотохромного полимера VIIб была существенно ниже по сравнению с полимерами VIIa и VIIб (рис. 6). Однако стоит отметить, что полимер VIIб не удалось растворить в такой же степени, что полимеры VIIa и VIIб, поэтому сравнение их кинетических характеристик неоднозначно. Максимумы полос поглощения открытой и циклической форм раствора фотохромного полимера VIIб были гипсохромно смещены по сравнению с растворами полимеров VIIa и VIIб (табл. 5). Обращает на себя внимание то, что эффективность фотоокрашивания по отношению к фотообесцвечиванию в случае растворов фотохромных полимеров оказалась существенно выше, чем для раствора соединения IV в ДМФА в отсутствие и в присутствии ПВК (табл. 5). Для фотохромного полимера VIIб



**Рис. 7.** Спектры поглощения растворов при получении фотохромного полимера VIIb в ДМФА до (1) и после (2) УФ-облучения светом с  $\lambda = 380$  нм.



**Рис. 8.** Спектры поглощения пленки фотохромного полимера VIIb до (1) и после (2) УФ-облучения светом с  $\lambda = 380$  нм.

спектральные характеристики (рис. 7) напоминают данные, полученные для раствора соединения IV в ДМФА (ср. с рис. 4).

Полимерные пленки, приготовленные поливом из раствора в ДМФА, обнаруживают почти идентичные абсорбционные картины после УФ-облучения аналогично полимерам в растворе (рис. 8). В случае пленок фотохромных полимеров VIIa и VIIb эффективность фотоокрашивания испытывает дальнейшее понижение (табл. 6). На рис. 8 приведены спектры поглощения открытой и циклической форм пленки для фотохромного полимера VIIb. В отличие от растворов фотохромных полимеров значения эффективности процессов фотоокрашивания и фотообесцвечивания сравнимы (табл. 5). Формирование пленки на основе фотохромного полимера VIIb поливом из раствора в ДМФА не увенчалось успехом даже после многократного полива из-за низкой растворимости фотохромного полимера в этом растворителе. Таким образом, синтезированные на основе полиарилэтинов фотохромные полимеры, содержащие в главной цепи фотохромный диарилэтен IV, проявляют фотохромные свойства как в растворах, так и в пленках. Пленки фотохромных полимеров характеризуются более низкой фотоокрашиваемостью. Соотношение констант скоростей фотоокрашивания и фотообесцвечивания зависит от вязкости среды. Сравнительный анализ данных, представленных в табл. 5, показывает, что наиболее эффективное фотоиндуцированное окрашивание проявляют растворы соединений в ДМФА. Из табл. 5 также следует, что при введении фотохромных соединений в полимерную цепь максимумы полос поглощения как открытой, так и циклической форм испытывают батохромное смещение, видимо, вследствие большего сопряжения полимерной

цепи. Исследование кинетики процессов фотоокрашивания и фотообесцвечивания полученных пленочных образцов фотохромных полимеров показывает, что в отличие от растворов эти процессы характеризуются немонотонным характером изменения оптической плотности при облучении. Это свидетельствует о влиянии структуры и неоднородности полимерной матрицы на эффективность фотохромных превращений диарилэтенных фрагментов. Таким образом, все синтезированные полимеры, содержащие в своей структуре в качестве фрагментов молекулы фотохромных диарилэтенных, проявляют фотохромные свойства. Эффективность фотохромных превращений понижается по сравнению с растворами и зависит от структуры полимеров. При введении фотохрома в полимерную матрицу эффективность его фотоокрашивания падает независимо от того, является ли он фрагментом полимерной цепи или компонентом полимерного раствора.

Обнаружено, что в случае фотохромных полиариленов максимум полосы поглощения циклической формы фотохрома сдвигается батохромно на 60–80 нм относительно фотохромного мономера, вероятно, за счет большего сопряжения в полимерной цепи.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходных соединений и полимеров записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Perkin-Elmer 1720-X”; ТГА осуществляли на приборе “Perkin-Elmer TGA-7” при нагревании со скоростью 20 град/мин. Масс-спектры за-

писывали на приборе “Kratos” с прямым выходом образца в источник излучения с энергией ионизации 70 эВ и управляющим напряжением 1.75 кВ. Температуру плавления измеряли на нагревательном столике “Voetius” и не корректировали. Анализ ММР проводили методом ГПХ на приборе фирмы “Waters”, состоящем из насоса М-600, двух колонок U-Styragel Linear, спектрофотометрического детектора М-484 и системы сбора и обработки данных Maxima. Условия хроматографирования: ДМФА, 30°C, скорость 1 мл/мин,  $\lambda = 260$  нм, калибровка по ПС-стандартам.

Для измерения спектров поглощения в диапазоне 190–800 нм и регистрации кинетических кривых фотопревращений использовали спектрофотометр “Varian Cary 50”. В качестве источника возбуждающего излучения применяли ксеноновую лампу L8253, входящую в состав блока излучателя с волоконно-оптическим выводом излучения “Hamamatsu LC-4”.

Фотоиндуцированное окрашивание осуществляли под действием УФ-света с длиной волны около 380 нм, выделяемого из излучения указанной лампы с помощью стеклянных светофильтров отечественного производства БС-8, СЗС-23, УФС-5. Фотоиндуцированное обесцвечивание достигалось при облучении видимым светом с длиной волны более 500 нм с использованием светофильтра ЖС-18. Фотохромные пленки на основе дигетарилэтена IV и полиариленэтинов получали методом полива и последующего высушивания растворов этих фотохромных полимеров в ДМФА на кварцевой пластине. Эффективность фотоизомеризации оценивали по фотоиндуцированному изменению величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения *транс*-изомера при 365 нм после достижения фотостационарного равновесия  $\Delta D^{\Phi}$ . Эффективность темновой изомеризации  $\Delta D^T$  определяли по увеличению значения оптической плотности в максимуме той же полосы за одно и то же время хранения растворов в темноте 60 мин.

**Соединение I.** 3-бromo-2-метилтиофен получали по методике [24].

**Соединение II.** 8.203 г (0.046 моля) соединения I растворяли в 120 мл ТГФ и при  $-78^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона прибавляли 34.6 мл *n*-BuLi, перемешивали при этой температуре 15 мин, затем в один прием прибавляли  $\text{V}(\text{OBu})_3$ . Реакционную смесь перемешивали 1 ч при  $-78^{\circ}\text{C}$ , затем убирали охлаждение и оставляли на ночь. Далее к реакционной смеси добавляли 3 мл метанола, упаривали при температуре, не превышающей  $50^{\circ}\text{C}$ , к остатку прибавляли 120 мл эфира и при охлаждении льдом – 6.2 мл HCl и 44 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , перемешивали 1 ч, отделяли эфирный слой, водный слой экстрагировали эфиром, органические слои промывали водой, 5%-ным раствором NaOH. Щелочной раствор обрабатывали эфиром, охлаждали льдом и

подкисляли HCl до pH 1. Образующуюся бороновую кислоту отделяли, промывали водой и высушивали. Выделили 4 г (61%) маслообразного вещества, затвердевающего при стоянии; в дальнейшем его использовали без дополнительной очистки.

**Соединение III.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, в атмосфере аргона помещали 4.00 г (0.028 моля) соединения II, 3.42 (0.013 моля) диброммалеимида, 0.592 г  $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$  и 9.72 г CsF в 100 мл диоксана. Реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании в течение 2 ч, затем охлаждали и выливали в воду, экстрагировали хлористым метиленом, промывали водой, органический слой сушили сульфатом магния, упаривали. Выделили 4.1 г (96%) соединения III в виде маслообразного остатка красного цвета. В дальнейшем его использовали без дополнительной очистки.

**Соединение IV.** 4.1 г (0.0135 моля) соединения III растворяли в 50 мл хлористого метилена и при  $0-5^{\circ}\text{C}$  прикапывали 1.45 мл (0.028 моля)  $\text{Br}_2$ , перемешивали при комнатной температуре 1 ч, затем реакционную смесь промывали водой, упаривали, сушили и остаток делили на силикагеле в системе растворителей гексан : этилацетат = 4 : 1). Выделили 1.4 г (0.003 моля) (23%) соединения IV с  $T_{\text{пл}} = 151-153^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.98 (с, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ), 3.13 (с, 3H, N- $\text{CH}_3$ ), 7.02 (с, 2H,  $\text{CH}_{\text{тиофена}}$ ).  $m/z = 461[\text{M}]^+$ .

**Соединение Vб.** В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 2 г (3.65 ммоль) 2,7-дибром-9,9-диоктилфлуорена, 0.89 г (9.1 ммоль) триметилсилилацетилен, 70 мл сухого диизопропиламина, каталитическое количество CuI (0.8 мг),  $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  (9 мг) и  $\text{Ph}_3\text{P}$  (25 мг). Температуру реакционной среды медленно поднимали до кипения и продолжали реакцию 16 ч. Затем на роторном испарителе отгоняли растворитель. Остаток делили на силикагеле, в качестве элюента использовали толуол. Выделили 1.54 г (72.3%) соединения Vб в виде белого порошка с  $T_{\text{пл}} = 89.3-89.9^{\circ}\text{C}$ . Дважды кристаллизовали из этилового спирта. ИК-спектр ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2149 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ); ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.58 (д, 2H), 7.44 (д, 2H), 7.42 (2H), 1.92 (м, 4H), 1.21–1.01(м, 20H), 0.83 (т, 6H), 0.53 (м, 4H), 0.18 (с, 18H,  $\text{SiMe}_3 \times 2$ ); ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 150.91, 140.83, 131.20, 126.19, 121.76, 119.79, 106.07 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 94.21 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 55.21, 40.30, 31.75–22.56 ( $\text{CH}_2$ ), 14.04 ( $\text{CH}_3$ ), 0.17 ( $\text{SiMe}_3$ ).  $m/z = 582.8[\text{M}]^+$ .

Найдено, %:	C 80.27;	H 10.08.
Для $\text{C}_{39}\text{H}_{58}\text{Si}_2$		
вычислено, %:	C 80.36;	H 10.03.

**Соединение Va.** Данное соединение синтезировали аналогично Vб. Выход желтого масла 92.3%. ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3049, 2959, 2152 (—C≡C—), 1627, 1598 ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 8.19 (с, 2H), 7.58 (д, 2H), 7.29 (д, 2H), 4.23 (т, 2H) 1.95–1.85 (м, 2H), 1.50–1.20 (м, 10H), 0.93 (т, 3H), 0.29 (с, 18H, SiMe<sub>3</sub>×2); ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 140.1, 129.83, 124.60, 122.19, 113.66, 108.79, 106.37 (—C≡C—), 91.91 (—C≡C—), 43.30, 31.9, 29.40, 29.25, 29.10, 27.06, 23.09, 14.05 (CH<sub>3</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>), 0.17.

Найдено, %: C 76.21; H 8.72; N 2.77; Si 11.63.  
Для C<sub>30</sub>H<sub>41</sub>N<sub>1</sub>Si<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 76.36; H 8.76; N 2.97; Si 11.91.

**Соединение Vв.** Его получали аналогично Vб. Выход белых кристаллов 90% с  $T_{пл} = 97–99^\circ\text{C}$ . ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 29859, 2920 2085 (—C≡C—), 1500, 1250; ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0.28 (с, 18H).

Найдено, %: C 56.11; H 5.36.  
Для C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>F<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 56.14; H 5.26.

**Соединение VIа.** Данное соединение получали аналогично VIб. Выход 85%,  $T_{пл} = 69–70^\circ\text{C}$ ,  $m/z = 327.00 [M]^+$ .

**Соединение VIб.** К перемешиваемому раствору 2.54 г (4.36 ммоль) соединения Vб в ТГФ (80 мл) при комнатной температуре добавляли метанол (45 мл) и водный раствор гидроксида калия (4 мл, 20%). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч. Затем растворитель удаляли на роторном испарителе. Остаток делили на силикагеле, в качестве элюента использовали гексан. Выделили 1.53 г (82.3%) соединения VIб в виде светло-желтых микрокристаллов с  $T_{пл} = 36.0–36.5^\circ\text{C}$ .  $m/z = 438.67 [M]^+$ .

**Соединение VIв.** Его синтезировали аналогично VIб, выход 95%,  $T_{пл} = 132–134^\circ\text{C}$ ,  $m/z = 198.00 [M]^+$ .

**Синтез полиариленэтинов VII.** Полимер VIIб получали следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником и отводом для подачи аргона, помещали 6.5 мл ДМАА и пропускали аргон в течение 1 ч. Загружали в колбу 0.3 г (0.65 ммоль) мономера IV, 0.2854 г (0.65 ммоль) мономера VIб, 0.0091 г дихлорида палладия, 0.0098 г йодистой меди, 0.017 г трифенилфосфина и 0.36 мл триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при 100°C, затем охлаждали и выливали в 300 мл метанола, выпавший полимер отфильтро-

вывали, промывали метанолом при кипении и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход 99%.

Найдено, %: C 77.84; H 6.96; N 1.71; S 8.41.  
Для C<sub>48</sub>H<sub>51</sub>N<sub>1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 78.12; H 6.56; N 1.90; S 8.69.

Полимер VIIа получали аналогично VIIб. Выход 94%.

Найдено, %: C 74.63; H 5.59; N 4.29; S 10.09.  
Для C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 74.73; H 5.47; N 4.47; S 10.23.

Полимер VIIв синтезировали аналогично VIIб. Выход 94%.

Найдено, %: C 60.01; H 2.09; N 2.51; S 12.44.  
Для C<sub>25</sub>H<sub>11</sub>F<sub>4</sub>N<sub>1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 60.36; H 2.21; N 2.82; S 12.88.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McQuade D.T., Pullen A.E., Swager T.M. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 7. P. 2537.
2. Hoeben J.F., Jonkheijm P., Meijer E.W., Schenning A.P.H.J. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 4. P. 1491.
3. Lee D., Swager T.M. // Synlett. 2004. № 1. P. 149.
4. Pinto R.M., Schanze K.S. // Synthesis. 2002. № 9. P. 1293.
5. Cameron G.C., MacLean B.J., Pickup P.G. // Macromol. Symp. 2003. V. 196. № 1. P. 165.
6. Klemm E., Pautzsch Th., Blankenburg L. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 177. P. 53.
7. Liu B., Bazan G.C. // Chem. Mater. 2004. № 16. P. 4467.
8. Znao X., Pinto M.R., Hardison L.M., Mwaura J., Muller J., Jiang H., Witker D., Kleiman V.D., Reynolds J.R., Schanze K.S. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 19. P. 6366.
9. Irie M. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 5. P. 1685.
10. Matsuda K., Irie M. // J. Photochem. Photobiolog. C. 2004. V. 4. № 2. P. 169.
11. Wigglesworth T.J., Myles A.J., Branda N.R. // Eur. J. Org. Chem. 2005. № 7. P. 1233.
12. Murase S., Teramoto M., Furukawa H., Miyashita Y., Horie K. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 964.
13. Wang S., Li X., Chen B., Liuo Q., Tian H. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 11. P. 1497.
14. Myles A.J., Branda N.R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 2. P. 298.
15. Shin H.W., Kim Y.R., Kim E. // Macromol. Res. 2005. V. 13. № 2. P. 321.

16. *Cho H., Kim E.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 23. P. 8687.
17. *Lin S.J., An B.K., Park S.Y.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. №15. P. 6236.
18. *Choi H., Lee H., Kang Y., Kim E., Kang S.O., Ko J.* // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. № 21. P. 8291.
19. *Sun L., Tain H.* // *Tetrahedron Lett.* 2006. V. 47. № 52. P. 9227.
20. *Choi D.S., Huang Sh., Huang M., Barnard Th.S., Adams R.D., Tour J.M.* // *J. Org. Chem.* 1998. V. 63. № 8. P. 2646.
21. *Русанов А.Л., Хотина И.А., Бегретов М.М., Кештов М.Л., Ковалев А.И., Тимофеева Г.И.* // *Высокомолек. соед. А*. 1998. Т. 40. № 6. С. 909.
22. *Trumbo D.S.L., Marvel C.S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1986. V. 24. № 9. P. 2311.
23. *Русанов А.Л., Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Петровский П.В., Шеголихин А.Н.* // *Высокомолек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 9. С. 1381.
24. *Gronowitz E.A.* // *Ark. Kemi.* 1961. V. 17. № 2. P. 165.

УДК 541.64:547(472.2+995)

## МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА ПРИВИВКОЙ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С ЕЕ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ<sup>1</sup>

© 2009 г. Т. Б. Богомолова\*, Н. В. Козлова\*, С. Н. Чвалун\*\*

\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 09.09.2008 г.

Принята в печать 29.12.2008 г.

Проведена модификация хитозана прививкой гликолевой кислоты и ее последующей поликонденсацией в процессе термообработки. Методами ИК-спектроскопии и гравиметрии подтверждено образование сополимеров, определены степень амидизации аминогрупп и длина боковых полигликолидных цепей. Методами РСА и АСМ исследованы особенности структуры и свойства поверхности пленок хитозана, модифицированного полигликолевой кислотой. Показано, что прививка боковых полигликолидных цепей приводит к существенным изменениям структуры хитозана. Исследование сорбционных свойств пленок модифицированного хитозана подтверждает факт гидрофобизации хитозана прививкой полигликолевой кислоты.

Модификацию полисахаридов, направленную на изменение их гидрофильно-гидрофобных свойств, нередко используют для создания новых материалов фармацевтического, биотехнологического и технического назначения. Хитозан может быть модифицирован путем проведения химических реакций с участием реакционноспособных гидроксильных и аминогрупп, которые находятся в повторяющихся звеньях полимерной цепи. Реакцию ацилирования аминогрупп часто применяют для гидрофобизирующей модификации хитозана. Ацилированием ангидридами или хлорангидридами кислот с разной длиной цепи получен широкий спектр производных хитозана вплоть до полностью растворимых в органических растворителях [1–3]. Важнейшим свойством хитозана является растворимость в слабо кислых водных средах благодаря образованию солей с соответствующими кислотами. Реакцию превращения солевых связей в амидные при повышенной температуре используют для получения не растворимых в воде и водных растворах кислот амидных производных хитозана. Проведено подробное исследование реакции превращения хитозана

в хитин при термообработке уксуснокислых солей хитозана [4]. Ряд работ посвящен термическим превращениям солей хитозана с другими карбоновыми кислотами, а также изучению влияния условий термообработки на структуру, прочностные и транспортные характеристики пленок, сформированных из солей хитозана [5–7].

При использовании солей хитозана с оксикислотами, способными к поликонденсации, появляется возможность синтеза графт-сополимеров хитозана и алифатических полиэфиров непосредственно в процессе термообработки. Описано получение амфифильных гидрогелей на основе хитозана и *d*, *l*-молочной кислоты и исследованы их свойства [8, 9].

Ранее нами были синтезированы сополимеры хитозана и поли-*d*, *l*-лактида, растворимые в органических растворителях, а также проведена прививка поли- $\epsilon$ -капролактона на поверхности хитозана при полимеризации соответствующих лактонов в присутствии хитозана без специально добавленных катализаторов [10].

Цель настоящей работы – исследование синтеза сополимеров хитозана и полигликолевой кислоты прививкой гликолевой кислоты с ее последующей поликонденсацией в процессе термообработки пленок, сформированных из растворов хитозана в водных растворах гликолевой кислоты, в отсутствие специально добавленных катализаторов. Соплимер хитозана с синтетическим

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-325-01-а, 07-03-135-44-офи).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).



биоразлагаемым полимером полигликолидом, не содержащий добавок каталитических количеств тяжелых металлов, может быть использован в биологии и медицине.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления пленок брали реактивный хитозан фирмы "Aldrich"  $M \sim 13 \times 10^4$  со степенью дезацетилирования 75–85%. Пленки формовали из растворов хитозана в водных растворах гликолевой кислоты. Количество оксикислоты варьировали от эквимольного до десятимольного избытка в расчете на мономерное звено хитозана. Концентрация водных растворов кислоты составляла 1–6%, концентрация по хитозану 2%. Пленки отливали на стеклянные подложки и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы.

Термообработку пленок хитозан–оксикислота осуществляли в режиме, который позволяет получать достаточно прочные пленки, легко снимающиеся с подложки. Нагревание проводили на воздухе в сушильном шкафу в два этапа: 1 ч при  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , затем 2 ч при  $125 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Для перевода в форму полиоснования термообработанные пленки помещали на 1 ч в 0.1 N раствор NaOH, нетермообработанные — в 1 N раствор NaOH, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе.

ИК-спектры записывали для тонких пленок, нанесенных на окошки  $\text{BaF}_2$ . Спектры регистрировали на спектрофотометре фирмы "Perkin-Elmer" (модель 580) в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

Набухание в воде термообработанных и переведенных в форму полиоснования пленок изучали гравиметрическим методом. Высушенные на воздухе пленки выдерживали в нейтральной водной среде в течение 1 ч при комнатной температуре. После набухания избыток воды удаляли фильтровальной бумагой. Степень набухания рассчитывали по формуле  $B = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$ , где  $m_1$  и  $m_2$  — масса высушенной на воздухе и набухшей в воде пленок [7]. Для термообработанных пленок  $m_1$  — масса пленки, высушенной после набухания до постоянной массы, так как в процессе набухания происходит изменение первоначальной массы за счёт отмывания окклюзированной в пленке незаполимеризовавшейся оксикислоты.

Для анализа изменений в надмолекулярной организации исследуемых образцов использовали большеугольные рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с точечной коллимацией пучка ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Съемку производили при направлении рентгеновского

луча перпендикулярно и параллельно плоскости пленки.

Трехмерное АСМ-изображение поверхности пленок получали при помощи сканирующего микроскопа "Quesant" (модель Q-scope 250), скорость сканирования 1 Гц, лазерный зонд 670 нм, размер кадра  $9 \times 9$  и  $5 \times 5$  мкм.

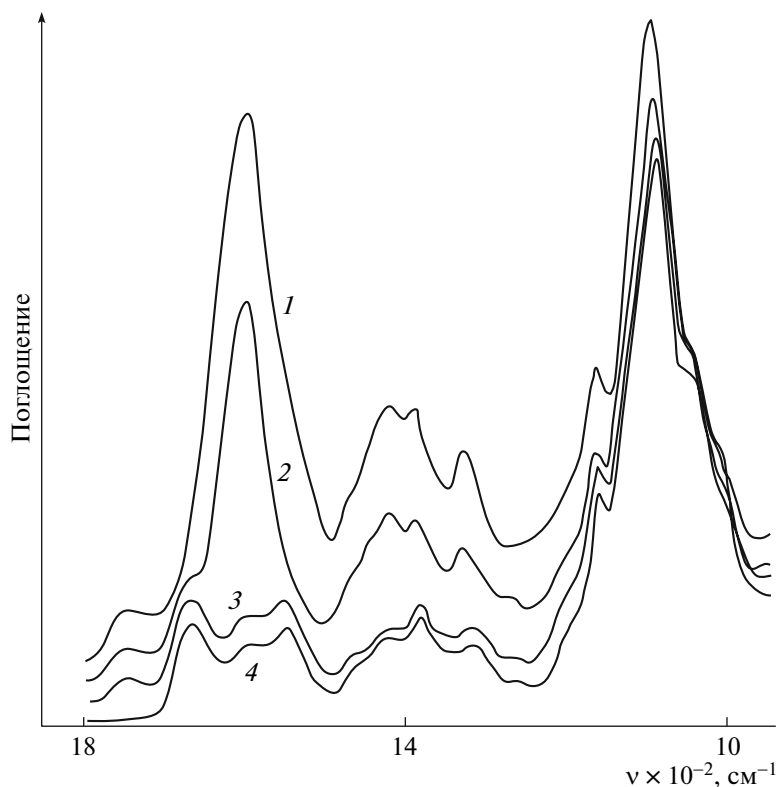
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы, происходящие при термообработке пленок хитозана, содержащих в качестве наполнителя разное исходное количество гликолевой кислоты, исследовали параллельно двумя методами: ИК-спектроскопии и гравиметрии.

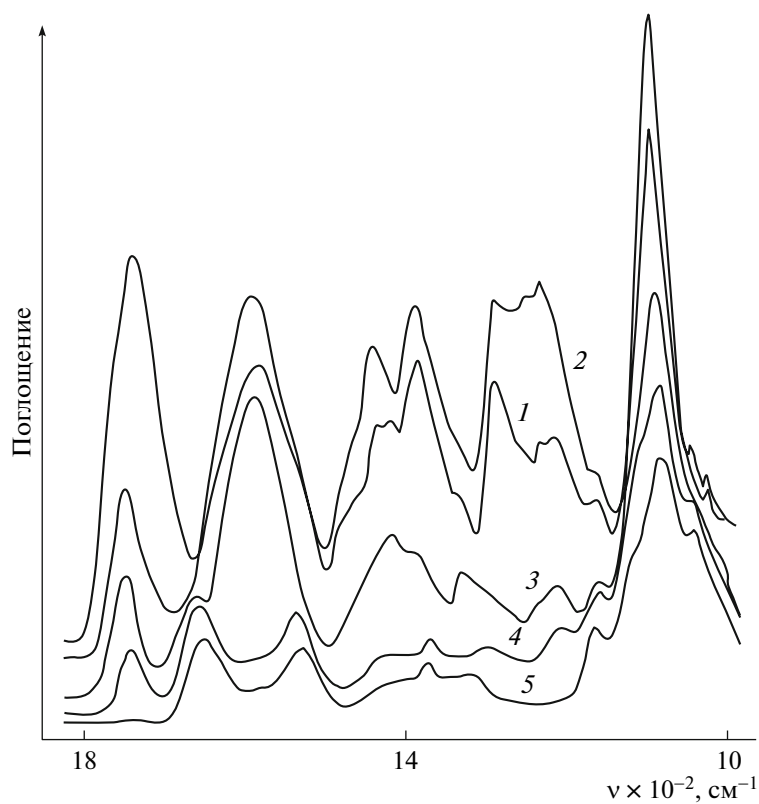
Для ИК-спектров пленок хитозана, сформованных из водных растворов гликолевой кислоты, характерны интенсивные полосы карбоксилат-ионов  $1585\text{--}1580$  и  $1420\text{--}1410\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{as}, \nu_s \text{ COO}^-$ ) и хорошо разрешенная полоса валентных колебаний  $\text{C=O}$  в неионизированной карбоксильной группе  $\sim 1740\text{ см}^{-1}$ . Относительная интенсивность этих полос зависит от исходного соотношения хитозан : оксикислота в образцах. Так, в спектре образцов, содержащих эквимольное количество оксикислоты, присутствуют интенсивная полоса  $1580\text{ см}^{-1}$  и слабая полоса  $1740\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 1), т.е. большая часть оксикислоты связана с аминогруппами солевыми связями, хотя остается небольшое равновесное количество неионизированной кислоты. При увеличении избытка оксикислоты повышается относительная интенсивность полосы  $1740\text{ см}^{-1}$ , т.е. возрастает количество оксикислоты, окклюзированной хитозаном в конденсированном состоянии (рис. 2, спектр 1).

После первой стадии термообработки наиболее существенные изменения наблюдаются в спектрах пленок, содержащих десятикратный избыток оксикислоты. Интенсивность поглощения карбоксилат-ионов увеличивается в 1.2–1.5 раза, интенсивность полосы  $1740\text{ см}^{-1}$  уменьшается почти в 2 раза (рис. 2, спектр 2). Это означает, что при повышении температуры увеличивается диссоциация кислоты, но одновременно часть избытка оксикислоты теряется за счет испарения.

После второй стадии термообработки в спектрах появляются две полосы поглощения, указывающие на образование амидной группы:  $1665\text{ см}^{-1}$  (Амид I,  $\nu_{\text{C=O}}$ ) и  $1325\text{ см}^{-1}$  (Амид III,  $\nu_{\text{C-N}}$ ). Полоса поглощения карбоксилат-ионов  $1580\text{ см}^{-1}$  уменьшается, но остается достаточно интенсивной (рис. 1, спектр 2 и рис. 2, спектр 3). Это можно объяснить не только неполным превращением солевых связей в амидные, но и тем, что по мере протекания реакции амидирования возрастает интенсивность полосы  $1580\text{--}1540\text{ см}^{-1}$



**Рис. 1.** ИК-спектры пленок, сформированных из растворов хитозана в водных растворах гликолевой кислоты при эквимолярном соотношении компонентов: 1 – свежесформованная, 2 – термообработанная, 3 – отмытая водой, 4 – отмытая щелочью.



**Рис. 2.** ИК-спектры пленок, сформированных из растворов хитозана в водных растворах гликолевой кислоты, содержащих десятикратный по отношению к хитозану избыток кислоты: 1 – свежесформованная, 2 – после первого этапа термообработки, 3 – термообработанная, 4 – отмытая водой, 5 – отмытая щелочью.

(Амид II,  $\sigma_{N-H}$ ), положение которой практически совпадает с полосой карбоксилат-ионов и маскируется последней.

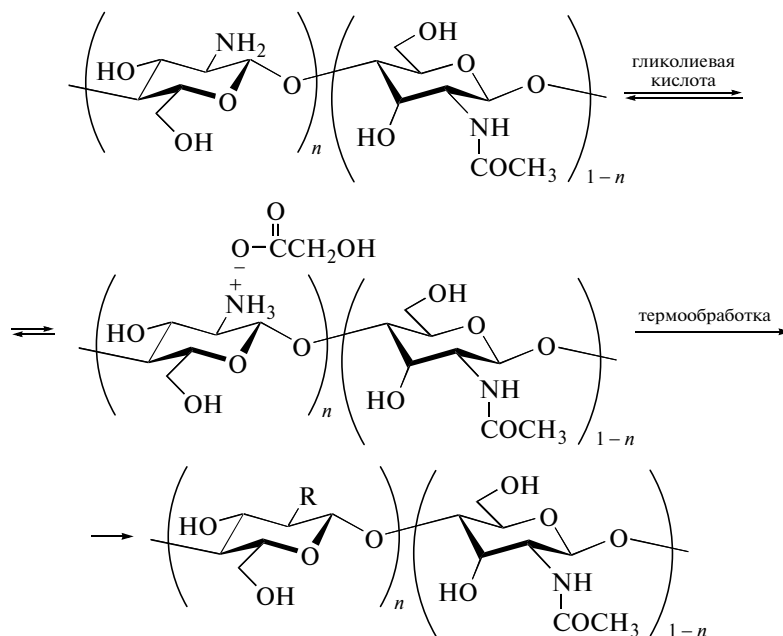
В спектрах термообработанных пленок появляется новая полоса с максимумом  $1215 \text{ см}^{-1}$ ; ее можно отнести к асимметричным валентным колебаниям связей C—O—C в линейных цепочках поликислоты. Интенсивность полосы около  $1740 \text{ см}^{-1}$  почти не изменяется на этой стадии термообработки, что свидетельствует о превращении мономера в полимер (рис. 1, спектр 2 и рис. 2, спектр 3), а поглощение на частоте  $1740 \text{ см}^{-1}$  соответствует карбонилам эфирных групп полигликолидных цепей.

Если термообработанные пленки после охлаждения до комнатной температуры подвергнуть дополнительному прогреванию при более высокой температуре (2 ч при  $150^\circ\text{C}$  в вакууме), то в их спектрах наблюдаются очень незначительные изменения. Интенсивность полос поглощения амидных и солевых связей практически не изменяется, т.е. дальнейшего превращения солевых связей в амидные не происходит. Это указывает на образование в термообработанных пленках стабильной надмолекулярной структуры, в которой отсутствуют существенные взаимные перемещения.

В спектрах пленок, отмытых водой после термообработки (рис. 1, спектр 3 и рис. 2, спектр 4), интенсивность полосы  $1740 \text{ см}^{-1}$  уменьшается незначительно, а интенсивность полосы  $1215 \text{ см}^{-1}$  не изменяется, что подтверждает факт образования в процессе термообработки не растворимой в воде полигликолевой кислоты. Полоса поглощения карбоксилат-ионов исчезает; это связано с разрушением солевых связей, отчетливо проявляются полосы Амид I и Амид II. Кроме того, в спектре пленки с исходным эквимольным содержанием кислоты наблюдается не очень интенсивная широкая полоса  $1600\text{--}1595 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям связей N—H в аминогруппах (рис. 1, спектр 3). В спектре пленки с исходным соотношением 1 : 10 данная полоса отсутствует, что свидетельствует о более высокой степени N-ацилирования (рис. 2, спектр 4).

В спектрах пленок, обработанных 0.1 N раствором щелочи, сильно уменьшается интенсивность полос  $1740$  и  $1215 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность полос поглощения, относящихся к амидной группе ( $1665$ ,  $1540$  и  $1325 \text{ см}^{-1}$ ), почти не изменяется, т.е. амидные связи не разрушаются, но наблюдается деструкция привитого полимера (рис. 1, спектр 4 и рис. 2, спектр 5).

Таким образом, процессы, проходящие при термообработке, можно представить следующей схемой:



где  $-\text{R} = -\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{OH}$  и  $-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{O}-\left(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{O}\right)_x-\text{H}$ .

При количественном анализе данных ИК-спектров мы столкнулись с трудностью выбора

эталонной полосы. Обычно применяемая в качестве эталонной для определения степени ацети-

Характеристика хитозановых пленок, модифицированных полигликолевой кислотой

Образец, №	Соотношение [хитозан] : [гликолевая кислота]		Потеря массы при термообработке, мас. %	Расчетная величина потери массы за счет удаления воды, мас. %	Соотношение [хитозан] : [гликолевая кислота]		Потеря массы при переводе в О-форму, мас. %	Соотношение [хитозан] : [гликолевая кислота] в О-форме		Расчетное количество звеньев оксикислоты на одну амидную связь
	моль/моль	мас. %			моль/моль	мас. %		моль/моль	мас. %	
	исходные пленки				термообработанные пленки					
1	1 : 1	68 : 32	8	7	1 : 1	68 : 32	28	1 : 0.16	93 : 7	6.2
2	1 : 2	52 : 48	14	11	1 : 1.9	53 : 47	38	1 : 0.32	87 : 13	6.0
3	1 : 5	30 : 70	31	15	1 : 3.8	36 : 64	58	1 : 0.35	86 : 14	11
4	1 : 10	18 : 82	53	22	1 : 6	25 : 75	70–71	~1 : 0.4	~85 : 15	15–18

лирования полоса поглощения гидроксильных хитозана ( $3450\text{ см}^{-1}$ ) в нашем случае оказалась неудобной, поскольку для этой полосы за счет водородных связей хитозан–оксикислота характерен сдвиг в область более низких частот тем более сильный, чем больше избыток кислоты. Мы использовали сильную полосу с максимумом  $1085\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{as}\text{ C—O—C}$  глюкопиранозного кольца хитозана как эталонную [11].

Сравнительный количественный анализ ИК-спектров проведен для термообработанных образцов хитозан–гликолевая кислота, исходное мольное соотношение в которых составляло 1 : 1 и 1 : 10.

Соотношение концентраций амидных связей рассчитывали по соотношению интенсивностей полосы Амид I по следующей формуле:

$$\frac{c_{\text{Амид I (1 : 10)}}}{c_{\text{Амид I (1 : 1)}}} = \frac{D_{1665 (1 : 10)} D_{\text{Эталон (1 : 1)}}}{D_{1665 (1 : 1)} D_{\text{Эталон (1 : 10)}}} \quad (1)$$

Данная величина составляет 1.9–2.2, т.е. при увеличении количества оксикислоты от эквивалентного до десятикратного избытка степень амидирования пленок в принятых условиях термообработки возрастает в ~2 раза.

Соотношение количества звеньев оксикислоты, приходящихся на одну амидную связь, рассчитывали по соотношению интенсивности поглощения связей  $\text{C=O}$  в карбонильной и амидной группе:

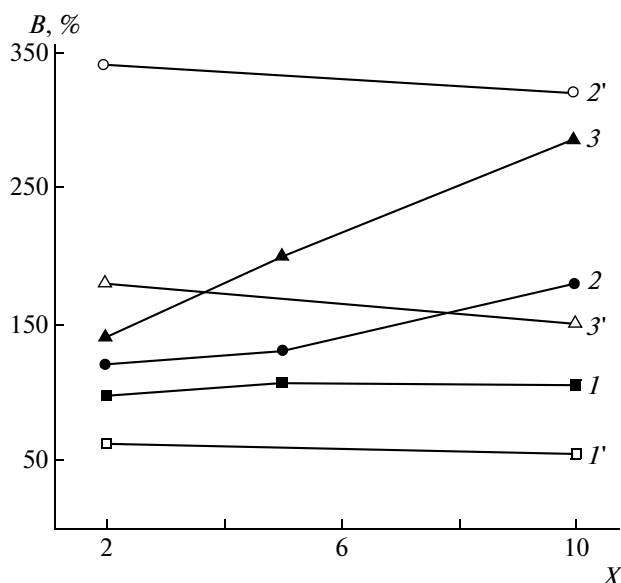
$$\frac{c_{\text{COO (1 : 10)}}}{c_{\text{Амид I (1 : 10)}}} = \frac{D_{1740 (1 : 10)} D_{1665 (1 : 1)}}{c_{\text{COO (1 : 1)}} D_{1665 (1 : 10)} D_{1740 (1 : 1)}} \quad (2)$$

Оно равно 4.5–5.0. Пренебрегая разницей в значениях коэффициентов экстинкции полимера и мономера гликолевой кислоты, можно сказать,

что количество звеньев оксикислоты, приходящихся на одну амидную связь в термообработанных пленках с исходным соотношением 1:10 в 4.5–5 раз больше, чем в пленках с исходным соотношением 1 : 1.

Процесс прививки гликолевой кислоты на хитозан и ее последующую поликонденсацию контролировали в том же интервале исходных соотношений компонентов по изменению массы образцов. В таблице приведены средние из трех-пяти опытов величины потери массы при термообработке и последующем переводе в форму полиоснования пленок хитозан–гликолевая кислота. Из них были рассчитаны соотношения компонентов в обработанных пленках.

Потеря массы при термообработке складывается из потери равновесной воды и воды, выделяющейся при образовании амидной связи и последующей поликонденсации оксикислоты. Найденная нами в отдельных опытах разница между количеством равновесной при комнатной температуре воды в сухих исходных пленках и в термообработанных пленках, изменяется от 2 до 12% при изменении исходного состава пленок от 1 : 1 до 1 : 10. Количество воды, выделяющейся в результате поликонденсации, рассчитывали с учетом степени превращения мономера в полимер, оцененной по данным ИК-спектров. Сравнение потери массы при термообработке с расчетными потерями воды показывает, что при эквивалентном и небольшом избытке гликолевой кислоты практически вся кислота при термообработке остается в пленке (таблица, образцы 1 и 2), при большом избытке кислоты потери массы при термообработке существенно превышают рассчитанные (таблица, образцы 3 и 4), т.е. одновременно с поликонденсацией происходит испарение окклюзированной в пленке кислоты. Это коррелирует с данными спектроскопии: оптическая плотность



**Рис. 3.** Изменение степени набухания пленок  $B$  в воде в зависимости от мольного соотношения кислота : хитозан  $X$ :  $1, 1'$  – исходные пленки хитозана в О-форме,  $2, 2'$  – термообработанные пленки,  $3, 3'$  – пленки, переведенные в О-форму после термообработки. Пленки сформованы из растворов хитозана в гликолевой кислоте ( $1-3$ ) и в муравьиной кислоте ( $1'-3'$ ).

полосы  $1740\text{ см}^{-1}$  в спектрах пленок с исходным соотношением  $1 : 1$  практически не изменяется в процессе термообработки, а в спектрах пленок с исходным соотношением  $1 : 10$  уменьшается приблизительно вдвое.

При отмывке щелочью термообработанных пленок большая часть оксикислоты удаляется (таблица). Как следует из анализа ИК-спектров, в процессе отмывки удаляются цепочки олигомера ( $1740\text{ см}^{-1}$ ), а также мономер в ионизированной форме ( $1580\text{ см}^{-1}$ ), но остаются звенья оксикислоты, связанные с хитозаном амидной связью (Амид I и Амид II). Значит, количество оставшейся в пленках оксикислоты после термообработки и отмывки щелочью может служить показателем степени N-ацилирования хитозана оксикислотой в данных условиях. Анализ рассчитанных соотношений компонентов в пленках, переведенных после термообработки в форму полиоснования, показывает, что максимальная степень N-ацилирования термообработанных пленок с исходным соотношением  $1 : 10$  в  $\sim 2.5$  раза больше степени N-ацилирования пленок с исходным соотношением  $1 : 1$  (таблица), что удовлетворительно совпадает с соответствующими расчетами по ИК-спектрам. Увеличение степени N-ацилирования в исследованном ряду соотношений происходит непропорционально исходному содержанию оксикислоты. При концентрации гликолевой кислоты, достаточной для достижения

максимальной при заданной температуре концентрации солевых связей, дальнейшее увеличение избытка оксикислоты мало влияет на количество солевых связей и соответственно на соотношение солевых и амидных связей после термообработки.

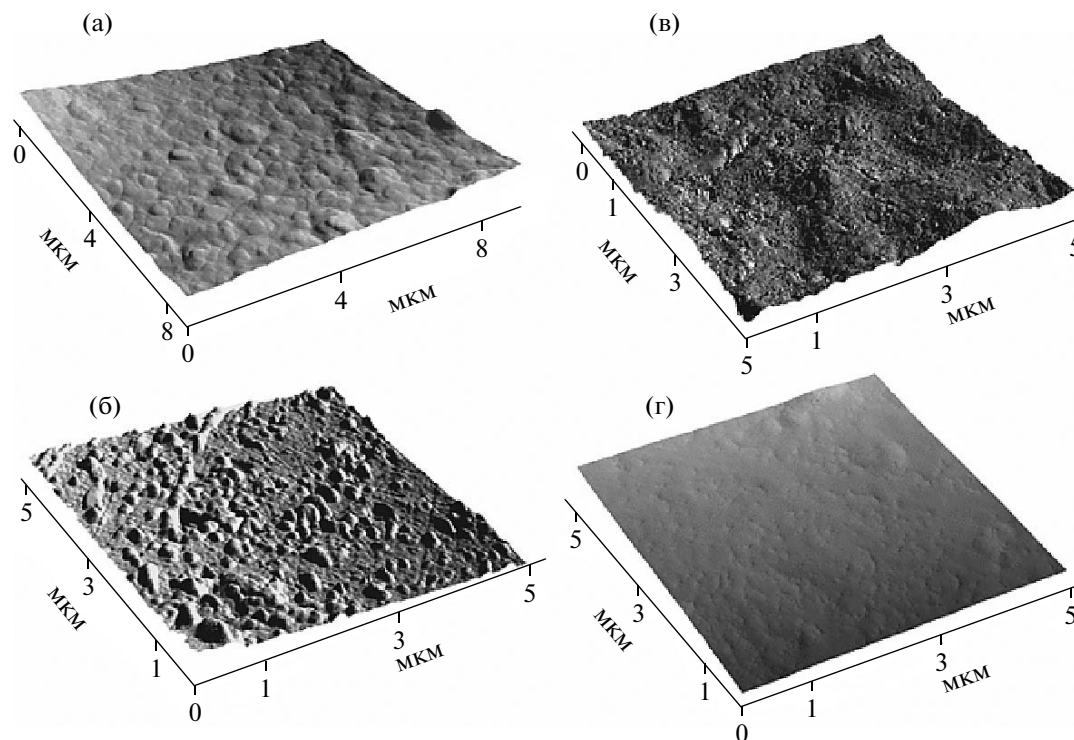
При оценке реальной длины привитых цепей полигликолевой кислоты нужно учесть, что она должна быть несколько меньше рассчитанного по данным гравиметрии количества звеньев оксикислоты на одну амидную связь (таблица), так как в процессе термообработки некоторая часть оксикислоты может оставаться в пленках в виде соли и удаляется при переводе пленок в форму полиоснования вместе с цепочками поликислоты. Несмотря на это замечание, сопоставление данных гравиметрии и ИК-спектроскопии подтверждает факт образования и прививки на хитозан олигомерных цепей гликолевой кислоты при термообработке наполненных гликолевой кислотой хитозановых пленок во всем изученном диапазоне соотношений.

Сорбционные свойства хитозановых пленок, модифицированных полигликолевой кислотой, исследовали в сравнении с пленками, отлитыми из растворов в муравьиной кислоте при тех же соотношениях компонентов и обработанными в тех же условиях. Муравьиная кислота была выбрана из-за близких значений констант диссоциации гликолевой и муравьиной кислот.

Как видно на рис. 3, степень набухания в воде хитозановых пленок в основной форме относительно невысока, причем для сформованных из растворов в муравьиной кислоте она ниже, чем для сформованных из растворов в гликолевой кислоте (рис. 3, кривые  $1$  и  $1'$ ).

Степень набухания после термообработки возрастает, но для пленок, отлитых из гликолевой кислоты, гораздо меньше, чем для пленок из муравьиной кислоты (рис. 3, кривые  $2$  и  $2'$ ), что указывает на гидрофобизацию хитозана вследствие прививки полигликолевой кислоты. Относительный рост набухания этих пленок с увеличением исходного избытка гликолевой кислоты (рис. 3, кривая  $2$ ) можно связать с эффектом разупорядочения надмолекулярной структуры по мере увеличения количества и удлинения полиэфирных цепочек, в результате чего возрастает число доступных сорбционных центров.

После перевода в форму полиоснования термомодифицированных полигликолевой кислотой пленок их степень набухания увеличивается (рис. 3, кривая  $3$ ); это свидетельствует о более рыхлой структуре пленок в О-форме по сравнению с термообработанными. Увеличение степени набухания, практически пропорциональное исходному содержанию кислоты в пленке, показывает, что набухание происходит не только за счет индуцированной пористости, но и за счет пори-



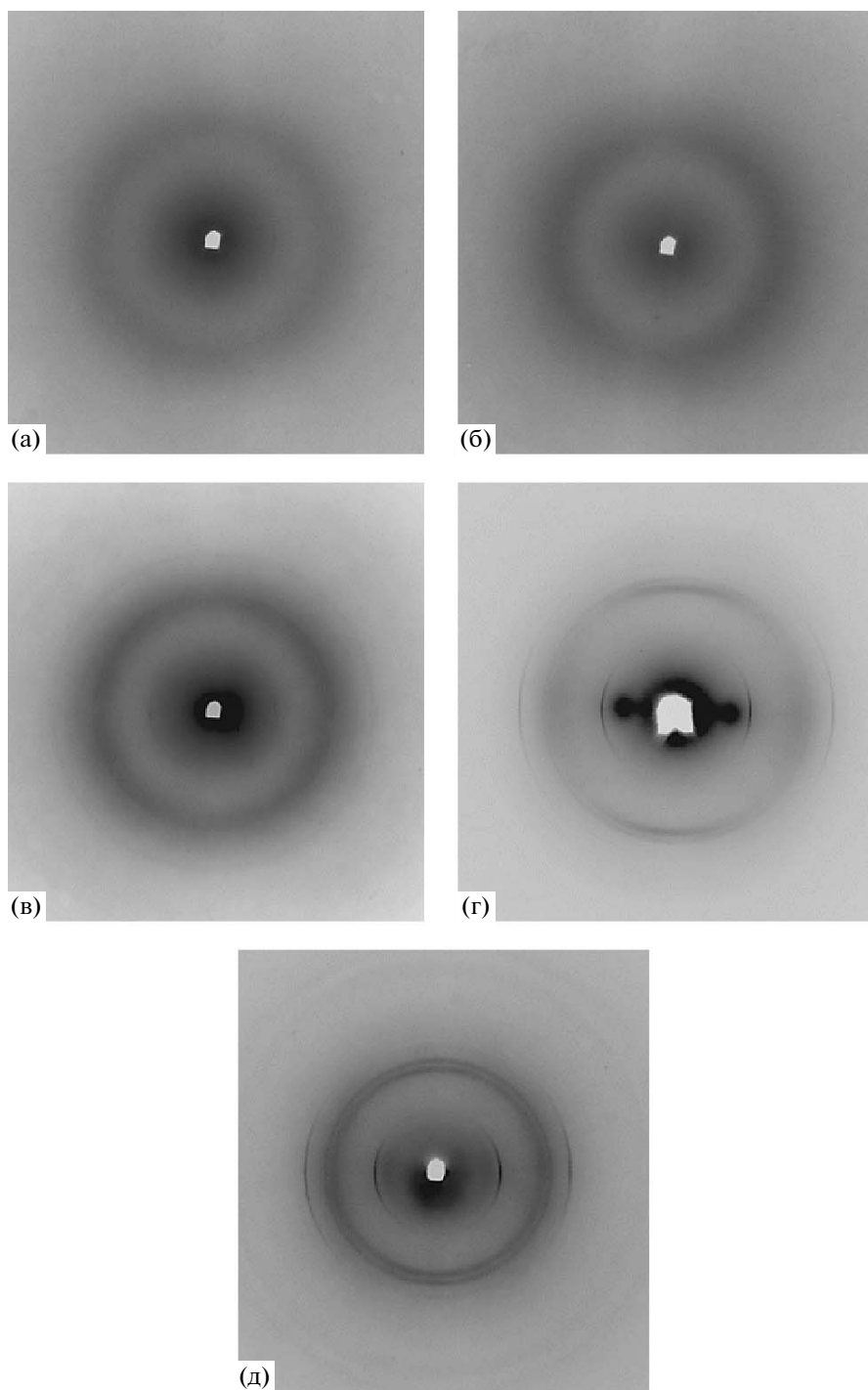
**Рис. 4.** АСМ-снимки поверхности термообработанных (а, в) и переведенных после термообработки в форму полиоснования (б, г) пленок, сформированных из гликолевых (а, б) и муравьиных (в, г) растворов хитозана при десятикратном избытке кислоты.

стости, образовавшейся в результате деструкции полигликолидных цепей в щелочной среде. Противоположным образом изменяется степень набухания пленок, сформированных из растворов в муравьиной кислоте. Перевод в форму полиоснования термообработанных пленок понижает степень их набухания в воде почти в 2 раза (рис. 3, кривая 3'), что указывает на интенсивность релаксационных процессов, приводящих к образованию более плотной структуры.

АСМ-снимки поверхности термообработанных и переведенных в форму полиоснования пленок могут служить иллюстрацией происходящих изменений. Для пленок модифицированного хитозана характерна структурная однородность поверхности, т.е. модифицирующий агент распределяется равномерно (рис. 4а). После перевода в форму полиоснования поверхность пленок становится менее однородной (рис. 4б). Противоположным образом изменяется картина поверхности пленок, отлитых из растворов в муравьиной кислоте. После термообработки они имеют сильно развитую поверхность (рис. 4в), что можно объяснить интенсивным удалением растворителя при повышении температуры. После перевода в форму полиоснования поверхность пленки становится более гладкой (рис. 4г).

Предлагаемая схема превращений качественно подтверждается изменениями в картине боль-

шеугового рентгеновского рассеяния. Как видно на рис. 5, пленки хитозана, сформированные из водных растворов кислот, характеризуются заметным снижением степени кристалличности по сравнению с исходным хитозаном: на рентгенограмме наблюдаются лишь два размытых максимума с межплоскостными расстояниями  $d \sim 9.2 \text{ \AA}$  и  $d \sim 4.35 \text{ \AA}$ . Такие изменения можно объяснить внедрением гликолевой кислоты в решетку хитозана при образовании соответствующей соли (рис. 5а). Еще больше картина рассеяния меняется после термообработки полученных пленок: за счет прививки боковых полигликолидных цепей хитозан полностью аморфизуется (рис. 5б). Однако после отмывки термообработанных пленок щелочью картина рентгеновского рассеяния, характерная для хитозана, практически полностью восстанавливается. При этом образуется плоскостная текстура, рефлекс 020 находится на экваторе рентгенограммы, т.е. плоскости (0k0) лежат параллельно плоскости пленки. Интересно отметить, что текстура выражена тем сильнее, чем меньше толщина пленки и больше избыток гликолевой кислоты (рис. 5в–5д). Образование текстуры можно объяснить анизометрией кристаллитов хитозана, которые при сушке набухших отмываемых пленок стремятся быть параллельными плоскости подложки. На рентгенограммах наблюдается также вторая серия узких экваториаль-



**Рис. 5.** Фоторентгенограммы хитозановых пленок, сформированных из растворов в гликолевой кислоте: а – высушенная на воздухе; б – термообработанная; в–д – пленки, переведенные в форму полиоснования после термообработки, сняты при параллельном направлении рентгеновского пучка. Образцы сформованы при десятикратном избытке кислоты (а–г) и при эквимольном соотношении компонентов (д). Толщина пленок 50–70 (а–в) и 25–30 мкм (г, д).

ных рефлексов с  $d \sim 7.2$  и  $3.58 \text{ \AA}$  и изотропного рефлекса с  $d \sim 3.86 \text{ \AA}$ , природа которых к настоящему времени не ясна.

Представленные результаты показывают возможность синтеза привитых сополимеров

хитозана и алифатических полиэфиров путем термической поликонденсации оксикислот в наполненных оксикислотами пленках хитозана. Отсутствие каталитических добавок тяжелых металлов, а также исследованные свойства сополимер-

ных пленок позволяют использовать их в медико-биологических целях, в том числе в качестве разделительных мембран.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нудьга Л.А.* // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.Р. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002.
2. *Ravi Kumar M.N.V., Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Sashiva H., Domb A.J.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 12. P. 6017.
3. *Zong Z., Kimura Y., Takahashi M., Yamani H.* // Polymer. 2000. V. 41. № 3. P. 899.
4. *Toffey A., Samaranayake G., Frazier C.E., Glasser W.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. № 1. P. 75.
5. *Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Зоткин М.А., Матушкина И.Н., Герасимов В.И., Зезин С.Б., Оболонкова Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2035.
6. *Зоткин М.А., Вихорева Г.А., Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 359.
7. *Агеев Е.П., Вихорева Г.А., Матушкина И.Н., Пчелко О.М., Гальбрайт Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 333.
8. *Qu X., Wirsén A., Albertsson A.-C.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 12. P. 3186.
9. *Qu X., Wirsén A., Albertsson A.-C.* // Polymer. 2000. V. 41. № 13. P. 4841.
10. *Богомолова Т.Б., Поляков Д.К.* // Матер. XI Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Казань, 2004. Т. 1. С. 6.
11. *Brugnerotto J., Lizardi J., Goucoolea F.M., Arquelles-Monal W., Desbrieres J., Rinaudo M.* // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3569.



УДК 541.64:547.241.537.3

## НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ: ПРОТОНИРОВАННЫЕ ПОЛИАЛКИЛАМИНОФОСФАЗЕНЫ

© 2009 г. Д. Р. Тур\*, Д. В. Пергушов\*\*, И. А. Бабин\*\*, В. С. Папков\*, А. Б. Зезин\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 20.01.2009 г.  
Принята в печать 17.03.2009 г.

Аминолизом линейного сверхвысокомолекулярного полидихлорфосфазена в твердой фазе синтезированы и охарактеризованы элементоорганические полиоснования — полиметил- и полиэтил-аминофосфазены. В водном растворе в присутствии HCl на их основе получены катионные полиэлектролиты. На примере взаимодействия с полистиролсульфонатом натрия и полифосфатом натрия показано, что с анионными полиэлектролитами они образуют интерполиэлектролитные комплексы.

Создание новых гибридных макромолекулярных структур и полимерных материалов является одним из актуальных направлений современной полимерной науки. Один из перспективных подходов к получению таких гибридных систем — образование противоположно заряженными макромолекулами интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК). До настоящего времени основным объектом исследования были ИПЭК, образованные карбоцепными полиэлектролитами [1, 2]. На наш взгляд, элементоорганические полимеры также представляют значительный интерес в качестве одного из компонентов ИПЭК, предназначенных быть основой гибридных материалов разнообразного технического и медицинского применения. Это связано с тем, что такие элементоорганические полимеры с неорганической основной цепью, как полифосфазены (ПФ), обладают рядом специфических свойств, которые делают их привлекательными для модификации свойств синтетических и природных полимеров (высокая гибкость макромолекул, амфифильный характер с ярко выраженной гидрофобностью, высокая газопроницаемость, низкая поверхностная энергия, хорошая биосовместимость и широкие возможности функционализации боковых групп [3, 4]).

В этом аспекте весьма привлекательными объектами исследования являются полиаминофосфазены, атомы азота в  $-P=N-$ остове которых должны быть, в принципе, способны к протонированию, как в низкомолекулярных аминокциклофосфазенах [5]. В данном случае при опреде-

ленных типах боковых аминозаместителей они как слабые полиоснования в присутствии сильной кислоты могут быть растворимы в воде и проявлять полиэлектролитные свойства. В протонированном состоянии основной полифосфазеновой цепи их можно рассматривать как новый тип “неорганических” полиэлектролитов с определенной органической составляющей. Свойства таких полиэлектролитов практически не описаны в литературе. Среди них наиболее перспективными нам представляются полиалкиламинофосфазены (ПААФ) с боковыми метилированными и этилированными аминогруппами. Согласно работам [6, 7], ПААФ действительно растворяются в разбавленной соляной кислоте, однако их полиэлектролитные свойства до сих пор не исследованы.

Существенным фактором, определяющим стабильность и фазовое поведение ПФ, является дефектность фосфазеновой цепи (наличие боковых ответвлений, групп OH), возникающая в процессе синтеза исходного прекурсора — полидихлорфосфазена (ПДХФ) и его последующего химического превращения в соответствующий полиорганосфазен вследствие побочных реакций [4]. В этой связи крайне важным представляется выбор метода синтеза ПААФ, обеспечивающего минимальное содержание структурных дефектов. В настоящей работе рассмотрен новый подход к синтезу полиметил- (ПМАФ) и полиэтиламинофосфазена (ПЭАФ), который основан на использовании линейного высокомолекулярного бездефектного ПДХФ и его твердофазного аминолиза. Представлены результаты исследова-

E-mail: tur@ineos.ac.ru (Тур Дзидра Рудольфовна).

**Таблица 1.** Условия и результаты синтеза ПААФ

Исходные компоненты			Условия аминолита		Выход полимера	
ПДХФ, г	амин	количество амина, мл	температура, °С	время, ч	количество, г	% от теоретического
4.64	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	90	-20...-15	22	4.06	96.5
7.14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	80	0-6	70	8.06	98.3

**Таблица 2.** Результаты элементного анализа ПААФ

ПААФ	Брутто-формула	Элементный анализ, % (вычислено/найдено)					N : P	P : Cl
		P	N	C	H	Cl		
ПМАФ	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> P	<u>29.48</u>	<u>39.99</u>	<u>22.86</u>	<u>7.67</u>	—	2.9	16
		29.50	38.05	21.42	7.29	2.08		
ПЭАФ	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> P	<u>23.26</u>	<u>31.56</u>	<u>36.09</u>	<u>9.08</u>	—	3.0	26
		23.00	31.61	36.01	8.95	1.08		

ния их растворимости в водных средах и способности взаимодействовать с противоположно заряженными макромолекулами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПМАФ и ПЭАФ синтезировали аминолитом ПДХФ, который получали полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена, содержащего 0.1 мол. % октахлорциклотетрафосфазена, в цельнопаяной аппаратуре из пирекса (после предварительного прогревания и последующей сублимации) при 250°С в течение 50 ч по ранее разработанной методике [8]. Выход высокомолекулярного линейного (не содержащего разветвленных макромолекул) ПДХФ составил около 85%,  $[\eta]_{\text{ПДХФ}} = 4.16$  дл/г (толуол, 25°С). Молекулярную массу ПДХФ рассчитывали из  $M_w$  его гидролитически устойчивого тетрафторпропоксипроизводного по аналогии с работой [9]; она равна  $\sim 5 \times 10^6$ . Согласно работе [9], ПДХФ, синтезированный по использованной методике, имеет сравнительно узкое ММР с  $M_w/M_n \leq 1.4$ .

Замещение хлора в ПДХФ на аминогруппы осуществляли путем гетерогенной реакции непосредственного взаимодействия ПДХФ с соответствующим амином. Для связывания образующегося HCl использовали избыток амина. Реакционную колбу, снабженную трубками для подачи и отвода аргона, заполняли сухим аргоном. Необходимое количество газообразного метиламина или этиламина (фирмы "Merck") пропускали через колонку с молекулярными ситами 3 Å и конденсировали в реакционную колбу при охлаждении. Затем из реторты постепенно добавляли твердый ПДХФ в виде блочного материала (максимальный размер до 5 × 5 × 5 мм). Аминолит про-

водили в атмосфере аргона при определенных температурах и продолжительности реакции. По окончании аминолита избыток амина декантировали, а полимер промывали метанолом до отсутствия хлорид-иона. После промывки полимер отфильтровывали и сушили до постоянной массы при комнатной температуре и остаточном давлении 1.38 Па. Условия и результаты синтеза ПААФ в гетерогенных условиях приведены в табл. 1 и 2.

Вискозиметрические измерения выполняли в модифицированном вискозиметре Уббелодде при 25°С. Молекулярно-массовые характеристики ПААФ, а также гидродинамические размеры их макромолекул в 0.1 М водном растворе HCl определяли, используя малоугловой лазерный фотометр рассеянного света "Chromatix KMX-6/DC" фирмы "Milton Roy" (США), снабженный в качестве источника света He-Ne-лазером мощностью 5 мВт,  $\lambda = 630$  нм, при угле рассеяния 6°–7°. Инкремент показателя преломления  $dn/dc$  растворов ПААФ в 0.1 М HCl измеряли с помощью дифференциального рефрактометра "Chromatix KMX-16" фирмы "Milton Roy" (США) с He-Ne-лазером мощностью 2 мВт в качестве источника света,  $\lambda = 630$  нм. Для определения величины  $dn/dc$  растворы ПААФ в 0.1 М HCl предварительно диализовали относительно 0.1 М HCl в течение 3 дней, а диализат использовали для приготовления растворов полимеров различной концентрации. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света получали с помощью 72-канального коррелометра "Photocor" фирмы "Photocor Corp." (США). Данные статического светорассеяния обрабатывали по уравнению Дебая, а анализ автокорреляционных функций для получения значений  $z$ -среднего коэффициента трансляционной диф-

фузии, которые использовали для расчета гидродинамического радиуса макромолекул ПААФ согласно уравнению Стокса–Эйнштейна, проводили методом кумулянтов. Все образцы для светорассеяния тщательно обеспыливали трехкратным фильтрованием через фильтры “Nylon 13-NV” фирмы “Millipore” (Германия) со средним размером пор 0.45 мкм.

В качестве анионных полиэлектролитов в работе использовали полистиролсульфонат натрия (ПСС-Na) с  $M_w = 7 \times 10^4$  (Aldrich Chemical Company, Inc., США) и полифосфат натрия (ПФ-Na) с  $M_n = 2.15 \times 10^5$ , синтезированный и охарактеризованный, как описано в работе [10]. Растворителем служила очищенная двойной перегонкой вода. Для приготовления водных растворов HCl и NaOH брали соответствующие фиксаналы (Германия), NaCl фирмы ICN (США) использовали без дополнительной очистки.

Растворимость ПААФ в водных средах и их взаимодействие с противоположно заряженными полиэлектролитами исследовали методом турбидиметрического титрования с помощью двухлучевого спектрометра “Perkin-Elmer Lambda EZ 201” (США) при длине волны 500 нм. Поскольку характеристическое молекулярное поглощение света полимерами при этой длине волны отсутствует, наблюдаемое изменение величины оптической плотности обусловлено рассеянием света в системе. Оптическую плотность измеряли при непрерывном перемешивании титруемого раствора и при комнатной температуре. Интервал между добавлением последовательных порций титранта составлял 1–2 мин. Значение pH титруемого раствора определяли с помощью pH-ионмера “Экотест-120” (Россия) со стеклянным электродом.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Nicolet Magna-750” фирмы “Bruker” в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ . Спектры обрабатывали с использованием включенных в обеспечение прибора программ на ЭВМ IBM-PC. Образцы готовили нанесением пленок ПФ на пластинки KBr и CaF<sub>2</sub>, а также прессованиям таблеток с KBr.

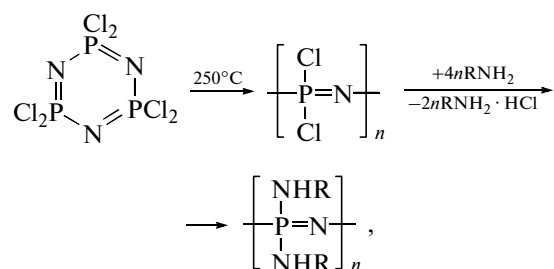
Спектры ЯМР <sup>31</sup>P записывали при комнатной температуре на спектрометре Avance™ 400 фирмы “Bruker” с рабочей частотой 161.97 МГц. Химические сдвиги ядер <sup>31</sup>P обрабатывали относительно внешней 85%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известен способ получения высокомолекулярных линейных полиорганофосфазенов путем реакции высокомолекулярного ПДХФ с различными нуклеофильными реагентами в растворе

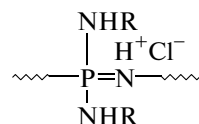
органического растворителя или смеси растворителей [5]. Ранее такой метод был использован для гомогенного синтеза ПМАФ [6] и ПЭАФ [7] аминолизом ПДХФ в растворе ТГФ и толуола соответственно. Однако полученные таким образом ПААФ имели невысокую ММ.

В настоящей работе использован новый подход к синтезу высокомолекулярных ПААФ – аминолиз ПДХФ в гетерогенных условиях (см. Экспериментальную часть), что позволило получить значительно более высокомолекулярные растворимые ПААФ. Их синтез был осуществлен в две стадии по схеме



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

По данным ИК-спектроскопии, метиламин и этиламин в гетерогенных условиях замещают РСl-группы в ПДХФ практически количественно: в ИК-спектрах ПМАФ и ПЭАФ полностью исчезает характеристическая полоса поглощения валентного колебания групп РСl в области 580  $\text{см}^{-1}$ . Об исчерпывающем замещении атомов хлора на аминогруппы свидетельствовали и ЯМР <sup>31</sup>P-спектры ПМАФ и ПЭАФ в 0.1 М водном растворе HCl, которые содержали только один синглетный сигнал при  $\delta_p = 9.64$  и 7.34 м.д. соответственно. Согласно данным элементного анализа (табл. 2), отношение N : P в них равно трем, что также предполагает полное замещение атомов Cl в исходном ПДХФ. Наличие в синтезированных полимерах остаточного хлора можно объяснить тем, что они содержат некоторое количество звеньев в форме соответствующих гидрохлоридов (6 мол. % в ПМАФ и 4 мол. % в ПЭАФ). Поскольку в циклических алкиламинофосфазенах протонируется кольцевой атом азота [5], можно полагать, что в процессе аминолиза имеет место протонирование некоторого количества основных атомов азота фосфазеновых цепей:

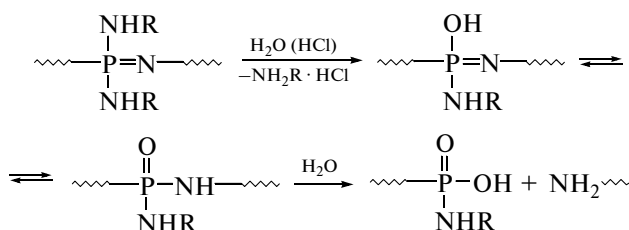


Оба ПААФ растворимы в этаноле, фторсодержащих спиртах и ТХЭ. Они не растворяются непосредственно в воде, но хорошо растворимы в сильно кислых водных растворах при pH 1–2, на-

пример в 0.1–0.01 М НСІ, вследствие протонирования дополнительного количества атомов азота фосфазеновых цепей в соответствии с приведенной выше схемой и превращения их в поликатионы. Для оценки максимального количества протонированных атомов азота ПААФ растворили в 0.1 М водном растворе НСІ при заведомо большом избытке НСІ в расчете на осново-моль полимера. Последующей лиофилизацией была удалена вода, а высушенные в вакууме до постоянной массы ПМАФ и ПЭАФ, по данным элементного анализа, содержали соответственно 14.29 и 11.77% хлора. Это отвечает ~50%-ному протонированию атомов азота цепей ПААФ.

Приведенная вязкость  $\eta_{уд}/c$  разбавленных растворов ПМАФ и ПЭАФ в указанных выше органических растворителях возрастает с уменьшением их концентрации (рис. 1, кривая 1). Однако в присутствии трифторуксусной кислоты, неорганической соли (типа NaI) или триэтиламина, являющегося сильным акцептором водородных связей [11], а также в 0.01 М водном растворе НСІ (рис. 1, кривая 2) концентрационная зависимость  $\eta_{уд}/c$  имеет обычный линейный вид. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  ПААФ и константы Хаггинса в различных растворителях приведены в табл. 3.

Измеренные методом малоуглового светорассеяния ММ характеристики ПМАФ и ПЭАФ в 0.1 М НСІ представлены в табл. 4. В этих условиях ионная сила раствора достаточно велика, что позволяет не вводить дополнительно низкомолекулярный электролит для экранирования электростатических взаимодействий. Видно, что ММ обоих ПААФ заметно меньше ММ исходного ПДХФ. Это указывает на разрыв основных фосфазеновых цепей ПМАФ и ПЭАФ при растворении в сильноокислых средах, который может быть связан с недостаточной гидролитической стабильностью боковых аминогрупп и происходить по схеме



Первая стадия представляет собой гидролитическое отщепление боковой алкиламиногруппы. Вторая стадия – это фосфазен-фосфазановая перегруппировка, равновесие которой в кислой среде сдвигается в сторону фосфазановой структуры [12]. На третьей стадии в сильно кислой среде происходит гидролиз амидной группы в основной цепи и деструкция макромолекул ПААФ.

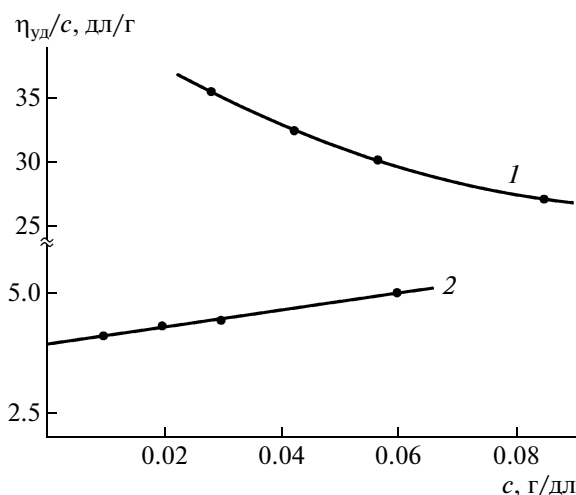


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости ПМАФ в 96%-ном этаноле (1) и 0.01 М НСІ (2).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Оценочные расчеты на основе приведенной схемы гидролитической деструкции макромолекул показывают, что наблюдаемое уменьшение их ММ отвечает конверсии 0.06 и 0.36 мол. % боковых групп в ПМАФ и ПЭАФ. Расчеты производили с использованием  $M_w/M_n \leq 1.4$  для исходных полимеров и наиболее вероятной величины  $M_w/M_n = 2$  для цепей, гидролитически деструктированных по закону случая.

При более высоких значениях рН исходных водных растворов ПААФ, приготовленных путем растворения полимеров в 0.01 М НСІ при концентрации добавленной соли NaCl 0.1 моль/л, ПЭАФ теряет свою растворимость при рН 4.0–4.5 (рис. 2), в то время как ПМАФ остается растворимым даже в щелочных средах (рН 10–11). Такое различие в поведении ПЭАФ и ПМАФ в водных средах, по-видимому, является следствием различной гидрофобности их боковых заместителей: в случае этиламиногрупп, которые, очевидно, более гидрофобны по сравнению с метиламиногруппами, ПААФ теряет растворимость уже при

Таблица 3. Гидродинамические параметры ПААФ в растворах при 25°C

ПААФ	Растворитель	$[\eta]$ , дл/г	$k_X$
ПМАФ	0.01 М НСІ	3.99	1.10
	0.1 М ТФУК в этаноле	3.75	0.52
ПЭАФ	1 мас. % NaI в этаноле	1.26	0.59
	0.01 М НСІ	4.43	0.67
	1 об. % ТЭА в ТХЭ	1.18	0.83

Примечание.  $k_X$  – константа Хаггинса, ТФУК – трифторуксусная кислота, ТЭА – триэтиламин.

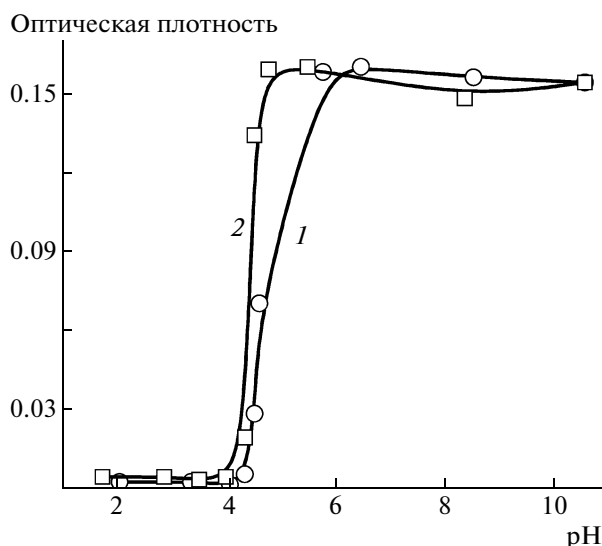
**Таблица 4.** ММ характеристики ПААФ и вторые вириальные коэффициенты их растворов в 0.1 М HCl

Полимер	$M_w$	$R_h$ , нм	$A_2$ , (моль мл)/г <sup>2</sup>
ПМАФ	$1.8 \times 10^5$	25	$1.6 \times 10^{-3}$
ПЭАФ	$3.7 \times 10^4$	7	$2.6 \times 10^{-3}$

сравнительно небольшом уменьшении величины заряда его макромолекул.

Результаты турбидиметрического титрования растворов ПААФ существенно не зависят от концентрации водного раствора HCl, в котором растворяли исходные полимеры. При повышении pH растворов ПЭАФ и ПМАФ, приготовленных их растворением в 0.1 или 0.01 М HCl, наблюдаются подобные закономерности и фазовое поведение. Так, в случае ПЭАФ, растворенного в 0.01 и 0.1 М HCl, разница значений pH, при котором в его растворах фазового разделения не происходит, не превышает 0.5, в то время как раствор ПМАФ, полученный растворением полимера в 0.01 М HCl, не претерпевает фазового разделения во всем исследованном интервале pH.

Следует отметить, что фазовое разделение водных растворов ПЭАФ является обратимым, т.е. потеря растворимости ПЭАФ при повышении и просветление его мутных дисперсий при последующем понижении pH имеют место практически при одном и том же значении pH (рис. 3). Значение pH, при котором происходит фазовое разделение водного раствора ПЭАФ, также зависит от концентрации низкомолекулярной соли (рис. 3):

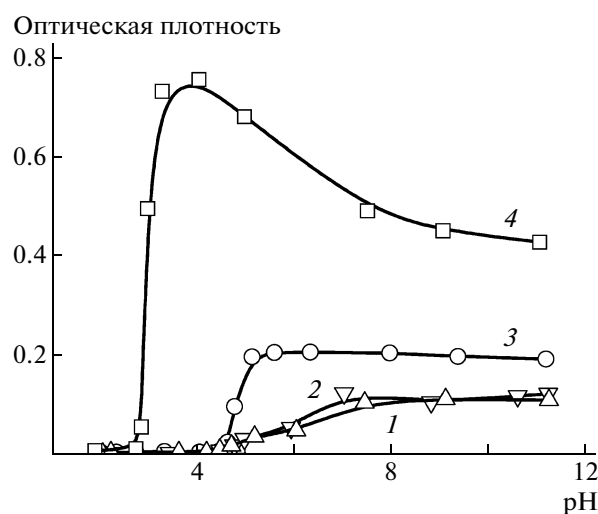


**Рис. 2.** Кривые прямого (1) и обратного (2) турбидиметрического титрования раствора ПЭАФ.  $[ПЭАФ] = 0.002$  осново-моль/л,  $[NaCl] = 0.1$  моль/л. Здесь и на рис. 3–7 растворы ПААФ приготовлены растворением полимеров в 0.01 М HCl.

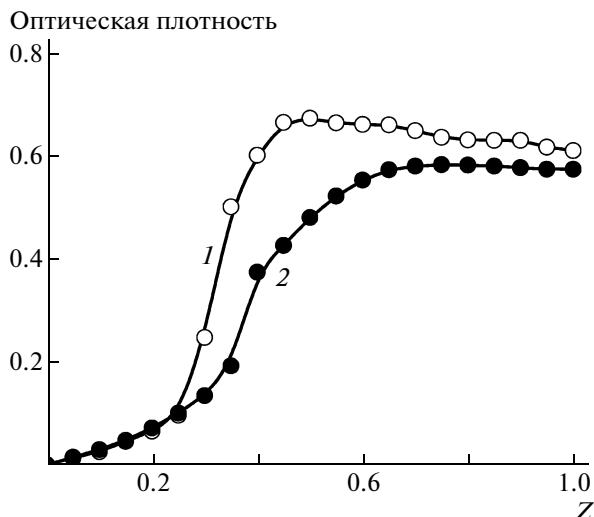
повышение концентрации NaCl до 1 моль/л приводит к тому, что ПЭАФ теряет свою растворимость уже при pH 3. Подобное поведение является очевидным следствием экранирующего эффекта низкомолекулярных противоионов, вызывающего уменьшение эффективного заряда макромолекул ПЭАФ и облегчающего процесс межмакромолекулярной ассоциации, который в конечном счете способствует макроскопическому фазовому разделению системы. В то же время при увеличении pH раствора менее гидрофобного ПМАФ, полученного путем растворения этого полимера в 0.01 М HCl, фазового разделения даже в присутствии 1 М NaCl не наблюдается. Таким образом, природа (гидрофобность) бокового заместителя ПААФ оказывает существенное влияние на растворимость этих полимеров в водно-солевых средах.

Обладая положительным зарядом в сильно-кислых средах, ПЭАФ и ПМАФ способны соединяться с анионными полиэлектролитами, например с такими, как ПСС-Na и ПФ-Na. Хорошо известно, что такого рода взаимодействие между противоположно заряженными макромолекулами приводит к образованию ИПЭК. Строение и свойства ИПЭК на основе противоположно заряженных карбоцепных полиионов к настоящему времени изучены достаточно подробно [1, 2], а взаимодействие ионогенных элементоорганических полимеров с противоположно заряженными макромолекулами не исследовано. В данной работе мы впервые изучили этот процесс на примере взаимодействия полученных ПААФ с ПСС-Na и ПФ-Na.

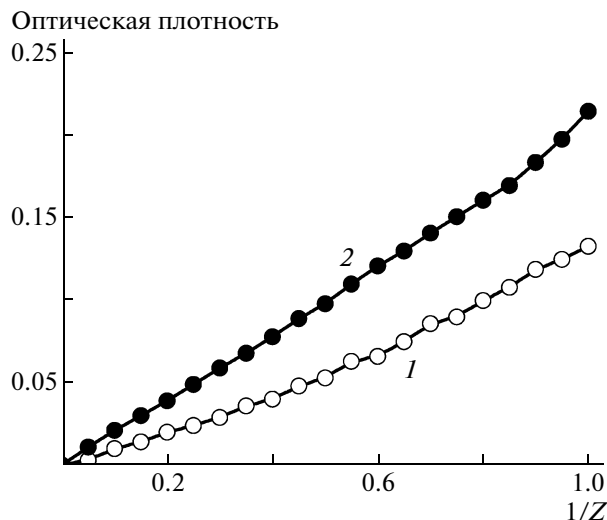
Одним из широко используемых приемов для проведения интерполиэлектролитных реакций



**Рис. 3.** Кривые турбидиметрического титрования раствора ПЭАФ.  $[NaCl] = 0$  (1), 0.01 (2), 0.1 (3) и 1 моль/л (4),  $[ПЭАФ] = 0.002$  осново-моль/л.



**Рис. 4.** Кривые турбидиметрического титрования растворов ПМАФ (1) и ПЭАФ (2) раствором ПСС-На в 0.01 М HCl;  $[PAAF]_{исх} = 0.002$ ,  $[PSS-Na]_{титрант} = 0.01$  осново-моль/л. Здесь и на рис. 5–7 рН 2,  $[NaCl] = 0.1$  моль/л.



**Рис. 5.** Кривые турбидиметрического титрования растворов ПСС-На в 0.01 М HCl растворами ПМАФ (1) и ПЭАФ (2).  $[PSS-Na]_{исх} = 0.002$ ,  $[PAAF]_{титрант} = 0.01$  осново-моль/л.  $1/z = [PAAF] : [PSS-Na]$ .

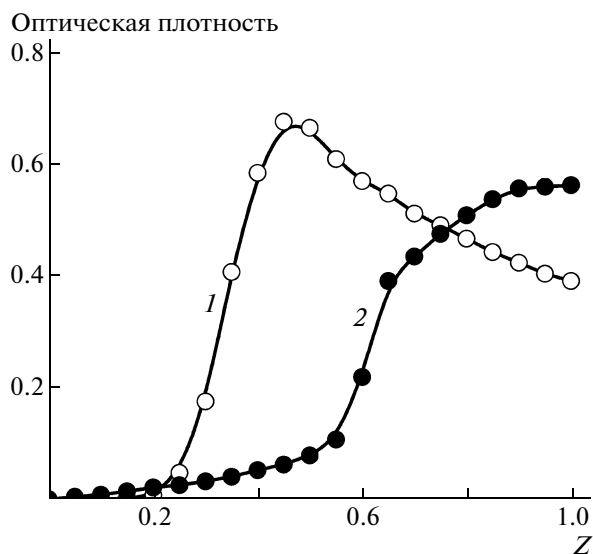
соединения является смешение водных растворов противоположно заряженных полиэлектролитов. В результате в зависимости от условий смешения (рН, ионная сила, порядок смешения, состав смеси полиэлектролитов) можно ожидать образования ИПЭК и растворимых, в основном нестехиометрического состава, и стехиометрических, в которых звенья противоположного знака заряда включены в эквивалентных соотношениях, и которые, как правило, оказываются нерастворимыми [13]. В связи с этим измерение мутности смесей водных растворов полиэлектролитов позволяет получить общее представление об особенностях комплексообразования в таких системах.

Из представленных на рис. 4 кривых турбидиметрического титрования растворов ПМАФ раствором ПСС-На следует, что введение уже первых порций 0.01 осново-моль/л раствора ПСС-На в 0.002 осново-моль/л растворы ПМАФ сопровождается появлением мутности, которая практически линейно нарастает в области малых осново-мольных соотношений между концентрациями полимерных компонентов,  $Z = [PSS-Na] : [PMAF]$ . Иными словами, в исследуемой системе при таком порядке смешения полиэлектролитов образуются нерастворимые ИПЭК, и присутствующие в избытке заряженные макромолекулы ПМАФ играют роль стабилизатора коллоидных частиц ИПЭК. Последнее отражается в сравнительно невысоких значениях относительной мутности в области малых значений  $Z$ . При дальнейшем добавлении полианионов ПСС-На существенно увеличивается мутность в области

значений  $0.3 < Z < 0.5$ , что естественно отнести за счет потери коллоидной устойчивости высокодисперсного ИПЭК из-за снижения концентрации свободного ПМАФ. Наконец при  $Z \approx 0.5$  мутность достигает максимального значения. Состав  $Z = 0.5$  отвечает составу стехиометрического электронейтрального нерастворимого ИПЭК. Этот состав хорошо соответствует предсказанному выше и отвечает равному количеству сульфогрупп ПСС полианиона и протонированных аммонийных групп ПМАФ, доля которых в макромолекулах ПМАФ составляет 0.5.

При обратном порядке смешения растворов полиэлектролитов, т.е. при введении 0.01 осново-моль/л раствора ПМАФ в 0.002 осново-моль/л раствор ПСС-На, наблюдается близкое к линейному возрастание мутности (рис. 5). В данном случае нерастворимый продукт реакции (ИПЭК) остается в высокодисперсном состоянии в интервале значений параметра  $1/Z < 1.0$ . Полученные значения мутности и характер ее изменения при изменении состава смеси полиэлектролитов на ранних стадиях процесса близки к таковым для прямого порядка смешения.

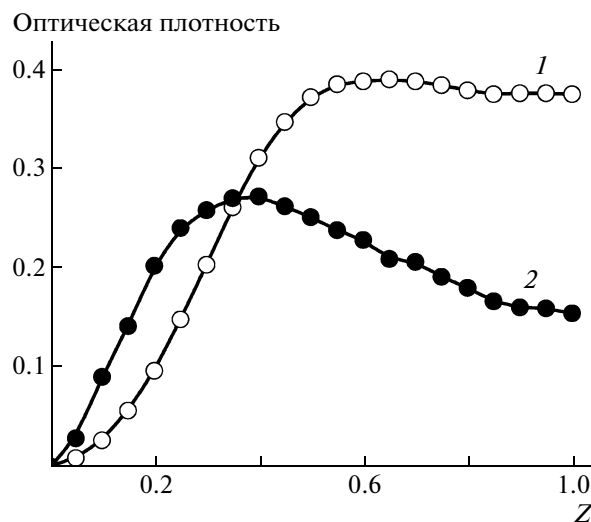
Из приведенных данных турбидиметрического титрования следует заключить, что в результате взаимодействия ПМАФ с полианионами ПСС-На при любом порядке смешения полиэлектролитов водорастворимые ИПЭК не образуются. Нерастворимые ИПЭК следует рассматривать как стехиометрические коллоидно-дисперсные частицы, стабилизированные в результате адсорбции/включения в них полиионов, присутствующих в растворе в избытке.



**Рис. 6.** Кривые турбидиметрического титрования растворов ПМАФ (1) и ПЭАФ (2) раствором ПФ-На в 0.01 М НСl;  $[\text{ПААФ}]_{\text{исх}} = 0.002$ ,  $[\text{ПФ-На}]_{\text{титрант}} = 0.01$  осново-моль/л.

В отличие от рассмотренной выше системы в растворах смесей ПФ-На и ПААФ формируются водорастворимые ИПЭК. Так, добавление ПФ-На к растворам ПААФ не сопровождается фазовым разделением, если осново-мольный состав смесей  $Z = [\text{ПФ-На}] : [\text{ПААФ}]$  не превышает некоторого предельного значения  $Z_{\text{пред}}$ . Это видно на рис. 6, на котором приведены результаты турбидиметрического титрования 0.002 осново-моль/л раствора ПААФ 0.01 осново-моль/л раствором ПФ-На. По крайней мере при значениях  $Z < 0.2$ , т.е. при значительном избытке поликатионов ПААФ в реакционной смеси не наблюдается помутнения. Отсюда следует, что при таких условиях образуются нестехиометрические водорастворимые ИПЭК, частицы которых обогащены звеньями ПААФ; иными словами, данный элементорганический полиэлектролит выполняет роль лиофилизующего полиэлектролита. Это в свою очередь открывает новые возможности получения и дизайна водорастворимых интерполиэлектролитных гибридных систем, включающих элементорганические и неорганические макромолекулы.

При обратном порядке смешения растворов полимерных компонентов (при введении 0.01 осново-моль/л раствора ПААФ в 0.002 осново-моль/л раствор ПФ-На) система уже при введении первых порций титранта мутнеет (рис. 7). Из рис. 7 также следует, что мутность возрастает при увеличении содержания ПААФ, и при  $1/Z \approx 0.3$  в случае ПЭАФ или  $1/Z \approx 0.5$  в случае ПМАФ коллоидная дисперсия, образованная частицами нерастворимых ИПЭК, теряет устойчивость. Это



**Рис. 7.** Кривые турбидиметрического титрования растворов ПФ-На в 0.01 М НСl растворами ПМАФ (1) и ПЭАФ (2).  $[\text{ПФ-На}]_{\text{исх}} = 0.002$ ,  $[\text{ПААФ}]_{\text{титрант}} = 0.01$  осново-моль/л.  $Z = [\text{ПААФ}] : [\text{ПФ-На}]$ .

означает, что ПФ-На, который в рассматриваемой области составов смесей полиэлектролитов находится в избытке, не обладает достаточно высокой лиофилизующей способностью, чтобы происходило образование растворимых ИПЭК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПМАФ и ПЭАФ являются слабыми полиоснованиями из-за наличия атомов азота в хребте макромолекул, способных в присутствии сильной кислоты протонироваться. Это обеспечивает таким полимерам растворимость в воде и полиэлектролитные свойства. В протонированном состоянии основной цепи указанные полифосфазены следует рассматривать как новый тип “неорганических” катионных полиэлектролитов. Обладая положительным зарядом в сильно кислых средах, ПЭАФ и ПМАФ способны взаимодействовать с анионными полиэлектролитами с образованием ИПЭК. Первыми примерами подобных ИПЭК являются полученные нами растворимые и нерастворимые комплексы этих ПАФ с ПСС-На и ПФ-На. В принципе, включение катионных аминофосфазеновых полиэлектролитов в структуру ИПЭК можно считать новым подходом в модификации свойств синтетических и природных полимеров. Такие комплексы вполне могут оказаться перспективными для разнообразного технического и биомедицинского применения. В этой связи упомянем работу [14], в которой нами установлена возможность применения ПЭАФ в качестве компонента биосенсоров для высокочувствительной твердофазной иммунодиагностики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов В.А.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5.
2. *Kabanov V.A.* // Multilayer Thin Films/ Ed. by G. Decher, J.V. Schlenoff. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
3. *Allcock H.R.* Chemistry and Applications of Polyphosphazenes. Hoboken; New York: Wiley Interscience, 2003.
4. *Виноградова С.В., Тур Д.Р., Васнев В.А.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 573.
5. *Оллок Г.* Фосфоразотистые соединения / Пер. с англ. под ред. Э.Е. Нифантьева. М: Мир, 1976.
6. *Allcock H.R., Cook W.J., Mack D.P.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 11. P. 2584.
7. *Allcock H.R., Kugel R.L.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 10. P. 1716.
8. *Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.Р., Казарова Н.Н.* А. с. 761495 СССР // Б.И. 1980. № 33. С. 126.
9. *Тур Д.Р., Коршак В.В., Виноградова С.В., Павлова С.-С.А., Тимофеева Г.И., Тогуадзе Ц.А., Алиханова Н.О.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 364.
10. *Strauss U.P., Winemann P.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2366.
11. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе / Пер. с англ. под ред. В.А. Каргина, И.А. Турского. М.: Мир, 1967.
12. *Володин А.А., Зеленецкий С.Н., Зимнухов Ю.А., Киреев В.В., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 5. С. 1102.
13. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1447.
14. *Евтушенко Е.Г., Курочкин И.Н., Донцова Е.А., Будашов И.А., Еременко А.В., Головаченко В.А., Польшцев Д.Г., Тур Д.Р., Пергушов Д.В., Папков В.С., Зезин А.Б., Варфоломеев С.Д.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 145.



УДК 541.64:532.9

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ МОЗАИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИЭТИЛЕНЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. Г. Назаров\*, В. И. Севастьянов\*\*, В. П. Столяров\*\*\*,  
Л. А. Евлампиева\*\*\*, В. А. Баранов\*\*\*, М. В. Гагарин\*\*\*

\*Московский государственный университет печати  
127550 Москва, ул. Прянишникова, 2а

\*\*Научно-исследовательский институт трансплантологии и искусственных органов  
123182 Москва, Щукинская ул., 1

\*\*\*27-й Научный центр Министерства обороны РФ  
105005 Москва, Бригадирский пер., 13

Поступила в редакцию 10.07.2008 г.

Принята в печать 04.03.2009 г.

На примере сульфирования серным ангидридом из газовой фазы пленок предварительно фторированного ПЭ проведено исследование одного из способов формирования мозаичных (мультиплетных) поверхностных структур, содержащих фторированные и сульфированные фрагменты макромолекул. Разработана математическая модель процесса, учитывающая существенные различия сульфирования фторированного и исходного полимеров. В результате расчетов получено аппроксимационное уравнение, описывающее изменение степени сульфирования фторированной пленки в зависимости от продолжительности сульфирования при прочих равных условиях. Показано, что рассчитанные по предложенному уравнению величины хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Методом электронной микроскопии изучены особенности морфологических изменений поверхностного слоя фторированного ПЭ в результате сульфирования.

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционно принято осуществлять модификацию поверхности и объема полимеров равномерно с получением преимущественно однородной молекулярной структуры [1–3]. Во многих случаях таким путем получены принципиально новые полимерные материалы с комплексом требуемых свойств [4–6]. Вместе с тем значительный научный интерес представляет создание гетерогенных поверхностных нано-, микро- и макроструктур и разноразмерных молекулярных образований на основе известных полимеров, позволяющих реализовать высокий градиент поверхностных характеристик и разнообразный структурный и молекулярный “дизайн”.

Ранее [7, 8] нами были рассмотрены кинетика, морфология и математические модели формирования поверхностных слоев фторированных и сульфированных полимеров, которые в результате модификации приобретают комплекс существенно улучшенных свойств. Однако помимо важнейшей задачи получения стабильных и

устойчивых к внешним воздействиям поверхностных слоев с максимальной гидрофобностью (при фторировании – близкой к ПТФЭ [9]) или предельной гидрофильностью (при сульфировании – большей, чем у известных полярных полимеров [9]), представляет значительный научный и практический интерес создание поверхностных мозаичных (мультиплетных) химически неоднородных структур с различной степенью их локализации.

Методы гетерофазного фторирования и сульфирования такого полимера, как ПЭ, почти идеально подходят для экспериментального воспроизведения подобных структур. Действительно, на полимере, содержащем в макромолекулах преимущественно метиленовые звенья, реакциями фторирования и сульфирования можно получать разноразмерные [10] би- и полифункциональные молекулярные фрагменты, формируя контролируемую химическую структуру в пределах сегмента макромолекулы.

Цель настоящей работы – разработка математической модели процесса сульфирования предварительно фторированного ПЭ с учетом структурной неоднородности поверхностных слоев полимера и изучение особенностей морфологии поверхности последовательно модифицированного полимера и его биосовместимых характеристик.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-08-00109-а и 08-03-13513-офи\_ц).

E-mail: nazarov2@mtu-net.ru (Назаров Виктор Геннадьевич).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили экструдированные пленки ПЭНП толщиной 100 мкм промышленного производства (Дорхимзавод, г. Москва) с прочностью при растяжении 14.7 МПа, относительным удлинением при разрыве 300%, плотностью 919–929 кг/м<sup>3</sup>, степенью кристалличности 55–60%.

Модификацию пленок ПЭНП проводили элементарным фтором (15 об. % в смеси с гелием) при 20°C и атмосферном давлении по разработанной методике [11]. Сульфирование осуществляли по методике [12] при 50°C, давлении серного ангидрида ниже атмосферного и его концентрации 0.06 кг/м<sup>3</sup>. В обоих случаях применяли предварительное и последующее (после модификации) вакуумирование реактора с образцами полимера.

Степень модификации определяли по результатам химического элементного анализа и гравиметрическим методом как отношение массы образовавшихся функциональных групп (фтор- или сульфогрупп) к площади поверхности обрабатываемого образца. Вводимые функциональные группы идентифицировали методами ИК-спектроскопии в режиме МНПВО.

Для формирования мультиплетных поверхностных структур предварительно готовили пленки ПЭНП со средней степенью фторирования  $C_A^F = 3 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>, обеспечивающей возможность проявления специфических свойств фторированных пленок в достаточной степени.

Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа “Stereoscan-360” фирмы “Cambridge Instrument”. Фотографирование поверхности полимера, покрытого тонким (5–10 нм) слоем золота, осуществляли при 10000-кратном увеличении. Для выявления макроскопической неоднородности поверхности образца осуществляли многократное фотографирование при идентичных условиях в разных местах пленки.

Образцы полимерных материалов в виде пленок и катетеров (трубок) испытывали двумя методами. Радиоизотопным методом определяли адгезию тромбоцитов *in vitro* по относительному показателю адгезии тромбоцитов, равному отношению количества тромбоцитов на поверхности модифицированного и исходного полимеров. Чем выше этот показатель, тем выше тромборезистентные свойства модифицированного полимера. Вторым методом измеряли степень активации системы комплемента, индуцированной образцами материалов. Условия испытаний: свежая сыворотка крови человека, время инкубации 60 мин, температура 37°C, критерий определения — константа индуцированной активности комплемента  $K_{инд}$ . Испытания проводили по из-

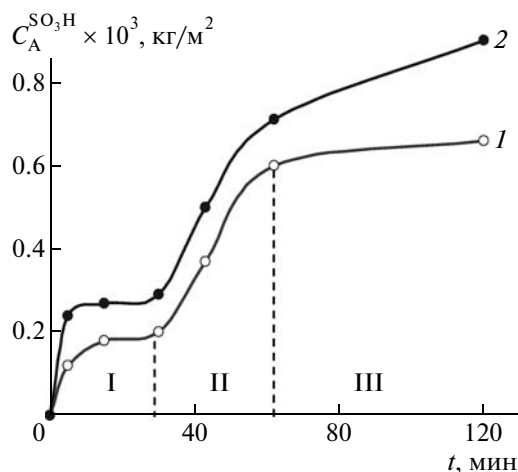


Рис. 1. Зависимость степени сульфирования предварительно фторированной пленки ПЭНП от времени обработки серным ангидридом без промежуточной стадии термообработки (1) и с термообработкой (2) при 90°C в течение 15 мин.

вестным методам [13] в Научно-исследовательском институте трансплантологии и искусственных органов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [14–16] показано, что при больших степенях модификации поверхностно фторированную пленку целесообразно рассматривать как двух- или трехслойную систему с присущим ей комплексом свойств. В данном случае поверхностный слой фторированного ПЭ по химическому строению близок к аналогичным статистическим фторсополимерам, при этом переходный (от немодифицированного объема к модифицированному поверхностному слою) слой в известной мере адекватен блок-сополимеру, в котором на границе с поверхностным слоем расположены модифицированные фрагменты, а на границе с объемом полимера — сегменты исходного полимера.

Сульфирование предварительно фторированного ПЭ серным ангидридом как во фторированном слое, так и в исходном полимере протекает с образованием преимущественно сульфогрупп. Ранее была изучена кинетика этого процесса [10]. Кинетические зависимости степени сульфирования  $C_A^{SO_3H}$  фторированных пленок ПЭНП без термообработки (кривая 1) и с промежуточной (между различными способами модификации) термообработкой (кривая 2) приведены на рис. 1. Для обеих кривых характерен ярко выраженный двухстадийный вид. В целом в кинетике сульфирования предварительно фторированных образцов условно можно выделить три участка.

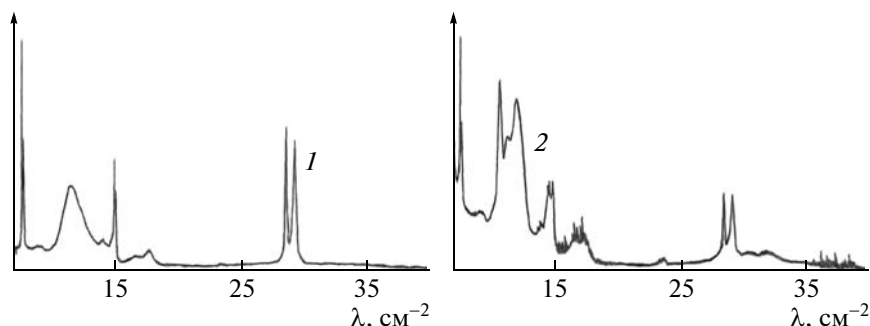


Рис. 2. ИК-спектры МНПВО пленок ПЭНП: 1 – фторированная ( $C_A^F = 1.7 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>), 2 – сульфированная после фторирования ( $C_A^{SO_3H} = 0.26 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup>).

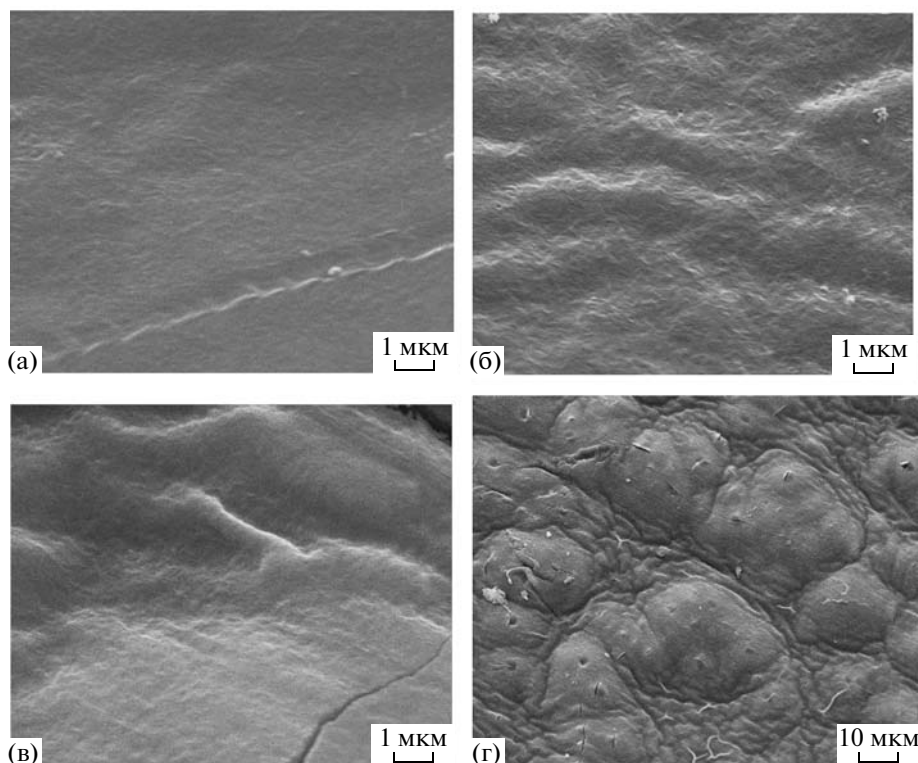
На начальной стадии (участок I) для предварительно фторированного ПЭНП видна традиционная, но “растянутая” по сравнению с исходным ПЭНП [12] кинетика сульфирования и более низкая (в 20–150 раз) степень сульфирования, что обусловлено существенно меньшим количеством реакционноспособных центров на фторированной поверхности полимера. На этой стадии процесс аналогичен сульфированию фторопластов, имеющих в макромолекулах атомы водорода, подтверждением чего являются близкие значения  $C_A^{SO_3H}$  для различных поверхностно сульфированных фторопластов (от  $0.1 \times 10^{-3}$  до  $0.8 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup> [9]) и сульфированного с предварительным фторированием ПЭНП. На участке II процесс сульфирования ускоряется, что обусловлено проникновением серного ангидрида до нефторированных слоев ПЭ, а также диффузией серного ангидрида вглубь полимера по дефектам фторированного слоя [17], который образуется в результате локального разогрева, вызванного экзотермичностью процесса сульфирования полимера. На участке III процесс выходит на стационарный режим сульфирования преимущественно исходного ПЭ. Исходя из этого наиболее вероятны следующие варианты процесса сульфирования предварительно фторированного ПЭ: 1) сульфирование фторированного поверхностного слоя по оставшимся после фторирования атомам водорода, 2) сульфирование глубинных, нефторированных слоев исходного полимера по дефектам фторированного поверхностного слоя, 3) сульфирование путем диффузии серного ангидрида через фторированный поверхностный слой как частично фторированных приповерхностных слоев, так и затем исходного полимера. По порядку реализации эти варианты, очевидно, следует расположить как 1, 2 и 3, а по интенсивности – 2, 3 и 1.

Элементным химическим анализом модифицированных подобным образом пленок ПЭНП подтверждено наличие в них фтора и серы, а

ЭСХА- [11, 12] и ИК-спектры выявили соответствующие функциональные группы. Анализ ИК-спектров (рис. 2) показывает, что в спектре фторированного образца присутствует область поглощения 1050–1250 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям групп CF, CF<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub>. В то же время в спектре присутствуют полосы поглощения метиленовых групп исходного ПЭНП (2850 и 2925 см<sup>-1</sup>), что, по-видимому, связано с их частичным наличием во фторированном слое и с тем, что глубина сканирования по методу МНПВО составляет 5–7 мкм, а толщина фторированного слоя 0.1–1.5 мкм. В результате сульфирования поверхностно фторированного ПЭНП в ИК-спектре появляются полосы, отвечающие сульфогруппе (полосы поглощения 1040 и 1165 см<sup>-1</sup> для связи S=O и 3050–3300 см<sup>-1</sup> для связи O–H), а полосы, характерные для метиленовых групп, практически исчезают, что свидетельствует о большей степени и глубине сульфирования.

Фотографии поверхности пленок ПЭНП, выполненные на электронном микроскопе для различного времени сульфирования предварительно фторированных образцов, дают информацию не только о морфологии поверхности последовательно фторированного и сульфированного полимера, но и о динамике этого процесса (рис. 3). Видно, что при временах сульфирования фторированной пленки, соответствующих первой стадии процесса (рис. 1), наблюдается однородное изменение морфологии поверхностного слоя, заключающееся в образовании волнистой поверхности с размером волн  $\sim 1 \times 2$  мкм. При временах сульфирования предварительно фторированного образца, соответствующих второй стадии процесса, морфологические изменения поверхностного слоя носят более существенный характер, что отражается формированием бугорков размером до  $5 \times 5$  мкм и складчатых структур между ними.

Вероятно, на первой стадии имеет место преодоление серным ангидридом поверхностного фторированного слоя, которое сопровождается



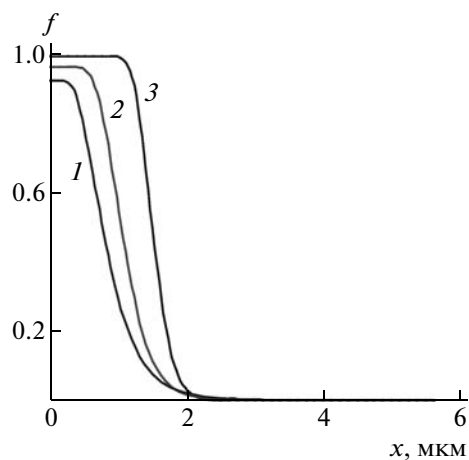
**Рис. 3.** Микрофотографии исходной пленки ПЭНП (а), а также фторированной пленки, сульфированной в течение 20 (б) и 40 мин (в, г).

процессами по вариантам 1 и 3. На второй стадии начинается интенсивное сульфирование глубинных слоев исходного ПЭ. В силу структурной неоднородности поверхностных слоев полиэтилена [17] последний процесс происходит, очевидно, в первую очередь в аморфных областях полимера, сопровождается значительным увеличением мольного объема сульфированного полимера, что и приводит к образованию наблюдаемых бугорков (рис. 3в, 3г).

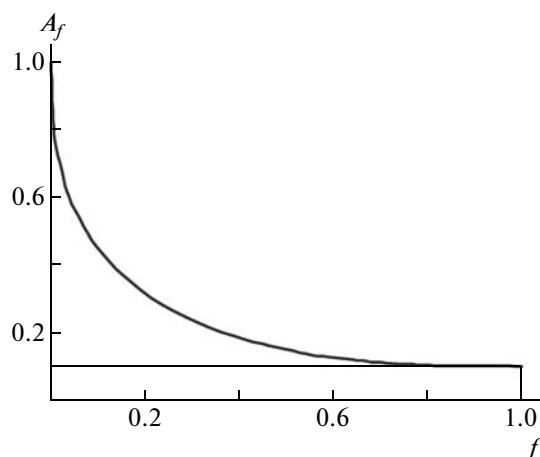
При моделировании сульфирования предварительно фторированного полимера основывались на модели, разработанной для сульфирования ПЭ [8] и показавшей удовлетворительное соответствие экспериментальным данным. Разработанная модель содержит большое количество параметров, позволяющих описывать возможные изменения в структуре ПЭ разного типа.

Существенное изменение различных физико-химических свойств поверхностно фторированных пленок исследовано достаточно подробно ранее [9, 10, 18]. Применительно к сульфированию таких пленок представляет интерес распределение концентрации связанного (прореагировавшего) фтора по глубине ПЭ (в направлении его фторирования). Такие расчетные профили были получены при моделировании фторирования полимерных пленок [7] и будут использованы

в несколько модифицированном виде. На рис. 4 представлены варианты профилей относительной степени фторирования, полученные для различных времен фторирования. Под относительной степенью фторирования  $f$  понимается отношение текущего (в рассматриваемом слое толщиной  $dx$ ) количества атомов в метиленовой группе связанного фтора, приходящегося на один



**Рис. 4.** Зависимость относительной степени фторирования  $f$  от толщины образца ПЭ (время фторирования возрастает в ряду 1–2–3).



**Рис. 5.** Зависимость относительной характеристики  $A_f$  от относительной степени фторирования  $f$ . Значения  $A_f = 1$  и  $\frac{A_{\text{пред}}}{A_0}$  соответствуют предельным случаям  $f = 0$  и  $1$ .

атом углерода, к предельно возможному количеству атомов связанного фтора, приходящегося на один атом углерода (для ПЭ с высокой степенью фторирования такое предельно возможное количество принято равным 1.6 [11, 15], а для ПЭТФ оно равно, для сравнения, 2 [19]). Из определения  $f$  следует, что это безразмерная величина, изменяющаяся в диапазоне 0–1, причем значения, близкие к единице, соответствуют ПЭ с высокой степенью фторирования, и наоборот. Таким образом, в отличие от степени фторирования  $C_A^F$  (кг/м<sup>2</sup>), являющейся интегральной характеристикой всей фторированной пленки, относительная степень фторирования  $f$  – текущая величина, усредненная по микрообъему и зависящая от расстояния до поверхности пленки.

Эксперименты по сульфированию предварительно фторированного ПЭ проводили на образцах пленок со средней степенью фторирования  $C_A^F = 3 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup>, что соответствует кривой 3 на рис. 4.

Модификацию модели сульфирования проводили, осуществляя адаптацию параметров модели к распределению относительной степени фторирования  $f$  по толщине образца ПЭ. Для этого рассматривали параметры модели, наиболее существенно зависящие от относительной степени фторирования  $f$ .

Прежде всего, это коэффициент диффузии серного ангидрида  $D$ . При  $f$ , близких к единице, происходит, как известно [19], “закручивание” макромолекул полимера в спираль по аналогии с фторопластами (по мере роста количества атомов фтора), что приводит к снижению коэффициентов диффузии и растворимости серного ангидрида

да в полимере. Качественный вид зависимости этих характеристик от  $f$  показан на рис. 5, а количественное их описание приведено ниже. По оси ординат представлено  $A_f$  – отношение текущего значения характеристики  $A$  к ее значению  $A_0$  для ПЭ. В качестве характеристики  $A$  фигурируют коэффициент диффузии серного ангидрида  $D$  и верхний предел концентрации растворенного серного ангидрида – “предельная растворимость”  $C_p^\infty$  в полимере.

С ростом  $f$  происходит снижение скорости реакции сульфирования, вызванное как затрудненностью “подхода”  $\text{SO}_3$  к атому водорода для замещения из-за экранирующего эффекта атомов связанного фтора, так и существенно меньшим количеством самих атомов водорода, способных к замещению. Используя параметры модели, отражающие эти процессы, получим, что в качестве характеристик  $A$  на рис. 5 могут быть применены также предельно возможная в данных условиях концентрация серы  $C_S^\infty$  в состоянии “связанная с ПЭ сульфогруппа  $\text{SO}_3\text{H}$ ” и константа скорости реакции сульфирования  $K_1$ .

Для количественного описания кривой на рис. 5 предложено использовать степенную зависимость:

$$A_f = \frac{A}{A_0} = 1 - (1 - n_A) f^{v_A}, \quad (1)$$

где  $A$  – текущее значение характеристики;  $n_A = \frac{A_{\text{пред}}}{A_0}$  – параметр, характеризующий предельно возможное уменьшение характеристики  $A$  (для полностью фторированного образца ПЭ, т.е. при  $f = 1$ , значение характеристики  $A$  уменьшается в  $1/n_A$  раз), диапазон изменения от нуля до единицы;  $A_0$  – значение характеристики для ПЭ;  $A_{\text{пред}}$  – значение характеристики в полностью фторированном ПЭ;  $f$  – относительная степень фторирования;  $v_A$  – показатель степени,  $v_A > 0$ .

Под характеристиками  $A$  следует понимать рассмотренные выше параметры модели сульфирования с соответствующими размерностями.

Зависимость относительной характеристики  $A_f$  от относительной степени фторирования  $f$  двухпараметрическая, что позволяет описывать различные виды связей (рис. 6). Например, линейную (более характерно для предельно возможной концентрации “связанной” серы  $C_S^\infty$ , для которой можно ожидать значение параметра  $n = 0.33 - 1.0$ ) или обратно пропорциональную зависимости (свойственно константе скорости реакции сульфирования  $K_1$  и коэффициенту диффузии серного ангидрида  $D$ , которые для фторированного слоя изменяются гораздо сильнее, что демон-

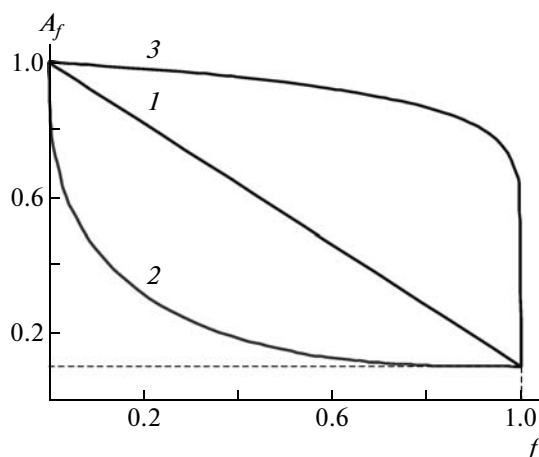


Рис. 6. Зависимость относительной характеристики  $A_f$  от относительной степени фторирования  $f$ : 1 – линейная связь, 2 – обратная пропорциональность, 3 – “ступенчатое” изменение.

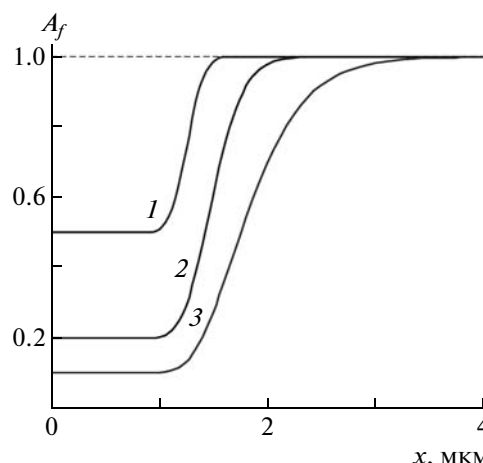


Рис. 7. Зависимость относительной характеристики  $A_f$  от расстояния до поверхности образца  $x$ . Все кривые рассчитаны по распределению  $f$  по толщине образца ПЭ (рис. 4, кривая 3) и уравнению (1). 1:  $n_A = 0.5, v_A = 5$ ; 2:  $n_A = 0.2, v_A = 1$ ; 3:  $n_A = 0.1, v_A = 0.3$ .

стрирует рис. 6). Правильный выбор диапазона изменения параметров уравнения (1) позволяет описывать и резкие, почти “ступенчатые” изменения характеристики, начиная с некоторого значения  $f$  (кривая 3 на рис. 6).

Заметим, что переход от одного вида кривых к другому осуществляется изменением значения показателя степени  $v_A$ : при  $0 < v_A < 1$  кривая вогнута (2 на рис. 6), при  $v_A = 1$  это прямая, при  $1 < v_A$  кривая выпукла (соответственно кривые 1 и 3 на рис. 6).

Для отражения зависимости относительной характеристики  $A_f$  от расстояния до поверхности образца необходимо совместное использование уравнения (1) и распределения относительной степени фторирования  $f$  по глубине образца. В результате получены S-образные возрастающие кривые, на которых фторированному слою соответствуют “нижние” ступеньки (рис. 7).

Исходя из имеющихся экспериментальных данных и известных качественных представлений о природе зависимостей рассмотренных параметров модели сульфирования от относительной степени фторирования  $f$ , они были описаны с помощью уравнения (1) со следующими параметрами.

Для константы скорости реакции сульфирования  $K_1$  использовали параметры  $n_K = 0.14$  (диапазон изменения при моделировании 0.07–0.33),  $v_K = 6.0$  (диапазон изменения 0.1–10).

Для коэффициента диффузии серного ангидрида  $D$  были приняты параметры  $n_D = 0.125$  (диапазон изменения 0.067–0.25),  $v_D = 7.0$  (диапазон изменения 0.1–10).

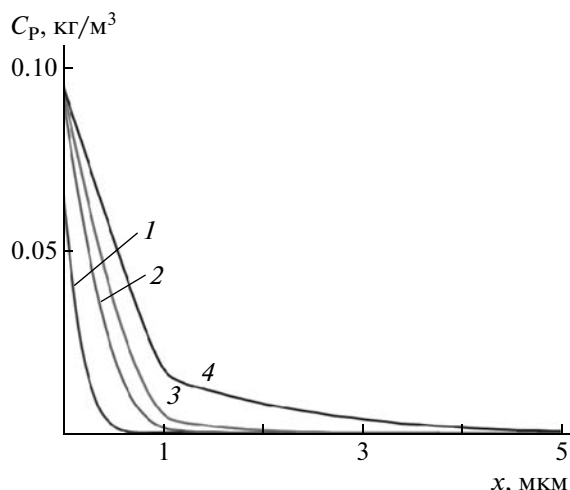
Для верхнего предела концентрации растворенного серного ангидрида – “предельной рас-

творимости”  $C_P^\infty$  параметры равны  $n_P = 0.77$  (диапазон изменения 0.5–0.9),  $v_P = 0.7$  (диапазон изменения 0.3–1).

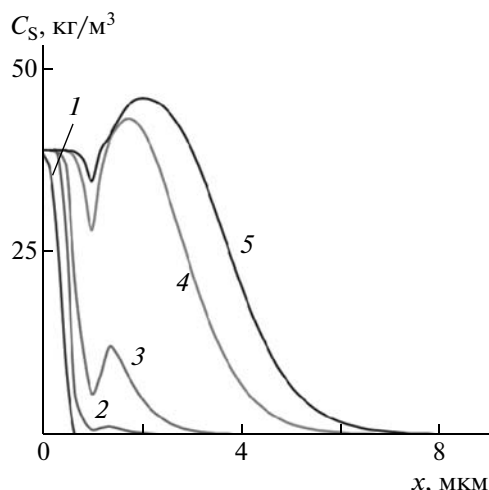
Для предельной концентрации “связанной” серы  $C_S^\infty$   $n_S = 0.77$  (диапазон изменения 0.33–1),  $v_S = 0.9$  (диапазон изменения 0.6–1.0).

С учетом изложенного модель сульфирования предварительно фторированного ПЭ по сравнению с работой [8] изменится следующим образом:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial C_P(x,t)}{\partial t} &= \frac{\partial \left( D(x,t) \frac{\partial (C_P(x,t))}{\partial x} \right)}{\partial x} - \frac{\partial C_S(x,t)}{\partial t} \\ D(x,t) &= (D_0 + K_D C_S(x,t)) D_f \\ D_f &= 1 - (1 - n_D) f^{v_D} \\ \frac{\partial C_S(x,t)}{\partial t} &= K_1 K_f C_P(x,t) (C_S^\infty C_f^S - C_S(x,t)) \\ K_f &= 1 - (1 - n_K) f^{v_K} \\ C_f^S &= 1 - (1 - n_S) f^{v_S} \\ C_P^\infty(x,t) &= (C_{P,0}^\infty + K_2 C_S(x,t)) C_f^P \\ C_f^P &= 1 - (1 - n_P) f^{v_P} \\ \frac{\partial C_P(x=0,t)}{\partial t} &= K_0 C_0 (C_P^\infty(x=0,t) - C_P(x=0,t)) - \frac{\partial C_S(x=0,t)}{\partial t} \\ C_P(x,t=0) &= 0; \quad C_S(x,t=0) = 0; \quad C_0 = \text{const} \end{aligned} \right. \quad (2)$$



**Рис. 8.** Профиль концентрации серы в состоянии “растворенный в ПЭ серный ангидрид” по толщине предварительно фторированного образца полимера для времени сульфирования: 4 (1), 12 (2), 21 (3) и 53 мин (4). Кривые 2–4 выходят из точки, соответствующей предельно возможной в данных условиях концентрации серы в указанном состоянии  $C_p^\infty$ .



**Рис. 9.** Профиль концентрации серы в состоянии “связанная с ПЭ сульфогруппа” по толщине предварительно фторированного образца ПЭ для времени сульфирования 4 (1), 12 (2), 21 (3), 42 (4) и 53 мин (5). Все кривые выходят из точки, соответствующей предельному значению концентрации связанной серы  $C_s^\infty$ .

Здесь  $D(x, t)$  — коэффициент диффузии серного ангидрида в слое ПЭ, м²/с;  $D_f$  — коэффициент, представляющий изменение коэффициента диффузии серного ангидрида в зависимости от относительной степени фторирования;  $C_s^\infty$  — предельно возможная в данных условиях концентрация серы в состоянии “связанная с ПЭ сульфогруппа  $\text{SO}_3\text{H}$ ”, кг/м³;  $C_f^s$  — коэффициент, учитывающий изменение предельной концентрации “связанной” с ПЭ серы в зависимости от относительной степени фторирования;  $C_p^\infty(x, t)$  — предельно возможная в данных условиях концентрация серы в состоянии “растворенный в ПЭ серный ангидрид”, кг/м³;  $C_f^p$  — коэффициент для изменения предельной концентрации “растворенной” в ПЭ серы в зависимости от относительной степени фторирования;  $K_1$  — константа скорости реакции сульфирования, м³/(кг с);  $K_f$  — коэффициент, учитывающий изменение константы скорости реакции сульфирования в зависимости от относительной степени фторирования;  $n_D$  — параметр, отражающий максимально возможное уменьшение коэффициента диффузии серного ангидрида в полностью фторированном ПЭ;  $f$  — относительная степень фторирования;  $v_D, v_K, v_S, v_P$  — показатели степени;  $n_K$  — параметр, представляющий максимально возможное уменьшение константы скорости реакции сульфирования в полностью фторированном ПЭ;  $n_S$  — параметр, характеризующий максимально возможное уменьшение предельной концентрации “связанной” с ПЭ серы

( $\text{SO}_3\text{H}$ ) в полностью фторированном ПЭ;  $n_p$  — параметр, соответствующий максимально возможному уменьшению предельной концентрации “растворенной” в ПЭ серы ( $\text{SO}_3$ ) в полностью фторированном ПЭ.

Более подробные комментарии к сформулированной системе уравнений можно найти в работе [8].

Для численного решения полученной системы дифференциальных уравнений второго порядка использован метод разностных схем. Профили концентрации серы в состояниях “растворенный в ПЭ серный ангидрид  $\text{SO}_3$ ” и “связанная с ПЭ сульфогруппа  $\text{SO}_3\text{H}$ ” по глубине образца предварительно фторированного полимера представлены на рис. 8 и 9.

Заметим, что для получения корректных численных решений на каждом шаге требуется выполнение условия по шагу сетки по времени  $\Delta t_i$  и по толщине  $\Delta x_i$ :

$$\frac{D(x_i, t_i) \Delta t_i}{(\Delta x_i)^2} \ll 1 \quad (3)$$

Кроме того, шаг сетки по времени  $\Delta t_i$  должен быть достаточно велик, чтобы полностью охватить имеющийся временной интервал экспериментальных данных, а шаг сетки по толщине  $\Delta x_i$  должен быть достаточно мал, чтобы адекватно описать значительные изменения в системе в пределах очень узкого переходного слоя.

Одновременное выполнение таких условий крайне затруднительно при использовании ре-

альных значений коэффициента диффузии, поэтому в ходе численного эксперимента использовали оценочные значения коэффициентов и концентраций, иногда отличающиеся от рассчитанных значений на несколько порядков. Данный прием позволяет провести численное решение с соблюдением условия (3). Математически это было реализовано введением множителей (например,  $C_p(x, t)$ ,  $C_s(x, t)$  и  $D(x, t)$ ) умножались соответственно на  $3 \times 10^{-10}$ ,  $2 \times 10^{-6}$  и  $1.5 \times 10^{-4}$ . При получении степени сульфирования  $C_A^{SO_3H}$  выполнялось обратное масштабирование (деление на соответствующие множители).

Из представленных профилей концентрации серы в состоянии “растворенный в ПЭ серный ангидрид” по толщине образца видно, что при достижении нефторированного слоя процесс растворения серного ангидрида существенно ускоряется (изломы на кривых появляются именно при достижении нефторированного слоя). Это обусловлено ростом и предельно возможной в данных условиях концентрации серы в указанном состоянии  $C_p^\infty$  и коэффициента диффузии серного ангидрида  $D$ , причем увеличение  $D$  обусловлено как уменьшением относительной степени фторирования образца, так и ростом концентрации “связанной” серы.

Еще более явные признаки различия по характеристикам фторированного и нефторированного слоев ПЭ видны на рис. 9. Кривые 2–5 наглядно демонстрируют существенное повышение скорости сульфирования в нефторированном слое, а также возрастание предельной концентрации “связанной” серы  $C_s^\infty$ . Экстремумы на кривых 2, 3 обусловлены именно резким ростом указанных характеристик в узком переходном слое (от фторированного ПЭ к нефторированному) толщиной порядка 0.5–1.0 мкм (рис. 4, кривая 3). Максимум при возрастании длительности сульфирования сдвигается вправо, а минимум постепенно должен исчезнуть, что демонстрируют кривые 4, 5. В предельном случае (при увеличении времени сульфирования) кривая вплоть до максимума должна на качественном уровне повторять зависимости на рис. 7.

Полученные профили концентраций связанных сульфогрупп можно просуммировать по глубине сульфирования и получить интегральную характеристику  $C_A^{SO_3H}(C_A^S)$ , для которой имеются экспериментальные данные [10]. Результаты расчетов в рамках численного эксперимента по модели (2) в сопоставлении с данными [10] представлены на рис. 10 с учетом обратного масштабирования в пересчете на серу.

Видно, что для хорошей сходимости экспериментальных и расчетных данных скорость сульфирования, соответствующая начальному этапу

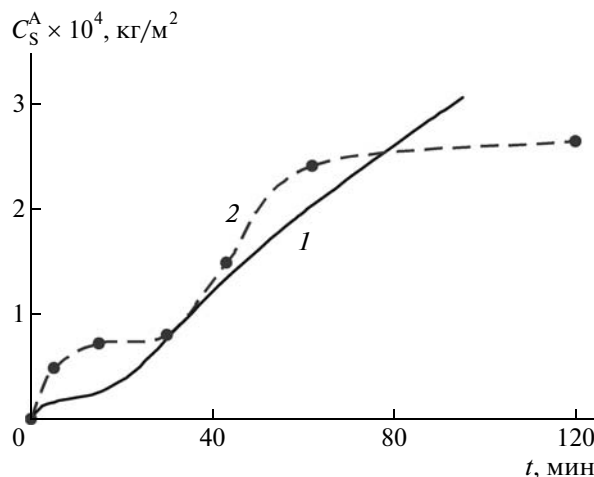


Рис. 10. Зависимость степени сульфирования (в пересчете на серу) предварительно фторированного образца ПЭ от продолжительности сульфирования. 1 – расчет по модели (2), 2 – экспериментальные данные [10].

сульфирования предварительно фторированного слоя, должна быть больше, чем использованная при расчетах, и, наоборот, при больших временах сульфирования скорость сульфирования должна быть меньше (последнее можно объяснить своего рода “насыщением”, сопровождающимся замедлением скорости сульфирования).

Более высокая ступень (кривая 2 на рис. 10, время сульфирования 5–30 мин) по отношению к теоретической кривой 1, отвечающая сульфированию предварительно фторированного слоя, появляется из-за того, что на ранних этапах сульфирования процесс может идти с несколько большей скоростью. Это может быть обусловлено, например, интенсивной конденсацией серного ангидрида на поверхности ПЭ с ростом локальной температуры и ускоренным прониканием в него SO<sub>3</sub> уже из жидкой фазы. Скорость массопереноса и сульфирования в областях (возможно локализованных) конденсации SO<sub>3</sub> существенно возрастает. При усреднении данного эффекта по всей поверхности ПЭ получаем, что вблизи границы ПЭ–газовая фаза (вплоть до глубин порядка 0.1–0.2 мкм) скорость сульфирования на 30–50% выше принятой в модели (2) при расчетах.

Учет описанного процесса можно провести по уравнению

$$\begin{cases} K_f = 1 - (1 - n_k)f^{v_k} + \Delta K_f \\ \Delta K_f = \Delta K_f^0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \ln \left( \frac{x}{0.1d_f} \right) \right) \right], \end{cases} \quad (4)$$

где  $\Delta K_f$  – увеличение параметра  $K_f$ , отражающее повышение скорости сульфирования вблизи границы ПЭ–газовая фаза, с учетом аргументации принято  $\Delta K_f^0 = 0.3$ .



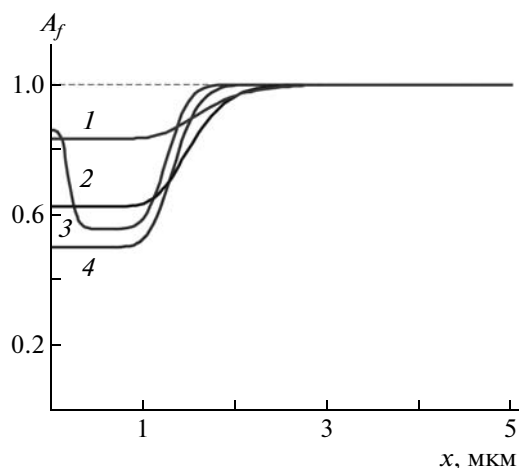


Рис. 11. Зависимость относительных характеристик  $A_f(C_f^P(1), K_f(2), C_f^S(3)$  и  $D_f(4)$ ) от расстояния до поверхности образца ПЭ.

В связи с рассмотренными выше трудностями численного расчета для зависимости степени сульфирования предварительно фторированного ПЭ от продолжительности сульфирования использовано уравнение, полученное при моделировании сульфирования ПЭ [8]:

$$C_A^{SO_3H} = b \left( \frac{K_1}{K_0} \right)^{0.33} \left( \frac{C_{P,0}^\infty}{C_{P,0}^\infty + K_2 C_S^\infty} \right)^{0.5} C_S^\infty \sqrt{D_0 \tau} \left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha \quad (5)$$

( $b$  и  $\alpha$  – безразмерные параметры).

В соответствии с моделью (2) формула (5) принимает вид

$$C_A^{SO_3H} = b \left( \frac{K_1 K_f}{K_0} \right)^{0.33} \left( \frac{C_{P,0}^\infty C_f^P}{C_{P,0}^\infty C_f^P + K_2 C_S^\infty C_f^S} \right)^{0.5} C_S^\infty C_f^S \sqrt{D_0 D_f \tau} \left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha, \quad (6)$$

где параметр  $K_f$  определен по формуле (4), остальные – по формуле (2).

Профили относительных характеристик  $K_f$ ,  $C_f^P$ ,  $C_f^S$  и  $D_f$ , изменяющихся в диапазоне 0–1, в зависимости от расстояния до поверхности образца ПЭ, представлены на рис. 11.

Высокие значения  $K_f$  (рис. 11, кривая 2) при малых  $x$  отражают возможное ускорение процесса сульфирования в приповерхностном слое и рассчитаны по уравнению (4).

Величины параметров, уточняющие ранее разработанную модель, приведены ниже, остальные параметры взяты из модели сульфирования ПЭ [8].

Для константы скорости реакции сульфирования  $K_1$  использовали параметры  $n_K = 0.55$  (диапазон изменения при моделировании от 0.07 до 0.8),  $\nu_K = 3.0$  (диапазон изменения 0.1–10).

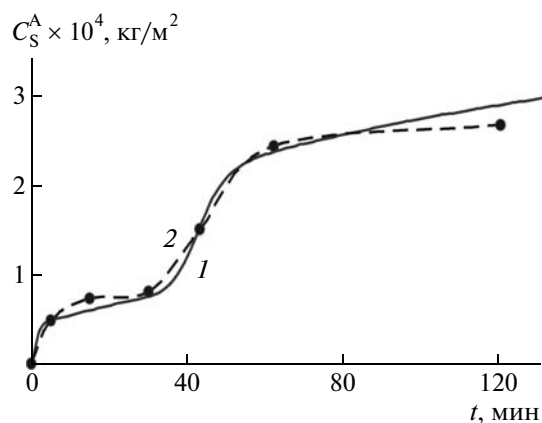


Рис. 12. Зависимость степени сульфирования (в пересчете на серу) предварительно фторированного образца ПЭ от продолжительности модификации. 1 – расчет по уравнению (6), 2 – экспериментальные данные [10].

Широкий диапазон характеристик при моделировании здесь и далее обусловлен отсутствием информации о виде зависимости  $A_f$  от относительной степени фторирования  $f$  (рис. 6).

Для коэффициента диффузии серного ангидрида  $D$  было принято  $n_D = 0.5$  (диапазон изменения 0.067–0.9),  $\nu_D = 2.0$  (диапазон изменения 0.1–10).

Для верхнего предела концентрации растворенного серного ангидрида – “предельной растворимости”  $C_P^\infty$  приняли  $n_P = 0.83$  (диапазон изменения 0.5–0.9),  $\nu_P = 0.6$  (диапазон изменения 0.3–1).

Для предельной концентрации “связанной” серы  $C_S^\infty$  использовали значения  $n_S = 0.625$  (диапазон изменения 0.33–1),  $\nu_S = 0.9$  (диапазон изменения 0.6–1).

Результаты численного расчета по уравнению (6) в сравнении с экспериментальными данными [10] приведены на рис. 12. С учетом длительности сульфирования, для которого имеются экспериментальные данные [10], значение показателя степени  $\alpha$  в уравнении (6) принято равным 0.3, а значение безразмерного параметра  $b = 0.0153$ . Итоговые величины представлены в пересчете на серу. При этом получена весьма неплохая сходимость расчетных и экспериментальных результатов.

Предложенный принцип формирования поверхностных мозаичных (мультиплетных) структур и методы расчета являются общими для большинства полимеров и могут быть применены для синтеза разноразмерных молекулярных структур, а также гетерогенных нано- и макроструктур. Наиболее перспективными областями использования

## Тромборезистентность и гемосовместимость исходных и модифицированных пленочных образцов ПЭНП

Опыт, №	Полимер	$C_A^{SO_3H} \times 10^4$ , кг/м <sup>2</sup>	Относительный показатель адгезии тромбоцитов	$K_{инд} \times 10^{-6}$ , с <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup>
1	ПЭНП	0	1.00	2.3
2	ПЭНП + SO <sub>3</sub>	2.5	0.79	1.9
3	ПЭНП + SO <sub>3</sub>	4.1	0.53	1.4
4	ПЭНП + SO <sub>3</sub>	5.8	0.53 ± 0.09	1.4
5	ПЭНП + SO <sub>3</sub>	9.5	0.62	1.5
6	ПЭНП + SO <sub>3</sub>	16	0.70	1.6
7	ПЭНП + F <sub>2</sub>	$C_A^F = 1.1 \times 10^{-4}$	0.90	2.2
8	ПЭНП(фторированный) + термообработка + SO <sub>3</sub>	1.0	0.35	1.1
9	ПЭНП(фторированный) (без термообработки) + SO <sub>3</sub>	0.4	0.40	1.2

разработанных способов представляются медицина, биотехнология и электроника. Описанными выше комбинированными методами получены поверхностные мультиплетные структуры в медицинских катетерах и емкостях для хранения крови на основе ПЭНП, обеспечивающих повышенную тромборезистентность и гемосовместимость [20].

Исследовали образцы исходного, фторированного, сульфированного, последовательно фторированного и сульфированного с промежуточной термообработкой ПЭНП. По последней схеме модификацию с формированием мультиплетных структур проводили до  $C_A^F = 1.1 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> без термообработки и с термообработкой при 90°C в течение 15 мин с последующим сульфированием до  $C_A^{SO_3H} = 1.0 \times 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> (рис. 1, кривая 2). Экспериментальные результаты представлены в таблице.

Видно, что для сульфированного ПЭНП как величина относительного показателя адгезии тромбоцитов, так и  $K_{инд}$  уменьшаются по сравнению с исходным полимером почти в 2 раза. Зависимости определяемых параметров от степени сульфирования описываются кривыми с минимумом, соответствующим оптимальным значениям  $C_A^{SO_3H}$ . Оптимальные, далекие от максимально возможных, степени сульфирования формируют такой гидрофильно-гидрофобный баланс на поверхности, что ее гемосовместимые свойства проявляются в большей мере. Как увеличение гидрофильности, так и повышение гидрофобности до исходного ПЭНП и фторированного ПЭНП способствует ухудшению измеряемых показателей, причем фторирование практически не изменяет последние по сравнению с исходным ПЭНП. Эти экспериментальные факты доказы-

вают необходимость получения поверхностей с оптимальными значениями поверхностной энергии  $\gamma$ , которые для ПЭНП в условиях эксперимента составляют  $35 \pm 5$  мН/м.

В работах [9, 10, 14, 16, 20] показаны закономерности формирования мультиплетных структур с полифункциональным молекулярным составом и микрогетерогенностью и продемонстрирована их перспективность для решения практических задач. Возможности использования подобных структур иллюстрируют опыты 8 и 9 таблицы. Если в опыте 8 реализованы смешанные полифункциональные молекулярные (группы -Н, -F и -SO<sub>3</sub>H) структуры и макроструктуры с преимущественно монофункциональными группами, то в опыте 9 только первые из них. Гемосовместимость подобных мозаичных поверхностных структур выше, чем у только сульфированных или только фторированных образцов ПЭНП. Можно полагать, что формируемая на молекулярном, нано- и макроуровнях полифункциональность поверхности полимерных материалов в известной степени имитирует поверхность кровеносных сосудов, приближаясь, по крайней мере схематично, к их структуре и соотношению полярной и неполярной составляющих поверхностной энергии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chemical Polymers / Ed. by N. Ise, I. Tabushi. Tokyo: Iwanami Shoten, 1980.
2. Сирота А.Г., Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974.
3. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
4. Clark D.T., Feast W.J., Musgrave W.K.R., Ritchie I.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1975. V. 13. P. 857.

5. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
6. *Кестельман В.Н.* Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980.
7. *Назаров В.Г., Кондратов А.П., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Баранов В.А., Гагарин М.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 1976.
8. *Назаров В.Г., Столяров В.П., Евлампиева Л.А., Баранов В.А., Гагарин М.В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 3. С. 478.
9. *Назаров В.Г.* // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 2. С. 226.
10. *Назаров В.Г.* // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 1. С. 63.
11. *Назаров В.Г., Столяров В.А., Евлампиева Л.А., Фокин А.В.* // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 5. С. 639.
12. *Назаров В.Г.* // Докл. РАН. 1997. Т. 352. № 1. С. 60.
13. Сборник методических рекомендаций по оценке биосовместимых свойств искусственных материалов, контактирующих с кровью. М.: ИССХ им. А.Н. Бакулева РАМН – НИИТИО, 1991.
14. *Nazarov V.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 95. P. 1198.
15. *Назаров В.Г.* // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39. № 4. С. 734.
16. *Назаров В.Г., Махмутов Ф.А.* // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 5. С. 660.
17. *Бекман И.Н., Бунцева И.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 414.
18. *Харитонов А.П., Москвин Ю.Л.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 30. № 8. С. 1251.
19. *Ishikawa N., Kobayashi Y.* Fluorine Compounds—Chemistry and Application. Tokyo: Kodansha Scientific, 1979.
20. Пат. 2012373 Россия, 1993.

УДК 541.64:532.77

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРНОГО И ПОЛИМЕРНОГО МЕТАКРИЛАТА ГУАНИДИНА И СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2009 г. С. Ю. Хаширова, Ю. И. Мусаев, А. К. Микитаев,  
Ю. А. Малкандуев, М. Х. Лигидов

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
360004 Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Поступила в редакцию 23.10.2008 г.

Принята в печать 05.03.2009 г.

На основе активированной  $\text{Na}^+$ -формы монтмориллонита и новых водорастворимых ионогенных метакрилатгуанидиновых мономеров, содержащих четвертичные аммониевые катионы гуанидина, получены гибридные наноструктуры (органомодифицированный монтмориллонит). Исследованы структуры и свойства синтезированных полиметакрилатгуанидиновых наноконкомпозитов и установлено, что они эффективно адсорбируют тяжелые металлы и обладают пролонгирующими биоцидными свойствами за счет наличия в структуре четвертичных аммониевых катионов гуанидина.

В последние годы возникли интересные направления в создании перспективных наноконпозиционных материалов (наноконкомпозитов). Известно, что состав матрицы и наполнителя, их взаимная ориентация, соотношение и структура определяют требуемые сочетания эксплуатационных, технологических и других специфических характеристик наноконкомпозитов, в которых, как правило, проявляется синергизм полезных свойств исходных компонентов неорганической и органической природы.

Объектами наших исследований являются наноконпозиционные материалы (наноконкомпозиты), впервые полученные на основе активированной  $\text{Na}^+$ -формы слоистых природных алюмосиликатов (монтмориллонит) и новых биоцидных водорастворимых ионогенных метакрилатгуанидиновых мономеров и полимеров, содержащих в своей структуре четвертичные аммониевые катионы.

Цель настоящей работы – синтез органомодифицированного монтмориллонита, содержащего в своем составе четвертичные аммониевые катионы гуанидина и наноконкомпозитов на их основе, эффективно адсорбирующих тяжелые металлы и обладающих пролонгирующим биоцидным действием.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Исходные компоненты*

Активированную  $\text{Na}^+$ -форму монтмориллонита ( $\text{Na}^+$ -ММТ) готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская Республика) по методике [1], катионнообменная емкость 95 мг-экв/100 г глины; наличие катионов  $\text{Ca}^{2+}$  контролировали по пикам в ИК-спектрах, характерным для кальция. Метакрилат гуанидина (МАГ) получали по методике [2],  $T_{\text{пл}} = 161\text{--}163^\circ\text{C}$ . Инициатор радикальной полимеризации – высушенный в вакууме, химически чистый пересульфат аммония (ПСА).

#### *Получение новых гибридных наноструктур и наноконкомпозитов*

В водную суспензию, содержащую 50 г  $\text{Na}^+$ -ММТ и 200 мл дистиллированной воды, полученную путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 2 ч  $\text{Na}^+$ -ММТ, добавляли расчетное количество МАГ и инициатора полимеризации ПСА, перемешивание продолжали еще 4 ч до образования однородной массы. После этого суспензию разливали по ампулам со шлифами, каждую ампулу изолировали от доступа воздуха продувкой очищенным азотом. Полимеризацию проводили при  $60^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Далее ампулы разбивали, образцы промывали дистиллированной водой и оставляли в закрытом сосуде на сутки в избытке дистиллированной воды. Образцы гибридных наноструктур извлекали и высушивали

E-mail: new\_kompozit@mail.ru (Хаширова Светлана Юрьевна).

до постоянной массы в вакууме при 40°C над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, после чего сухой остаток измельчали.

Строение и чистоту исходных соединений и конечных продуктов определяли с помощью элементного анализа, методами ЯМР <sup>1</sup>H на спектрометре “Bruker MLS-300” (300 МГц) и ИК-спектроскопии на спектрофотометре “SPECORD M-82”. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с KBr или суспензии в вазелиновом масле.

Рентгенодифракционные данные получали при комнатной температуре на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6 (36 кВ, 20 мА, CuK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор на вторичном пучке, съемка по Бреггу–Брентано в интервале углов 2θ = 1°–35°, шаг 0.05°, скорость сканирования 1 град/мин).

Удельную поверхность нанокомпозитов и распределение частиц по размерам исследовали на лазерном анализаторе частиц “MicroSizer 201” (ультразвук 200 Вт, время диспергирования 60 с, коэффициент пропускания 79).

Тяжелые металлы в пробах воды до и после очистки композитами определяли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915. Содержание металлов находили по величине интегрального аналитического сигнала и рассчитывали по предварительно установленной градуировочной зависимости.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что при получении органомодифицированных наноструктур на базе природных монтмориллонитовых глин и органических мономеров и полимеров возникают трудности из-за их несовместимости [3]. Указанный недостаток устраняют путем подбора исходных органических и неорганических компонентов, которые содержат функциональные группы, способные к дополнительной “модификации”. Именно предварительное получение активированной Na<sup>+</sup>-ММТ, а также катиотропных органомодификаторов (мономер винилового ряда – четвертичная иминопроводная соль МАГ и полимер на его основе) явилось ключевым фактором для решения поставленной нами задачи.

Применительно к природной глине и ее активированной Na<sup>+</sup>-форме монтмориллонита следует учесть то, что в них имеются разные по адсорбционным свойствам поверхности, которые определяют конечный дизайн нанокомпозита: внешние базальные поверхности, ограничивающие размеры наночастиц; внутренние базальные поверхности, определяющие интеркаляционные и другие процессы, которые можно описать с использованием подходов, принятых в

химии внутрикристаллических структур (системы “гость–хозяин”).

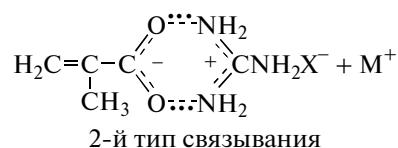
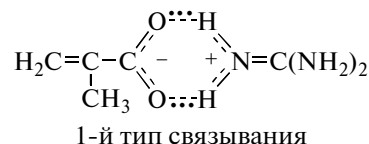
Взаимодействие групп Si–O<sup>-</sup> и Si–OH базальных поверхностей ММТ с мономерными, или полимерными цвиттер-ионными парами МАГ приводит к образованию органомодифицированных наноструктур, стабилизированных водородными и ионными связями. Для гидрофобизации базальных поверхностей Na<sup>+</sup>-ММТ путем вытеснения ионов Na<sup>+</sup> с обменных позиций в настоящей работе впервые использован не только мономер винилового ряда, содержащий катиотропную четвертичную иминопроводную соль МАГ, но и полимер (ПМАГ) на его основе, полученный *in situ*.

Полимеризацию гуанидинсодержащего мономера *in situ* проводили в присутствии ПСА. Были определены оптимальные условия полимеризации (температура 60°C, 1% ПСА от массы мономера, время 60 мин). В работе основной акцент был сделан на гибридные нанокомпозиты, матрицей которых являлся слоистый алюмосиликат ММТ с различной степенью заполнения Na<sup>+</sup>-ММТ–МАГ и Na<sup>+</sup>-ММТ–ПМАГ.

Сочетание процессов гидрофобизации, полимеризации и формирования наноразмерных частиц значительно упрощает методику получения органо–неорганических наноструктур, способствует гомогенному диспергированию неорганического компонента, уменьшает длительность процесса, обеспечивает хороший выход целевого нанокомпозита.

Для доказательства химического строения модельных соединений (цвиттер-ионных делокализованных резонансных структур МАГ и ПМАГ), а также наличия подобных структур в нанокомпозитах, полученных на их основе и Na<sup>+</sup>-ММТ, использовали спектроскопию ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и рентгенодифракционные исследования.

Известно, что карбоксильная группа слабой кислоты (метакриловой) легко протонирует атом азота азометиновой группировки гуанидина, образуя истинные четвертичные иминопроводные соли [4]. При этом можно допустить возможность образования двух типов цвиттер-ионных делокализованных резонансных структур, представленных ниже:



**Таблица 1.** Характеристики ЯМР <sup>1</sup>H метакрилатных производных в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>

Опыт, №	Соединение	Химический сдвиг, δ (м.д.) протонов					Карбоксилат-анион
		CH <sub>3</sub>	H <sub>a</sub>	H <sub>β</sub>	NH	COOH	
1	МАК	1.83	5.56	5.96	—	12.31	
2	Na <sup>+</sup> -МА	1.73	5.04	5.54	—	—	
3	МАГ	1.76	5.04	5.59	7.79	—	
4	МАГ*	2.05	5.50	5.82	—	—	

\* В растворе D<sub>2</sub>O.

В нашем случае наиболее вероятен первый тип связывания карбоксилат-аниона, который характерен для истинных четвертичных иминопроводных солей слабых кислот. Второй тип связывания карбоксилат-аниона скорее следует ожидать для N,N-диалкилиминопроводных четвертичных аммониевых катионов гуанидина [5], а также для четвертичных аммониевых катионов иминогруппы гуанидина в присутствии солей галогеноводородных кислот МХ (т.е. при наличии анионов, конкурирующих с карбоксилат-анионами при стабилизации четвертичных аммониевых катионов иминогруппы, но не образующих истинные цвиттер-ионные резонансные структуры).

Надо ожидать, что такие мономерные/полимерные цвиттер-ионные делокализованные резонансные структуры могут взаимодействовать с группами Si—O<sup>-</sup> и Si—ОН базальных поверхностей природных глин. При этом указанные взаимодействия и связи в цвиттер-ионе относительно легко могут разрушаться и восстанавливаться (иногда образуя другие структуры) под действием различных факторов: рН среды, температуры, природы растворителя, а также за счет взаимодействия с конкурирующими обменными катионами или мембранной поверхностью бактериальной клетки.

Одним из примеров влияния природы растворителя является разрушение делокализованной резонансной структуры мономерного цвиттер-иона МАГ под действием ДМСО-d<sub>6</sub>. Общеизвестным фактом является то, что ДМСО (апротонный диполярный растворитель) практически не сольватирует анионы, однако хорошо сольватирует катионы [6]; тем самым он начинает конкурировать с карбоксилат-анионами метакриловой кислоты при стабилизации четвертичных аммониевых катионов иминогруппы гуанидина.

Из сопоставления спектров ЯМР <sup>1</sup>H метакриловой кислоты, ее солей — натриевой (МА-Na<sup>+</sup>) и четвертичных иминопроводных МАГ в ДМСО-d<sub>6</sub> (табл. 1) видно, что значения δ (H<sub>β</sub>, H<sub>a</sub>, CH<sub>3</sub>) для карбоксилат-аниона (опыты 2 и 3) близки по значениям. Одновременно отсутствие в растворе (опыт 3) сигнала протона карбоксильной группы

(δ = 12.31 м.д.) и наличие сигнала протона (δ = 7.79 м.д.), характерного для иминопроводных четвертичных аммониевых катионов, свидетельствуют о распаде цвиттер-структуры на катион и анион. В силу этого, как и следовало ожидать, наряду со значительным усилением нуклеофильности увеличивается делокализация отрицательного заряда по связям карбоксилат-аниона метакриловой кислоты. Данный факт подтверждается наблюдаемым меньшим сильно-полюсным сдвигом сигналов винильных протонов МАГ, измеренных в D<sub>2</sub>O, по сравнению с ДМСО-d<sub>6</sub> (табл. 1).

Для доказательства строения Na<sup>+</sup>-ММТ, МАГ, ПМАГ и наноструктур на их основе (Na<sup>+</sup>-ММТ-МАГ и Na<sup>+</sup>-ММТ-ПМАГ) нами наряду со спектрами ЯМР <sup>1</sup>H использованы данные ИК-спектроскопии (рис. 1, 2).

В ИК-спектре Na<sup>+</sup>-ММТ (рис. 2, спектр 1) присутствуют характерные полосы поглощения 3635 и 3400 см<sup>-1</sup> свободной и ассоциированной формы Si—ОН, 1635 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания адсорбированных молекул H<sub>2</sub>O), 1453 и 1374 см<sup>-1</sup> (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), а также широкая, ярко выраженная полоса в области 970–1100 см<sup>-1</sup>, относящаяся к силанольным группам Si—ОН и фрагментам Si—O—Si.

В ИК-спектре мономера МАГ (рис. 1, спектр 2) проявляются две широкие ярко выраженные полосы 3385 и 3100 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям связей NH гуанидинового катиона. Полосы поглощения в области 1680 и 1656 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям —N=C< и деформационным колебаниям группы NH<sub>2</sub>. Ионизованный координационно-связанный карбоксилат проявляется в спектре в виде типичной интенсивной полосы поглощения 1528 см<sup>-1</sup>, характерной для делокализованного цвиттер-иона, тогда как для менее делокализованной группы COO<sup>-</sup> натриевой соли метакриловой кислоты полоса поглощения лежит в области 1540–1560 см<sup>-1</sup>.

Качественное совпадение полос поглощения как гуанидинового фрагмента (3450–3100 см<sup>-1</sup>

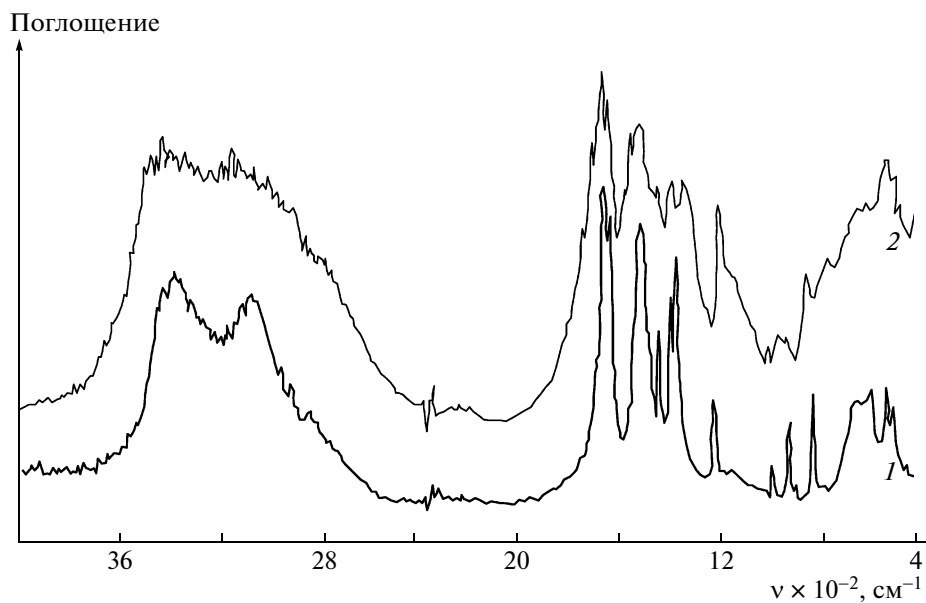


Рис. 1. ИК-спектры МАГ (1) и ПМАГ (2), снятые в КВг.

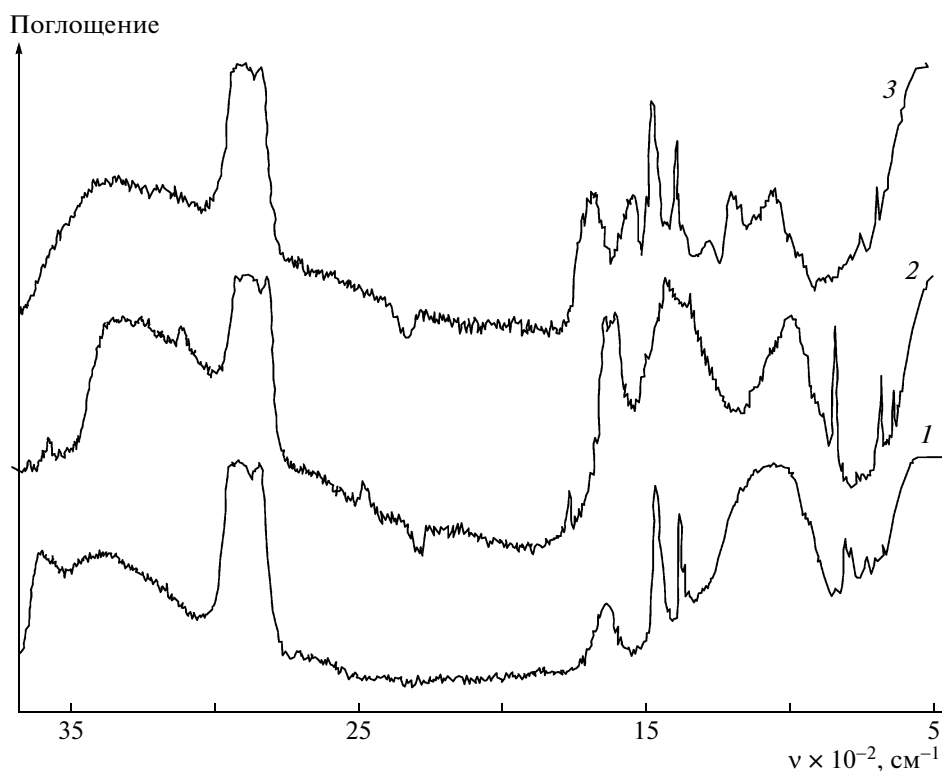


Рис. 2. ИК-спектры  $\text{Na}^+$ -ММТ (1),  $\text{Na}^+$ -ММТ-МАГ (2),  $\text{Na}^+$ -ММТ-ПМАГ (50 : 50) (3), снятые в вазелиновом масле.

для  $-\text{NH}_2$  и  $1660\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  для  $>\text{C}=\text{N}-$ ), так и делокализованного цвиттер-иона ( $1560\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ ) в спектрах МАГ и ПМАГ (рис. 1) указывает на то, что природа ионного связывания в цвиттер-ионных делокализованных резонансных структурах имеет много общего.

Наиболее важной является полоса поглощения в области  $860\text{ см}^{-1}$ , характерная для неплоских деформационных колебаний в узле  $\text{CH}_2=\text{C}<$  в МАГ (мономер винилового ряда, содержащий катиотропную четвертичную иминопроводную соль метакрилата гуанидина), а также в нано-

структуре ( $\text{Na}^+$ -ММТ-МАГ) [7]. Поскольку другие полосы валентных колебаний в области  $3000\text{--}3080$  и  $1640\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ , характерные для двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ , закрыты сильным поглощением в этих областях гуанидиновым фрагментом, указанная выше полоса в области  $860\text{ см}^{-1}$  остается единственным спектральным тестом для наблюдения за исчезновением двойных связей как при синтезе ПМАГ, так и при полимеризации МАГ *in situ* в наноструктурах. Отсутствие таковой у  $\text{Na}^+$ -ММТ и у нанокompозита  $\text{Na}^+$ -ММТ-ПМАГ свидетельствует о том, что двойные связи в них отсутствуют. В то же время образование  $\text{Na}^+$ -ММТ-МАГ характеризуется не только наличием данной полосы поглощения в области  $860\text{ см}^{-1}$ , но и увеличением ширины характеристических полос поглощения минерала в области  $1450\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ , что связано, по-видимому, с образованием относительно прочных координационных связей МАГ с активными функциональными центрами базальных поверхностей монтмориллонита  $\text{Si}-\text{O}^-$  и  $\text{Si}-\text{OH}$  (рис. 2, спектр 2).

В случае образца  $\text{Na}^+$ -ММТ-ПМАГ взаимодействие цвиттер-ионных пар ПМАГ с группами  $\text{Si}-\text{O}^-$  и  $\text{Si}-\text{OH}$  минерального носителя сопровождается образованием системы, стабилизированной водородными и ионными связями. Характер ИК-спектра (значения характеристических полос поглощения в области  $1100\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , рис. 2, спектр 3) становится промежуточным между карбоксилат-анионным и карбоксильным [8, 9]. Отметим, что широкая полоса поглощения при  $3400\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям, а полоса при  $1640\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды в межслоевом пространстве  $\text{Na}^+$ -ММТ. На ИК-спектрах образцов  $\text{Na}^+$ -ММТ-МАГ и  $\text{Na}^+$ -ММТ-ПМАГ при невысоком содержании МАГ и ПМАГ эти полосы поглощения присутствуют; это свидетельствует о том, что молекулы МАГ и ПМАГ при использованных соотношениях хотя и вошли в межслоевое пространство, но не полностью вытеснили находящуюся там воду.

Для доказательства органомодификации  $\text{Na}^+$ -ММТ цвиттер-ионными делокализованными резонансными структурами МАГ и ПМАГ, а также наличия подобных структур в нанокompозитах МАГ и ПМАГ нами были проведены рентгенодифракционные исследования полученных образцов (рис. 3). Так как базальный рефлекс в полученных образцах  $\text{Na}^+$ -ММТ, нанокompозитах МАГ и ПМАГ может сдвигаться в широком диапазоне, для анализа были использованы дифрактограммы в интервале углов  $2\theta = 2^\circ\text{--}40^\circ$ .

Дифрактограмма  $\text{Na}^+$ -ММТ (рис. 3, кривая 1) содержит характерный пик в области  $2\theta = 7.53^\circ$  ( $d = 1.1\text{ нм}$ ), соответствующий брэгговскому пе-

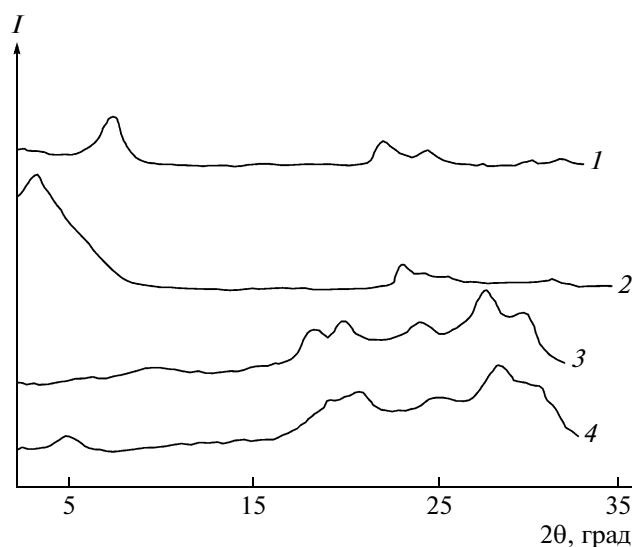


Рис. 3. Дифрактограммы:  $\text{Na}^+$ -ММТ (1),  $\text{Na}^+$ -ММТ-МАГ (2) и  $\text{Na}^+$ -ММТ-ПМАГ состава (80 : 20) (3) и (50 : 50) (4).

риоду расположения гетерогенных областей и отвечающий за расстояние между базальными поверхностями глины. Замена в межслоевых галереях обменных катионов натрия ( $\text{Na}^+$ ) на катиотропные четвертичные иминоподобные соли МАГ одновременно приводит к гидрофобизации (органомодификации) базальных поверхностей монтмориллонита и к смещению пика в малоугловую область  $2\theta = 3.3^\circ$ , что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния в нанокompозите МАГ до  $2.6\text{ нм}$  (рис. 3, кривая 2).

За счет радикальной полимеризации мономерного МАГ *in situ* были получены нанокompозиты со степенью заполнения  $\text{Na}^+$ -ММТ : ПМАГ = 80 : 20 и 50 : 50 (по массе). Смещение пика в малоугловую область  $2\theta = 5.0^\circ$  ( $d = 1.76\text{ нм}$ ) по сравнению с  $\text{Na}^+$ -ММТ при степени заполнения 20 мас. % ПМАГ (рис. 3, кривая 3) свидетельствует о том, что образуется интеркалированная наноструктура. Отсутствие пика при степени заполнения ПМАГ 50 мас. % (рис. 3, кривая 4) указывает на расслоение и эксфолирование элементарных пакетов, что обычно наблюдается при  $d > 8\text{--}10\text{ нм}$  [10].

Особо отметим, что при содержании инициатора более 1% от массы мономера уменьшается количество образующегося органомодифицированного ММТ, а следовательно, и нанокompозита ПМАГ. Вероятно, это связано с более высокой способностью  $\text{NH}_4^+$ -групп ПСА по сравнению с цвиттер-ионными делокализованными резонансными структурами истинных четвертичных солей метакриловой кислоты замещать катионы



**Таблица 2.** Сорбционная активность полимерного композита Na<sup>+</sup>-ММТ–ПМАГ(50 : 50) по отношению к ионам тяжелых металлов

Катион	Концентрация металла, мг/л		Степень сорбции, %
	до очистки	после очистки	
Cu <sup>2+</sup>	0.1	0.0257	74.2
Pb <sup>2+</sup>	0.01	0.0020	79.4
Cd <sup>2+</sup>	0.01	0.0016	83.2
Zn <sup>2+</sup>	0.01	0.0015	84.4
Co <sup>2+</sup>	0.01	0.0021	78.6
Cr <sup>6+</sup>	0.01	0.0022	77.8
Mo <sup>6+</sup>	0.001	0.0001	87.5
W <sup>6+</sup>	0.001	0.0001	86.9

Na<sup>+</sup> с обменных позиций базальных поверхностей Na<sup>+</sup>-ММТ. Неорганические по природе катионотропная и анионотропная составляющие (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> являются более фильными к группам Si–O<sup>-</sup> и Si–ОН межслоевых галерей.

Анализ удельной поверхности нанокompозитов и распределения частиц по размерам для образцов разного состава показал отсутствие простой зависимости между этими параметрами. В качестве примера приведем данные для композита Na<sup>+</sup>-ММТ–ПМАГ (50 : 50):  $S_{уд} = 9.62 \text{ см}^2/\text{г}$ . Как видно, композиционные материалы имеют достаточно высокую удельную поверхность, что подтверждает возможность их использования в качестве сорбентов.

Одно из наиболее важных применений нанокompозиционных материалов – ионообменная и сорбционная очистка воды. Возможность извлечения синтезированными композиционными материалами некоторых тяжелых металлов из сточных и природных вод была изучена с помощью модельных растворов; результаты приведены в табл. 2.

Предварительные исследования бактерицидной активности синтезированных композиционных материалов, проведенные совместно с бактериологической лабораторией Госсанэпиднадзора Кабардино-Балкарской Республики, показали, что они весьма активны и обладают биоцидным

действием по отношению к некоторым микробиологическим загрязнителям воды, в частности к кишечной палочке. Примечательно, что исходные мономеры и соответствующие гомополимеры не активны по отношению к кишечной палочке. Видимо, в данном случае вклад в биоцидный эффект вносит и монтмориллонит.

Таким образом, сочетание в полученных материалах высокой бактерицидной активности с повышенной способностью связываться с тяжелыми металлами позволяет рекомендовать синтезированные нами новые нанокompозиты в качестве эффективных сорбентов для очистки и обеззараживания воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clarey M., Edwards J., Tzipursky S.J., Beall G.W., Eisenhour D.D. Pat. 6050509 USA. 2001.
2. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. // Нефтехимия. 2004. № 1. С. 47.
3. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. // Пласт. массы. 2005. № 4. С. 26.
4. Общая органическая химия / Под ред. Н.К. Кочеткова, Л.В. Бакиевского. М.: Химия, 1982. Т. 3.
5. Хаширова С.Ю., Малкандуев Ю.А., Сивов Н.А., Попова Н.И., Кабанова Е.Ю., Топчиев Д.А. // Известия Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки. 2003. № 4. С. 45.
6. Паркер А.Дж. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 10. С. 1270.
7. Малкандуев Ю.А., Сивов Н.А., Сивов А.Н., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.Н., Жанситов А.А., Таов О.А. // Матер. II Всерос. науч.-практич. конф. "Новые полимерные композиционные материалы". Нальчик, 2005.
8. Анненков В.В., Даниловцева Е.Н., Котельников И.Н. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 2. С. 252.
9. Голубева О.Ю., Доманова О.С., Уголков В.Л., Гусаров В.В. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 2. С. 106.
10. Mikitaev A.K., Bedanokov A.Y., Lednev O.B., Mikitaev M.A. Polymer/silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays / Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. New York: Nova Sci. Publ., 2006.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2009, том 51, № 10, с. 1731–1742

СТРУКТУРА,  
СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.2

### ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРИТА C<sub>60</sub><sup>1</sup>

© 2009 г. Н. Р. Серебряная\*, \*\*, Г. А. Дубицкий\*, В. Д. Бланк\*, \*\*,  
Б. Н. Маврин\*\*, Л. А. Чернозатонский\*\*\*, Е. А. Скрылева\*\*\*\*,  
Е. В. Скокан\*\*\*\*\*, В. В. Аксененков\*

\*Федеральное государственное учреждение

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Министерства образования и науки  
Российской Федерации

142190 Троицк Московской обл., ул. Центральная, 7а

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт спектроскопии РАН

142190 Троицк Московской обл., Физическая ул., 5

\*\*\*Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики

им. Н.М. Эммануэля РАН

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*\*\*Московский государственный институт стали и сплавов

119049 Москва, Ленинский пр., 4

\*\*\*\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 26.03.2008 г.

Принята в печать 29.09.2008 г.

Методами порошковой рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, комбинационного рассеяния света и молекулярной динамики исследованы структурные преобразования в гексагональной и кубической модификациях фуллерита C<sub>60</sub> после воздействия высокого давления (4 ГПа) в интервале температур 20–1450°С. Обнаружено, что полимеризация фуллереновых молекул с образованием полимерных структур происходит только в образцах с гранецентрированной кубической структурой. Фуллерит C<sub>60</sub> с гексагональной плотноупакованной структурой под воздействием высокого давления и высокой температуры сначала трансформируется в кубическую модификацию, а затем образуются полимерные структуры, которые при повышении температуры воздействия становятся менее устойчивыми и более неупорядоченными, чем те же полимерные структуры, полученные непосредственно из кубического фуллерита C<sub>60</sub>. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружена деформация каркасов фуллереновых молекул в полимерных структурах.

Известно, что фуллерит C<sub>60</sub> кристаллизуется в кубической гранецентрированной структуре (C<sub>60</sub>\_ГЦК). Впервые W. Kraetschmer с соавт. [1] заметили на дифрактограмме C<sub>60</sub> отражения, относя-

щиеся к структуре гексагональной плотнейшей упаковки (C<sub>60</sub>\_ГПУ). Недавно фуллерит C<sub>60</sub> был полностью синтезирован в структуре типа ГПУ [2, 3]. Обнаружено, что при механическом растирании и при одноосном давлении 2.7 ГПа структура C<sub>60</sub>\_ГПУ постепенно переходит в ГЦК [4], однако при воздействии гидростатического давления до 0.8 ГПа или нагревании до высокой температуры 1000°С гексагональная структура сохраняется [4].

Одним из основных свойств фуллерита C<sub>60</sub>\_ГЦК является способность образовывать по-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32783 и 05-02-17443), а также DFG/RAS (код проекта 113/785) и фонда Евросоюза FP6 (проект “Феррокарбон” № 12881).

E-mail: nadya@ntcstm. troitsk.ru; nrs04@mail.ru (Серебряная Надежда Рувимовна).

лимерные структуры при воздействии высокого давления и высокой температуры с сохранением молекул  $C_{60}$  [5–7]. Множество экспериментальных и теоретических исследований посвящено изучению полимерных состояний, образованных за счет (2 + 2) циклоприсоединения молекул  $C_{60}$  под влиянием высокого давления и высокой температуры [6–10]. В своей работе М. Núñez-Regueiro и соавторы [7] предложили три типа структур полимерных фаз после воздействия высокого давления и высокой температуры: ромбический, тетрагональный и ромбоэдрический, которые согласуются с экспериментальными дифрактограммами. Ромбическая структура представляет собой одномерный (1D) полимер, т.е. цепочечную структуру. Тетрагональная и ромбоэдрическая структуры являются двухмерными (2D) планарными полимерами. Эти полимерные структуры были получены при давлении ниже 8 ГПа, при более высоких параметрах (P и T) полимеризации образовывались трехмернополимеризованные (3D) структуры [11, 12]. Наиболее полный обзор, посвященный процессам полимеризации в  $C_{60}$ -ГЦК и полимерным структурам, формирующимся при воздействии высокого давления и высокой температуры и сохраняющимся в обычных условиях, недавно был опубликован R. Moret [13].

Цель настоящей работы – исследование возможности полимеризации в фуллерите  $C_{60}$ -ГПУ при воздействии высокого давления и высокой температуры и сравнение с фуллеритом  $C_{60}$ -ГЦК, поскольку полимерные структуры последнего хорошо известны. Структуру продуктов воздействия высокого давления и высокой температуры анализировали методами порошковой рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для теоретического обоснования полученных результатов методами молекулярной динамики было проведено моделирование процессов, происходящих в  $C_{60}$ -ГПУ при высоком давлении.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные образцы  $C_{60}$ -ГЦК были куплены в ЗАО “Фуллерен-Центр” (г. Чкаловск, Нижегородская обл.) и содержали  $C_{60} > 99.98\%$ ,  $C_{60}O$  и  $C_{70} < 0.02\%$ .

Образцы  $C_{60}$ -ГПУ с низким содержанием (<7%) более стабильной фазы ГЦК были синтезированы с помощью криоэкстракции в н-гексане [3]. Метод криосинтеза включает в себя две стадии: быстрое охлаждение насыщенного раствора  $C_{60}$  в бензоле (содержащем небольшое количество гексана) жидким азотом; удаление затвердевшего бензола при 255 К методом криоэкстрак-

ции с н-углеводородом, в котором  $C_{60}$  плохо растворяется. При удалении ароматического растворителя молекулы  $C_{60}$  кристаллизуются в трехслойной структуре ГЦК методом криоэкстракции всеми н-углеводородами за исключением н-гексана, при использовании которого  $C_{60}$  кристаллизуется в двухслойной структуре ГПУ. При нагревании н-гексан удаляется из фуллеритовой матрицы, но двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка молекул сохраняется. По данным протонного ЯМР такой образец не содержит в своем составе растворителей [2].

Эксперименты были выполнены на фуллеритах  $C_{60}$ -ГЦК и  $C_{60}$ -ГПУ в одинаковых условиях. Все опыты проводили при одном и том же давлении (4 ГПа) в интервале температур 20–1400°C. Для получения и сохранения в обычных условиях фаз высокого давления использовали аппаратуру типа “наковальни с лункой”. Высокое давление создавали в специальной камере, состоящей из двух соосных наковален, между которыми находилась прокладка из пластичного материала с исследуемым образцом. Камеру помещали в гидравлический пресс с мультипликацией давления. Давление измеряли по скачкам электросопротивления при полиморфных превращениях в реперных металлах; скачки предварительно калибровали по давлению фазовых переходов в  $Bi$  (2.5 и 2.7 ГПа) и  $Va$  (5.5 ГПа). Высокую температуру создавали резистивным нагревом в графитовом нагревателе. Температуру до 1200°C измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Во избежание загрязнения летучими компонентами образец помещали в фольгу из тугоплавких металлов (обычно использовали тантал). Заданное давление создавали со скоростью 0.15 ГПа/мин, нагрев осуществляли со скоростью 50 град/мин, изотермическая выдержка составляла 1 мин. Закалку образцов осуществляли таким образом: сначала отключали нагрев, в результате чего камера быстро охлаждалась со скоростью 150 град/с, затем камеру разгружали со скоростью 0.1–0.15 ГПа/мин.

Анализ образцов проводили после извлечения из камеры высокого давления при атмосферном давлении и комнатной температуре. Другие детали экспериментов при высоком давлении опубликованы ранее [11].

Рентгеноструктурный анализ продуктов воздействия высокого давления и высокой температуры на образцы фуллеритов проводили на дифрактометре с использованием  $CuK_{\alpha}$ -излучения. Для определения размеров элементарных ячеек структур применяли программу DICVOLV04 [14].

Фотоэлектронные спектры регистрировали на установке PHI 5500 ESCA, используя  $MgK_{\alpha}$ -излучение ( $h\nu = 1253.6$  эВ) мощностью 300 Вт. Спектры  $C1s$  в узком диапазоне энергий (270–296 эВ)

снимали при энергии пропускания анализатора 11.75 эВ и плотности сбора данных 0.1 эВ/шаг; спектры в широком диапазоне энергий (270–350 эВ), включающем пик C1s и его сателлит, снимали при энергии пропускания 93.9 эВ и 0.8 эВ/шаг. Давление остаточных газов в камере анализа не превышало  $7 \times 10^{-8}$  Па.

Спектры комбинационного рассеяния света исследовали с помощью Фурье-спектрометра RFS100/S с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  при возбуждении линией 1064 нм неодимового лазера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгеновская дифракция

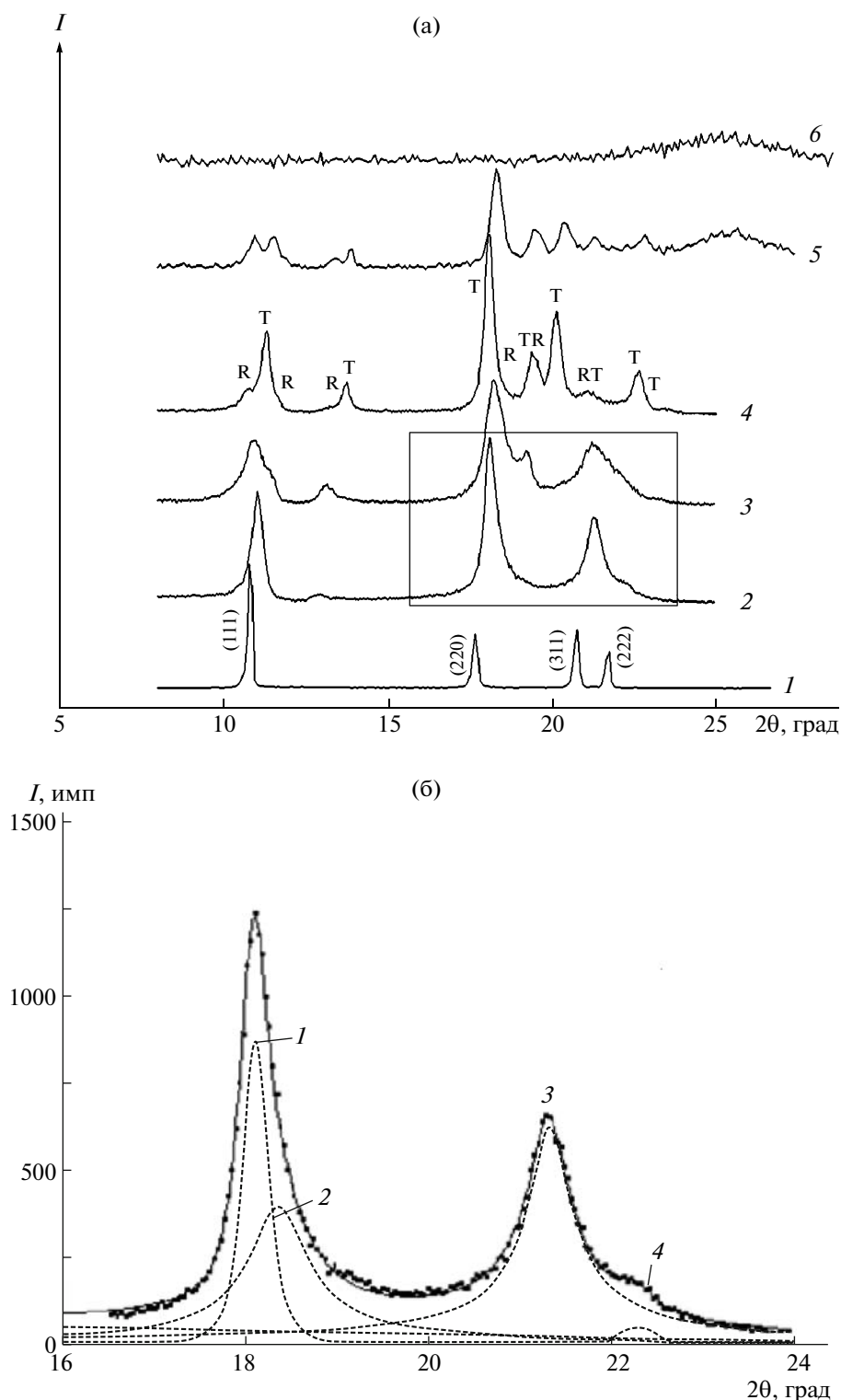
На рис. 1 и рис. 2 показаны результаты рентгеноструктурного анализа образцов. Поскольку кристаллические структуры полимерных фаз  $C_{60}$ -ГЦК и их дифрактограммы известны, можно провести сравнение дифрактограмм  $C_{60}$ -ГЦК (рис. 1а) и  $C_{60}$ -ГПУ (рис. 2а) после воздействия высокого давления и высокой температуры. Дифрактограммы исходных образцов (дифрактограммы 1 на рис. 1а и рис. 2а) не содержали отражений, не принадлежащих структурам ГЦК и ГПУ соответственно. Оказалось, что структура  $C_{60}$ -ГПУ сохраняется до  $200^\circ\text{C}$ : дифракционные пики (102) и пик (103) еще заметны вплоть до этой температуры на дифрактограммах 1, 2, 3 (рис. 2а). Часть дифрактограммы при  $200^\circ\text{C}$  на рис. 2а представлена более подробно на рис. 2б, где видно возвышение фона, свидетельствующее о присутствии дифракционного пика, и разложение этого “косого” фона на два широких пика, один из которых (пик 2) принадлежит полимерной фазе, а второй (пик 3) – исходной структуре ГПУ. На рис. 1б фон ровный и видны только дифракционные пики исходной структуры ГЦК и полимерных фаз. Начиная с  $20^\circ\text{C}$ , при возрастании температуры воздействия дифракционные пики структуры ГЦК становятся все более интенсивными (рис. 2а), а характерные для гексагональной структуры пики ослабевают и пропадают при  $T \geq 200^\circ\text{C}$ . Дифракционные пики полимерных фаз, образующихся из  $C_{60}$ -ГПУ и  $C_{60}$ -ГЦК при термобарической обработке, имеют одинаковые значения угла дифракции  $2\theta$ , т.е. они имеют одинаковые структуры. Начиная с  $450^\circ\text{C}$  на дифрактограммах нет следов фазы  $C_{60}$ -ГПУ, полимерные фазы формируются из структуры  $C_{60}$ -ГЦК, в которую превратилась исходная модификация  $C_{60}$  со структурой ГПУ. На рис. 2 (для  $C_{60}$ -ГПУ) расщепление первого пика для дифрактограмм 3, 4, 5 и 6 очень мало и при огромной ширине пика видно только при разложении его на два пика. Это расщепление гораздо заметнее на дифрактограммах образцов, полученных после

термообработки исходной  $C_{60}$ -ГЦК-модификации (рис. 1а). Таким образом, дифрактограммы, измеренные после термобарической обработки  $C_{60}$ -ГПУ, имеют следующие особенности: существенное уширение, “косой” неровный фон и незначительное расщепление первого пика, свидетельствующее о вялости процессов полимеризации в образцах с исходной структурой ГПУ. Огромное уширение свидетельствует о существенном разупорядочении структуры при фазовом переходе, что получит свое объяснение в разделе, посвященном моделированию методами молекулярной динамики. Наблюдаемые на рис. 2а значительные гало также свидетельствуют в пользу разупорядочения структур фаз высокого давления.

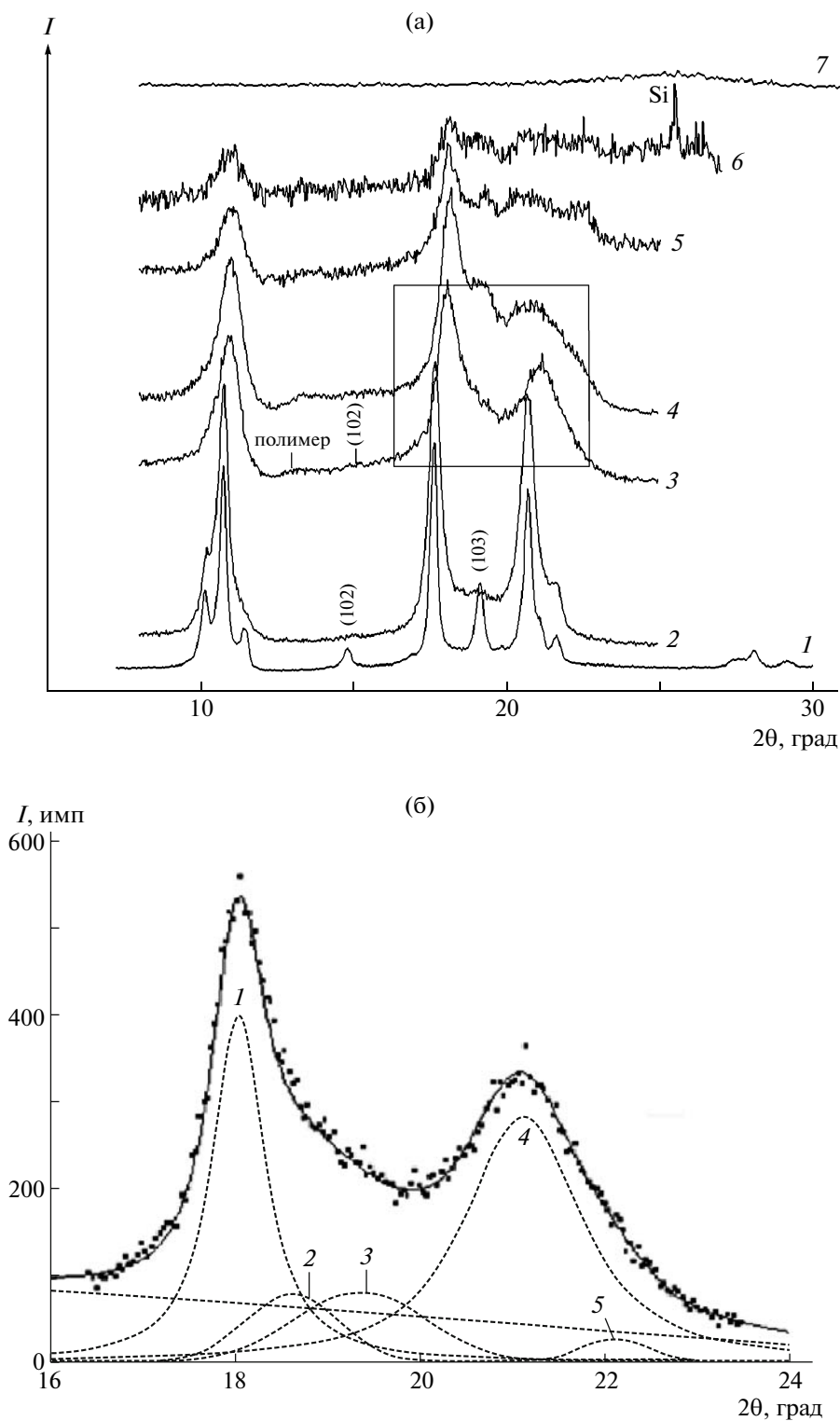
В таблице представлены параметры элементарных ячеек наблюдаемых кристаллических фаз ГЦК и ГПУ-модификаций  $C_{60}$ . Размеры элементарных ячеек фаз, полученных при  $T > 600^\circ\text{C}$ , не определялись из-за деградации дифракционных пиков. Отклонения в определении размеров элементарных ячеек, приведенных в таблице, оказались очень большими, но они происходят из-за значительной ширины дифракционных пиков полимерных фаз, сформированных из исходной  $C_{60}$ -ГПУ. Кроме того, большие отклонения возникают из-за наложения дифракционных пиков двух- или трехфазных образцов, полученных при  $200$  и  $450^\circ\text{C}$ .

В таблице приведены пространственные группы исходных и полимерных фаз  $C_{60}$ . Для ромбических и псевдотетрагональных полимерных фаз нами предложена *Immm*-структура, поскольку на дифрактограммах этих фаз (рис. 1 и 2) нет четких дифракционных пиков, характерных для примитивных групп *Pmnn* и *P4<sub>2</sub>/mmc*, которые ранее были предложены [15–19] для этих структур. Помимо того, наши эксперименты проводились таким образом, что сначала образцы подвергались воздействию высокого давления, а потом нагревались до высокой температуры. Для всех полученных этим способом полимерных фаз  $C_{60}$ , как обнаружил в своем обзоре R. Moret [13], предлагается объемноцентрированная *Immm*-структура.

На основании проведенных рентгеноструктурных исследований мы полагаем, что  $C_{60}$ -ГПУ не полимеризуется под воздействием высокого давления и высокой температуры, а трансформируется в фазу с ГЦК-структурой, чьи полимерные фазы мы наблюдаем на дифрактограммах. Единственной возможной формой (2 + 2)-циклоприсоединения молекул в  $C_{60}$ -ГПУ являются димеры, что подтверждается некоторым укорачиванием параметров элементарной ячейки, наблюдаемым при  $20$  и при  $200^\circ\text{C}$  (таблица).



**Рис. 1.** Дифрактограммы фуллерита  $\text{C}_{60}$ -ГЦК. а: 1 – исходный образец, 2–6 – образцы после воздействия высокого давления 4 ГПа и высокой температуры: 200 (2), 450 (3), 600 (4), 800 (5) и  $950^\circ\text{C}$  (6). Буквами Т и R отмечены дифракционные отражения псевдотетрагональной и ромбоэдрической фаз (см. таблицу). Цифры в скобках – индексы дифракционных отражений ГЦК-структуры. Прямоугольником выделена область дифрактограммы 2 ( $200^\circ\text{C}$ ), детально показанная на рис. 1б. б: увеличенная часть дифрактограммы для  $T = 200^\circ\text{C}$ . Точечная линия – экспериментальная дифрактограмма, пунктирная линия – вычисленные дифракционные пики (указаны стрелками), сплошная линия – вычисленная дифрактограмма. 1 – пик исходной ГЦК-структуры и ромбической фазы; 2–4 – пики от ромбической структуры.



**Рис. 2.** Дифрактограммы фуллерита  $\text{C}_{60}$ -ГПУ. а: 1 – исходный образец, 2–7 – образцы после воздействия высокого давления 4 ГПа и высокой температуры: 20 (2), 200 (3), 450 (4), 600 (5), 660 (6) и  $800^\circ\text{C}$  (7). Si – дифракционный пик (111) от кремниевой подложки. Цифры в скобках – индексы дифракционных отражений ГПУ-структуры. Прямоугольником выделена область дифрактограммы 3 ( $200^\circ\text{C}$ ), детально показанная на рис. 2б. б: Увеличенная часть дифрактограммы 3 для  $T = 200^\circ\text{C}$ . Точечная линия – экспериментальная дифрактограмма, пунктирная линия – вычисленные дифракционные пики (указаны стрелками), сплошная линия – вычисленная дифрактограмма. 1 и 5 – пики от накладывающихся отражений исходных ГПУ-, ГЦК-структур и ромбической полимерной фазы; 2 и 4 – пики от ромбической фазы, 3 – пик от исходной ГПУ-структуры.

Кристаллографические данные и полученный из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии нормализованный коэффициент RAT для исходных фаз C<sub>60</sub> и фаз, синтезированных при 4 ГПа и высоких температурах

<i>T</i> , °C	Симметрия	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>V/Z</i> *, Å <sup>3</sup>	RAT/RAT <sub>0</sub>
C <sub>60</sub> _ГПУ							
Исходный	ГПУ, <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	10.06 ± 0.01	—	16.43 ± 0.02	1440	720	1.0
20	ГПУ, <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	10.01 ± 0.01	—	16.41 ± 0.02	1424	712	1.0
200	ГПУ, <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	9.83 ± 0.02	—	16.09 ± 0.07	1348	674	1.0
200	Ромбическая, <i>Immm</i>	14.0 ± 0.4	9.9 ± 0.3	9.3 ± 0.2	1289	645	0.87
200	Ромбоэдрическая, <i>R<math>\bar{3}</math>m</i> (следы)	—	—	—	—	—	—
450	Ромбоэдрическая, <i>R<math>\bar{3}</math>m</i>	9.25 ± 0.07	—	24.9 ± 0.2	1841	614	0.87
450	Ромбическая, <i>Immm</i>	14.4 ± 0.1	9.59 ± 0.2	9.26 ± 0.20	1283	642	0.87
600	Псевдотетрагональная, <i>Immm</i>	9.21 ± 0.04	—	14.9 ± 0.2	1263	632	0.80
600	Ромбоэдрическая, <i>R<math>\bar{3}</math>m</i>	9.17 ± 0.05	—	23.5 ± 0.3	1713	571	0.80
C <sub>60</sub> _ГЦК							
Исходный	ГЦК, <i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i>	14.17 ± 0.03	—	—	2845	711	1.0
200	Ромбическая, <i>Immm</i>	14.0 ± 0.2	9.9 ± 0.2	9.2 ± 0.1	1287	643	0.80
200	Ромбоэдрическая, <i>R<math>\bar{3}</math>m</i> (следы)	—	—	—	—	—	—
450	Ромбоэдрическая, <i>R<math>\bar{3}</math>m</i>	9.29 ± 0.04	—	24.4 ± 0.1	1823	608	0.75
600	Псевдотетрагональная, <i>Immm</i>	9.15 ± 0.05	—	15.0 ± 0.1	1257	628	0.71
600	Ромбоэдрическая, <i>R<math>\bar{3}</math>m</i>	9.18 ± 0.04	—	24.5 ± 0.1	1789	596	0.71

\* *Z* — число молекул C<sub>60</sub> в элементарной ячейке структуры.

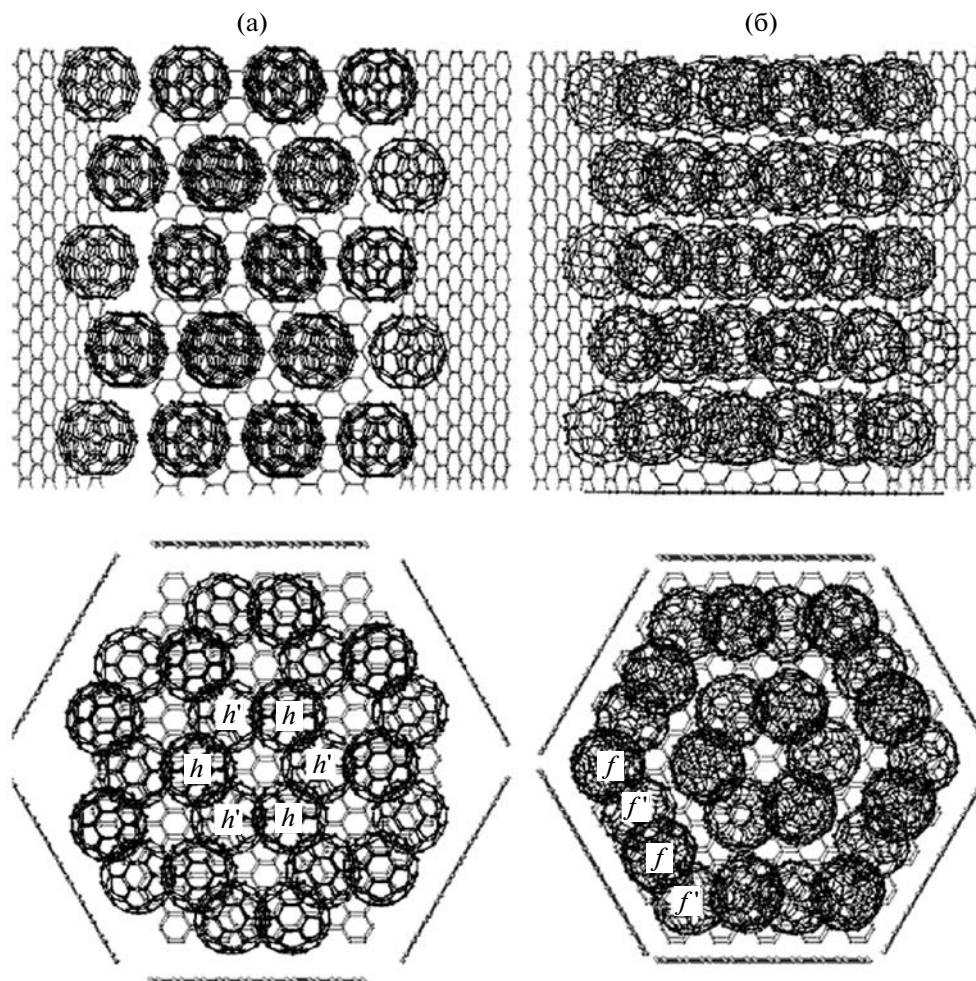
Полимеризация C<sub>60</sub>\_ГЦК, образованного из C<sub>60</sub>\_ГПУ, происходит постепенно по мере увеличения давления и температуры с образованием тех же полимерных структур, что и для исходного C<sub>60</sub>\_ГЦК (рис. 1а и 2а). При 200°C (начальная стадия полимеризации) формируется ромбическая цепочечная структура, и появляются следы ромбоэдрической (R-фаза) слоистой структуры. При 450°C образец почти весь состоит из ромбоэдрической фазы, но сохраняется некоторое количество ромбической цепочечной фазы. При 600°C появляется тетрагональная (Т-фаза) полимерная фаза, которая сосуществует с ромбоэдрической до 660°C для образцов с исходной C<sub>60</sub>\_ГПУ и до 800°C для образцов с исходной C<sub>60</sub>\_ГЦК. Более подробное описание полимерных структур C<sub>60</sub>\_ГЦК приводится в [7, 13, 15–18].

Дифракционные пики C<sub>60</sub>\_ГЦК, сформированного из C<sub>60</sub>\_ГПУ, уширяются по мере возрастания температуры. При 800°C каркасы фуллере-

новых молекул разрываются и дифракционные пики исчезают (рис. 2а), тогда как для образцов с исходным фуллеритом C<sub>60</sub>\_ГЦК молекулы сохраняются до *T* ≥ 800°C (рис. 1а). Гало при 2θ ~ 25° для обоих типов дифрактограмм (рис. 1а и 2а, дифрактограммы 6 и 7 соответственно) свидетельствуют также о наличии аморфного углерода, что подтверждает наше предположение о разрыве молекул и хорошо согласуется с результатами исследования спектров комбинационного рассеяния света, приведенные в последнем разделе статьи.

#### Моделирование изменений структуры C<sub>60</sub>\_ГПУ под влиянием высокого давления

Устойчивость и возможность полимеризации молекул в C<sub>60</sub>\_ГПУ при высоком давлении были исследованы методом молекулярной динамики. Вычисление общей энергии кластера C<sub>60</sub>\_ГПУ было проведено для кластера из 60 молекул (5 ря-



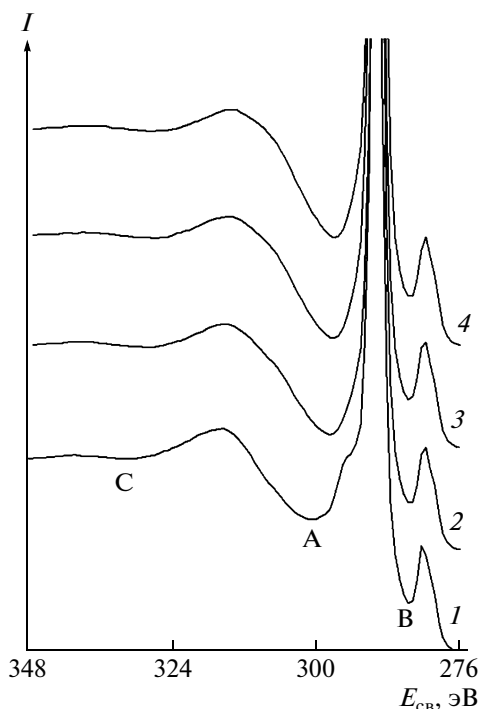
**Рис. 3.** Схема равновесного распределения молекул фуллеренов в кластере из пяти слоев в боксе из графеновых фрагментов при нормальных условиях (а) и под давлением (б). Верхние рисунки – вид сбоку, нижние – вид с торца. Буквами  $h$  и  $h'$  обозначены молекулы фуллеренов, практически не меняющие позиции в структуре ГПУ при приложении давления (т.е. при изменении объема “бокса”), буквами  $f$  и  $f'$  обозначены фуллерены, изменяющие свои первоначальные положения. Молекулы, обозначенные буквами  $h, f$ , находятся в нечетных (1, 3 и 5) слоях, а  $h', f'$  – фуллерены, расположенные в четных (2 и 4) слоях.

дов по 12 фуллеренов в каждом ряду). Эмпирический потенциал Бреннера [20] был выбран для описания ковалентных взаимодействий, а потенциал Леннарда-Джонса [21] для учета взаимодействия между молекулами. На первом этапе равновесную конфигурацию (рис. 3а) помещали в призматический бокс из графеновых фрагментов и проводили оптимизацию, на втором – бокс уменьшали по объему до  $\Delta V/V_0 = 0.06$ , что соответствовало объему при 4 ГПа и  $T = 200^\circ\text{C}$ , и затем выполняли оптимизацию. Равновесная конфигурация перераспределенных молекул  $\text{C}_{60}$  представлена на рис. 3б. Расчет показал, что полные энергии рассмотренных фуллереновых кластеров слабо отличаются друг от друга. Структура разбивается на нанокластеры ГПУ и ГЦК. Кластеры с гексагональной структурой сохраняют

свои позиции в центре бокса (на рис. 3а они обозначены буквами  $h$  и  $h'$ ). Нанокластеры с кубической структурой формируются вблизи “стенок” бокса (на рис. 3б они отмечены буквами  $f$  и  $f'$ ). Давление на шестигранные стороны бокса вдавливает граничные фуллерены, тем самым меняя ГПУ-структуру первоначального кластера. Таким образом, получается мозаичная структура, в которой ГПУ- и ГЦК-структура сохраняются на одно-двухмежмолекулярных расстояниях. В результате такого структурного разупорядочения и происходит значительное уширение дифракционных пиков. Поэтому полимеризация в  $\text{C}_{60}$ -ГПУ возможна только в виде димеров.

Такое же разбиение на нанокластеры осуществляется и при более высоком давлении, но с





**Рис. 4.** Спектры C1s (участок АВ) и его сателлита –  $\sigma + \pi$ -плазмона (участок АС) для исходного  $C_{60}$ -ГЦК (1) и образцов  $C_{60}$ -ГЦК после термобарической обработки при  $P = 4$  ГПа и температурах (2–4): 200 (2), 450 (3) и 600°C (4).

большим количеством фуллеренов в ГЦК-конфигурации.

Следовательно, быстрое изменение структур на протяжении одно-двухмежмолекулярных расстояний препятствует полимеризации молекул фуллерена в кластерах с гексагональной структурой. В кристаллитах с исходной структурой ГЦК давление более равномерно распределяется на все слои  $C_{60}$ , сохраняется дальний порядок, и под действием высокого давления и высокой температуры происходит полимеризация молекул  $C_{60}$  с образованием разнообразных полимерных структур – от цепочечных до каркасных.

#### Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для определения гибридизации атомов углерода использовали фотоэлектронные спектры основного уровня C1s и его сателлита, вызванного потерями на возбуждение плазменных колебаний всех валентных электронов –  $\sigma + \pi$ -плазмона (рис. 4). В работе [22] было показано, что отношение площади спектра C1s на участке АВ –  $Area_{AB}$  к площади спектра  $\sigma + \pi$ -плазмона на участке АС –  $Area_{AC}$  характеризует состояние гибридизации атомов углерода. Уменьшение этого отношения

означает увеличение доли  $sp^3$ -связей, и наоборот. В соответствии с этим в работе [22] был выбран количественный критерий – коэффициент RAT, определяемый по формуле:

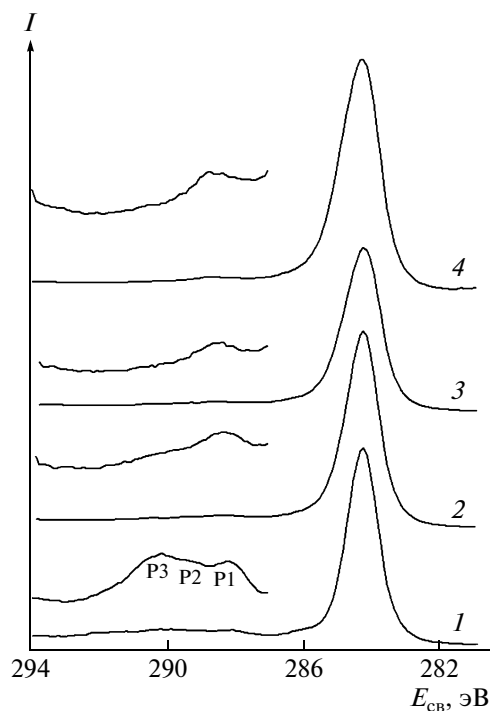
$$RAT = \frac{Area_{AB}}{Area_{AC}} \quad (1)$$

Для исходных фуллеритов  $C_{60}$  значение RAT составило  $3.1 \pm 0.1$  ( $RAT_0$ ), после обработки  $C_{60}$ -ГПУ и  $C_{60}$ -ГЦК давлением и температурой значения RAT снизились, эти данные, нормированные к значению  $RAT_0$ , приведены в таблице. Уменьшение величин RAT означает образование межмолекулярных  $sp^3$ -связей. Сравнение данных для  $C_{60}$ -ГПУ и  $C_{60}$ -ГЦК показывает, что в первом случае значения RAT выше, чем во втором, т.е. электронная структура атомов углерода в  $C_{60}$ -ГЦК меняется быстрее, чем в  $C_{60}$ -ГПУ.

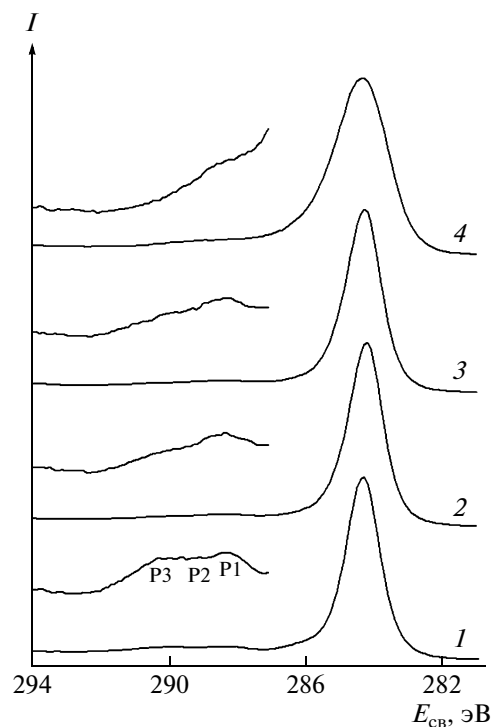
Анализ спектров C1s высокого разрешения (рис. 5 и 6) подтверждает это заключение. На высокоэнергетической стороне спектров с увеличением в 7.5 раз показаны спектры  $\pi$ -сателлитов, которые обусловлены потерями на возбуждение  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов и  $\pi$ -плазмона. У фуллерена в отличие от графита, в спектре которого имеется один пик  $\pi$ -плазмона, отчетливо выделяются несколько пиков, обусловленные угловым квантованием орбиталей вокруг центра молекулы. В работе [23] показано, что наличие нескольких пиков в спектре  $\pi$ -сателлита отражает сферическое квантование молекулы  $C_{60}$ , которое сохраняется и в твердом  $C_{60}$ .

Для исходных фуллеренов структуры  $\pi$ -сателлитов подобны, они состоят из трех пиков P1, P2, P3 (рис. 5 и 6), расположенных на расстояниях  $\Delta E = 3.8 \pm 0.2$  эВ,  $\Delta E = 4.8 \pm 0.2$  эВ и  $\Delta E = 6.0 \pm 0.2$  эВ от основного пика. При воздействии давления и температуры эта структура сглаживается: с увеличением температуры уменьшается интенсивность у пика P3, а затем и у пика P2, весь спектр сужается, при 600°C в образце  $C_{60}$ -ГЦК превалирует один пик с  $\Delta E = 4.3 \pm 0.2$  эВ. Потеря структуры  $\pi$ -сателлитов свидетельствует об уменьшении симметрии молекулы, т.е. о ее деформации, как это было показано в работе D.M. Poirier с соавторами [23]. Уменьшение относительной доли всего  $\pi$ -сателлита в общем спектре свидетельствует об образовании  $sp^3$ -связей.

Сравнение динамики изменения  $\pi$ -сателлита для образцов  $C_{60}$ -ГЦК (рис. 5) и  $C_{60}$ -ГПУ (рис. 6) показывает, что изменения в структуре  $\pi$ -сателлита для образцов  $C_{60}$ -ГПУ менее выражены. Это позволяет предположить, что в интервале темпе-



**Рис. 5.** Спектры C1s и  $\pi$ -спутника ( $\times 7.5$ ) для исходного  $C_{60}$ \_ГЦК (1) и образцов  $C_{60}$ \_ГЦК после термобарической обработки при  $P = 4$  ГПа и температурах (2–4): 200 (2), 450 (3) и 600°C (4). Пояснения в тексте.



**Рис. 6.** Спектры C1s и  $\pi$ -спутника ( $\times 7.5$ ) для исходного  $C_{60}$ \_ГПУ (1) и образцов  $C_{60}$ \_ГПУ после термобарической обработки при  $P = 4$  ГПа и температурах (2–4): 200 (2), 450 (3) и 600°C (4). Пояснения в тексте.

ратур 20–600°C процессы полимеризации протекают более эффективно в образцах  $C_{60}$ \_ГЦК.

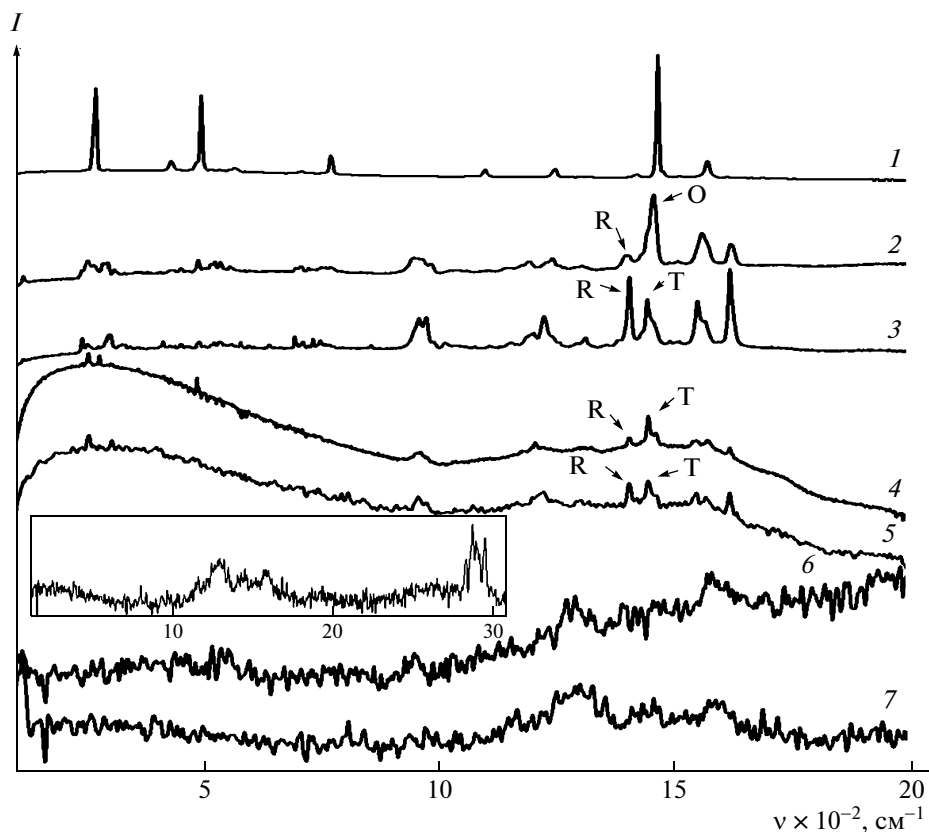
#### Спектры комбинационного рассеяния света

Согласно рентгеноструктурным данным [24], воздействие высокого давления и высокой температуры на  $C_{60}$ \_ГЦК при 4 ГПа позволяет получить одномернопolyмеризованную ромбическую фазу (О-фазу) при  $T < 400^\circ\text{C}$  и двухмернопolyмеризованную тетрагональную фазу (Т-фазу) при  $T > 400^\circ\text{C}$ . Двухмернопolyмеризованная ромбоэдрическая фаза (R-фаза) может быть получена путем воздействия высокого давления и высокой температуры на  $C_{60}$ \_ГЦК при 4 ГПа и  $T > 300^\circ\text{C}$ . Разрушение молекулярных каркасов  $C_{60}$  происходит при температуре выше 750°C.

Исследования спектров комбинационного рассеяния света полимерных фаз  $C_{60}$ \_ГЦК позволили выявить спектроскопические особенности каждой фазы [9, 25]. По сравнению с исходной ГЦК-фазой, в спектрах О-, Т- и R-фаз появляются новые линии, благодаря понижению локальной симметрии молекул  $C_{60}$  и образованию межмолекулярных связей при полимеризации. Наиболее четкие различия фаз в спектрах комбинационного рассеяния света проявляются

в сдвиге частоты самой интенсивной полосы, относящейся к тангенциальной пентагональной моде (тп-моде). Частота тп-моды в исходном  $C_{60}$ \_ГЦК равна 1468  $\text{cm}^{-1}$  и понижается с увеличением числа  $sp^3$ -связей, приходящихся на одну молекулу  $C_{60}$ : до 1464 [9] или 1457  $\text{cm}^{-1}$  [25] в спектре О-фазы, до 1445 [9] или 1449  $\text{cm}^{-1}$  [25] в Т-фазе и до 1408 [9] или 1406  $\text{cm}^{-1}$  [25] в R-фазе. Несмотря на некоторую неоднозначность сдвига частоты, зависящего от условий синтеза, фазы достаточно надежно идентифицируются по спектрам комбинационного рассеяния света.

Спектры комбинационного рассеяния света  $C_{60}$ \_ГЦК после воздействия высокого давления и высокой температуры (рис. 7), в основном, согласуются с литературными данными [9, 25], но имеют некоторые особенности. Спектр при 20°C не отличался от спектра исходной фазы. Нагрев до 200°C при 4 ГПа приводит к образованию О-фазы с небольшой примесью R-фазы (частоты тп-моды 1459 и 1403  $\text{cm}^{-1}$  соответственно). В области ниже 1000  $\text{cm}^{-1}$  одиночные линии, которые видны в спектре исходной фазы, расщепляются на несколько компонент из-за понижения симметрии молекулы. Кроме того, появляется дополнительная полоса 118  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для димеризованных молекул  $C_{60}$ . При повышении температу-



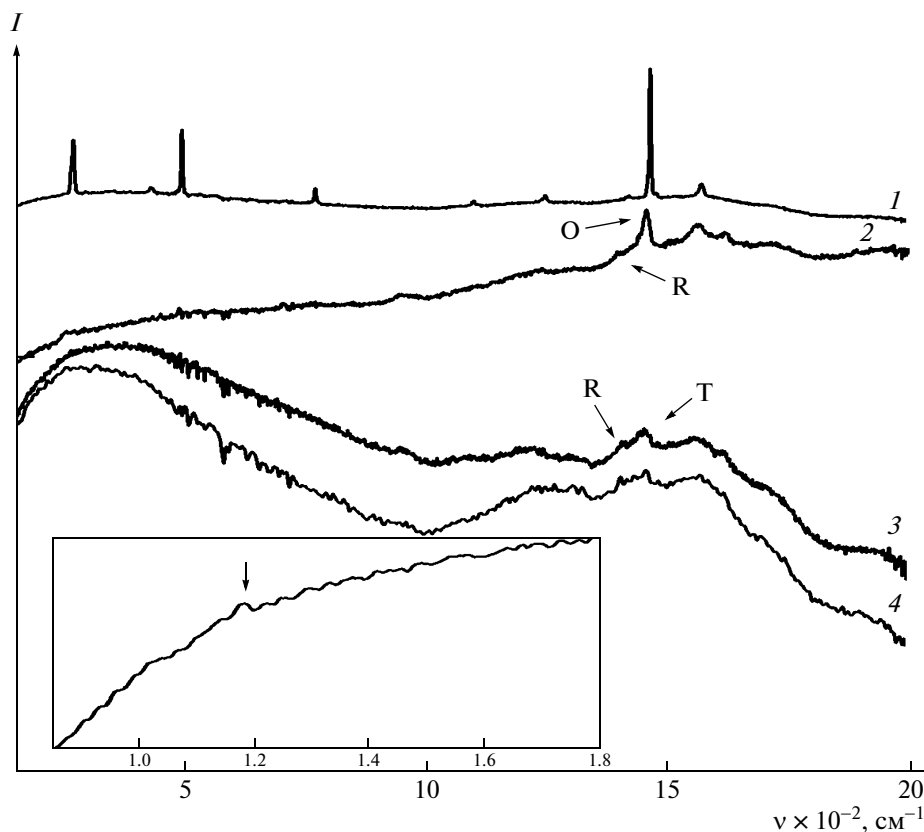
**Рис. 7.** Спектры комбинационного рассеяния света  $C_{60}$ -ГЦК после воздействия высокого давления 4 ГПа и при различных температурах: 20 (1), 200 (2), 450 (3), 600 (4), 800 (5), 950 (6) и 1400 °C (7). Буквами О, R и T обозначены полосы, характерные для ромбической, ромбоэдрической и тетрагональной фаз соответственно. На вставке – спектр после воздействия при  $P = 4$  ГПа и  $T = 1400$  °C в широкой области частот.

ры до 450 °C образуется, в основном, R-фаза с примесью T-фазы (тп-моды при 1408 и 1447  $cm^{-1}$  соответственно). Смесь T- и R-фаз наблюдалась после воздействия при 600 и 800 °C. Однако при 950 °C происходит разрушение каркасов  $C_{60}$ , и спектр становится близок к спектру сильно разупорядоченного аморфного углерода [26] с широкими полосами при 1285 и 1580  $cm^{-1}$ .

Особенностью спектров  $C_{60}$ -ГЦК после воздействия давления 4 ГПа, при 200–800 °C является группа перекрывающихся полос вблизи 960  $cm^{-1}$  (рис. 7). Эти полосы возникают только в спектрах полимерных фаз. Ранее (работа [27]) они были отнесены к колебаниям четырехчленных колец (2+2)-циклоприсоединение, связывающих полимерные молекулы. Появление слабой полосы вблизи 960  $cm^{-1}$  в спектрах после разрушения молекул (обработка при 950 °C) может быть обусловлено фрагментами с четырехчленными кольцами. После обработки при 1400 °C эта полоса перестает быть видной, но становится более четкой широкая полоса вблизи 1450  $cm^{-1}$ , свидетельствующая о присутствии фрагментов с пятичленными кольцами.

Следует отметить, что спектр второго порядка вблизи 2900  $cm^{-1}$  (полосы обертонов и составных тонов) после воздействия высокого давления и высокой температуры на  $C_{60}$ -ГЦК при  $T = 950$  °C был очень слабым по сравнению с основными полосами 1285 и 1580  $cm^{-1}$ . Однако после воздействия при 1400 °C эти полосы были сопоставимы с основными (вставка на рис. 7).

Исходные фазы  $C_{60}$  с ГЦК- и ГПУ-структурой имели одинаковые спектры комбинационного рассеяния света. Это не удивительно, поскольку в спектрах обеих структур проявляются лишь внутримолекулярные колебания  $C_{60}$ , а слабое межмолекулярное взаимодействие практически не влияет на частоты этих колебаний. Спектры  $C_{60}$ -ГПУ исходной фазы и после воздействия высокого давления при 20 °C также были одинаковые (рис. 8). Образование одномернопolyмеризованной O-фазы с небольшой примесью R-фазы наблюдалось после воздействия при 200 °C (частоты тп-мод 1459 и 1404  $cm^{-1}$  соответственно). В спектре (вставка на рис. 8) видна слабая полоса вблизи 118  $cm^{-1}$ , характерная для димеризованных молекул  $C_{60}$ . Полимеризация сопровождалась также



**Рис. 8.** Спектры комбинационного рассеяния света для  $C_{60}$ -ГПУ после воздействия давления  $P = 4$  ГПа при различных температурах: 20 (1), 200 (2), 450 (3) и 600 °С (4). Буквами О, R и Т обозначены полосы, характерные для ромбической, ромбоэдрической и тетрагональной фаз соответственно. На вставке – спектр после воздействия при 200 °С в низкочастотной области.

появлением в спектре полосы вблизи  $960\text{ см}^{-1}$ . Полосы комбинационного рассеяния света, особенно графитоподобная мода  $1568\text{ см}^{-1}$ , были шире, чем в случае  $C_{60}$ -ГЦК. Дальнейший рост ширины полос происходил после воздействия при  $450^\circ\text{C}$ . Кроме того, появлялась широкая полоса вблизи  $1250\text{ см}^{-1}$ , а частоты тп-мод становились равными  $1410$  (R-фаза) и  $1453\text{ см}^{-1}$  (скорее всего, T+O-фазы). Присутствие широких полос при  $1250$  и  $1570\text{ см}^{-1}$ , характерных для аморфного углерода, свидетельствует о частичном разрушении каркасов  $C_{60}$ . Эти полосы доминировали в спектре после воздействия при  $660^\circ\text{C}$ . Отсутствие полосы вблизи  $960\text{ см}^{-1}$  подтверждает разрушение полимерных фаз после воздействия при  $660^\circ\text{C}$ , а полосы вблизи  $1450\text{ см}^{-1}$  могут принадлежать фрагментам с пятичленными кольцами.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали, что при воздействии высокого давления и высокой температуры фуллереновые молекулы полимеризуются только в кубической модификации  $C_{60}$ , а в фазе с гексагональной плотноупакованной структурой возможно лишь образование димеров, поскольку с

уменьшением объема происходит ее трансформация в ГЦК-структуру. Полимерные структуры, образующиеся в  $C_{60}$ -ГЦК, сформированном из  $C_{60}$ -ГПУ, характеризуются меньшей скоростью роста, большей разупорядоченностью и меньшей устойчивостью, чем полимерные структуры, формирующиеся из стабильного  $C_{60}$ -ГЦК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kraetschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. № 6291. P. 354.
2. Архангельский И.В., Скокан Е.В., Великодный Ю.А., Чернышев В.В., Сидоров Л.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 494.
3. Skokan E.V., Arkhangel'skii I.V., Zhukova N.A., Velikodnyi Yu.A., Tamm N.B., Chelovskaya N.V. // Carbon. 2003. V. 41. № 7. P. 1387.
4. Skokan E.V., Arkhangel'skii I.V., Izotov D.E., Chelovskaya N.V., Nikulin M.M., Velikodnyi Yu.A. // Carbon. 2005. V. 43. № 4. P. 803.
5. Duclos S.J., Brister K., Haddon R.C., Kortan A.R., Thiel F.A. // Nature. 1991. V. 351. № 6325. P. 380.

6. *Iwasa Y., Arima T., Fleming R.M., Siegrist T., Zhou O., Haddon R.C., Rothberg L.J., Lyons K.B., Carter H.L., jr., Hebard A.F., Tycko R., Dabbagh G., Krajewski J.J., Thomas G.A., Yagi T.* // *Science*. 1994. V. 264. № 5165. P. 1570.
7. *Núñez-Regueiro M., Maques L., Hodeau J.-L., Béthoux O., Perroux M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. № 2. P. 278.
8. *Xu C.H., Scuseria G.E.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. № 2. P. 274.
9. *Rao A.M., Eklund P.C., Hodeau J.-L., Maques L., Núñez-Regueiro M.* // *Phys. Rev. B*. 1997. V. 55. № 7. P. 4766.
10. *Goze C., Rachdi F., Hajji L., Núñez-Regueiro M., Maques L., Hodeau J.-L., Mehring M.* // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. № 6. P. R3676.
11. *Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Sulyanov S.N., Popov M.Yu., Denisov V.N., Ivlev A.N., Mavrin B.N.* // *Phys. Lett. A*. 1996. V. 220. № 1–3. P. 149.
12. *Chernozatonskii L.A., Serebryanaya N.R., Mavrin B.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 316. № 3–4. P. 199.
13. *Moret R.* // *Acta Crystallogr. A*. 2005. V. 61. № 1. P. 62.
14. *Boultif A., Louër D.* // *J. Appl. Cryst.* 2004. V. 37. № 5. P. 724.
15. *Agafonov V., Davydov V., Kashevarova L., Rakhmanina A., Kahn-Harari A., Dubois P., Céolin R., Szwarc H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 267. № 1–2. P. 193.
16. *Davydov V., Kashevarova L., Rakhmanina A., Agafonov V., Céolin R., Szwarc H.* // *Carbon*. 1997. V. 35. № 6. P. 735.
17. *Davydov V., Kashevarova L., Rakhmanina A., Agafonov V., Allouchi H., Céolin R., Dzyabchenko A.V., Senyavin V.M., Szwarc H.* // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 58. № 22. P. 14786.
18. *Davydov V., Kashevarova L., Rakhmanina A., Agafonov V., Allouchi H., Céolin R., Dzyabchenko A.V., Senyavin V.M., Szwarc H., Tanaka T., Komatsu K.* // *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. № 11. P. 1800.
19. *Дзябченко А.В., Агафонов В.Н., Давыдов В.А.* // *Кристаллография*. 1999. Т. 44. № 1. С. 23.
20. *Brenner D.W.* // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. № 15. P. 9458.
21. *Sinnott S.B., Shenderova O.A., White C.T., Brenner D.W.* // *Carbon*. 1998. V. 36. № 1–2. P. 1.
22. *Parkhomenko Yu.N., Skryleva E.A., Sanakoev B.L., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A., Kulniskiy B.A.* // *Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology. Fifth ISTC SAC Seminar. St.-Petersburg, 2002.* P. 333.
23. *Poirier D.M., Weaver J.H., Kikuchi K., Achiba Y.* // *Z. Phys. D: At., Mol., Clusters*. 1993. V. 26. № 1–4. P. 79.
24. *Marques L., Hodeau J.-L., Núñez-Regueiro M., Perroux M.* // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. № 18. P. R12633.
25. *Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Senyavin V.M., Céolin R., Szwarc H., Allouchi H., Agafonov V.* // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. № 18. P. 11936.
26. *Nathan M.I., Smith J.E., jr., Tu K.N.* // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. № 5. P. 2370.
27. *Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R., Denisov V.N., Dubitsky G.A., Ivlev A.N., Mavrin B.N., Popov M.Yu.* // *Phys. Lett. A*. 1995. V. 205. № 2–3. P. 208.

УДК 541.64:543.544

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ СШИВКИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МОНОЛИТНЫХ МАТРИЦ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2009 г. А. Ю. Канатьева, А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 08.10.2008 г.

Принята в печать 10.02.2009 г.

Монолитные полимерные матрицы различной природы с разной степенью сшивки синтезированы в капиллярах с внутренним диаметром 100 мкм. Для характеристики свойств монолитных матриц использован метод обращенной газовой хроматографии. Определены коэффициент растворимости  $S$ , параметр Флори–Хаггинса  $\chi_{12}^{\infty}$  и приведенный параметр Флори–Хаггинса  $\chi_{12}^{\infty'}$ . Для всех исследованных сорбатов обнаружено наличие зависимости значений  $S$  от степени сшивки полимера, характеризуемой величиной  $\chi_{12}^{\infty'}$ . Показано, что для всех изученных монолитных матриц проявляется линейная зависимость логарифма коэффициента растворимости от квадрата критической температуры сорбата, что типично также и для линейных полимеров. Рассчитан параметр  $D/d_f^2$ , характеризующий скорость диффузии низкомолекулярных соединений в монолитной матрице. Как для полярного, так и для неполярного полимера зависимость величины  $D/d_f^2$  от степени сшивки носит экстремальный характер.

### ВВЕДЕНИЕ

Газовая хроматография является мощным инструментом исследования физико-химических свойств различных соединений. В настоящее время этот метод используют для изучения не только низкомолекулярных летучих веществ, выступающих в роли сорбатов, но также и для характеристики нелетучих материалов, в том числе и различных полимеров. Для проведения исследований полимер может быть либо нанесен на твердый носитель, либо же им наполняют колонку и он выступает в роли адсорбента. Такой вариант газовой хроматографии получил название обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [1], поскольку в отличие от прямой задачи хроматографии – разделения и анализа сложных смесей соединений здесь речь идет о нахождении физико-химических характеристик стационарной фазы, в роли которой выступает полимер, на основе результатов хроматографических исследований.

ОГХ активно используется для изучения свойств различных синтетических и природных полимеров и сополимеров и их смесей. Так, М. Kupaver и соавторы [2] приводят в своем обзоре разные параметры, определение которых возможно с использованием метода ОГХ, и алгорит-

мы их расчета. В числе описанных величин энергия сорбции Гиббса  $\Delta G^{sor}$ , параметр парных взаимодействий  $I_{SP}$ , изотермы сорбции аналитов на изучаемом полимере, температура стеклования и степень кристалличности полимера, термодинамические параметры взаимодействия полимер–растворитель (массовый коэффициент активности при бесконечном разбавлении  $\Omega_1^{\infty}$ , параметр Флори–Хаггинса  $\chi_{12}^{\infty}$ , парциальная молярная энтальпия сорбции растворителя  $\Delta \bar{H}_{1,sorp}$ , парциальная молярная энтальпия смешения  $\Delta \bar{H}_1$ , параметр растворимости полимера  $\delta^2$ ).

Наиболее часто с помощью ОГХ определяют температуры стеклования полимера  $T_g$  и термодинамические параметры взаимодействия полимер–растворитель. Так, С. Puig с соавторами [3] использовали ОГХ для нахождения температуры стеклования и поверхностной энергии битуминизированных материалов. Недавно группой авторов [4] было проведено исследование физико-химических параметров блок-сополимера поли(трет-бутилакрилата-блок-метилметакрилата). С помощью ОГХ и ДСК были определены температуры стеклования полимера. Используя первый метод, можно наблюдать три температуры перехода между стеклообразным и вязкоэластичным состояниями (при 50, 75 и 100°C), в то время как

E-mail: kurganov@ips.ac.ru (Курганов Александр Александрович).

вторым методом обнаруживается только одна и температура стеклования при 71°C.

Абсолютное большинство работ, в которых используется метод ОГХ, посвящено исследованию полимерных неподвижных фаз, представляющих собой линейные полимеры, находящиеся при температуре анализа в вязкоэластичном состоянии [5–10]. Это позволяет применять для их характеристики все параметры, основанные на модели свободносочлененной цепи. В то же время развитие хроматографических методов привело к появлению большого класса сорбентов, являющихся сшитыми полимерами, поскольку они более устойчивы к повышенным температурам и практически не подвержены уносу из хроматографической колонки. Сшитые неподвижные фазы, например полисилоксаны, также часто интерпретируют как линейные или даже жидкие фазы, поскольку они обладают относительно невысокой степенью сшивки. В то же время появление нового типа хроматографических колонок (монокристаллических), содержащих сильно сшитые полимерные структуры, поставило вопрос о необходимости исследования термодинамических характеристик таких сорбентов. Хроматографические монокристаллические матрицы представляют собой единую макропористую полимерную структуру, образованную сетчатым полимером и характеризующуюся малым размером доменных частиц, формирующих скелет сорбента, при большом размере транспортных пор. Термин “монокристаллические сорбенты” прочно вошел в хроматографическую науку и указывает на принципиальное отличие этого типа неподвижных фаз от традиционных хроматографических колонок, заполненных гранулированными сорбентами [11–14], хотя следует заметить, что в полимерной химии монокристаллическими обычно называют абсолютно непористые полимерные образования. В данной работе термин “монокристаллический” используется в хроматографическом смысле и означает единую полимерную макропористую структуру, сформированную в хроматографической колонке.

Топологическую структуру сетчатых полимеров традиционно характеризуют концентрацией узлов сшивки, которую можно определить на основании теории Флори–Хаггинса–Ренера [15], являющейся расширением теории Флори–Хаггинса на случай сетчатых трехмерных структур. Согласно этой теории, параметр Флори–Хаггинса оказывается функцией концентрации сшивок  $n$  в структуре сетчатого полимера:

$$\chi_{12}^{\infty'} = nV_1P_1 + P_2, \quad (1)$$

где

$$P_1 = \frac{1}{2} \frac{V_{sw}}{V_{dry}} - \left( \frac{V_{dry}}{V_{sw}} \right)^{-5/3} \quad (2)$$

$$P_2 = \frac{-\ln \left( 1 - \frac{V_{dry}}{V_{sw}} \right)}{\left( \frac{V_{dry}}{V_{sw}} \right)^2} - \frac{V_{sw}}{V_{dry}} \quad (3)$$

Здесь  $V_1$  – мольный объем растворителя,  $\left( \frac{V_{dry}}{V_{sw}} \right)$  – отношение объема сухого полимера к объему полимера, набухшего в растворителе,

$\chi_{12}^{\infty'}$  =  $\frac{\chi_{12}^{\infty} - \chi_{12(0)}^{\infty}}{\chi_{12(0)}^{\infty}}$  – приведенный параметр Флори–Хаггинса,  $\chi_{12(0)}^{\infty}$  – параметр Флори–Хаггинса

для линейного полимера,  $\chi_{12}^{\infty}$  – параметр Флори–Хаггинса для сшитого полимера. Таким образом, увеличение плотности сшивок в структуре сетчатого полимера при прочих равных условиях должно способствовать росту приведенного параметра Флори–Хаггинса. Это было показано в ряде работ на примере вулканизированных резин [16, 17]. Авторы исследовали зависимость приведенного параметра Флори–Хаггинса  $\chi_{12}^{\infty'}$  от концентрации сшивок, определенной независимым методом как для полярных растворителей (ацетон, метилэтилкетон, этилацетат), так и для неполярных (1,2-дихлорэтан, *n*-декан, бензол). При этом наблюдалось линейное соотношение между приведенным параметром и концентрацией сшивок, что согласуется с теорией Флори–Хаггинса–Ренера. Следовательно, по изменению величины приведенного параметра Флори–Хаггинса можно косвенно судить об изменении концентрации сшивок в структуре сетчатого полимера.

Цель настоящей работы – исследование влияния степени сшивки монокристаллических сорбентов на термодинамические параметры взаимодействия этих полимеров с органическими сорбатами (растворителями) методом ОГХ.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Термодинамические параметры взаимодействия полимер–растворитель в методе ОГХ рассчитывали на основе характеристик удерживания растворителя (сорбата). Исходными данными для расчетов являются время удерживания сорбата  $t_R$  и время удерживания несорбирующегося вещества  $t_0$  (несорбирующееся вещество – метан) [18]. Используя времена удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, находили чистый объем удерживания  $V_N$ :

$$V_N = (t_R - t_0) F_C j_2^3, \quad (4)$$

где  $F_C$  – объемная скорость подвижной фазы при температуре колонки;  $j_3^2 = \frac{3\left[\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1\right]}{2\left[\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1\right]}$  – поправочный коэффициент для учета сжимаемости подвижной фазы [18],  $p_i$  и  $p_o$  – давление газа-носителя на входе и выходе из колонки.

Затем, при условии достаточно малой пробы сорбата, определяли величину коэффициента растворимости при бесконечном разведении  $S$  [19]

$$S = \frac{1}{p^0} \frac{V_N}{V_{pol}} \exp\left(\frac{-(2B_{13} - V_1)}{RT} p_o j_3^4\right) \quad (5)$$

Здесь  $p^0 = 101325$  Па;  $V_{pol} = V_{cap}(1 - \varepsilon)$  – объем полимера (монокристаллического сорбента) в колонке;  $V_{cap}$  – объем капилляра, внутри которого получен монокристаллический сорбент;  $\varepsilon$  – пористость монокристаллического сорбента,  $B_{13}$  – смешанный второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие сорбата с подвижной фазой;  $V_1$  – парциальный мольный объем сорбата в бесконечно разбавленном растворе;  $j_3^4 = \frac{3\left[\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^4 - 1\right]}{4\left[\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1\right]}$  – коэффициент, учитывающий сжимаемость подвижной фазы. Значения величин  $B_{13}$  находили в соответствии с рекомендациями Р. Рида, Дж. Праусница и Т. Шервуда [20] из критических параметров сорбатов и газа-носителя:

$$B_{ij} = V_{ij}^{cr} \left( 0.430 - 0.866 \frac{T_{ij}^{cr}}{T} - 0.694 \left( \frac{T_{ij}^{cr}}{T} \right)^2 - 0.375(n_{ij} - 1) \left( \frac{T_{ij}^{cr}}{T} \right)^{4.5} \right), \quad (6)$$

где  $V_{ij}^{cr} = \frac{1}{8} \left[ (V_i^{cr})^{1/3} + (V_j^{cr})^{1/3} \right]^3$  – критический объем смеси сорбата и подвижной фазы;  $T_{ij}^{cr} = \sqrt{T_i^{cr} T_j^{cr}}$  – критическая температура смеси сорбата и подвижной фазы;  $V_{i(j)}^{cr}$  и  $T_{i(j)}^{cr}$  – критический объем и критическая температура сорбата;  $n_{ij} = \frac{1}{2}(n_i + n_j)$  – коэффициент, зависящий от природы соединения. Для стандартных газов  $n = 1$ , для  $n$ -алканов и  $n$ -алкенов величина  $n$  равна числу атомов углерода в молекуле углеводорода.

Параметр Флори–Хаггинса может быть также рассчитан на основании хроматографических данных с помощью выражения [1]

$$\chi_{12}^\infty = \ln\left(\frac{RTV_{pol}}{P_1^0 V_N V_1}\right) - 1 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (7)$$

Здесь  $P_1^0$  – давление насыщенных паров сорбата при температуре колонки;  $B_{11}$  – второй вириальный коэффициент сорбата, определяемый по уравнению (6) на основании критических параметров соединения,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Для “хороших” растворителей величины параметра Флори–Хаггинса не превышают 0.6.

Рассчитав параметр Флори–Хаггинса для ряда сетчатых полимеров с различной степенью сшивки по уравнению (8) можно определить приведенный параметр Флори–Хаггинса

$$\chi_{12}^{\infty'} = \frac{\chi_{12}^\infty - \chi_{12(0)}^\infty}{\chi_{12(0)}^\infty} \quad (8)$$

Для этого необходимо предварительно найти величину  $\chi_{12(0)}^\infty$ , т.е. параметр Флори–Хаггинса для несшитого полимера. Это можно сделать экспериментально, используя ОГХ с несшитым полимером в качестве стационарной фазы и рассчитывая параметр по уравнению (7) или же экстраполяцией зависимости величины  $\chi_{12}^\infty$  от относительного количества монофункционального мономера к 100%-ному содержанию последнего [16, 17].

Величину коэффициента диффузии  $D$  сорбата в неподвижной фазе (т.е. в исследуемом полимере) [21] при условии достаточно малой пробы сорбата (бесконечное разбавление) можно определить из зависимости эффективности хроматографической колонки (высоты, эквивалентной теоретической тарелке  $H$ ) от линейной скорости подвижной фазы  $u$  (зависимость Ван-Деемтера):

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu, \quad (9)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  – константы, отражающие вклад в размывание пика: качества заполнения колонки сорбентом ( $A$ ), диффузии сорбата в подвижной фазе ( $B$ ) и кинетики массообмена между подвижной и стационарной фазами ( $C$ ). Для монокристаллических сорбентов коэффициент диффузии может быть определен с точностью до некоторой постоянной:

$$D/d_f^2 = \frac{1}{C} \frac{8}{\pi^2} \frac{k}{(1-k)^2} \quad (10)$$

Здесь  $k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$  – фактор удерживания сорбата,  $C$  – коэффициент уравнения Ван Деемтера (9).

В газожидкостной хроматографии  $d_f$  соответствует толщине пленки жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель. Для твердых сорбентов эта постоянная должна учитывать глубину проникновения молекул сорбата внутрь трехмерной структуры твердого сорбента. Для макропористых гранулированных сорбентов обычно ее принимают равной размеру частиц сорбента. Однако



**Таблица 1.** Условия синтеза монолитных капиллярных колонок (время полимеризации 60 мин)

Колонка, №	Мономер(ы)	Температура, °С	Доля монофункционального мономера, мас. %
1	ДВБ	75	0
2	ДВБ, стирол	75	10
3	ДВБ, стирол	75	20
4	ДВБ, стирол	75	40
5	ЭДМА	73	0
6	ЭДМА, ММА	73	5
7	ЭДМА, ММА	73	10
8	ЭДМА, ММА	73	15
9	ЭДМА, ММА	73	20

Примечание. Доля мономера(ров) в полимеризационной смеси 38 мас. %.

такой подход вряд ли приемлем для монолитных хроматографических носителей, где вопрос о величине  $d_f$  остается открытым.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез полимерного сорбента*

Принцип синтеза монолитного сорбента в капилляре был неоднократно описан ранее различными авторами [11, 22–25]. В настоящей работе все изученные монолитные сорбенты были приготовлены в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 100 мкм. Перед проведением полимеризации внутреннюю поверхность капилляра регидроксидировали с помощью 1%-ной плавиковой кислоты, затем промывали деионизированной водой и ацетоном, после чего силанизировали. Для силанизации использовали 3-(триметоксисил)пропилметакрилат, способный обеспечить ковалентное связывание монолита с поверхностью капилляра. Капилляр заполняли 30%-ным раствором 3-(триметоксисил)пропилметакрилата в ацетоне и выдерживали раствор внутри капилляра в течение суток. Затем капилляр вновь промывали ацетоном и сушили в токе гелия. Силанизированный капилляр использовали для синтеза монолитного сорбента.

Синтез монолитных сорбентов внутри капилляра проводили по реакции радикальной полимеризации. Были получены два типа полимерных матриц: гидрофобная на основе дивинилбензола и гидрофильная на основе этиленгликольдиметакрилата.

Полимеризационную смесь готовили растворением инициатора ДАК (1 мас. % от количества мономеров) в смеси мономеров и порообразователя. В качестве мономеров использовали дивинилбензол (ДВБ), стирол, этиленгликольдиметакрилат (ЭДМА) и метилметакрилат (ММА). Порообразователь представлял собой смесь додеканола-1 и толуола в соотношении 27 : 4 по объему. Для проведения полимеризации кварцевый силанизированный капилляр под вакуумом заполняли полимеризационным раствором, концы капилляра запаивали и помещали в водяной термостат. Условия полимеризации приведены в табл. 1. По окончании полимеризации полученные колонки промывали метанолом для удаления остатков полимеризационной смеси и частиц полимера, не связанных химически с основной структурой сорбента.

нилбензол (ДВБ), стирол, этиленгликольдиметакрилат (ЭДМА) и метилметакрилат (ММА). Порообразователь представлял собой смесь додеканола-1 и толуола в соотношении 27 : 4 по объему. Для проведения полимеризации кварцевый силанизированный капилляр под вакуумом заполняли полимеризационным раствором, концы капилляра запаивали и помещали в водяной термостат. Условия полимеризации приведены в табл. 1. По окончании полимеризации полученные колонки промывали метанолом для удаления остатков полимеризационной смеси и частиц полимера, не связанных химически с основной структурой сорбента.

### *Приборы и средства измерений*

Все хроматографические эксперименты проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД (пятая модель), модифицированном для работы при повышенном давлении газа-носителя [26]. С этой целью стандартный инжектор хроматографа заменяли краном-дозатором (“Valco”, Швейцария) с объемом петли 5 мкл. Для регулировки объемной скорости газа-носителя, а также для измерения объемной скорости и давления в газовую линию были встроены электронный регулятор и измеритель расхода газа Е-700 и пьезоэлектрический датчик давления Р-40 (“Broonkvest”, Нидерланды). Сбор и обработку данных проводили с помощью программного обеспечения Эко-Хром (“Бойсофт”, Россия).

### *Газы и реагенты*

Газы были получены от различных производителей, имели чистоту не ниже х.ч. и использовались без дополнительной очистки. Тестовая смесь сорбатов состояла из легких углеводородов (метана, этана, пропана, бутана и изобутана), квалификация индивидуальных компонентов ч.д.а.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры Флори–Хаггинса для исследуемых полимеров рассчитывали по уравнению (7). Полученные величины для трех различных сорбатов приведены в табл. 2. Видно, что для всех использованных сорбатов и полимерных монолитов величины  $\chi_{12}^{\infty}$  превышают 0,6 единиц. Это свидетельствует о том, что все сорбаты являются “плохими” растворителями для полимерного сорбента, и взаимодействия сорбат–сорбат энергетически более предпочтительны, чем взаимодействия сорбат–сорбент. Для оценки приведенного параметра Флори–Хаггинса методом экстраполяции к 100% монофункционального мономера было определено значение  $\chi_{12(0)}^{\infty}$  и рас-

**Таблица 2.** Параметры Флори–Хаггинса для монолитных сорбентов, приготовленных с использованием различного количества монофункционального мономера

Колонка, №	$\chi_{12}^{\infty}$			$\chi_{12}^{\infty'}$		
	этан	пропан	бутан	этан	пропан	бутан
1	3.80	3.30	2.25	0.24	0.40	0.55
2	3.80	3.32	2.28	0.24	0.40	0.54
3	3.91	3.44	2.44	0.22	0.37	0.51
4	4.06	3.71	2.78	0.19	0.32	0.44
5	4.41	3.68	2.45	0.00086	0.51	0.75
7	4.42	3.69	2.45	–0.0023	0.51	0.75
8	4.40	3.76	2.59	0.0018	0.50	0.74
9	4.42	3.83	2.70	–0.0011	0.49	0.73

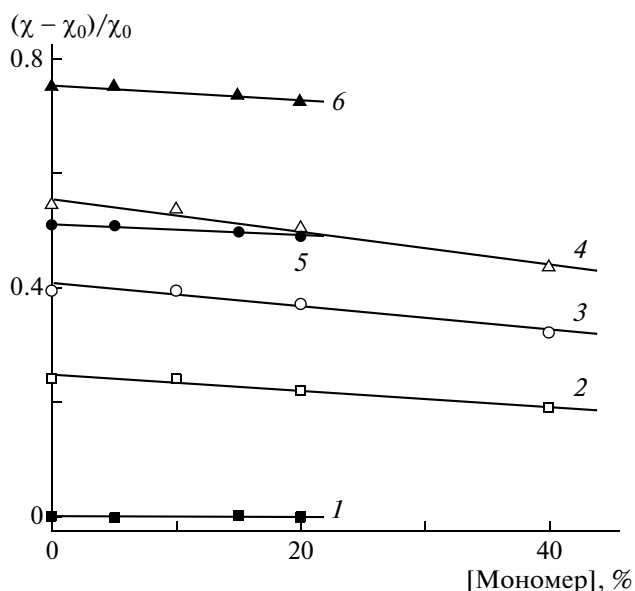
Примечание. Газ-носитель гелий, несорбирующееся вещество – метан.

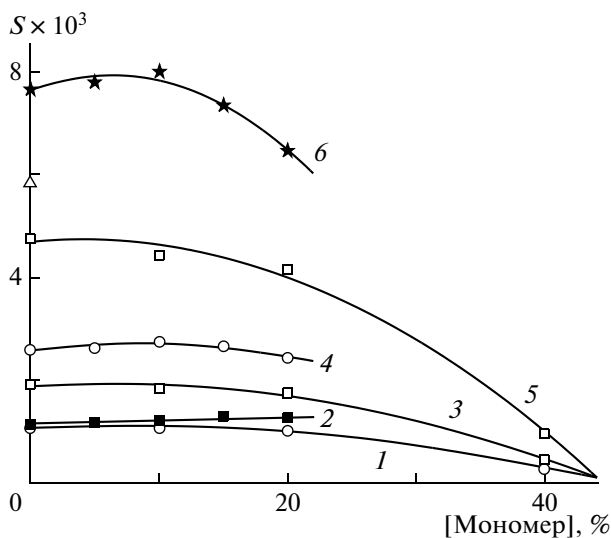
**Таблица 3.** Параметры корреляций  $\chi_{12}^{\infty'} = ax + b$  ( $x$  – доля монофункционального мономера в полимеризационной смеси)

Сополимер	$a \times 10^3$			$b$		
	этан	пропан	бутан	этан	пропан	бутан
ПДВБ–ПС	–1.4	–1.98	–2.84	0.24812	0.40752	0.55579
ПЭДМА–ПММА	–0.002	–0.97	–1.32	–0.00020	0.5117	0.75399

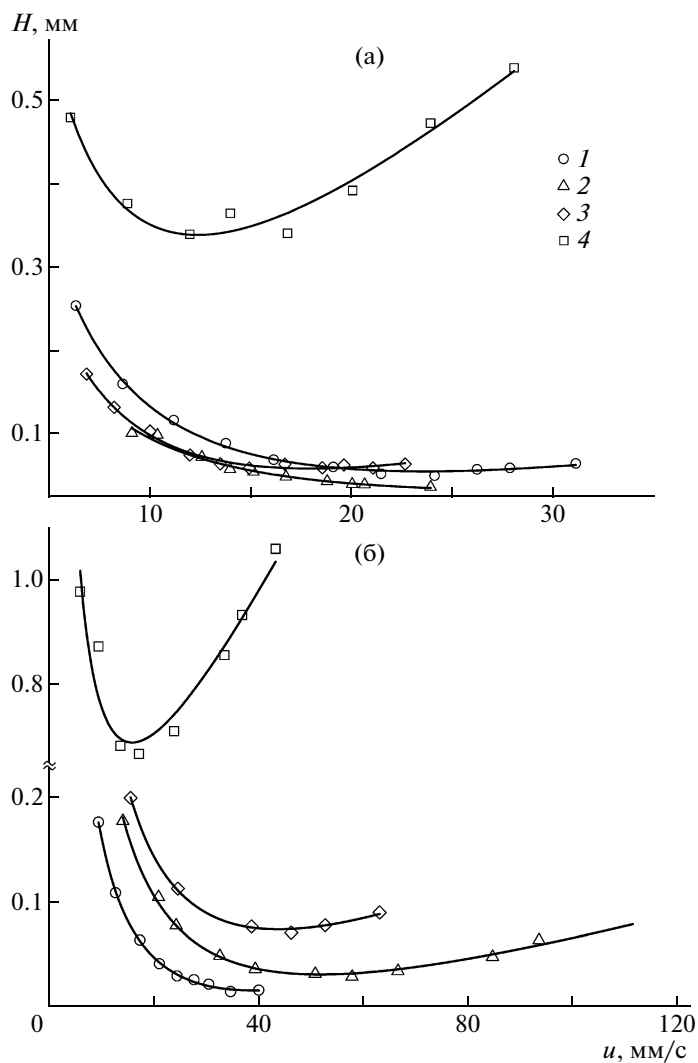
считаны величины  $\chi_{12}^{\infty'}$ . На рис. 1 представлена зависимость величин приведенного параметра Флори–Хаггинса от относительного количества ММА и стирола в полимеризационной смеси, а в табл. 3 показаны параметры найденных корреляций. Из рисунка следует, что как для полярного, так и для неполярного сорбента увеличение относительного количества монофункционального мономера вызывает плавное снижение приведенного параметра Флори–Хаггинса. Для всех изученных сорбатов наблюдается линейная зависимость, т.е. относительное количество бифункционального мономера в полимеризационной смеси (ЭДМА и ДВБ) прямо пропорционально концентрации шивок в структуре получаемого монолитного полимерного сорбента, которая, согласно теории Флори–Хаггинса–Ренера, характеризуется величиной  $\chi_{12}^{\infty'}$ . Из данных табл. 3 видно, что изменение приведенного параметра Флори–Хаггинса (параметр  $a$  корреляции) с изменением доли ММА и стирола тем больше, чем больше количество атомов углерода в молекуле углеводорода, используемого в качестве сорбата. Таким образом, для исследования влияния концентрации шивок в структуре полимерного монолитного сорбента на параметры сорбции логично использовать более старшие члены гомологического ряда, содержащие большее число атомов углерода.

Коэффициенты растворимости сорбатов в изучаемых полимерных сорбентах были рассчитаны по уравнению (5). На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов растворимости уг-

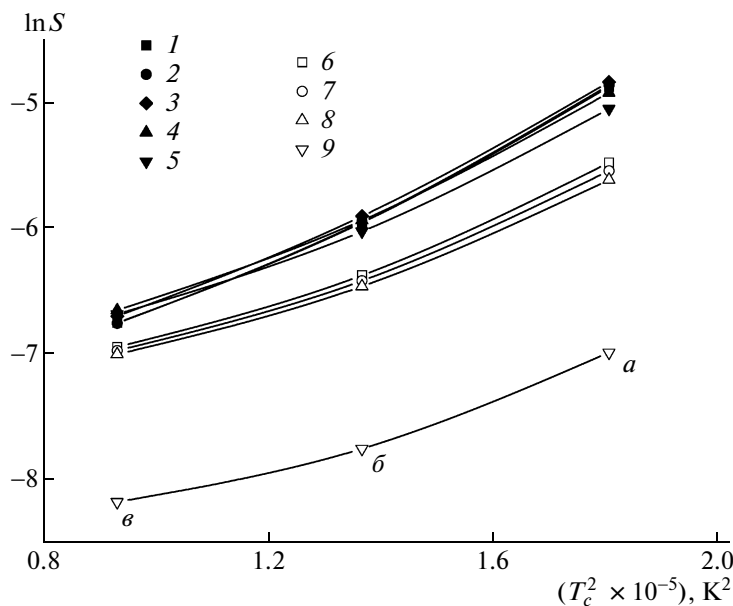
**Рис. 1.** Зависимость приведенного коэффициента Флори–Хаггинса от относительного количества монофункционального мономера в полимеризационной смеси; сорбаты ПЭДМА–ПММА: 1 – этан, 5 – пропан, 6 – бутан; ПДВБ–ПС: 2 – этан, 3 – пропан, 4 – бутан.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициентов растворимости паров сорбатов от относительного количества монофункционального мономера в полимеризационной смеси; сорбаты ПЭДМА–ПММА: 2 – этан, 4 – пропан, 6 – бутан; ПДВБ–ПС: 1 – этан, 3 – пропан, 5 – бутан.



**Рис. 3.** Изменение эффективности монолитных капиллярных колонок в зависимости от относительного количества монофункционального мономера в полимеризационной смеси; сорбат *n*-бутан. а:  $[\text{MMA}] = 0$  (1), 5 (2), 15 (3) и 20% (4); б:  $[\text{стирол}] = 0$  (1), 10 (2), 20 (3) и 40% (4).



**Рис. 4.** Зависимость логарифмов коэффициентов растворимости паров сорбатов в полимере от квадрата критической температуры этана (а), пропана (б) и бутана (в). [ММА] = 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20% (5); [стирол] = 0 (6), 10 (7), 20 (8) и 40% (9).

леводородов одного гомологического ряда от относительного количества монофункционального мономера в полимеризационной смеси. Значения коэффициента растворимости тем больше, чем больше атомов углерода в молекуле углеводорода, используемого в качестве сорбата. Из рисунка следует, что и для полярного, и для неполярного полимера происходит некоторое снижение величины коэффициента растворимости  $S$  для всех изученных сорбатов с увеличением относительного количества монофункционального мономера в исходной полимеризационной смеси до 20% для метакрилатного полимера и до 40% для полимера на основе ДВБ. С хроматографической точки зрения эти же сорбенты также имеют наименьшую эффективность при разделении тестовой смеси сорбатов. Это видно на рис. 3, на котором показаны кривые Ван Деемтера для  $n$ -бутана для всех исследованных полимерных сорбентов — чем выше расположена кривая и чем больше наклон ее правой ветви, тем хуже хроматографическая эффективность колонки. Наиболее крутые кривые Ван Деемтера с наибольшим значением коэффициента  $A$  уравнения Ван-Деемтера (уравнение (9)) наблюдались для сорбентов, полученных с использованием 20% ММА для полярного и 40% стирола для неполярного монолита. Дальнейшее увеличение доли монофункционального мономера в полимеризационной смеси приводило к еще большему ухудшению хроматографической эффективности монолитных капиллярных колонок, и разделить тестовую смесь сорбатов уже оказывалось невозможно.

Из литературы известно [27, 28], что для высокоэластических и стеклообразных полимеров выполняются линейные корреляции между  $\ln S$  и  $T_c^2$  сорбата. На рис. 4 приведены такие корреляции, полученные для исследованных монолитных сорбентов. Видно, что логарифм коэффициента растворимости возрастает с повышением критической температуры сорбата для всех монолитных сорбентов, что согласуется с литературными данными для других типов полимеров. Таким образом, шитая структура монолитных сорбентов не влияет на коэффициенты растворимости паров углеводородов по сравнению с уже изученными линейными полимерами.

Параметр, характеризующий диффузию сорбата в структуре монолитного сорбента, определяли по уравнению (10). На рис. 5 показана зависимость рассчитанных величин  $D/d_f^2$  для  $n$ -бутана от относительного количества монофункционального мономера в исходной полимеризационной смеси, которое, как уже упоминалось, линейно связано с концентрацией шивок в структуре полимерного сорбента. Видно, что кривые носят экстремальный характер для обоих типов монолитов. При этом максимум кривой, соответствующий наибольшему значению  $D/d_f^2$ , которое учитывает одновременно как скорость диффузии сорбата внутри монолитного сорбента, так и архитектуру сорбента, не коррелирует с эффективностью монолитных колонок. Данное наблюдение несколько неожиданно, учитывая то обстоятельство, что эффективность колонок в

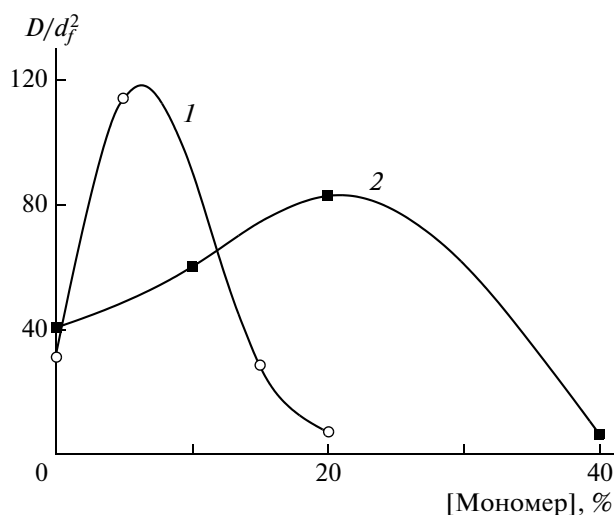


Рис. 5. Изменение коэффициента диффузии *n*-бутана в структуре монолитного сорбента в зависимости от относительного количества монофункционального мономера в полимеризационной смеси: 1 – ПЭДМА–ПММА, 2 – ПДВБ–ПС.

хроматографии прямо связана с кинетикой массообмена между стационарной и подвижной фазами. Вероятно, оно является следствием того, что для монолитных полимеров мы определяем не сам коэффициент диффузии, а отношение  $D/d_f^2$ , в котором делитель практически неизвестен.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные исследования монолитных полимерных сорбентов были вызваны большим интересом, проявляемым в последние годы в хроматографии к этому типу полимеров. Использование монолитных полимеров в качестве стационарных фаз позволяет избежать трудоемкой и требующей хороших экспериментальных навыков процедуры заполнения колонок гранульными материалами и, кроме того, дает возможность независимого регулирования размеров первичных частиц, формирующих структуру монолита, и его поровой структуры. Как правило, в жидкостной хроматографии используют монолиты, полученные полимеризацией смеси мономера и сшивающего агента (т.е. бифункционального мономера) [11]. В то же время в газовой хроматографии лучшие результаты демонстрируют монолиты, приготовленные из 100%-ного бифункционального мономера, а введение монофункционального мономера ухудшает разделяющие свойства колонок. Определение характеристических параметров взаимодействия полимер–тестовые низкомолекулярные вещества должно было прояснить влияние степени сшивки монолита

на его разделяющие свойства. Но, как показали полученные результаты, строение монолитных сорбентов заметно не влияет на закономерности изменения растворимости паров углеводородов в сшитых полимерах, и найденная зависимость коэффициентов растворимости сорбатов от относительного количества монофункционального мономера в полимеризационной смеси имеет такой же вид, как и в случае не сшитых полимеров. В то же время приведенный коэффициент Флори–Хаггинса снижается. Он оказался прямо пропорциональным доле сшивающего реагента в полимеризационной смеси, что указывает на возрастание концентрации сшивков в структуре монолита и соответственно на снижение подвижности полимерных цепей. Вероятно, жесткая структура монолита имеет большее значение для разделений в газовой хроматографии, чем в жидкостной, где полимер находится в сольватированном состоянии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нестеров А.Е.* Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.
2. *Kunaver M., Zadnik J., Planinšek O., Srčič S.* // Acta Chim. Slovenica. 2004. V. 51. № 3. P. 373.
3. *Puig C. C., Meijer H. E. H.* // Energy Fuels. 2004. V. 18. № 1. P. 63.
4. *Sakar D., Erdogan T., Cankurtaran O., Hizal Gl., Karaman F., Tunca U.* // Polymer. 2006. V. 47. № 1. P. 132.
5. *Kaya I., Demirelli K.* // Turkish J. Chem. 1999. V. 23. № 2. P. 171.
6. *Kaya I., Ozdemir E.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1995. V. 32. № 3. P. 369.
7. *Kaya I., Demirelli K.* // Turkish J. Chem. 2001. V. 25. № 1. P. 11.
8. *Tan Z., Vancso G.J.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4665.
9. *Lavoie A., Riedl B., Bousmina M.M.* // J. Polym. Eng. 2007. V. 27. № 2. P. 129.
10. *Nastasovič A.B., Onjia A.E.* // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1195. № 1–2. P. 1.
11. *Svec F., Tennikova T.B., Deyl Z.* Monolithic Materials: Preparation, Properties and Applications (Journal of Chromatography Library). Amsterdam: Elsevier Science, 2003.
12. *Poole C.* The Essence of Chromatography. Amsterdam: Elsevier Science, 2002. P. 270. Ch. 4. Par. 4.2.
13. *Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K., Hosoya K., Ikegami T.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 965. № 1–2. P. 35.
14. *Беленький Б.Г.* // Биоорганическая химия. 2006. Т. 32. № 4. С. 360.
15. *Flory P.J., Rehner J.J., jr.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 521.

16. McKenna G.B. Physics of Amorphous Polymers. ANTEC. 2007. P. 2647.
17. McKenna G.B., Flynn K.M., Chen Y. // Polymer. 1990. V. 31. № 10. P. 1937.
18. Ettre L.S., Hinshaw J.V. Basic Relationships of Gas Chromatography, Cleveland: Advanstar Inc., 1993.
19. Kawakami M., Kagawa S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. № 1. P. 75.
20. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill Inc., 2000.
21. Usher K.M., Simmons C.R., Dorsey J.G. // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1200. № 2. P. 122.
22. Cabrera K., Lubda D., Eggenweiler H.M., Minakuchi H., Nakanishi K // J. High Resolut. Chromatogr. 2000. V. 23. № 1. P. 93.
23. Trojer L., Lubbad S.H., Bisjak C.P., Wieder W., Bonn G.K. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1146. № 1. P. 216.
24. Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Козин А.В., Дьячков И.А., Курганов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 8. С. 1373.
25. Викторова Е.Н., Канатьева А.Ю., Королев А.А., Курганов А.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 507.
26. Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 1. С. 132.
27. Stern S.A., Mullhaupt J.T., Gareis P.J. // AIChE J. 1969. V. 15. № 1. P. 64.
28. Bondar V.I., Freeman B.D., Yampolskii Y.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6163.

УДК 541.64:533.15

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА БЕНЗОФЕНОНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И РАЗЛИЧНЫХ ДИАМИНОВ

© 2009 г. Ю. Н. Лазарева\*, М. Н. Видякин\*, А. Ю. Алентьев\*, \*\*,  
М. Ю. Яблокова\*\*, \*\*\*, А. А. Кузнецов\*\*\*, И. А. Ронова\*\*\*\*

\* Учреждение Российской академии наук

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

\*\*\* Учреждение Российской академии наук

Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН

117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*\*\* Учреждение Российской академии наук

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 23.04.2008 г.

Принята в печать 25.02.2009 г.

Исследованы газоразделительные мембранные характеристики пленок полиимидов с общим диангидридным фрагментом на основе 3,3',4,4'-бензофенонтetraкарбонической кислоты и диаминов различного строения. Определены коэффициенты проницаемости  $P$ , диффузии  $D$  и растворимости  $S$  для газов  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$ . Наилучшие газоразделительные характеристики показал полиимид на основе  $m$ -фенилендиамина. На основании полученных данных установлена взаимосвязь между жесткостью цепи полиимида, свободным объемом и транспортными параметрами ( $P$ ,  $D$ ,  $S$ , селективность). Показано, что для изученных полиимидов существует оптимальная жесткость цепей, которая приводит к структурированию полимера в процессе получения пленки и соответствует высокой селективности разделения.

### ВВЕДЕНИЕ

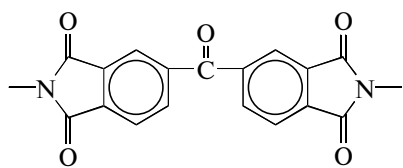
Направленный поиск новых высокоселективных полимеров мембранного назначения для выделения водорода из водородсодержащих газовых смесей ( $H_2/CO$ ,  $H_2/CH_4$ ) — актуальная задача современного мембранного материаловедения. ПИ являются одним из наиболее изученных классов полимеров, применяемых для получения мембран [1–3]. Они характеризуются высокой химической и термической стойкостью, обладают хорошими механическими и пленкообразующими свойствами. При этом широкие возможности варьирования химической структуры диаминовых и диангидридных фрагментов элементарного звена позволяют направленно менять свойства ПИ, в том числе и транспортные [2–5].

При изучении транспортных свойств стеклообразных полимеров целесообразно исследовать структурно близкие ряды. Применительно к ПИ чаще всего сравнивают полимеры с одним и тем же диангидридным фрагментом и различными диаминами, поскольку считают, что структура диангидридного фрагмента в значительной степени определяет свойства ПИ как мембранного материала [2].

В настоящей работе изучен ряд ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтetraкарбонической кислоты (ДАБТК) и различных диаминов: 2,2-бис-[(4-аминофеноксид)-фенил]пропана, 4,4-диаминодифенилметана,  $m$ -фенилендиамина и  $n$ -фенилендиамина (табл. 1). В этом ряду значительно изменяется жесткость цепи от наиболее гибкоцепного ПИ I, содержащего две шарнирные развязки —O— в основной цепи, до короткого и жесткоцепного ПИ IV.

E-mail: Lazareva@ips.ac.ru (Лазарева Юлия Николаевна);  
mvidyakin@ips.ac.ru (Видякин Михаил Николаевич).

Таблица 1. Химические структуры и некоторые физико-химические свойства изученных ПИ общей формулы



ПИ	Диаминный фрагмент	$\eta^*$ , дл/г	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_g$ , °С	FFV, %	$l_o$ , Å	$A_{fr}$ , Å	$C_\infty$
I		1.10	1.29	230	10.7	32.05	27.2	0.847
II		1.34	1.33	282	11.5	22.40	24.2	1.08
III		1.22	1.40	305	11.7	17.22	25.8	1.50
IV		1.20	1.40	410	11.5	17.67	43.9	2.48

\* Для раствора ПАК в ДМАА.

Транспортные свойства для некоторых из изученных ПИ были ранее описаны в литературе [6–11], однако в указанных работах при осуществлении синтеза и получении пленок ПИ применяли различные растворители (ДМАА, ДМФА, N-метилпирролидон и другие), использовали различные температурные режимы при проведении циклизации полиамидокислоты (ПАК) и сушке готовых пленок, как свободных, так и на подложке. Это может быть причиной существенного расхождения имеющихся экспериментальных данных по коэффициентам проницаемости газов. В нашей работе выполнено систематическое исследование транспортных характеристик группы ПИ с одинаковым дангидридным фрагментом ДАБТК и оценена возможность использования таких ПИ для разделения водородсодержащих смесей. Основная цель работы – определить взаимосвязь между химическим строением элементарного звена и транспортными свойствами ПИ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПИ синтезировали низкотемпературной поликонденсацией с последующей термической циклизацией. Реакции получения ПАК из диаминов и диангидридов при стехиометрическом соотношении мономеров проводили в ДМАА при интенсивном перемешивании в течение 6 ч при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. Концентрация раствора ПАК составляла 17 мас. % [12, 13]. ПАК имели логарифмическую вязкость в ДМАА в интервале 1.1–1.35 дл/г. Для получения пленок рас-

твор ПАК наносили на стеклянную пластину. Термическую циклизацию осуществляли в режиме ступенчатого подъема температуры, выдерживая образец последовательно в течение 1 ч при 100, 200 и  $300^\circ\text{C}$  соответственно. Затем пленку ПИ отделяли от подложки. Пленки ПИ характеризовали методами ДСК и РСА. Подчеркнем, что все ПИ были получены одинаковым методом, при использовании одного и того же растворителя и в одинаковых температурных условиях.

Для каждого образца были определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а также селективности газоразделения.

Чтобы определить коэффициенты проницаемости и диффузии газов в полимерах, использовали масс-спектрометрическую установку “Balzers QMG-420” (Лихтенштейн). Эксперименты проводили по методике [14] при  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ . Давление газов в надмембранном пространстве составляло 0.8–0.95 атм, в подмембранном – на уровне  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст., вследствие чего обратной диффузией проникающего газа пренебрегали. Коэффициенты проницаемости  $P$  находили по углу наклона стационарного участка кривой натекания газа в подмембранное пространство. Коэффициенты диффузии  $D$  определяли методом Дейнеса–Баррера по времени запаздывания  $\theta$ . Из-за малого времени запаздывания коэффициенты диффузии для  $\text{H}_2$  не определяли [15]. Коэффициенты растворимости  $S$  находили по соотношению  $S_i = P_i/D_i$ . По найденным значениям  $P$ ,  $D$  и  $S$  для



**Таблица 2.** Коэффициенты проницаемости  $P$  ПИ для газов

ПИ	Значения $P$ , Баррер*			
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
I	5.59	0.10200	1.47	0.089
II	3.14	0.03670	0.594	0.0160
III	1.25	0.00397	0.0627	0.0011
IV	1.14	0.01760	0.1971	0.00795

\* 1 Баррер =  $10^{-10}$  см<sup>3</sup> (н. у.) см/см<sup>2</sup> с см рт. ст. =  $0.76 \times 10^{-17}$  м<sup>3</sup> (н. у.) м/м<sup>2</sup> с Па.

**Таблица 3.** Селективность проницаемости ПИ для пар газов

ПИ	Значения $\alpha_{ij}^P$			
	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO	CO <sub>2</sub> /CO
I	63	17	55	14
II	197	37	86	16
III	1140	57	320	16
IV	143	25	65	11

пар газов  $i$  и  $j$  рассчитывали идеальную селективность проницаемости  $\alpha_{ij}^P = P_i/P_j$ , диффузии  $\alpha_{ij}^D = D_i/D_j$  и растворимости  $\alpha_{ij}^S = S_i/S_j$ .

Плотность полимеров  $\rho$  находили методом гидростатического взвешивания при сравнении веса образца полимера на воздухе и в изопропанол. Для оценки доли свободного объема  $FFV$  использовали метод Бонди [16], согласно которому  $FFV = 1 - 1.3V_{wp}/M$ , где  $V_{wp}$  – ван-дер-ваальсов объем мономерного звена, оцененный по методу Аскадского [17],  $M$  – молекулярная масса элементарного звена.

Геометрическое строение мономерных звеньев ПИ уточняли квантово-химическим методом AM1 [18]. Конформационные параметры полимерных молекул (сегмент Куна в предположении свободного вращения  $A_{fr}$  [19] и характеристическое соотношение  $C_\infty$  – безразмерный параметр, равный отношению сегмента Куна к контурной длине цепи  $l_0$ ) вычисляли методом Монте-Карло [20]. Поскольку исследованные ПИ имеют различную длину элементарного звена, для оценки жесткости цепи использовали не значение сегмента Куна  $A_{fr}$ , а безразмерный параметр  $C_\infty$ , показывающий, сколько мономерных звеньев укладывается в сегменте Куна.

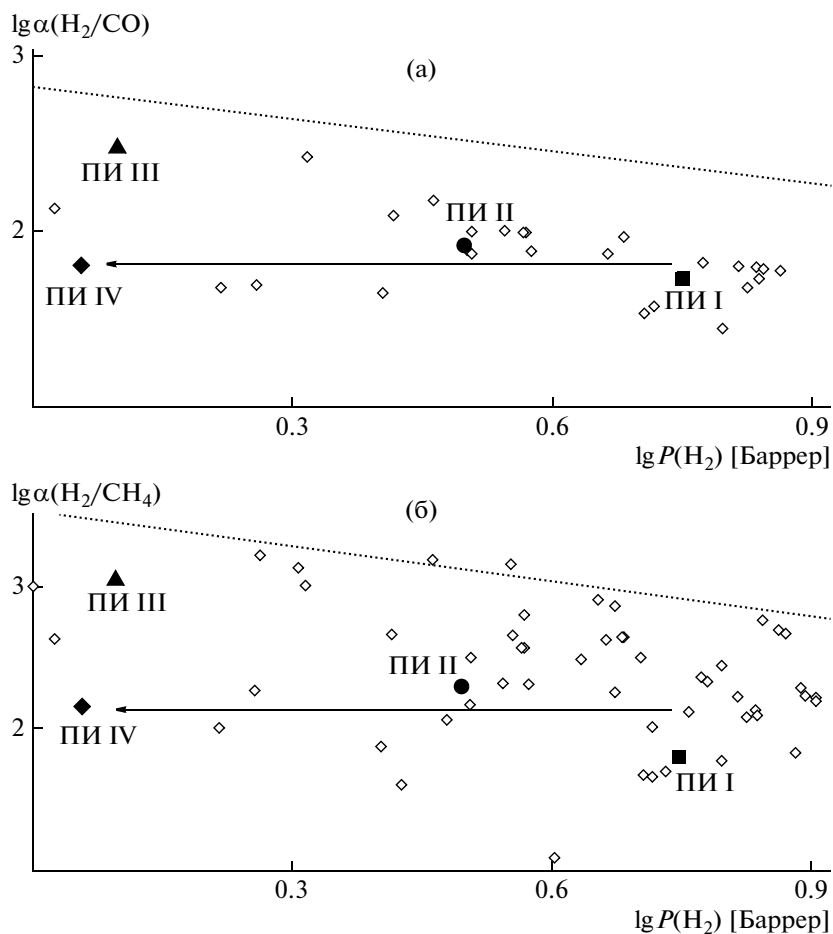
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические свойства изученных ПИ.

Доля свободного объема  $FFV$  для ПИ изменяется мало (10.7–11.7%). Жесткость цепи, напротив, варьируется в широких пределах и растет в ряду ПИ I–ПИ IV. Это утверждение справедливо, если в качестве меры жесткости цепи использовать экспериментальную величину температуры стеклования  $T_g$  или теоретически вычисленное характеристическое соотношение  $C_\infty$ . Что касается сегмента Куна  $A_{fr}$ , то в рассматриваемом ряду ПИ он меняется нерегулярно, имеет максимальную величину для ПИ IV с наибольшим значением  $T_g$ .

Коэффициенты проницаемости для газов и идеальные селективности по парам изученных газов для исследованных ПИ представлены в табл. 2 и 3 соответственно. Коэффициент проницаемости (табл. 2) для H<sub>2</sub> варьируется мало, в то время как для газов CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> величины  $P$  изменяются более чем на два порядка. Соответственно идеальные селективности по парам газов H<sub>2</sub>/CO и H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> меняются значительно. При этом наибольшая селективность наблюдается для ПИ III.

На рис. 1 представлены диаграммы проницаемость–селективность для пар газов H<sub>2</sub>/CO и H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [21]. Видно, что коэффициент проницаемости для H<sub>2</sub> монотонно снижается в ряду ПИ I–ПИ IV, в котором растет жесткость цепи (табл. 1), тогда как зависимость идеальной селективности  $\alpha_{ij}^P$  от проницаемости проходит через максимум. Таким образом, рост жесткости цепи ПИ приводит к снижению проницаемости для H<sub>2</sub> и экстремальному (точка максимума) изменению селективности проницаемости по парам газов. Характерно, что для ряда ПИ I–ПИ III точки на диаграмме проницаемость–селективность располагаются вдоль “верхней границы” по Робсону [21] (снижение проницаемости сопровождается ростом селективности и наоборот), а при переходе от ПИ III к ПИ IV наблюдается резкое снижение селективности газоразделения по парам газов H<sub>2</sub>/CO и H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Указанное различие в селективности для изомерных ПИ III (*meta*-замещение) и ПИ IV (*para*-замещение) хорошо согласуется с имеющимися литературными данными для других рядов ПИ [22–29]. По-видимому, значительное увеличение жесткости цепи ПИ от *meta*- к *para*-фенилендиаминовому заместителю способствует “разупорядочению” упаковки цепей, в результате чего резко снижается селективность проницаемости при переходе от ПИ III к ПИ IV. Однако при таком “разупорядочении” упаковки цепей доля свободного объема увеличивается (табл. 1), а проницаемость по H<sub>2</sub> в ряду ПИ I–ПИ IV монотонно снижается (табл. 2), что и при-



**Рис. 1.** Диаграмма проницаемость–селективность для пар газов  $H_2/CO$  (а) и  $H_2/CH_4$  (б). Темные точки – экспериментальные данные для изученных ПИ; светлые – массив изученных ранее полимеров; штриховая линия – “верхняя граница” по Робсону [21].

водит к максимуму на зависимости селективности от проницаемости (рис. 1).

Данные, представленные в табл. 1 и 2, указывают на то, что в изученном ряду полимеров доля свободного объема  $FFV$  практически постоянна (табл. 1), тогда как коэффициенты проницаемости по ряду газов меняются на порядки (табл. 2). Это обстоятельство наводит на мысль, что помимо оцененной по Бонди величины  $FFV$  существуют другие факторы, контролирующие скорость массопереноса в ПИ. Одним из таких факторов может быть то, что величина  $FFV$  недостаточно детально характеризует свободный объем (например, его топологию) в полимерах. Это, в частности, объясняет отсутствие корреляций между величинами  $P$  и  $FFV$ , которые были отмечены ранее для большого массива ПИ [30].

Для более четкого понимания закономерностей изменения проницаемости и селективности в исследованных ПИ следует детально рассмотреть определяющие их коэффициенты диффузии и растворимости газов, которые представлены в

табл. 4. Для всех газов в ряду ПИ I–ПИ III коэффициент диффузии уменьшается (как и  $P$ ), при этом  $D$  для ПИ III на порядок меньше, чем для ПИ I и ПИ II. Коэффициенты диффузии для ПИ IV сравнимы с таковыми для ПИ III и имеют несколько большие значения. Коэффициенты растворимости сопоставимы для всех исследованных ПИ, причем для всех газов значения  $S$  для ПИ III меньше, чем для остальных ПИ.

Данные по селективности диффузии и селективности растворимости для пар газов  $CO_2/CH_4$  и  $CO_2/CO$  приведены в табл. 5. Селективность диффузии имеет максимальное, а селективность растворимости – минимальное значение для ПИ IV, что свидетельствует об увеличении диффузионной составляющей разделения с повышением жесткости цепи в ряду ПИ I–ПИ IV (табл. 1). В то же время сорбционная составляющая селективности в этом ряду проходит через максимум. Такие необычные закономерности не характерны для аморфных стеклообразных полимеров [3].

**Таблица 4.** Коэффициенты диффузии и растворимости газов в ПИ

ПИ	$D \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$			$S \times 10^3, \text{н-см}^3/\text{см}^3 \text{ см рт. ст.}$		
	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}$
I	0.187	0.0447	0.285	79.5	19.9	3.57
II	0.0707	0.0147	0.105	84.5	11.2	3.55
III	0.0107	0.00205	0.0136	59.3	5.27	2.93
IV	0.0323	0.0041	0.0366	61.5	19.4	5.12

Необычные зависимости свойств ПИ от жесткости цепи в ряду ПИ I–ПИ IV наблюдаются и для доли свободного объема, а также для коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости газов. На рис. 2 представлены зависимости указанных величин от параметра  $C_\infty$ . Зависимость  $FFV-C_\infty$  (рис. 2а) проходит через максимум вблизи значения  $C_\infty \sim 1.5$ , что в целом согласуется с полученными ранее расчетными данными [31] для различных ПИ. Основное уравнение теории свободного объема устанавливает связь между коэффициентами диффузии газов и долей свободного объема полимера [32]. В работе [31] было показано, что параметры основного уравнения теории свободного объема  $A$  и  $B$  зависят от жесткости цепи таким же экстремальным образом, как и в настоящей работе.

Максимальные значения  $FFV$  соответствуют минимумам на зависимостях коэффициентов проницаемости, растворимости и диффузии от  $C_\infty$ . На рис. 2 приведены такие зависимости для  $\text{CH}_4$ , однако они характерны для всех изученных газов. Особенно интересно отметить минимум на зависимости  $S-C_\infty$ . Известно, что коэффициенты растворимости газов в стеклообразных полимерах преимущественно определяются размером элементов свободного объема. Его мерой является ленгмюровская сорбционная емкость  $C_H'$  в модели двойной сорбции, которая должна расти с увеличением жесткости цепи. Судя по измене-

нию коэффициентов растворимости, в ряду изученных ПИ размер элементов свободного объема должен уменьшаться от ПИ I к ПИ III и снова увеличиваться при переходе к ПИ IV (рис. 2в). Зависимость  $FFV-C_\infty$ , напротив, проходит через максимум (рис. 2а), поэтому в данном случае изменение интегральной величины доли свободного объема  $FFV$ , по-видимому, не является следствием изменения “средних размеров” элементов свободного объема, как в большинстве аморфных стеклообразных полимеров [3, 33]. Можно предположить, что в ряду ПИ I – ПИ IV значительно меняется распределение элементов свободного объема по размерам, хотя общая величина свободного объема варьируется мало. Иными словами, в ряду ПИ I–ПИ III увеличивается концентрация элементов свободного объема малого размера (происходит “упорядочение” упаковки), а при переходе от ПИ III к ПИ IV снова “появляются” элементы свободного объема большего размера (упаковка цепей “разупорядочивается”) и, как следствие, растет величина  $S$  (рис. 2в).

Необходимо подчеркнуть, что такое изменение распределения элементов свободного объема по размерам приводит к резкому росту селективности для ПИ III. На рис. 3 представлена селективность проницаемости для пар газов  $\text{H}_2/\text{CO}$  и  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  в зависимости от величины  $C_\infty$ . Видно, что селективность резко увеличивается вблизи тех же значений  $C_\infty \sim 1.5$ , для которых наблюдается минимум величин  $P$ ,  $S$  и  $D$  (рис. 2б–2г) и максимум  $FFV$  (рис. 2а). Изменение идеальной селективности проницаемости обусловлено относительно более резким изменением проницаемости так называемых “медленных” газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ) по сравнению с “быстрыми” ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ).

Анализ данных о жесткости цепи (табл. 1), транспортных параметрах (табл. 2 и 3) и их связи (рис. 2 и 3) показывает, что, по-видимому, для изученных ПИ существует оптимальный диапазон значений жесткости цепи ( $C_\infty \sim 1.5$ ), в котором полимеры обладают максимальной селективностью газоразделения (ПИ III), максимальным значением  $FFV$  и наибольшей упорядоченностью упаковки цепей.

**Таблица 5.** Селективности диффузии и растворимости в ПИ для пар газов

ПИ	$\alpha_{ij}^D$		$\alpha_{ij}^S$	
	$\text{CO}_2/\text{CH}_4$	$\text{CO}_2/\text{CO}$	$\text{CO}_2/\text{CH}_4$	$\text{CO}_2/\text{CO}$
I	4.2	0.66	4.0	22
II	4.8	0.67	7.5	24
III	5.2	0.79	11	20
IV	7.9	0.88	3.2	12

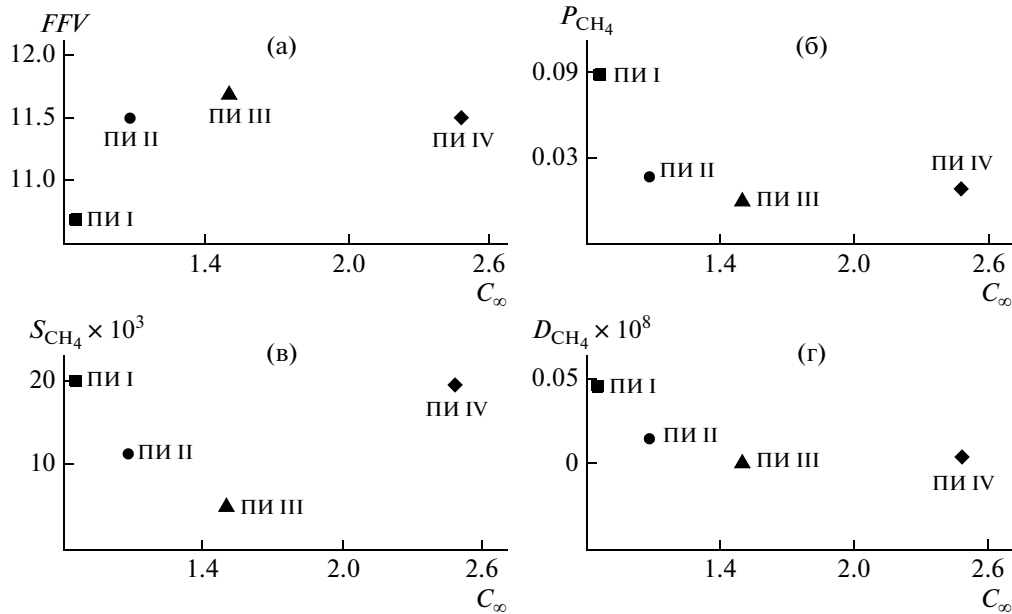


Рис. 2. Доля свободного объема  $FFV$  (а), коэффициент проницаемости (б), растворимости (в) и диффузии (г)  $CH_4$  в зависимости от параметра жесткости цепи  $C_\infty$  для изученных ПИ.

Проведенные ранее структурно-морфологические исследования пленок ПИ методом РСА [34] показали, что для ПИ III наблюдаются выраженные рефлексы на аморфном гало в области  $2\theta = 11^\circ, 15^\circ, 22^\circ$ , для ПИ II и ПИ IV они слабо выражены, а для ПИ I рефлексов нет. Данный факт может означать, что жесткие фрагменты цепей в аморфной фазе в процессе получения пленок при термической имидизации ПАК образуют области (“домены”), в которых имеется ближний порядок. Можно предположить, что такое упорядочение цепей и приводит к сужению распределения элементов свободного объема по размерам в исследованных ПИ. Это объясняет резкий рост селективности газоразделения с увеличением жесткости цепи от ПИ I к ПИ III (рис. 3). Дальнейшее повышение жесткости цепи от ПИ III к ПИ IV приводит к замедлению релаксационных процессов в циклизирующейся пленке и, вследствие этого, к увеличению дефектности упаковки, что обуславливает необычный характер зависимости коэффициентов проницаемости (рис. 2б), диффузии (рис. 2г и 4) и растворимости (рис. 2в) от жесткости цепи. При этом интегральная величина доли свободного объема в полимере  $FFV$  изменяется в узких пределах (табл. 1) и не дает возможности судить об изменении транспортных свойств.

Сравнение литературных данных [6–11] и результатов настоящей работы (табл. 6) показывает, что почти все экспериментальные значения коэффициента проницаемости (за исключением относящихся к  $CH_4$ ) ниже, чем представленные в

литературе. По-видимому, это связано с отличием методик приготовления полимерных пленок вследствие использования различных растворителей и выбора температурных режимов. Указанное отличие может приводить к разной степени упорядочения упаковки цепей, что и сказывается на транспортных свойствах пленок. Эксперимен-

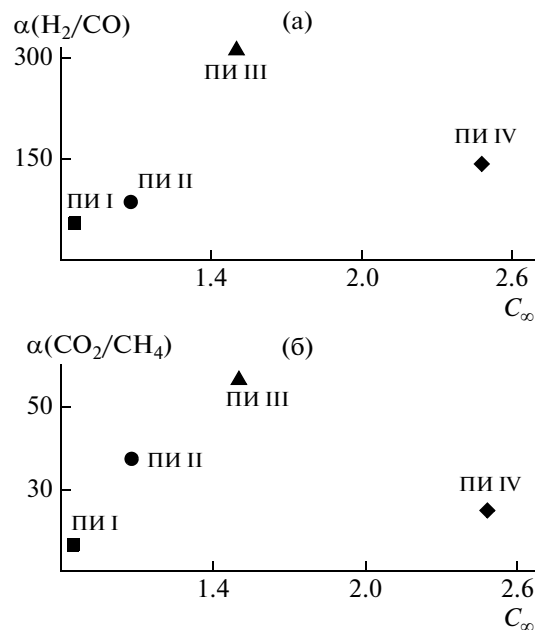


Рис. 3. Зависимости селективностей  $\alpha(H_2/CO)$  и  $\alpha(CO_2/CH_4)$  от параметра  $C_\infty$ , характеризующего жесткость цепи.

Таблица 6. Коэффициенты проницаемости  $P$  ПИ для газов

ПИ	Значения $P$ , Баррер		
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
I	$\frac{6.85}{8.55 [6], 9.81 [7]}$	$\frac{1.62}{2.47 [6], 2.97 [7]}$	—
II	$\frac{3.92}{4.41 [8]}$	$\frac{0.725}{1.58 [9]}$	—
III	$\frac{1.61}{3.57 [10]}$	$\frac{0.0823}{0.302 [10], 0.528 [11], 0.453 [9]}$	$\frac{0.0163}{0.00246 [10], 0.0124 [11]}$

Примечание. В числителе — данные настоящей работы.

тальные данные, представленные в табл. 6, приведены к температуре 35°C по методике [35].

Полученные результаты подтверждают необходимость детального исследования возможности структурирования жестких фрагментов цепей в аморфной фазе ПИ, перспективных для мембранного газоразделения.

ПИ III является самым селективным из изученных в нашей работе ПИ. Он также попадает в область наиболее селективных среди всех исследованных ранее полимеров для пар газов H<sub>2</sub>/CO и H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [1] и уже в настоящее время может быть рекомендован к практическому применению для разделения водородсодержащих смесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- База данных "Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров". Информрегистр РФ. 1998. № 3585.
- Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties. Tokyo: Gordon and Breach, 1996.
- Pixton M.R., Paul D.R. // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by D.R. Paul, Yu.P. Yampolskii. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 83.
- Nakagawa T. // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by D.R. Paul, Yu.P. Yampolskii. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 399.
- Hirayama Y., Yoshinaga T., Nakanishi S., Kusuki Y. // Polymer Membranes in Gas and Vapor Separation / Ed. by B.D. Freeman, I. Pinnau. Washington: Am. Chem. Soc., 1999. P. 194.
- Matsui S., Nakagawa T. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. № 1. P. 49.
- Matsui S., Ishiguro T., Higuchi A., Nakagawa T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 14. P. 2259.
- Li Y., Wang X., Ding M., Xu J. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 5. P. 741.
- Sykes G.F., St. Clair A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 2. P. 3725.
- Kobayashi Y., Kasai T. // Proc. ICOM'90. Chicago, USA, 1990. P. 1407.
- Kim Y.-H., Lee S.-B., Kim S.Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. № 12. P. 2756.
- Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968.
- Polyamic acids and Polyimides. Synthesis, Transformations, and Structure / Ed. by M.I. Bessonov, V.A. Zubkov. Boca Raton: CRC Press, 1993.
- Ямпольский Ю.П., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 3. С. 256.
- Fielding R. // Polymer. 1980. V. 21. № 2. P. 140.
- Bondi A. // Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
- Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
- Dewar M.J.S., Zoebisch E.F., Healy E.F., Stewart J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3903.
- Pavlova S.S.A., Ronova I.A., Timofeeva G.I., Dubrovina G.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 12. P. 1725.
- Ronova I.A., Pavlova S.-S.A. // High Perform. Polym. 1998. V. 10. № 3. P. 309.
- Robeson L.M. // J. Membr. Sci. 1991. V. 62. № 2. P. 165.
- Ding M. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 6. P. 623.
- Chen C., Yokota R., Hasegawa M., Kochi M., Horie K., Hergenrother P. // High Perform. Polym. 2005. V. 17. № 3. P. 317.
- Li Y., Wang X., Ding M., Xu J. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. № 5. P. 741.
- Li Y., Ding M., Xu J. // Polymer. 1996. V. 37. № 15. P. 3451.
- Sykes G.F., St. Clair A.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 2. P. 3725.
- Stern S.A., Mi Y., Yamamoto H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P. 1887.

28. *Yamamoto H., Mi Y., Stern S.A., St. Clair A.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 12. P. 2291.
29. *Tanaka K., Okano M., Toshino H., Kita H., Okamoto K.-I.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 8. P. 907.
30. *Hirayama Y., Yoshinaga T., Kusuki Y., Ninomiya K., Sakakibara T., Tamari T.* // J. Membr. Sci. 1996. V. 111. № 2. P. 169.
31. *Ронова И.А., Хохлов А.Р., Шукин Б.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 796.
32. *Fujita H.* // Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1961. V. 3. P. 1.
33. *Petropoulos J.H.* // Polymeric Gas Separation Membranes / Ed. by D.R. Paul, Yu.P. Yampolskii. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 34.
34. *Лазарева Ю.Н., Видякин М.Н., Алентьев А.Ю., Ямпольский Ю.П., Яблокова М.Ю., Семенова Г.К., Кузнецов А.А.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Уфа: Ин-т физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 2006. Вып. XIII. Ч. 1. С. 476.
35. *Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 291.

УДК 541(64+49):539.199

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СОЛИ НА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С РАЗЛИЧНЫМ СРОДСТВОМ К РАСТВОРИТЕЛЮ<sup>1</sup>

© 2009 г. М. К. Кротова\*, В. В. Василевская\*\*, А. Р. Хохлов\*, \*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

\*\*Учреждение Российской академии наук

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 01.08.2008 г.

Принята в печать 27.01.2009 г.

Теоретически исследовано влияние низкомолекулярной соли на термодинамическую стабильность стехиометрических интерполимерных комплексов, состоящих из противоположно заряженных макромолекул с различным сродством к растворителю. Показано, что разрушение таких комплексов по мере увеличения концентрации соли происходит в несколько стадий. При низкой концентрации соли комплексы сохраняют свою структуру и размеры неизменными. При достижении некой критической концентрации соли  $n_s^{cr}$  размеры комплекса увеличиваются скачком. При этой концентрации макромолекулы, составляющие комплекс, начинают разделяться и при концентрации  $n_s^*$  полностью расходятся, оставаясь растворимыми в силу полиэлектролитного эффекта. При дальнейшем повышении концентрации соли полиэлектролитный эффект экранируется и макромолекулы уменьшают свои размеры. Установлено, что критическая концентрация низкомолекулярной соли  $n_s^{cr}$  растет по мере увеличения степени ионизации макромолекул, уменьшения сродства гидрофильного компонента с водой и падает с ростом степени полимеризации макромолекул и степени гидрофобности поликатиона. Легкость формирования растворимых комплексов из противоположно заряженных макромолекул с различным сродством к растворителю и их высокая стабильность в растворах низкомолекулярной соли обуславливает возможности для широкого применения таких комплексов в медицинской и фармацевтической практике.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерполимерные полиэлектролитные комплексы спонтанно возникают в смесях положительно и отрицательно заряженных макромолекул вследствие сильных электростатических взаимодействий [1–5]. Интерполимерные полиэлектролитные комплексы играют существенную роль в живой природе, участвуя во многих биологических явлениях, часто очень сложных, таких, например, как взаимодействие ДНК и белков-ферментов, происходящих при функционировании клетки [6, 7]. Кроме того, водорастворимые интерполимерные полиэлектролитные комплек-

сы чрезвычайно перспективны для разного применения в биомедицине, включая инкапсулирование биологических веществ, перенос лекарственных средств, генную трансфекцию и генную терапию [5–9].

Огромное число экспериментальных исследований интерполимерных полиэлектролитных комплексов было проведено в последние несколько десятилетий. Было обнаружено, что свойства интерполимерных полиэлектролитных комплексов в значительной мере определяются соотношением между полными зарядами противоположно заряженных макромолекул. Если в растворе имеется избыток макромолекул одного из знаков, возникают нестехиометрические комплексы. Такие комплексы обычно растворимы.

В противовес нестехиометрическим интерполимерным полиэлектролитным комплексам стехиометрические интерполимерные полиэлектро-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00281-а).

E-mail: vvas@ineos.ac.ru (Василевская Валентина Владимировна).

литные комплексы содержат одинаковые количества противоположно заряженных групп, так что их заряд равен нулю, и они, как правило, макроскопически расслаиваются.

Недавно было показано, что можно избежать фазового расслоения в стехиометрических смесях, если пришить гидрофильный блок к одному из макроионов. Отталкивательные взаимодействия между мономерными звеньями этого блока стабилизируют формирование агрегатов конечного размера [10–13]. Агрегаты обладают четкой мицеллярной структурой, в которой ядро, состоящее из полиэлектролитного комплекса, окружено гидрофильной короной из незаряженного блока. Такие комплексы называются блок-иономерными комплексами. Их теория была развита в недавних работах [14–16].

Другим способом создания водорастворимых стехиометрических интерполимерных полиэлектролитных комплексов является внедрение гидрофильных групп в основную цепь одного из компонентов. Здесь стабилизация кластеров будет обусловлена взаимодействием гидрофильных групп с водным окружением [17].

Термодинамическое описание комплексов противоположно заряженных макроионов с различным сродством к растворителю было недавно предложено нами в работе [18].

Мы рассмотрели интерполимерные полиэлектролитные комплексы противоположно заряженных гидрофильных А и гидрофобных С макромолекул, несущих одинаковое число заряженных групп и имеющих различные степени полимеризации. Было показано, что комплексы таких макромолекул имеют двухфазную структуру ядро–оболочка. Внутренняя часть комплекса – его ядро радиуса  $r$  содержит мономерные звенья обеих макромолекул, тогда как внешняя часть комплекса – оболочка радиуса  $R$  состоит исключительно из мономерных звеньев более длинной гидрофильной макромолекулы А. Фактор, способствующий образованию защитного слоя, – энергетический выигрыш от того, что гидрофильные звенья А оказываются экспонированными в водный раствор. Противоположным, препятствующим образованию защитной оболочки фактором является кулоновское притяжение между избытками заряда во внешней и внутренней фазах. Балансом этих двух факторов и определяются наличие внешнего слоя и его толщина. Вычисления показали, что для возникновения внешней оболочки достаточно, чтобы составляющие комплекс макромолекулы отличались сродством к растворителю, а именно, чтобы, скажем, для полианиона растворитель был весьма хорошим, а для поликатиона – плохим. Чем больше различаются с точки зрения взаимодействий полианион и поликатион (больше разница в их параметрах взаимодействия), тем толще будет внешняя оболочка и тем

эффективней будет она защищать комплекс от его агрегации с другими интерполимерными комплексами и выпадения в осадок.

Известно, что введение низкомолекулярной соли приводит к экранировке электростатических взаимодействий и разрушению интерполимерных комплексов.

В рассматриваемом случае двухфазных интерполимерных комплексов экранировка электростатических взаимодействий может играть двоякую роль. С одной стороны, экранировка электростатических взаимодействий действительно ослабляет электростатическое притяжение противоположно заряженных макроионов и, несомненно, разрушает комплекс как таковой. С другой стороны, ослабление электростатических взаимодействий между противоположно заряженным ядром и оболочкой интерполимерного комплекса может способствовать увеличению толщины защитного слоя и тем самым служить стабилизации комплексов в растворе.

Цель настоящей работы – изучение влияния низкомолекулярной соли на стабильность и структуру интерполимерных полиэлектролитных комплексов, образованных из макромолекул, отличающихся сродством к растворителю.

## МОДЕЛЬ

Рассмотрим интерполимерные комплексы противоположно заряженных макромолекул, отличающихся взаимодействием с растворителем и степенью полимеризации, в растворе низкомолекулярной 1-1 соли с концентрацией  $n_s$ .

Каждый интерполимерный комплекс образован двумя противоположно заряженными гидрофильными макромолекулами А и гидрофобными макромолекулами С. Для определенности предположим, что макромолекулы А и С несут одинаковый по величине заряд  $Q$ , причем макромолекулы А отрицательно заряжены и вдвое длиннее, чем положительно заряженные макромолекулы С. Обе макромолекулы гибкие с одинаковыми характеристическими размерами звеньев  $a$ . Заряженные звенья в обоих случаях распределены вдоль цепи случайным образом и несут единичный заряд  $e$ .

Пусть  $N$  – степень полимеризации положительно заряженной макромолекулы С, а  $f$  – ее степень ионизации:  $f = Q/N$ . В соответствии со сказанным выше степень полимеризации  $N_A$  отрицательно заряженной макромолекулы А и ее степень ионизации  $f_A$  равны  $N_A = 2N$  и  $f_A = f/2$ .

По аналогии с работой [18] предположим, что интерполимерный комплекс имеет сферическую форму и двухфазную структуру типа ядро–оболочка. Внутренняя часть комплекса радиуса  $r$  содержит звенья обеих макромолекул, а внешняя



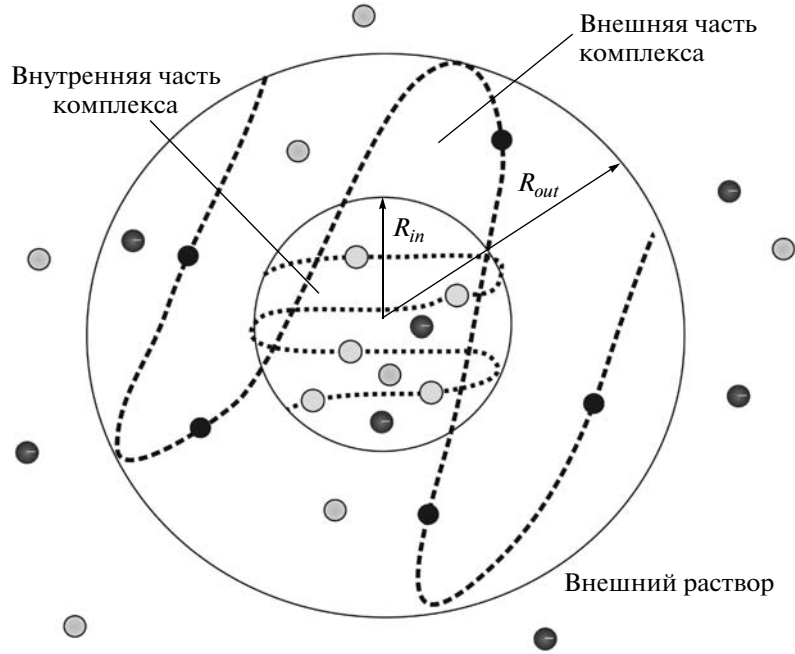


Рис. 1. Схематическое изображение интерполимерного комплекса.

(ее радиус  $R$ ) состоит исключительно из звеньев более длинной гидрофильной макромолекулы А (рис. 1).

В работе [19] было показано, что интерполимерный полиэлектролитный комплекс можно рассматривать как глобулу полиамфолитной макромолекулы вблизи ее изоэлектрической точки и описывать в рамках объемного приближения. Это приближение было использовано нами в нашей предыдущей работе [18]. Предположим, что оно также верно и в данном случае.

Тогда полная свободная энергия  $F$  комплекса может быть представлена в виде суммы трех слагаемых — свободной энергии  $F_{in}$  внутренней части комплекса, свободной энергии  $F_{out}$  внешней части комплекса и свободной энергии  $F_{ext}$  внешнего раствора:

$$F = F_{in} + F_{out} + F_{ext} \quad (1)$$

В свою очередь свободная энергия  $F_{in}$  внутренней части комплекса может быть представлена в виде суммы четырех слагаемых

$$F_{in} = F_{DH} + F_{ci}^{in} + F_{int}^{in} + F_{el}, \quad (2)$$

где  $F_{DH}$  — это энергия электростатического притяжения в приближении Дебая–Хюккеля,  $F_{int}^{in}$  — энергия некулоновских взаимодействий мономерных звеньев макромолекул А и С с растворителем и между собой,  $F_{ci}^{in}$  — трансляционная энтропия ионов соли,  $F_{el}$  — энергия упругой деформации макромолекул.

Внутренняя часть комплекса содержит все  $N$  мономерных звеньев катиона С,  $N_A^{in} \leq 2N$  мономерных звеньев аниона А, а также ионы соли. Пусть  $N_{S,C}^{in}$  и  $N_{S,A}^{in}$  — полное число положительно и отрицательно заряженных ионов соли в ядре комплекса соответственно.

Слагаемое  $F_{DH}$  может быть представлено в виде

$$\frac{F_{DH}}{k_B T} = -\frac{2}{3} \sqrt{\pi} u^{3/2} \frac{\left( Nf + N_A \frac{f}{2} + N_{S,A}^{in} + N_{S,C}^{in} \right)^{3/2} a^{3/2}}{V_{in}^{1/2}} \quad (3)$$

Здесь  $V_{in}$  — объем внутренней части комплекса,

$V_{in} = \frac{4\pi}{3} r^3$ ;  $u = \frac{e^2}{k_B T \epsilon a}$  — характерный безразмерный параметр ( $T$  — температура,  $k_B$  — константа Больцмана,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $e$  — элементарный заряд). В случае водных растворов ( $\epsilon \sim 80$ ) при комнатной температуре ( $T \sim 300$  К) и размере мономерного звена  $a \sim 1$  нм, параметр  $u$  приблизительно равен единице.

Вклад в свободную энергию  $F_{ci}^{in}$ , обусловленный трансляционной энтропией ионов соли, можно записать как

$$\frac{F_{ci}^{in}}{k_B T} = N_{S,A}^{in} \ln \frac{N_{S,A}^{in} a^3}{V_{in}} + N_{S,C}^{in} \ln \frac{N_{S,C}^{in} a^3}{V_{in}} \quad (4)$$

В приближении Флори–Хаггинса свободная энергия  $F_{int}^{in}$  некулоновских взаимодействий равна

$$\frac{F_{int}^{in}}{k_B T} = \chi_{AC} N \frac{N_A^{in}}{V_{in}} + \chi_{CS} N \left( 1 - \frac{Na^3}{V_{in}} - \frac{N_A^{in} a^3}{V_{in}} \right) + \chi_{AS} N_A^{in} \left( 1 - \frac{Na^3}{V_{in}} - \frac{N_A^{in} a^3}{V_{in}} \right) + \left( \frac{V_{in}}{a^3} - N - N_A^{in} \right) \times \ln \left( 1 - \frac{Na^3}{V_{in}} - \frac{N_A^{in} a^3}{V_{in}} \right), \quad (5)$$

где  $\chi_{AC}, \chi_{CS}, \chi_{AS}$  – параметры взаимодействия Флори–Хаггинса мономерных звеньев полианиона и поликатиона (А, С) друг с другом и с молекулами растворителя (S).

И, наконец, упругая энергия  $F_{el}$ , описывающая изменения в наборе возможных конформационных состояний полимерной цепи относительно ее идеального состояния, имеет вид

$$\frac{F_{el}}{k_B T} = \left( \frac{Na^3}{V_{in}} / \varphi_{0,C} \right)^{2/3} + \left( \frac{N_A a^3}{V_{in} + V_{out}} / \varphi_{0,A} \right)^{2/3} \quad (6)$$

Здесь  $\varphi_{0,i}$  – объемная доля полимера в идеальном клубке ( $i = A, C$ ):

$$\varphi_{0,C} \sim k N^{-1/2}, \quad \varphi_{0,A} \sim k N_A^{-1/2} \quad (7)$$

( $k$  – константа порядка единицы).

Свободная энергия  $F_{out}$  оболочки равна сумме двух слагаемых – трансляционной энтропии ионов соли  $F_{ci}^{out}$  и свободной энергии некулоновских взаимодействий  $F_{int}^{out}$ :

$$F_{out} = F_{ci}^{out} + F_{int}^{out} \quad (8)$$

Аналогично предыдущему случаю вклад в свободную энергию  $F_{ci}^{out}$ , обусловленный трансляционной энтропией ионов соли, можно записать как

$$\frac{F_{ci}^{out}}{k_B T} = N_{S,A}^{out} \ln \frac{N_{S,A}^{out} a^3}{V_{in}} + N_{S,C}^{out} \ln \frac{N_{S,C}^{out} a^3}{V_{in}}, \quad (9)$$

где  $V_{out}$  – объем оболочки ( $V_{out} = \frac{4\pi}{3} R^3 - V_{in}$ );  $N_{S,C}^{out}$ ,

$N_{S,A}^{out}$  – полное число положительно заряженных и отрицательно заряженных ионов соли соответственно.

В приближении Флори–Хаггинса свободная энергия  $F_{int}^{out}$  некулоновских взаимодействий выражается как

$$\frac{F_{int}^{out}}{k_B T} = \chi_{AS} (N_A - N_A^{in}) \left( 1 - \frac{Na^3}{V_{in}} - \frac{N_A^{in} a^3}{V_{in}} \right) + \left( \frac{V_{out}}{a^3} - N_A - N_A^{in} \right) \ln \left( 1 - \frac{N_A - N_A^{in}}{V_{out}} a^3 \right) \quad (10)$$

Мы не учитываем вклад взаимодействий Дебая–Хюккеля в этой области, поскольку оценки показали, что он пренебрежимо мал по сравнению с вкладом некулоновских взаимодействий  $F_{int}^{out}$  и трансляционной энтропии  $F_{ci}^{out}$ . Похожая

ситуация (малость вклада собственно электростатических взаимодействий по сравнению с вкладом трансляционной энтропии контрионов) наблюдается в случаях полиэлектролитных гелей [20, 21] и концентрированных смесей полиэлектролитных макромолекул [22–24].

Наконец, свободная энергия  $F_{ext}$  внешнего раствора равна

$$\frac{F_{ext}}{k_B T} = 2 N_S^{ext} \ln \left( \frac{N_S^{ext} a^3}{V_{ext}} \right) \quad (11)$$

Здесь  $N_S^{ext}$  – полное число одноименно заряженных ионов соли вне комплекса, а  $V_{ext}$  – объем внешнего раствора в расчете на один интерполимерный комплекс.

Ионы соли внутри комплекса в силу общей электронейтральности макроскопических систем перераспределены таким образом, чтобы максимально скомпенсировать суммарный заряд ядра

$\delta Q = Nf - N_A^{in} \frac{f}{2}$  (и оболочки), так что полное число

положительно заряженных ионов соли  $N_{S,C}^{in}$  в ядре комплекса несколько ниже, чем полное число

отрицательно заряженных ионов соли  $N_{S,A}^{in}$ . И, наоборот, в оболочке комплекса полное число

положительно заряженных ионов соли  $N_{S,C}^{out}$  несколько больше, чем полное число отрицательно

заряженных ионов соли  $N_{S,A}^{out}$ .

Легко показать, что в случае разбавленных растворов, когда объем раствора, приходящийся на один комплекс, значительно превышает собственный объем комплекса, или при добавлении относительно большого количества соли в раствор заряды ядра и оболочки комплекса, возникающие вследствие перераспределения макроионов, практически полностью компенсируются соответствующим перераспределением ионов соли.

Таким образом, между полными числами противоположно заряженных ионов соли выполняются соотношения,

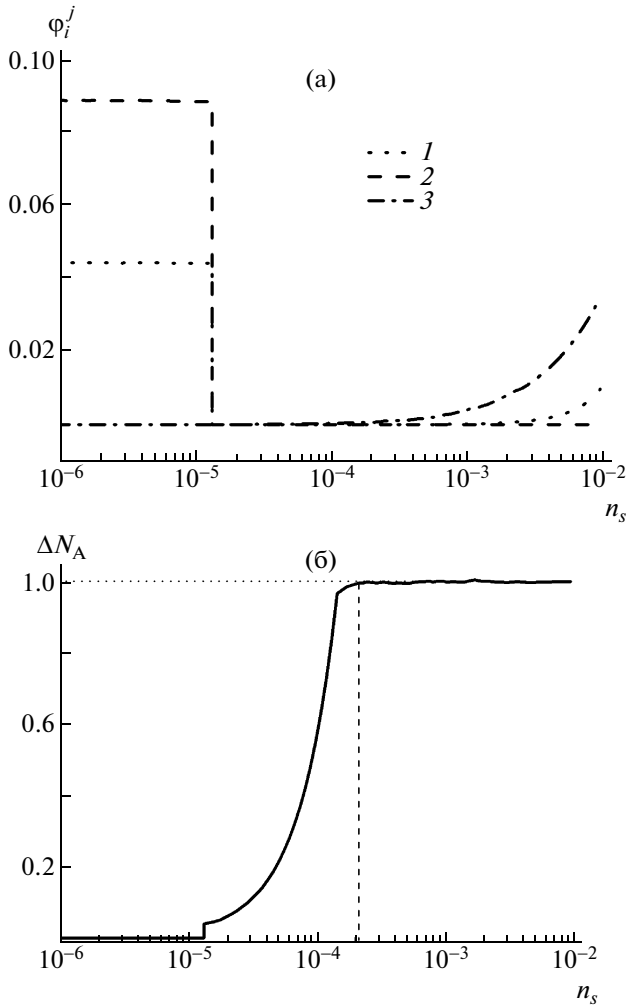
$$N_{S,A}^{out} - N_{S,C}^{out} = N_{S,C}^{in} - N_{S,A}^{in} \quad (12)$$

$$N_{S,A}^{in} = N_{S,C}^{in} - Nf + N_A^{in} \frac{f}{2} \quad (13)$$

$$N_{S,A}^{out} = N_{S,C}^{out} - Nf + N_A^{in} \frac{f}{2} \quad (14)$$

Именно поэтому при написании свободной энергии  $F$  комплекса вкладом, описывающим электростатические взаимодействия между ядром комплекса и его оболочкой [18], можно пренебречь.

Равновесные значения внешнего  $V_{out}$  и внутреннего  $V_{in}$  объемов интерполимерного комплекса,



**Рис. 2.** Зависимости объемной доли поликатиона в ядре  $\phi_C$  (1), объемной доли полианиона внутри ядра  $\phi_A^{in}$  (2) и вне него  $\phi_A^{out}$  (3) (а) и доли звеньев полианиона в оболочке  $\Delta N_A$  (б) от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  при  $N = 1000, f = 1, \chi_{CS} = 1, \chi_{AS} = -1$ .

$$\frac{\partial F}{\partial N_A^{in}} = 0 \tag{16}$$

Система пяти уравнений (15), (16) была решена численно при различных значениях параметров взаимодействий  $\chi_{AS}$  и  $\chi_{CS}$  (параметр  $\chi_{AC}$  был положен равным нулю:  $\chi_{AC} = 0$ ), длине макромолекул  $N$  и  $N_A$ , степени ионизации  $f$  и концентрации соли  $n_s = \frac{N_s^{ext} a^3}{V^{ext}}$ . В результате вычислений мы определяли объемную долю поликатиона в ядре комплекса  $\phi_C = \frac{Na^3}{V^{in}}$ , объемную долю звеньев полианиона во внутренней части комплекса  $\phi_A^{in} = \frac{N_A^{in} a^3}{V^{in}}$  и внешней оболочке  $\phi_A^{out} = \frac{(N_A - N_A^{in}) a^3}{V^{out}}$ , а также долю мономерных звеньев  $\Delta N_A = 1 - \frac{N_A^{in}}{N_A}$ , образующих оболочку. Полученные результаты представлены ниже.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а показаны объемная доля поликатиона  $\phi_C$  в ядре комплекса и объемные доли полианиона внутри ядра  $\phi_A^{in}$  и вне его  $\phi_A^{out}$  в зависимости от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  для длинных макромолекул ( $N = 1000$ ) с высокой степенью ионизации  $f = 1$ . На рис. 2б приведена соответствующая зависимость доли звеньев полианиона, образующих защитную оболочку.

Видно, что при относительно небольших концентрациях соли  $n_s$  объемная доля полианиона  $\phi_A^{in}$  внутри ядра комплекса приблизительно вдвое превышает объемную долю поликатиона  $\phi_C$ , и только небольшая доля звеньев (порядка 0.1%) образует внешнюю оболочку. Доля звеньев полианиона  $\Delta N_A$ , образующих защитную оболочку, линейно растет с повышением концентрации соли:  $\Delta N_A \sim n_s$ , но остается достаточно небольшой, и потому величины  $\phi_A^{in}$  и  $\phi_C$  практически не изменяются вплоть до некоей критической концентрации соли  $n_s^{cr}$ , при которой комплекс скачком меняет свои размеры. В этой точке происходит переход глобула–клубок обеих составляющих комплекс цепей, “деколлапс” комплекса. После резкого перехода в клубковое состояние макроионы все еще формируют комплекс, однако доля звеньев полианиона  $\Delta N_A$ , вышедших в оболочку, становится значительно выше (около 5%). Начиная с концентрации  $n_s^{cr}$ , все больше мономерных звеньев полианиона выходят из ядра, в указанной области зависимость  $\Delta N_A$  от концентрации соли

концентрации соли в его ядре  $n_s^{in} = \frac{(N_{S,C}^{in} + N_{S,A}^{in}) a^3}{V^{in}}$

и оболочке  $n_s^{out} = \frac{(N_{S,C}^{in} + N_{S,A}^{in}) a^3}{V^{out}}$  определяются из условий равенства осмотических давлений и химических потенциалов сосуществующих фаз:

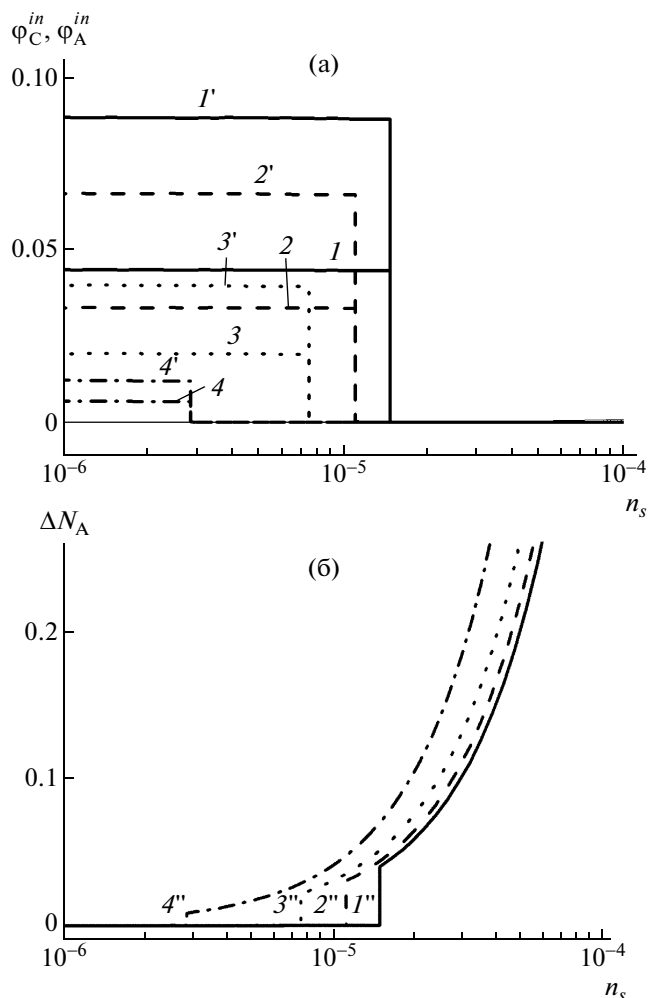
$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{in}}{\partial V_{in}} &= \frac{\partial F_{out}}{\partial V_{out}}; & \frac{\partial F_{out}}{\partial V_{out}} &= \frac{\partial F_{ext}}{\partial V_{ext}} \\ \frac{\partial F_{in}}{\partial N_{S,C}^{in}} &= \frac{\partial F_{out}}{\partial N_{S,C}^{out}}; & \frac{\partial F_{out}}{\partial N_{S,C}^{out}} &= \frac{\partial F_{ext}}{\partial N_{S,C}^{ext}} \end{aligned} \tag{15}$$

Число мономерных звеньев полианиона, входящих в ядро комплекса  $N_A^{in}$ , вычисляется из условия минимума полной свободной энергии  $F$ :

более сильная:  $\Delta N_A \sim n_s^{4/3}$ , и, наконец, при концентрации  $n_s^*$  доля звеньев  $\Delta N_A$  становится приблизительно равной единице. Иными словами, макромолекулы полианиона и поликатиона практически разошлись, и комплекс разрушился. Обе макромолекулы при этом пребывают в клубковом состоянии вследствие полиэлектролитного эффекта, обусловленного наличием большого числа одноименно заряженных групп в каждой из цепей. Дальнейшее увеличение концентрации соли  $n_s$  приводит к экранировке полиэлектролитного эффекта и сжатию макромолекул. Поскольку макромолекула поликатиона несет бóльший заряд в расчете на звено (ее степень ионизации вдвое превышает степень ионизации полианиона), она сжимается менее значительно, чем имеющий сродство с растворителем полианион.

На рис. 3а показаны зависимости объемной доли поликатиона  $\phi_C$  и полианиона внутри ядра  $\phi_A^{in}$  от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  для длинных макромолекул ( $N = 1000$ ) с различными значениями  $f$ , а на рис. 3б — соответствующие зависимости для доли звеньев полианиона  $\Delta N_A$ , образующих внешнюю оболочку. Видно, что во всех случаях при невысоких значениях концентрации соли  $n_s$  объемная доля полианиона внутри ядра  $\phi_A^{in}$  в  $\sim 2$  раза превышает объемную долю поликатиона  $\phi_C$ , и только небольшая доля звеньев  $\Delta N_A$  образует защитную оболочку. Причем чем меньше степень ионизации  $f$ , тем больше значение  $\Delta N_A$ . Размеры комплекса остаются неизменными до некоторого критического значения соли  $n_s^{cr}$ , при котором происходит “деколлапс” комплекса. Чем выше степень ионизации  $f$ , тем при больших значениях  $n_s$  происходит “деколлапс” комплекса и тем значительней скачок величины  $\Delta N_A$  в этой точке. Окончательное разрушение комплекса (увеличение  $\Delta N_A$  до единицы) в случае сильно заряженных макромолекул (высокое значение  $f$ ) также наблюдается при более высоких концентрациях соли  $n_s$ .

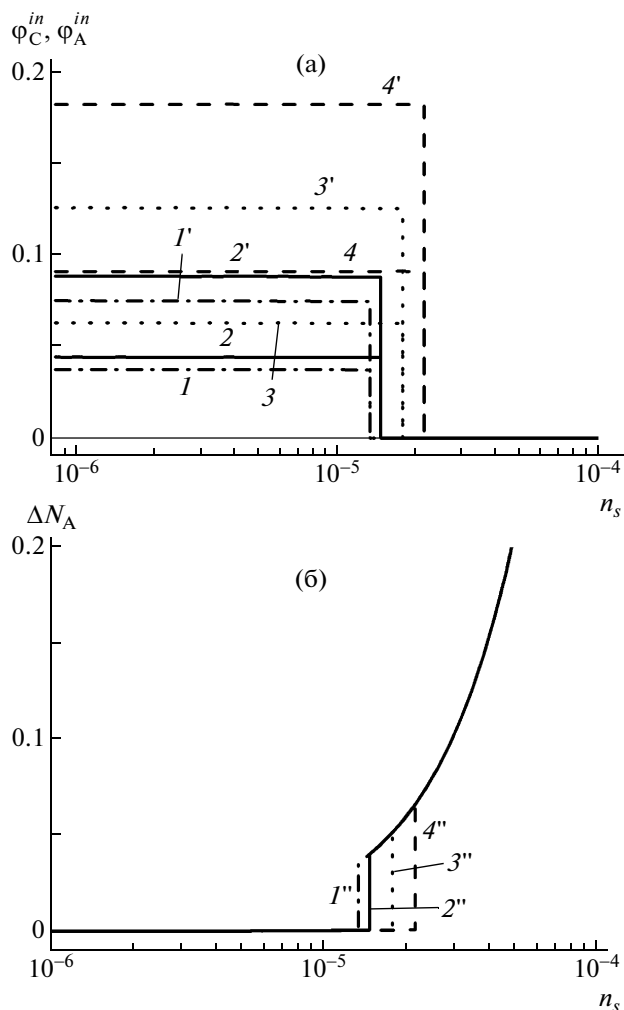
На рис. 4 представлены зависимости объемной доли поликатиона  $\phi_C$ , объемной доли полианиона внутри ядра  $\phi_A^{in}$  и доли звеньев полианиона в оболочке  $\Delta N_A$  от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  для длинных макромолекул ( $N = 1000$ ) при  $\chi_{AS} = -1$  и различных значениях  $\chi_{CS}$ . Видно, что с ростом параметра Флори–Хаггинса  $\chi_{CS}$ , т.е. усилением гидрофобности поликатиона, объемные доли полианиона и поликатиона в ядре увеличиваются. По мере роста  $\chi_{CS}$  “деколлапс” комплекса смещается в область более высоких  $n_s$ , амплитуда изменения  $\Delta N_A$  в точке “деколлапса”



**Рис. 3.** Зависимости объемной доли поликатиона  $\phi_C$  (1–4), объемной доли полианиона внутри ядра  $\phi_A^{in}$  (1'–4') (а) и доли звеньев полианиона в оболочке  $\Delta N_A$  (1''–4'') (б) от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  при  $N = 1000$ ,  $\chi_{CS} = 1$ ,  $\chi_{AS} = -1$ ,  $f = 1$  (1, 1', 1''), 0.9 (2, 2', 2''), 0.75 (3, 3', 3'') и 0.5 (4, 4', 4'').

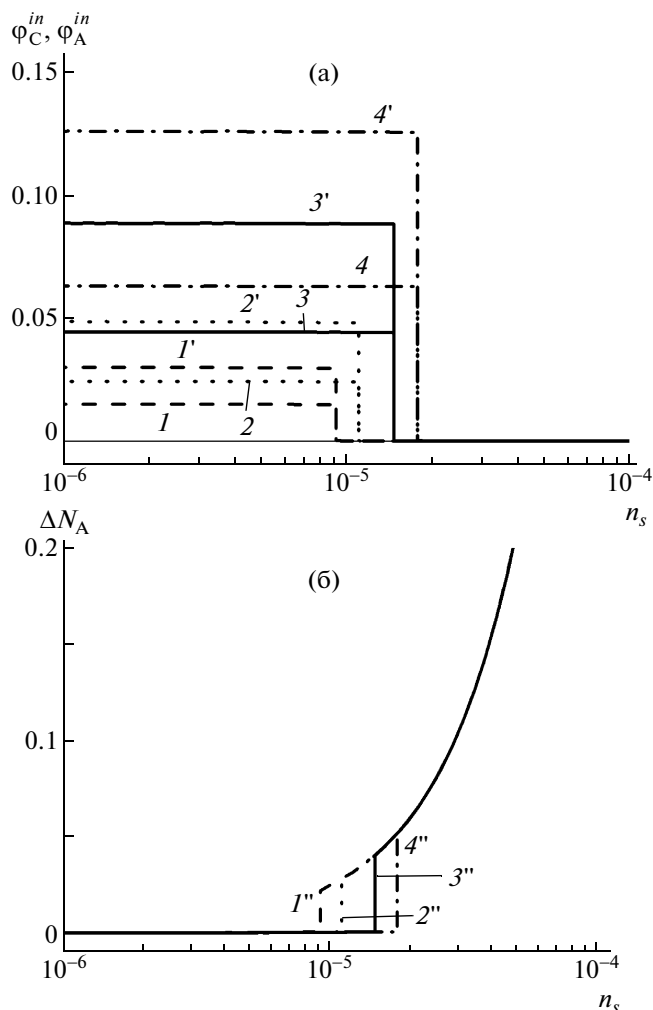
растет. Интересно, что как до точки деколлапса комплекса, так и после нее зависимости  $\Delta N_A(n_s)$  во всех случаях полностью совпадают. А, значит, полное разрушение комплекса (т.е. приближение  $\Delta N_A$  к единице) наблюдается при одной и той же концентрации соли.

В комплексах, отличающихся только сродством полианиона с растворителем (величиной параметра  $\chi_{AS}$ ), зависимости  $\Delta N_A(n_s)$  до и после точки перехода также совпадают (рис. 5б). В этом случае чем больше сродство полианиона с растворителем (больше по абсолютной величине параметр  $\chi_{AS}$ ), тем ниже плотность звеньев в ядре комплекса при низких концентрациях соли и тем при меньших концентрациях соли происходит “деколлапс” комплекса (рис. 5а).



**Рис. 4.** Зависимости объемной доли поликатиона  $\Phi_C$  (1–4), объемной доли полианиона внутри ядра  $\Phi_A^{in}$  (1'–4') (а) и доли звеньев полианиона в оболочке  $\Delta N_A$  (1''–4'') (б) от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  при  $N = 1000, f = 1, \chi_{AS} = -1$  и  $\chi_{CS} = 0.75$  (1, 1', 1''), 1 (2, 2', 2''), 1.5 (3, 3', 3'') и 2 (4, 4', 4'').

На рис. 6 представлены зависимости объемной доли звеньев поликатиона  $\Phi_C$  и полианиона внутри ядра  $\Phi_A^{in}$ , а также величины  $\Delta N_A$  от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  при различных значениях степени полимеризации  $N$ . Видно, что в области низких концентраций соли  $n_s$  с ростом степени полимеризации  $N$  плотность звеньев в ядре комплекса падает, но в случае достаточно длинных макромолекул плотность звеньев в ядре при различных  $N$  практически совпадает. Чем короче макромолекула, тем при более высоких значениях  $n_s$  происходит “деколлапс” комплекса, тем больше скачок  $\Delta N_A$  в точке “деколлапса” и тем уже область стабильности набухшего комплекса.



**Рис. 5.** Зависимости объемной доли поликатиона  $\Phi_C$  (1–4), объемной доли полианиона внутри ядра  $\Phi_A^{in}$  (1'–4') (а) и доли звеньев полианиона в оболочке  $\Delta N_A$  (1''–4'') (б) от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  при  $N = 1000, f = 1, \chi_{CS} = 1$  и  $\chi_{AS} = -0.75$  (1, 1', 1''), -1 (2, 2', 2''), -1.5 (3, 3', 3'') и -2 (4, 4', 4'').

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами было исследовано влияние низкомолекулярной соли на термодинамическую стабильность стехиометрических интерполимерных комплексов, состоящих из противоположно заряженных макромолекул с различным сродством к растворителю.

Показано, что при низких концентрациях соли доля звеньев, образующих оболочку комплекса, весьма мала и увеличивается пропорционально повышению концентрации соли ( $\Delta N_A \sim n_s$ ).

При достижении некоей критической концентрации соли  $n_s^{cr}$  размер комплекса увеличивается скачком. Этот переход по аналогии с соответствующими переходами в полиэлектролитных гелях

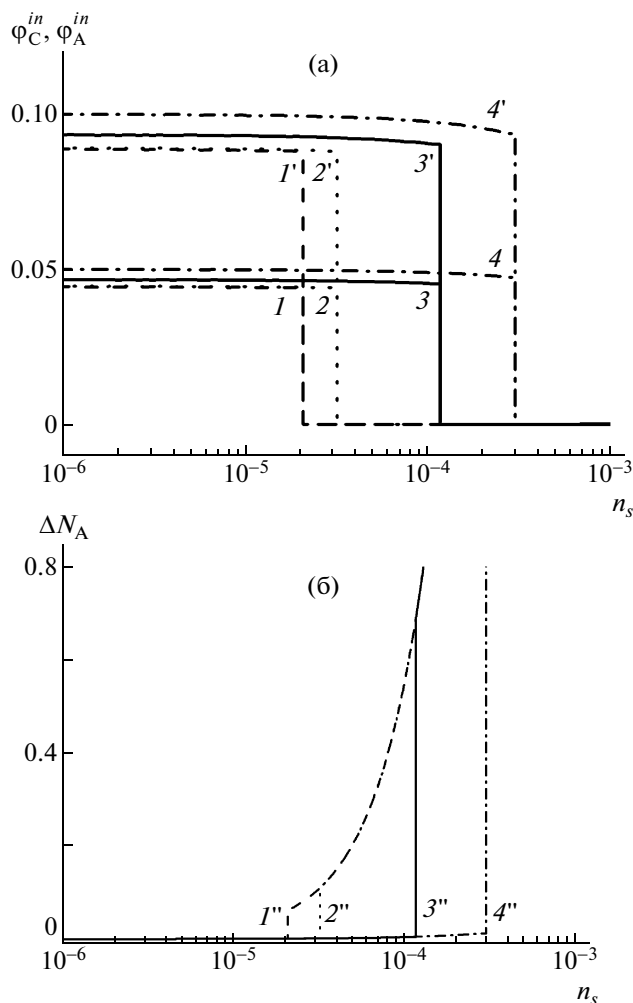
мы ассоциировали с переходом глобула–клубок составляющих комплекс макроионов и назвали “деколлапсом” интерполимерного комплекса. Известно, что свойства перехода глобула–клубок существенно зависят от соотношения противоположно заряженных групп в образце. Деколлапс полиамфолитных полимерных сеток вблизи их изоэлектрической точки происходит плавно посредством монотонного увеличения размеров с ростом концентрации низкомолекулярной соли [20, 21]. В полиэлектролитных сетках, несущих заряды одного знака, деколлапс – скачкообразный переход первого рода.

В рассматриваемом случае интерполимерный комплекс в целом содержит одинаковое количество заряженных групп и в этом смысле аналогичен полиамфолитной сетке в ее изоэлектрической точке. Однако “деколлапс” интерполимерного комплекса происходит как скачкообразный переход.

По-видимому, данное обстоятельство связано с тем, что интерполимерный комплекс содержит как полиамфолитную, так и полиэлектролитную часть. В полиамфолитной части (ядре глобулы) плотность звеньев достаточно велика, а противоположно заряженные группы содержатся в приблизительно равных количествах. Оболочка формируется исключительно полианионом, заряженные мономерные звенья здесь только одного знака. Это полиэлектролитная часть комплекса, по очевидным причинам ее объем ограничен. По мере увеличения концентрации соли электростатическое притяжение внутри ядра уменьшается, все большее число мономерных звеньев стремится выйти в оболочку. Для минимизации потери от такого рода перераспределения макроионы резко увеличивают объем. Однако пространственно они не разделяются, комплекс сохраняется как целое, поскольку разделение макроионов невыгодно теперь уже с энтропийной точки зрения: для компенсации заряда оба макроиона должны адсорбировать внутрь себя достаточно большое число контрионов.

По мере дальнейшего роста концентрации соли  $n_s$  макромолекулы, составляющие комплекс, начинают разделяться. Доля звеньев полианиона, вышедших во внешний слой, сильнее увеличивается с ростом концентрации соли:  $\Delta N_A \sim n_s^{4/3}$ . При концентрации  $n_s^*$  макроионы полностью расходятся, оставаясь растворимыми в силу полиэлектролитного эффекта. При дальнейшем повышении концентрации соли  $n_s$  полиэлектролитный эффект экранируется и макромолекулы уменьшают свои размеры.

Структура полиэлектролитного комплекса для достаточно длинных макромолекул не зависит от длины цепей  $N$ , а определяется только концен-



**Рис. 6.** Зависимости объемной доли поликатиона  $\phi_C$  (1–4), объемной доли полианиона внутри ядра  $\phi_A^{in}$  (1'–4') (а) и доли звеньев полианиона в оболочке  $\Delta N_A$  (1''–4'') (б) от концентрации низкомолекулярной соли  $n_s$  при  $f = 1$ ,  $\chi_{CS} = 1$ ,  $\chi_{AS} = -1$  и  $N = 1000$  (1,  $I$ ,  $I''$ ), 500 (2,  $J$ ,  $J''$ ), 100 (3,  $K$ ,  $K''$ ) и 50 (4,  $L$ ,  $L''$ ).

трацией соли. Критическая концентрация низкомолекулярной соли  $n_s^{cr}$ , при которой происходит “деколлапс” комплекса и скачок доли звеньев полианиона  $\Delta N_A$ , вышедших из внутренней части комплекса, растет по мере увеличения степени ионизации  $f$  макромолекул и сродства гидрофильного компонента с водой  $\chi_{AS}$  и падает с ростом степени полимеризации  $N$  макромолекул и гидрофобности поликатиона. Концентрация  $n_s^*$ , при которой происходит полное разделение, тем выше, чем выше степень ионизации макроионов  $f$ , и не зависит от параметров взаимодействия и степени полимеризации макроионов.

Показано, что, изменяя параметры взаимодействия Флори–Хаггинса  $\chi_{CS}$  и  $\chi_{AS}$ , варьируя

гидрофобность поликатиона и гидрофильность полианиона, степень ионизации  $f$  и длину макроионов  $N$ , можно изменять свойства интерполимерных комплексов и их термодинамическую стабильность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fuoss R.M., Sadek H.* // Science. 1949. V. 110. № 2865. P. 552.
2. *Bekturov E.A., Bimendina L.A.* // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 99.
3. *Tsuchida E., Abe K.* // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
4. *Philipp B., Dautzenberg H., Linow K.-J., Koetz J., Dawydoff W.* // Prog. Polym. Sci. 1989. V. 14. № 1. P. 91.
5. *Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1570.
6. *Kabanov V.A.* Macromolecules Complexes in Chemistry and Biology / Ed. by P. Dubin, J. Bock, R.M. Davies, D.N. Schulz, C. Thies. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 151.
7. *Hsiang M.W., Cole R.D.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1977. V. 74. № 11. P. 4852.
8. *Behr J.-P.* // Bioconjug. Chem. 1994. V. 5. № 5. P. 382.
9. *Kabanov A.V., Kabanov V.A.* // Bioconjug. Chem. 1995. V. 6. № 1. P. 7.
10. *Harada A., Kataoka K.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5294.
11. *Harada A., Kataoka K.* // Science. 1999. V. 238. № 5298. P. 65.
12. *Kabanov A.V., Vinogradov S.V., Suzdaltseva Yu.G., Alakhov V.Yu.* // Bioconjugate Chem. 1995. V. 6. № 6. P. 639.
13. *Kabanov A.V., Bronich V.K., Kabanov V.A., Yu K., Eisenberg A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 2. P. 679.
14. *Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Reineker P.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 9. P. 4945.
15. *Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Reineker P.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 19. P. 194902.
16. *Castelnovo M.* // Europhys. Lett. 2003. V. 62. № 6. P. 841.
17. *Etrych T., Leclercq L., Boustta M., Vert M.* // Eur. J. Pharmac. Sci. 2005. V. 25. № 2–3. P. 281.
18. *Vasilevskaya V.V., Leclercq L., Boustta M., Vert M., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 16. P. 5934.
19. *Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 15. P. 3625.
20. *Василевская В.В., Хохлов А.П.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
21. *Khokhlov A.R., Starodubtzev S.G., Vasilevskaya V.V.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
22. *Василевская В.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
23. *Vasilevskaya V.V., Potemkin I.I., Khokhlov A.R.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 23. P. 7918.
24. *Bokias G., Vasilevskaya V.V., Iliopoulos I., Hourdet D., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9757.

УДК 541.64:547.458.81

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2009 г. В. С. Захаров, Е. Н. Бродская

*Санкт-Петербургский государственный университет.*

*Химический факультет*

*198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26*

Поступила в редакцию 16.05.2008 г.

Принята в печать 25.02.2009 г.

Методом молекулярной динамики исследована сольватация молекулы целлобиозы в воде и N-метилморфолин-N-оксиде. Анализ результатов моделирования позволил получить такие конформационные характеристики молекулы целлюлозы в этих растворителях, как средний квадрат расстояния между концами полимерной цепи и радиальная функция распределения мономерных звеньев. Найден радиальные функции распределения кислородных атомов растворителя относительно протонов углеводной молекулы, что дало возможность сделать выводы о числе и характере водородных связей, а также о локальной структуре сольватной оболочки.

### ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза — самый распространенный на Земле органический материал. Исследователей давно интересует возможность переработки этого материала для получения разнообразных изделий с заранее заданными свойствами — волокон, пленок, мембран, нетканых и других материалов. Так как температура стеклования целлюлозы выше температуры разложения, переработка целлюлозы возможна только через растворы. В современной промышленности для перевода целлюлозы в раствор используют разнообразные растворители и смеси растворителей. Однако одни из них малоэффективны, другие высокотоксичны. Поэтому активно ведутся работы по исследованию механизмов сольватации целлюлозы и поиску оптимальных растворителей.

Теоретические разработки позволяют оценить различные термодинамические и кинетические параметры взаимодействия полимера с растворителем, что помогает осуществить направленный подбор растворителей и реализовать необходимое для получения материалов с особыми свойствами ЖК-состояние в растворах.

В настоящее время все более широкое применение при исследовании растворов полимеров находят методы компьютерного моделирования. Машинный эксперимент дает возможность получить уникальные данные о системе, недоступные никаким другим способом. Однако следует отметить, что среди всего многообразия многокомпонентных систем растворы

высокомолекулярных соединений — одни из наиболее неудобных объектов для машинного моделирования. Дело в том, что хотя основной интерес представляет полимерная молекула, большая часть вычислительных усилий затрачивается не на ее изучение, а на наблюдение за движением молекул растворителя, ибо число последних в ячейке обычно гораздо больше числа мономерных звеньев.

Идеальным подходом к изучению процессов сольватации целлюлозы и определению эффективности растворяющего агента было бы продолжительное моделирование образца полимера, погруженного в растворитель. Оно дало бы возможность не только получить локальные характеристики взаимодействия полимера с растворителем, но и наблюдать во времени процесс перехода полимера в раствор. Однако современные компьютеры не позволяют моделировать столь большие системы достаточное время. Поэтому исследователи в качестве объектов моделирования в настоящий момент выбирают либо микрористаллы целлюлозы, окруженные растворителем, либо фрагменты макромолекулы в растворе. Из моделирования данных систем можно извлечь информацию о специфических взаимодействиях растворителя и фрагментов макромолекул, а также такие локальные структурные и динамические характеристики, как конформационные параметры, различные корреляционные функции и т.п.

Несмотря на актуальность проблемы, работ по численному моделированию сольватации целлюлозы очень немного. Их можно разделить на две

E-mail: seva84@inbox.ru (Захаров Всеволод Сергеевич).



группы: в первой исследуют сольватацию микрокристаллов целлюлозы, во второй рассматривается поведение фрагментов макромолекулярной цепи в растворителе.

В первой группе можно выделить работу [1]. В ней авторы проводили молекулярно-механическое моделирование микрокристаллов  $\beta$ -целлюлозы, окруженных водой. Было показано, что структура микрокристалла подвергается значительным изменениям (происходит скручивание цепей). Кроме того, вблизи кристалла формируется упорядоченный слой растворителя, который, по мнению авторов, накладывает диффузионные ограничения на протекание реакции гидролиза (затруднен подход гидролизующих ферментов и отвод продуктов реакции).

Авторы работы [2] проводили молекулярно-динамическое моделирование неупорядоченного набора 30-меров целлюлозы в вакууме и в окружении воды и обнаружили агрегацию с образованием водородных связей в неводных условиях. В воде молекулы не агрегировали и образовывали водородные связи не между собой, а с молекулами растворителя, что приводило в итоге к образованию неупорядоченного “клубка” макромолекул.

Сравнение работ [1] и [2] приводит к выводу о значении начального состояния системы – сформировавшейся сетки водородных связей в процессе сольватации целлюлозы.

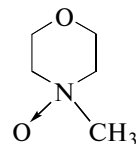
Ко второму классу работ можно отнести работу [3], где было выполнено молекулярно-динамическое моделирование молекулы целлобиозы (структурного фрагмента целлюлозы) в окружении воды. В результате был получен набор корреляционных функций и коэффициенты трансляционной и вращательной диффузии. На основании последних был сделан вывод о значительном ограничении в трансляционном и вращательном движениях молекул воды в растворе по сравнению с поведением чистого растворителя, что свидетельствует о присутствии в системе сильных специфических взаимодействий.

Работа [4], в которой также проводили моделирование молекулы целлобиозы в окружении воды, особенно интересна интерпретацией полученных результатов. Авторы, основываясь на конформационных параметрах молекулы целлобиозы, делают выводы о конформации макромолекулы в растворе. Действительно, если предположить, что на конформацию малого участка полимерной молекулы влияют лишь взаимодействия с растворителем и не влияют взаимодействия с дальними мономерными звеньями, то для получения конформационных характеристик этого участка достаточно провести лишь моделирование олигомера, а затем перене-

сти полученные результаты на макромолекулу. В качестве параметра, позволяющего судить о конформации макромолекулы, здесь используется средний квадрат расстояния между концами цепи  $\langle R^2 \rangle$ .

Существуют и обзорные работы, посвященные физической химии растворов целлюлозы. Так, в работе [5] описываются результаты прикладных и теоретических исследований неводных растворов целлюлозы. Отдельная глава посвящена машинному эксперименту. Однако ко времени написания монографии этим методом были исследованы лишь простейшие системы (например, олигомерный фрагмент целлюлозы в вакууме).

В настоящей работе изучали сольватацию макромолекулы целлюлозы в воде и N-метилморфолин-N-оксиде (ММО).



Выбор ММО обусловлен широким использованием этого соединения в качестве растворителя для целлюлозы в промышленности, вода взята для сравнения в силу известной гигроскопичности целлюлозы. Нас интересовали особенности взаимодействия ММО с молекулой целлюлозы, обуславливающие эффективность ММО. Были получены локальные характеристики взаимодействия молекулы целлобиозы с растворителями, ее конформационные характеристики и на основе этих данных – конформационные параметры макромолекулы целлюлозы в выбранных растворителях. Одним из достоинств предложенной модели является малое число силовых центров, так как моделировался не разбавленный раствор полимера, а олигомер в окружении растворителя.

## МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе с помощью расчетного пакета DL\_POLY методом молекулярной динамики выполняли моделирование трех систем: одиночной молекулы целлобиозы, молекулы целлобиозы в окружении воды и молекулы целлобиозы в окружении молекул ММО. Потенциальную энергию системы представляли в виде суммы энергий парных взаимодействий между силовыми центрами, принадлежащими различным молекулам

либо разделенными более чем тремя валентными связями:

$$E = E_v + E_\theta + E_{LJ} + E_{el}$$

Здесь  $E_v(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2$  – вклад в потенциальную энергию системы, обусловленный изменением расстояния между химически связанными силовыми центрами ( $r_{ij}$  – расстояние между силовыми центрами  $i$  и  $j$ ,  $r_0$  – равновесное расстояние между силовыми центрами,  $k$  – силовая постоянная);  $E_\theta(\theta_{jik}) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_{jik} - \theta_0)^2$  – энергия угловой деформации химической связи ( $\theta_{jik}$  – валентный угол, образованный силовыми центрами  $j$ ,  $i$  и  $k$ ,  $\theta_0$  – равновесный валентный угол,  $k_\theta$  – силовая постоянная);  $E_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6]$  – энергия взаимодействия Леннарда-Джонса ( $r_{ij}$  – расстояние между силовыми центрами  $i$  и  $j$ ,  $\sigma$  и  $\epsilon$  – стерический и энергетический параметры соответственно);  $E_{el}(r_{ij}) = 1/(4\pi\epsilon_0) q_i q_j / r_{ij}$  – потенциальная энергия электростатических взаимодействий ( $q_i$  – заряд силового центра,  $r_{ij}$  – расстояние между силовыми центрами,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная).

Для молекулы целлобиозы использовали параметры силового поля GLYCAM [6], для воды – SPC-модель [7], для молекул ММО – параметры силового поля, предложенного в работе [8]. В SPC-модели воды три силовых центра молекулы воды жестко зафиксированы, угол НОН составляет  $109.42^\circ$ , длина валентной связи ОН равна  $1 \text{ \AA}$ . Модель молекулы ММО состоит из восьми силовых центров, так как группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  представлены одним центром. Силовые центры соединены гармоническими связями, валентные углы также гармонические. Размер молекулы ММО ~ в 3 раза больше, чем размер молекулы воды. Константы смешанных несвязанных межатомных взаимодействий рассчитывали по правилу Лоренца–Бертло:

$$\sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2, \quad \epsilon = (\epsilon_{AA}\epsilon_{BB})^{0.5}$$

Возможность совместного использования силового поля GLYCAM, SPC-модели воды и силового поля для ММО уже была показана ранее [8].

Начальные конфигурации трех изученных систем представляли собой соответственно одиночную молекулу целлобиозы в вакууме; молекулу целлобиозы, окруженную 530 молекулами воды; молекулу целлобиозы, окруженную 81 молекулой ММО.

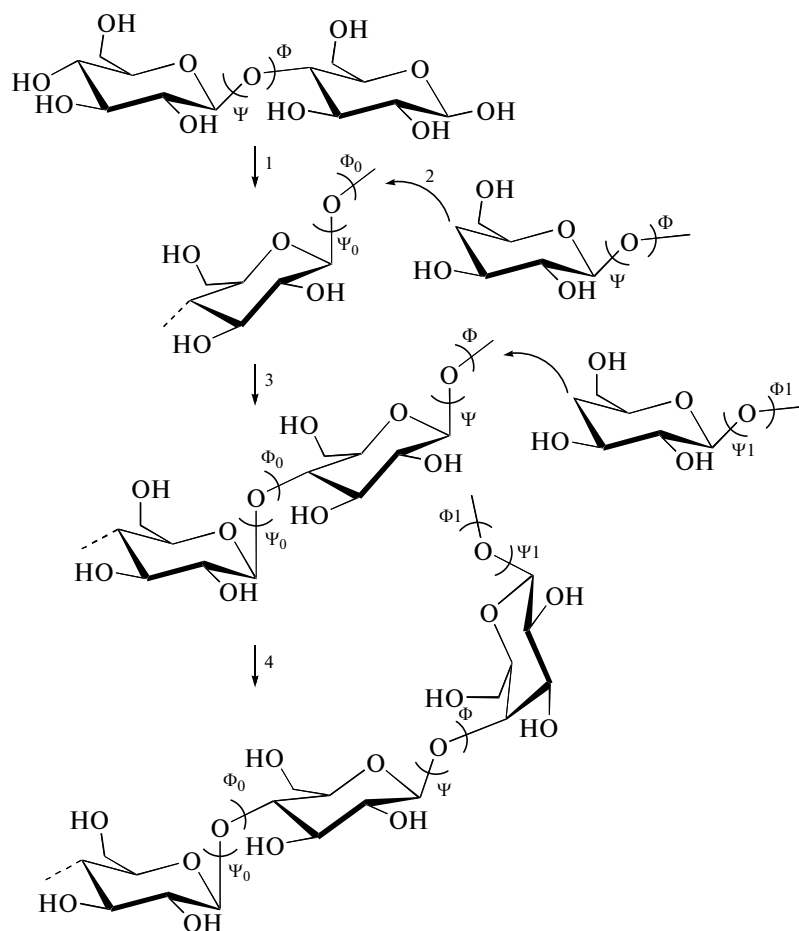
Для построения начальной конфигурации в чистый уравновешенный ранее растворитель

внедряли молекулу целлобиозы, удаляя перекрывающиеся с ней молекулы растворителя. В ходе моделирования температуру (300 К) и давление (1 атм) поддерживали постоянными с помощью алгоритмов Берендсена [9]. Шаг моделирования составлял 1 фс. Первые 100 пс были отброшены, а последующие конфигурации траектории (длительностью 100 пс) были использованы для построения макромолекулы (см. ниже).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Конформационные характеристики макромолекулы целлюлозы*

Для получения вероятной конфигурации макромолекулы в растворителе нами был использован подход, приведенный в работе [4] и представляющий некоторую разновидность метода Монте-Карло, в котором распределение случайных величин для целевой системы получают посредством предварительного молекулярно-динамического моделирования малой модельной системы. Случайной величиной для метода Монте-Карло при этом служит временная координата молекулярной динамики. Используемые в методе Монте-Карло конфигурации системы оказываются равномерно распределенными по траектории молекулярной динамики. Однако значения конформационных параметров не будут равновероятны, а будут зависеть от частоты их воспроизведения при моделировании методом молекулярной динамики. В нашем случае суть подхода состояла в том, что из стационарного участка фазовой траектории в системе молекула целлобиозы–растворитель выбирали случайные равномерно распределенные моментальные конфигурации молекулы целлобиозы. Одно из пиранозных колец первой конфигурации использовали в качестве первого мономерного звена растущей полимерной молекулы. К нему посредством переноса и поворота присоединяли одно из колец второй конфигурации таким образом, чтобы валентный угол при мостиковом атоме кислорода и два двугранных угла  $\psi$  и  $\Phi$  приняли свои значения из первой конфигурации. Мономерное звено третьей конфигурации присоединяли к растущей полимерной молекуле, чтобы значения этих трех углов были такими же, как и во второй конфигурации. Ниже приведена схема построения макромолекулы целлюлозы.



Процесс присоединения мономерных звеньев продолжался до тех пор, пока не была получена макромолекула, состоящая из 500 мономерных звеньев, что примерно соответствует степени полимеризации целлюлозы, используемой для получения вязкого волокна. Таким образом, распределение двугранных углов при мостиковом атоме кислорода и распределение конформаций мономерных звеньев соответствовало распределениям для молекулы целлобиозы на стационарном участке фазовой траектории. Контроль на самопересечение в полимерной цепи после присоединения очередного мономерного звена не проводили. Однако следует сказать, что при просмотре моментальных конфигураций факты самопересечения цепи встречались достаточно редко.

Для каждой из трех исследуемых систем генерировали набор из 200 макромолекул и все полученные значения усредняли по этому набору. Любую среднюю по данному набору величину вычисляли как  $\langle A \rangle = \sum A_i/n$ , где  $A_i$  — значение некоторого параметра для  $i$ -й конфигурации полимерной цепи,  $n$  — общее количество макромолекул в наборе. Поскольку контроль на самопересечение при построении цепи не производили,  $\langle A \rangle$  соответствует среднему значению по некото-

рому виртуальному ансамблю макромолекул, в которых присутствуют взаимодействия лишь между соседними звеньями. Это допущение кажется вполне оправданным для достаточно жестких цепей, к которым относят и целлюлозу.

Следует отметить, что в нашем подходе жесткость получаемых макромолекулярных цепей обусловлена конформационными особенностями моделируемого димера и заложена в его структуре и выбранном силовом поле.

Отметим также влияние длины участка фазовой траектории, используемого для отбора моментальных конформаций целлобиозы, на расчетное значение  $\langle R^2 \rangle$ . На рис. 1 приведена зависимость  $\langle R^2 \rangle$  от длины стационарного участка для разреженного пара целлобиозы (система целлобиоза в вакууме). Видно, что из-за корреляции в значениях конформационных параметров молекул целлобиозы при малой длине стационарного участка значение  $\langle R^2 \rangle$  получается завышенным. Поэтому для всех систем варьировали (постепенно увеличивали) исследуемый отрезок фазовой траектории до достижения постоянного значения  $\langle R^2 \rangle$ . Для всех трех систем 100 пс оказалось достаточным временем для выхода значения  $\langle R^2 \rangle$  на плато.

Как видно из таблицы средний квадрат расстояния между концами цепи 500-мерной молекулы целлюлозы значительно возрастает в ряду вакуум–вода–ММО. Из эксперимента известно, что ММО является гораздо лучшим растворителем для целлюлозы, чем вода. В соответствии с этим и значение  $\langle R^2 \rangle$  для молекулы целлюлозы в ММО должно быть больше, чем для воды. Для вакуума вполне разумно предположить сворачивание изолированной макромолекулы целлюлозы в плотную глобулу, что и происходит по результатам данного моделирования. Здесь же приведены значения среднего квадрата расстояния между концами цепи 500-мерной молекулы целлюлозы, полученные на основе выборки состоящей не из 200, а из 1000 конформаций макромолекулы. Как видно,  $\langle R^2 \rangle$  при таком увеличении размера выборки претерпевает незначительные изменения, что позволяет считать выборку из 200 конформаций вполне достаточной для анализа этой величины. При дальнейшем расширении выборки конфигураций макромолекул значительно возрастает время счета, что делает анализ больших наборов практически невозможным.

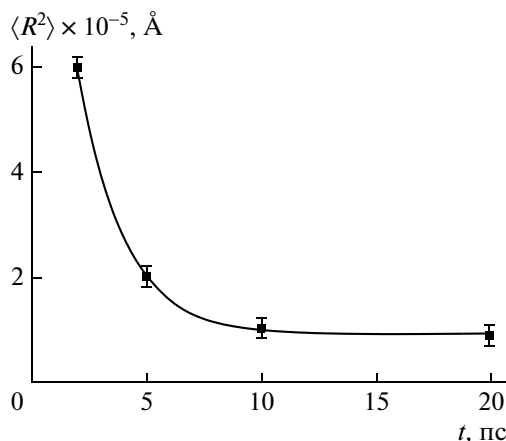


Рис. 1. Зависимость  $\langle R^2 \rangle$  от длины участка фазовой траектории для целлобиозы в вакууме. Доверительный интервал соответствует 95%. Число мономерных звеньев 500.

На приведенных ниже моментальных конфигурациях видна одна из полученных конфигураций макромолекулы целлюлозы в вакууме, воде и в ММО соответственно.



В вакууме молекула представляет собой одну плотную глобулу, в воде она начинает разворачиваться, хотя сохраняются локальные уплотнения, а в ММО макромолекула действительно выглядит разреженной.

*Радиальные функции распределения*

Более детальную информацию о локальной структуре раствора дают парные функции распределения, которые были рассчитаны для мономерных звеньев целлюлозы и для атомов целлобиозы и растворителя. Чтобы получить радиальную функцию распределения частиц второго типа относительно частиц первого типа  $g(r_{12})$ , пространство вокруг частиц первого типа разбивали на сферические слои толщиной  $\Delta r$ , количество частиц второго типа в этих слоях усредняли по всем конфигурациям фазовой траектории и по всем частицам первого типа. Таким образом,  $g(r_{12}) = \langle \Delta N \rangle / (4\pi r_{12}^2 N_1 \Delta r)$ , где  $\langle \Delta N \rangle$  – среднее число со-

седей второго типа в сферическом слое вокруг частиц первого типа,  $N_1$  – число частиц первого типа,  $r_{12}$  – расстояние между частицами.

На рис. 2 приведены радиальные функции распределения для мономерных звеньев целлобиозы в вакууме, воде и в ММО. Отчетливо видно компактизацию макромолекулы в разреженном паре (целлобиоза в вакууме) и постепенное “разворачивание” макромолекулы при переходе к воде и затем к ММО. Наблюдаемое на функции распределения в вакууме слабое структурирование поз-

Средний квадрат расстояния между концами цепи для выборки из 200 (числитель) и 1000 макромолекул (знаменатель)

Среда	$\langle R^2 \rangle, \text{ \AA}$	$\delta \langle R^2 \rangle, \text{ \AA}^2$
Вакуум	96 200/92 300	3500/3400
Вода	655 300/690 100	21 800/22 300
ММО	820 200/810 400	53 000/48 500

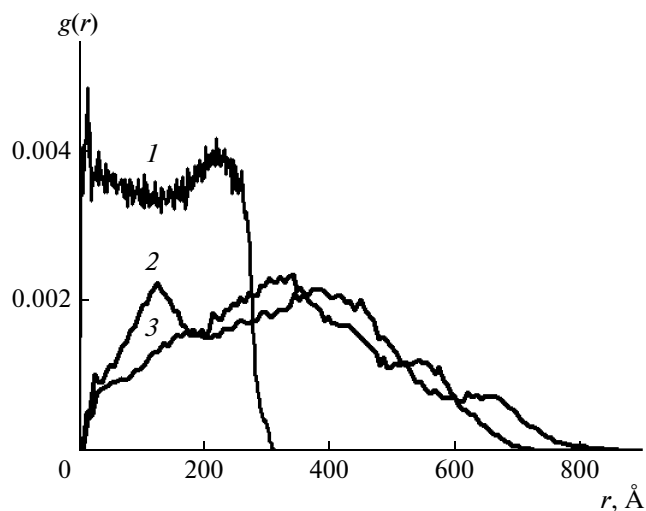


Рис. 2. Радиальная функция распределения мономерных звеньев в вакууме (1), в воде (2) и в ММО (3).

воляет говорить о двуслойной структуре компактной глобулы. При размещении молекулы в растворителе область межзвенных расстояний для макромолекулы увеличивается более чем в 3 раза. В области малых расстояний для обоих растворителей на межзвенных функциях распределения появляется минимум, более широкий в системе с ММО. Этот минимум свидетельствует о проникновении молекул растворителя в клубок, образуемый макромолекулой, и его ширина коррелирует с сольватационной способностью растворителя. Наличие локальных уплотнений в случае воды проявляется в полимодальности функции распределения, на которой видны два максимума при  $\sim 150$  и  $350$  Å. Эта особенность, характерная для целлобиозы в воде, связана с образованием макромолекулой нескольких узлов (локальные "глобулы"). Можно предположить, что среднее расстояние между такими узлами в макромолекуле  $\sim 150$  Å. Для молекулы в ММО межзвенная функция распределения имеет один широкий максимум в области  $400$  Å. Но даже в системе с водой расположение первого максимума при  $150$  Å указывает на проникновение воды в глубь макромолекулы и о наличии непосредственных контактов воды с атомами целлюлозы.

Это подтверждают функции распределения для гидроксильного атома водорода целлобиозы и кислородного атома воды (рис. 3а). Первый максимум функции расположен на расстоянии  $\sim 1.7$  Å, что отвечает образованию водородной связи между этими атомами. Проинтегрировав радиальную функцию распределения, можно показать, что половина атомов водорода молекулы целлобиозы связана водородной связью с молекулами воды.

На рис. 3б и 3в приведены функции распределения для гидроксильного атома водорода целло-

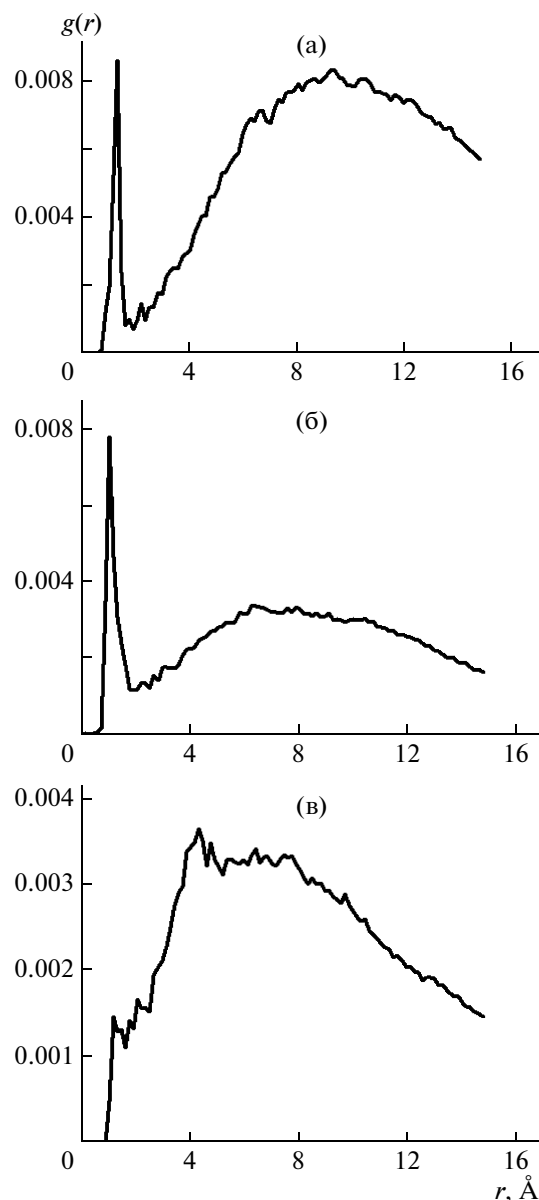


Рис. 3. Радиальные функции распределения водород целлобиозы–кислород воды (а), водород целлобиозы–N-оксидный кислород ММО (б), водород целлобиозы–эфирный кислород ММО (в).

биозы и N-оксидного атома кислорода ММО и такого же атома целлобиоза и эфирного атома кислорода ММО. Рассмотрим особенности данных функций для двух атомов кислорода, различающихся положением в молекуле ММО. Наличие первого максимума N-оксидного атома кислорода в районе  $r = 1.2-1.5$  Å (рис. 3б) свидетельствует об образовании водородной связи между N-оксидным атомом кислорода ММО и атомом водорода целлобиозы. Возможность образования водородной связи для эфирного атома кислорода ММО значительно ограничена. Об

этом можно судить по площади под кривой в районе первого максимума. Очевидно, что предпочтение при образовании связи отдается N-оксидному, а не эфирному атому кислорода, и вероятность связывания ММО с молекулой целлобиозы через N-оксидный атом кислорода в ~2 раза больше, чем через эфирный. Следует сказать, что преимущественное участие N-оксидного атома кислорода в образовании водородной связи между молекулами ММО и целлобиозы ранее было показано также при помощи квантово-химических расчетов в работе [10]. Строго говоря, вместо четкого максимума на функции распределения эфирного атома кислорода (рис. 3в) в области малых расстояний (0.5–2.5 Å) появляется плечо. Поскольку характерная длина водородной связи составляет ~1.5 Å, появление ненулевых значений функции распределения для меньших значений  $r$  соответствует уже положительным энергиям межчастичного взаимодействия. Иными словами для образования данной водородной связи молекуле ММО приходится преодолевать энергетический барьер, обусловленный стерическими ограничениями из-за значительных размеров молекулы растворителя. В среднем с молекулой целлобиозы связана одна–две молекулы ММО.

Максимум второй сольватной оболочки как для воды, так и для ММО широкий, и локальная плотность растворителя на этом расстоянии близка к его объемной плотности. Характерно, что вторые максимумы для ММО располагаются на расстоянии около 4 Å (N-оксидный атом кислорода) и 6 Å (эфирный атом кислорода), а для воды значительно дальше – около 10 Å. Очевидно, второй максимум отвечает внешним контактам макромолекулы, и то, что молекулы ММО подходят ближе к молекуле целлюлозы, свидетельствует о лучшей растворяющей способности этой жидкости.

Следует сказать, что растворение вообще, а растворение полимеров особенно, является очень сложным процессом, и моделирование конечного состояния системы, которое, по сути, было осуществлено в данной работе, не может дать полного описания поведения системы полимер–растворитель, так как оно не учитывает ни термодинамических характеристик состояния системы, ни кинетических особенностей процесса растворения. Однако полученные результаты все же

на качественном уровне отражают поведение целлюлозы в этих растворителях, известное по эксперименту [5, 11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был успешно использован метод анализа структуры макромолекулы по результатам моделирования олигомерного фрагмента в воде и ММО. Согласно данным расчета, можно сделать выводы о том, что в воде происходит набухание целлюлозы, а в ММО получается истинный раствор. Рассчитанные конформационные характеристики одиночной макромолекулы и структурные характеристики раствора позволяют говорить об адекватном описании моделью процессов сольватации в полярных растворителях и возможности ее использования в дальнейшем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James F. Matthews, Cathy E. Skopec, Philip E. Mason, Pierfrancesco Zuccato, Robert W. Torget, Junji Sugiyama, Michael E. Himmel, John W. Brady // Carbohydr. Res. 2006. V. 341. P. 138.
2. Fumio Tanaka, Noriko Fukui // Cellulose. 2004. V. 11. P. 33.
3. Myco Umemura, Soichi Hayash, Tetsuo Nakagawa, Hiroshi Urakawa, Kanji Kajiwara // J. Mol. Struct. 2003. V. 636. P. 215.
4. Loes M.J. Kroon-Batenburg, Peter H. Kruiskamp, Johannes F.G. Vliegthart, Kroon J. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 8454.
5. Мясоедова В.В., Марченко Г.Н., Крестов Г.А. Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных. М.: Наука, 1991.
6. [http://glycam.ccruc.uga.edu/documents/gl\\_params.jsp](http://glycam.ccruc.uga.edu/documents/gl_params.jsp)
7. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J. Intermolecular Forces / Ed by B. Pullman. The Netherlands: Reidel Dordrecht, 1981.
8. Kristine M. Kast, Jürgen Brickmann, Stefan M. Kast, R. Stephen Berry // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 5342.
9. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 2002.
10. Haibo Zhao, Ja Hun Kwak // Carbohydr. Polymers. 2007. V. 67. № 1. P. 97.
11. Новоселов Н.П., Третьяк В.М., Синельников Е.В., Сашина Е. С. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 3. С. 463.

УДК 541.64:537.5

## РАЗНОВИДНОСТЬ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МЕТОДИКИ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ТОЛЩИНОЙ ГЕНЕРАЦИОННОГО СЛОЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ ХАРАКТЕРА ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В МОЛЕКУЛЯРНО ДОПИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. П. Тютнев\*, В. С. Саенко\*, Р. Ш. Ихсанов\*\*, Е. Д. Пожидаев\*

\*Московский государственный институт электроники и математики  
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3

\*\*Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский институт приборов”  
140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

Поступила в редакцию 30.09.2008 г.

Принята в печать 14.01.2009 г.

Разработан и апробирован новый вариант метода времени пролета, специфически предназначенный для проверки физического смысла появления неспадающего участка (плато) на кривой переходного тока. Реализуемое в новом методе регулируемое увеличение толщины зоны генерации от 0.5 до 7–10 мкм позволяет, по мнению авторов, однозначно ответить на вопрос, является ли плато указанием на установление квазиравновесного транспорта или артефактом, связанным с неучтенным влиянием приповерхностного слоя на границе электрод–полимер. На примере поликарбоната, допированного 30 мас. % гидразона ДЭШ, показано, что плато на времяпролетной кривой, регистрируемой классическим методом времени пролета, является артефактом методики, а не следствием установления квазиравновесного транспорта, который в условиях эксперимента носит дисперсионный характер. Этот вывод значительно расходится с распространенной в литературе точкой зрения.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существуют два подхода для изучения прыжкового транспорта избыточных носителей заряда (электронов или дырок) в молекулярно допированных полимерах, сильно отличающихся как в теоретическом, так и в экспериментальном плане [1, 2]. Первый из них базируется на известной модели гауссова беспорядка [1, 3–5] или ее новейших модификациях, учитывающих наличие характерного масштаба в квазиомоном пространственном распределении энергии дипольного беспорядка [6–8]. Для этого подхода характерно достаточно быстрое установление квазистационарного режима транспорта (не более 1 мс при комнатной температуре). Экспериментальным подтверждением теории служат данные классического времяпролетного метода с оптической генерацией носителей заряда в приповерхностном слое или их инъекцией из дополнительного генерационного слоя. Наблюдение плато или слабо спадающего участка на кривой переходного тока в области времени про-

лета, по мнению сторонников этой точки зрения, свидетельствует о достижении квазиравновесного режима транспорта [1].

Во втором подходе используется концепция неравновесного электронного транспорта в неупорядоченных системах, включая молекулярно допированные полимеры. Для проведения измерений применяют радиационный вариант метода времени пролета как с приповерхностной, так и с объемной генерацией носителей заряда на базе электронной пушки с регулируемой энергией ускоренных электронов в диапазоне 3–65 кэВ [2, 9–12].

В ходе дискуссии, развернувшейся на страницах настоящего журнала в 2002 и 2004 гг., обе стороны так и не пришли к соглашению (см. статьи [13, 14] и ответы на них [15, 16]). Для снятия ряда возражений оппонентов нами выполнена серия экспериментов. В ходе одного из них показано, что вид излучения (свет или ускоренные электроны с энергией 5–7 кэВ) не влияет на результаты времяпролетных измерений [17]. Другое важное возражение состояло в том, что при объемной генерации неизбежно образуются заряженные центры, несколько изменяющие профиль распределения электростатической энергии, что может повлиять на результаты измерений.

С целью устранения и этого замечания была разработана разновидность времяпролетного ме-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00323).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

тода с регулируемой толщиной генерационного слоя. Настоящая работа посвящена рассмотрению этой модификации метода времени пролета, а также результатов, полученных с ее помощью.

ТЕОРИЯ

В принципе элементарная теория обсуждаемой разновидности времяпролетной методики с регулируемой толщиной генерационного слоя (в дальнейшем ВПМ-1а) практически ничем не отличается от теории классического метода времени пролета (ВПМ) [1] или его варианта с однородным облучением (ВПМ-2) [2], уже подробно рассмотренных в литературе. Имея в виду анализ зависимости переходного тока от времени, ограничимся рассмотрением этого явления в рамках модели многократного захвата. Эта модель при соответствующем выборе энергетического распределения ловушек по энергии дает адекватное описание различных прыжковых моделей (в отношении формы кривых переходного тока) [18, 19]. Подобная замена ценна тем, что позволяет использовать хорошо апробированные и достаточно точные аналитические решения или численные методы.

Кривая переходного тока в методе ВПМ хорошо известна [1–5] и может быть использована в качестве координатной и временной функции Грина для расчета времяпролетной кривой в методе ВПМ-1а, подобно тому, как это уже сделано для случая однородного облучения [2]. Конечно, в зависимости от характера транспорта носителей заряда вид получаемой кривой изменяется.

Начнем рассмотрение с простейшего случая нормального транспорта. Переходной ток для классической постановки задачи в методе времени пролета (одномерное приближение, режим малого сигнала, униполярная проводимость, пренебрежение диффузионной компонентой тока) имеет следующий вид:

$$j_s = \frac{\sigma_0 e \mu F_0}{L} \left[ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{L - \mu F_0 t}{\sqrt{4Dt}} \right) \right], \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностная плотность электронов (основных носителей заряда), генерированных в виде бесконечно тонкого слоя у переднего электрода,  $e$  – элементарный электрический заряд,  $F_0$  – постоянное и однородное электрическое поле в образце полимера толщиной  $L$ , а  $\operatorname{erfc}(x)$  – дополнительная функция ошибок. Подвижность  $\mu$  и коэффициент диффузии  $D$  – постоянные величины, а время  $t$  отсчитывается от момента импульсной генерации электронов.

Далее принимаем, что в зоне генерации толщиной  $l_g$  плотность мгновенно генерированных электронов постоянна и равна  $n_0 = \sigma_0 / l_g$ . Используя выражение (1) как координатную функцию

Грина, получим формулу для переходного тока в рассматриваемом случае

$$j_{sa} = \frac{\sigma_0 e \mu F_0}{L l_g} \int_0^L H(x/l_g) \left[ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{L - x - \mu F_0 t}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] dx \quad (2)$$

Здесь  $H(\xi) = 1.0$  при  $0 \leq \xi \leq 1.0$  и нулю для всех остальных значений аргумента,  $x$  – координата, направленная вглубь полимера. Для  $l_g = L$  мы автоматически приходим к случаю однородного облучения.

На рис. 1 приведены типичные кривые переходного тока для ряда возрастающих значений толщины зоны генерации. Видно, что с ростом  $l_g$  постепенно сокращается протяженность плато, которое по-прежнему содержит почти горизонтальный участок. Отметим также, что дисперсия времен пролета при этом все больше возрастает.

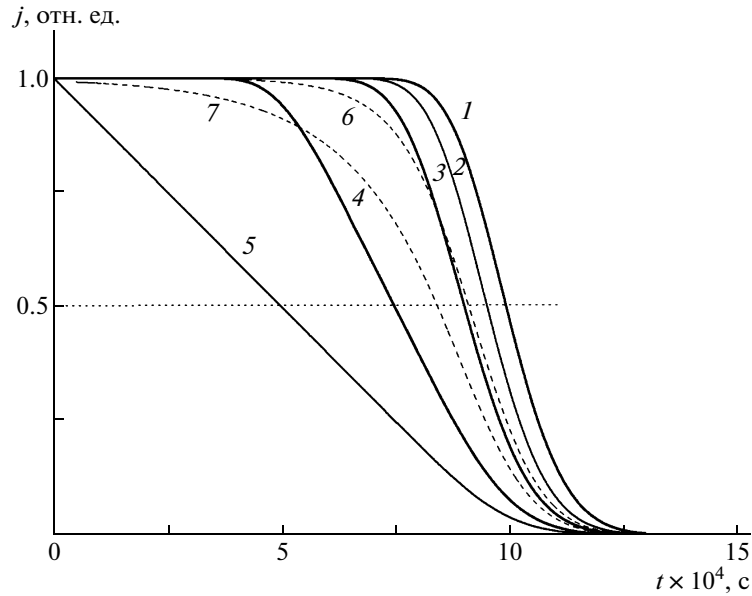
Для сохранения общности рассмотрим также случай экспоненциально спадающей плотности генерации, как это имеет место при фотогенерации носителей заряда. В формуле (2) необходимо только заменить  $H(x/l_g)$  на экспоненту  $\exp(-x/l_g)$ . Полученные расчетные кривые также представлены на рисунке. Отмеченная ранее особенность времяпролетных кривых при увеличении толщины зоны генерации в целом сохраняется, однако плато становится все менее выраженным. В дальнейшем ограничимся применением метода ВПМ-1а на основе электронов низких (5–20 кэВ) энергий, поскольку известно, что они в отличие от фотонов имеют максимальную длину пробега  $l_m$  [2].

Переход к более сложному типу ловушечного распределения, приводящему при больших временах к режиму квазиравновесного транспорта, а значит, и к появлению плато на времяпролетной кривой, несколько усложняет проведение расчетов, но принципиально не меняет нарисованную выше картину. Для конкретности рассмотрим прямоугольное распределение, в котором плотность распределения ловушек постоянна в энергетическом интервале от нуля до максимального значения  $E_*$ , после чего она становится равной нулю.

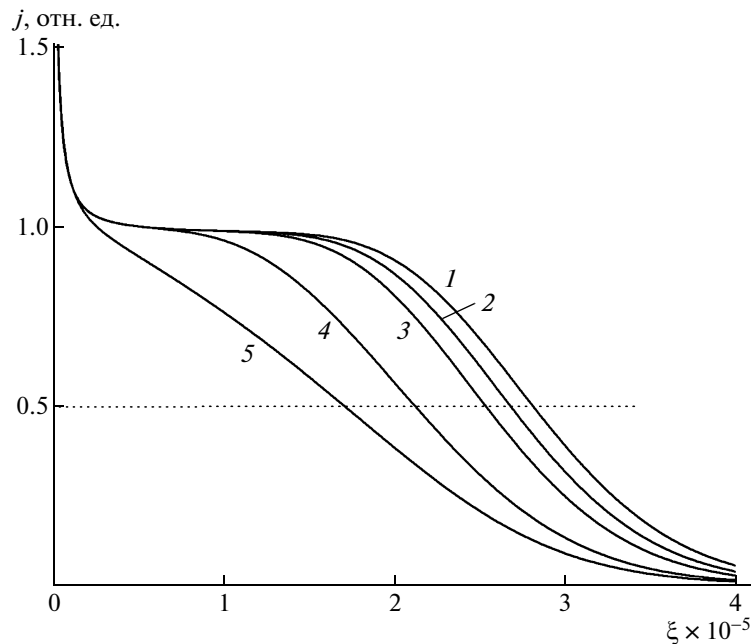
Аналитическое решение для временной зависимости переходного тока с использованием преобразования Фурье получено в работе [20]. В отличие от рассмотренного ранее случая теперь на начальном временном интервале наблюдается неравновесный транспорт носителей заряда, предшествующий образованию плато (рис. 2). Имея в виду важность аналитического результата, полученного в цитируемой статье, приведем окончательное выражение для переходного тока при произвольной толщине зоны генерации  $l_g$  (при его выводе полученное в работе [20] выражение использовано в качестве координатной функции Грина) при  $b \geq 100$

$$\frac{j(\xi)}{j_0} = \int_0^c du (1-u)^{1/2} \int_0^{1-u} \left( \frac{b}{c\xi} \right) \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{2\pi b}} \times \exp[-a\xi + bx \ln(a\xi) - bx \ln(bx) + bx] dx$$





**Рис. 1.** Расчетные времяпролетные кривые при изменяющейся толщине зоны генерации для режима нормального транспорта носителей заряда. Время пролета образца полимера принято равным 1 мс. Толщина зоны генерации (в единицах толщины образца) 0 (1), 0.1 (2, 6), 0.2 (3, 7), 0.5 (4), 0.7 (2) и 1.0 (2) для прямоугольной (1–5) или экспоненциальной (6, 7) зон генерации. Параметр  $W$  для кривой 1 составляет 0.125.



**Рис. 2.** Времяпролетные кривые при изменяющейся толщине прямоугольной зоны генерации, рассчитанные в рамках модели с прямоугольным распределением ловушек по энергии. Толщина зоны генерации (в единицах толщины образца) 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4) и 1.0 (5). Параметр  $W$  для кривой 1 составляет 0.28, в момент пролета  $\xi = 2.82 \times 10^{-5}$ .

Здесь  $\xi$  — время, измеренное в единицах времени пролета  $t_{dr}^{\circ}$  для электронов в проводящем состоянии с подвижностью  $\mu_0$  ( $t_{dr}^{\circ} = \frac{L}{\mu_0 F_0}$ );  $j_0$  — начальное значение плотности тока, равное  $\frac{\sigma_0 \mu_0 F_0 e}{L}$ . Параметр  $a$  определяется через  $\varepsilon_* = \frac{E_*}{kT}$ , среднее число скачков

для пролета  $N = \frac{L}{\mu_0 \tau_0 F_0}$ , время жизни электронов в проводящем состоянии  $\tau_0$  и  $m = v_0 \tau_0$  как  $a = Nm \exp(-\varepsilon_*)$ , где  $v_0$  — частотный фактор. Кроме того,  $b = N/\varepsilon_*$ , а  $c = l_g/L$ .

Анализ приведенных данных показывает, что при возрастании  $l_g$  до  $\sim 1/2L$  плато или сохраняется при его соответствующем сокращении (рис. 1),

или все же легко угадывается при приближении ожидаемого времени пролета к времени установления режима квазиравновесного транспорта (рис. 2).

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА ВПМ-1а

Обсуждаемый метод предложен для выяснения роли поверхностного слоя на контакте полимер–металл в формировании времяпролетной кривой и исключения этого влияния для приповерхностной генерации носителей заряда или их инжекции из генерационного слоя. При энергии электронов пучка 5–7 кэВ их максимальный пробег в полимерах не превышает 1.5 мкм и поэтому используется в качестве стандартной энергии электронов при проведении исследований по методу ВПМ на образцах полимеров, толщина которых больше 15 мкм [2]. Вопрос о возможном влиянии поверхностных слоев полимера неоднократно обсуждался ранее [14, 21]. Основные используемые положения следующие.

При всех известных способах формирования контакта металл–полимер на границе раздела образуется межфазная область, так называемый *I*-слой, обладающий комплексом физико-химических, структурных и электрофизических свойств, отличающихся от таковых в объеме полимера. Как правило, это более дефектная часть полимерного образца. Протяженность слоя невелика (0.1–0.2 мкм, достигая в редких случаях 2 мкм) [22].

В методе ВПМ по крайней мере некоторая (а, возможно, и большая) часть носителей заряда неизбежно стартует из *I*-слоя, прилегающего к облучаемому электроду, со всеми вытекающими отсюда последствиями. Следовательно, при практическом использовании метода необходимо проявлять повышенную осторожность, особенно при интерпретации данных в рамках той или иной теоретической модели. Известно, что все они разработаны для однородного твердого тела и, естественно, не учитывают гетерогенную структуру реального образца полимера.

Основная идея метода достаточно проста. При постепенно увеличивающейся энергии электронов пучка  $E_e$  возрастает максимальный пробег  $l_m$ , так что при этом уменьшается относительная доля энергии  $\beta_s$ , поглощенной в поверхностном слое, по сравнению с долей энергии, поглощенной в объеме  $\beta_v$  (естественно, что  $\beta_s + \beta_v = 1.0$ ). Соответственно форма кривой переходного тока изменяется от начальной (плато или даже плато с подъемом к его концу) к конечной, характерной для объемного транспорта. Если это изменение происходит в соответствии с кривыми *I*–5 на рис. 1, то транспорт носителей заряда – гауссов. В противном случае он таковым не является.

Для удобства интерпретации экспериментальных данных, получаемых по методу ВПМ-1а, при-

ведем данные по максимальным пробегам и характеру пространственного распределения поглощенной энергии для электронов в диапазоне энергий 5–50 кэВ [2, 23–25]. Так, в допированном ПК [25]

$$l_m = 31(E_e/43)^{1.67}, \quad (3)$$

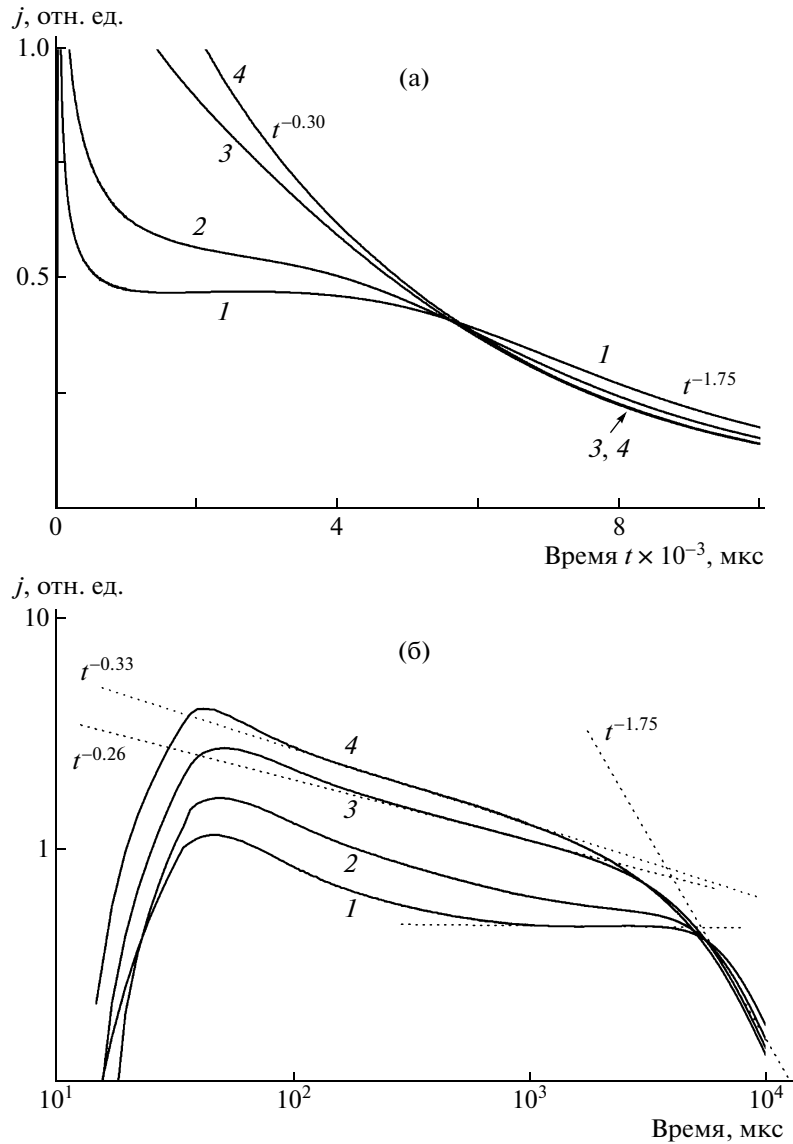
где пробег выражен в микронах, а энергия электронов – в кэВ. Если принять, что на облучаемой поверхности плотность поглощенной энергии равна единице (определяется величиной удельной потери энергии электронов с энергией  $E_e$  и плотностью потока электронов), то с продвижением вглубь образца она постепенно возрастает до 2.3–2.5 на глубине  $(0.3–0.35)l_m$ , достигая в этой плоскости максимума. Затем поглощенная энергия монотонно спадает и обращается в нуль на глубине  $l_m$ . В первом приближении можно принять, что плотность генерации вообще однородна в зоне облучения толщиной  $\approx 0.8l_m$ . Для наших целей данное приближение вполне достаточно. В остальном методика проведения эксперимента совершенно аналогична описанной ранее [2, 9–11, 13, 14, 17].

Для проведения испытаний использованы образцы ПК, допированного 30 мас. % ароматического гидразона ДЭШ (обозначение стандартное [26]). Образцы приготовлены в исследовательской лаборатории фирмы “Eastman Kodak” (США) по принятой технологии, при которой слой молекулярно допированного полимера наносится на пленку ПЭТФ толщиной 180 мкм с напыленным полупрозрачным слоем никеля (генерационный слой Se, однако, не наносился) [27]. Образцы нарезали в Москве и напыляли плотный (порядка 0.1 мкм) верхний электрод из Al или Ag.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что наблюдается заметный разброс вида времяпролетных кривых, особенно в области времен пролета, для образцов молекулярно допированных полимеров, приготовленных по одной и той же методике из одного и того же маточного раствора. Так и в настоящей работе на образцах допированного ПК наблюдали и идеальное плато, и допролетные участки с нарастанием тока и с пологим спадом к его концу. Основное внимание следует, безусловно, уделить именно первому случаю, поскольку в литературе появление плато на времяпролетной кривой принимается за доказательство выхода транспортного процесса на квазистационарный режим [1]. Заметим, что и двум другим формам допролетного участка придается то же значение, лишь бы фиксация участка с характерным изломом могла быть надежно проведена в линейных, а не логарифмических координатах [1, 4, 5].

На рис. 3а представлена времяпролетная кривая *I*, полученная в образце допированного ПК толщиной 14 мкм при его облучении импульсом электронов с энергией 7 кэВ длительностью



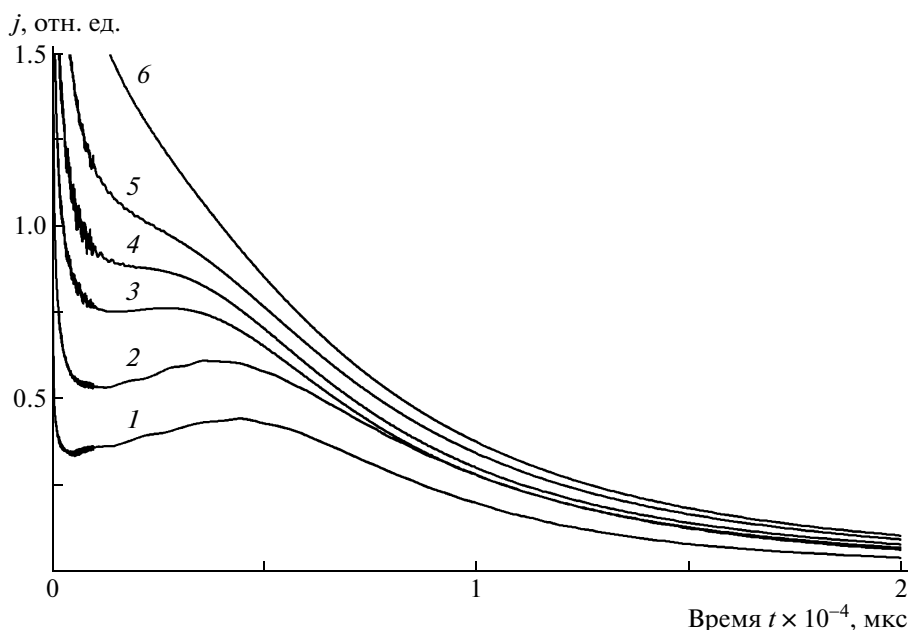
**Рис. 3.** Экспериментальные кривые переходного тока, зарегистрированные в образце допированного ПК, в линейных (а) и логарифмических (б) координатах при изменяющейся энергии электронов пучка 7 (1), 14 (2), 23 (3) и 50 кэВ (4).

25 мкс (электрическое поле  $4 \times 10^7$  В/м). Определенная по стандартной процедуре [1, 4, 5] относительная длительность послепролетного хвоста кривой  $W = 0.46$ , что типично для допированного ПК. Согласно литературным данным, этот параметр изменяется в пределах 0.30–0.55 при комнатной температуре [1]. Подвижность дырок, найденная по моменту окончания плато, составляет  $7.5 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/В с и  $4.0 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/В с, если расчет произведен по времени полуспада тока, опять же в хорошем согласии с опубликованными результатами [1, 2, 28].

Повышение энергии электронов пучка до 14 кэВ (кривая 2) сопровождается заметным изменением хода времяпролетной кривой: плато определенно исчезает, а допролетный участок становится мягко спадающим (наиболее часто цитиру-

емое поведение “плато” [1, 2, 12, 29]). Для этой кривой зона генерации расширилась от 1.5 до ~4.8 мкм, т.е. от  $1/9$  до  $\sim 1/3L$ . При дальнейшем увеличении энергии электронов до 23 кэВ ( $l_g \approx 11.2$  мкм) ход времяпролетной кривой 3 приобретает вид, характерный для дисперсионного транспорта. Для этой кривой определение времени пролета в линейном масштабе уже невозможно, как и для кривой 4, отвечающей энергии электронов 50 кэВ (режим практически однородного облучения).

На рис. 3б те же кривые приведены в логарифмических координатах. Здесь уже хорошо видно, что все кривые имеют много общего. Степенные спады тока сразу после окончания импульса достаточно близки ( $t^{-0.4 \pm 0.1}$ ), а в области послепролетных времен они практически совпадают, снижаясь по степенному закону  $t^{-1.8}$ . Основные отличия



**Рис. 4.** Экспериментальные кривые переходного тока, зарегистрированные в еще одном образце допированного поликарбоната (см. текст) при изменяющейся энергии электронов пучка 4 (1), 7 (2), 11,2 (3), 14 (4), 17 (5) и 23 кэВ (6).

чия наблюдаются в области времен пролета, длительность плато составляет  $\sim 0.6$  декады. Таким образом, ожидаемого для квазиравновесного транспорта влияния толщины генерационного слоя на длительность плато не происходит. При незначительном увеличении  $l_g$  всего до  $1/3L$  плато исчезает, а при дальнейшем росте толщины зоны генерации времяпролетная кривая принимает форму, не позволяющую уже определить время пролета. Для этого необходимо перестроить кривую в логарифмических координатах. При  $l_g \geq 0.4L$  ход переходного тока полностью соответствует выводам теории многократного захвата для дисперсионного параметра  $\alpha \approx 0.75$ .

Интересно, что для образца, вырезанного из той же пленки, но с “плато”, нарастающим к его концу, последовательность изменения формы тока такова, что при определенной толщине генерационного слоя формируется настоящее плато с последующим его исчезновением (рис. 4). И наоборот, начально регистрируемое “ниспадающее плато” закономерно усиливается и затем переходит в бесформенную кривую, характерную для дисперсионного транспорта.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненные исследования показали, что появление плато на кривой переходного тока в методе времени пролета — недостаточное доказательство квазиравновесности транспорта носителей заряда. То же самое можно сказать и о независимости дрейфовой подвижности от толщины образца (в данной работе не исследован-

ная, но не вызывающая сомнения [1]). С позиций настоящей работы этот удивительный факт получает разумное объяснение.

Изменение толщины образца (от нескольких микрон до почти 100 микрон) не затрагивает толщины генерационного слоя и таким образом сохраняет условия для специфического сложения токов носителей заряда, дрейфующих по приповерхностному слою и объему полимера соответственно. Нами ранее уже неявно применен новый метод для доказательства значительной роли, которую играет приповерхностный слой в формировании времяпролетной кривой [30]. В этой работе показано, что плато с заметным подъемом к своему концу существенно уплощается с ростом энергии электронов пучка от 3 до 6 кэВ, а при энергии 14 кэВ было зафиксировано настоящее плато (эксперименты выполнены на молекулярно допированном полимере того же состава).

Следует напомнить, что форма времяпролетных кривых при объемной генерации (метод ВПМ-2) всегда соответствует выводам теории дисперсионного транспорта, а предложенная разновидность метода времени пролета столь же законна, как и основной метод времени пролета. Также укажем, что на раннем этапе подобных исследований с применением оптического метода времени пролета в середине 70-х годов были получены данные, на основании которых и появилось само понятие дисперсионного транспорта [31]. Более того, для ПК, допированного *n*-изопропилкарбазолом, приводится значение дисперсионного параметра (0.75) [32], как и в настоящей работе.

Для правильного понимания природы плато на кривых переходного тока большое значение могли

бы иметь экспериментальные и теоретические результаты статей [33, 34], оказавшиеся практически не замеченными исследователями. Столь же спорная ситуация с транспортом дырок в халькогенидном стекле  $As_2Se_3$ , однозначно решенная в пользу дисперсионного транспорта в ходе исследований Kastner с соавторами [35, 36] опять же с применением методов времени пролета и фотопроводимости, также оказалась неустраиваемой.

В литературе высказана альтернативная точка зрения, согласно которой возможно и отличное от предложенного в настоящей работе объяснение приведенных экспериментальных данных [7, 15, 16]. Действительно, при увеличении области генерации все большая часть полимера облучается ионизирующим излучением (в пределах облучается весь объем полимера), в результате увеличивается область дисперсионного транспорта, связанная с образованием заряженных центров, и сокращается область квазиравновесного транспорта. При облучении всего объема полимера транспорт становится полностью дисперсионным, плато исчезает, что и наблюдается в эксперименте. Подобное качественное объяснение экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, желательнее подтвердить численными расчетами при одном наборе параметров модели дипольного стекла [7, 15].

## ВЫВОДЫ

Разработан и апробирован новый вариант метода времени пролета, специально предназначенный для проверки физического смысла появления неспадающего участка (плато) на кривой переходного тока. Реализуемое в новом методе регулируемое увеличение толщины зоны генерации от 0.5 до 7–10 мкм позволяет, по мнению авторов, однозначно ответить на вопрос, является ли возникновение плато указанием на установление в изучаемом полимере квазиравновесного транспорта или должно объясняться влиянием приповерхностного слоя на границе раздела электрод–полимер.

Авторы выражают искреннюю благодарность д-ру D.S. Weiss за приготовление образцов допированного поликарбоната и д-ру L.V. Schein за общую координацию работы и ряд полезных замечаний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Xerography. New York: Marcel Dekker, 1998.
2. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаетев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
3. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1981. V. 107. № 1. P. 9.
4. Richert R., Pautmeier L., Bässler H. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 5. P. 547.
5. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
6. Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M., Parris P.E., Vannikov A.V. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 20. P. 4472.
7. Новиков С.В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 2. С. 191.
8. Novikov S.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. P. 2584.
9. Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаетев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1704.
10. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаетев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 9. С. 1730.
11. Тютнев А.П., Саенко В.С., Ихсанов Р.Ш., Абрамов В.Н., Пожидаетев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 1. С. 33.
12. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Ikhsanov R.Sh. // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. 215219.
13. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаетев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 523.
14. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаетев Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2104.
15. Новиков С.В., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 3. С. 534.
16. Ванников А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 12. С. 2123.
17. Колесников В.А., Саенко В.С., Тютнев А.П., Пожидаетев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 57.
18. Schönherr G., Bässler H., Silver M. // Phil. Mag. B. 1981. V. 44. № 3. P. 369.
19. Silver M., Schönherr G., Bässler H. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. № 3. P. 352.
20. Rudenko A.I., Arkhipov V.I. // J. Non-Cryst. Solids. 1978. V. 30. P. 163.
21. Тютнев А.П., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаетев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2160.
22. Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер–металл. СПб.: Изд-во Рос. гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена, 2000.
23. Gross B., Gerhard-Multhaupt R., Labonte K., Berraisoul A. // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. № 2. P. 93.
24. Тютнев А.П., Доронин А.Н., Саенко В.С., Садовничий Д.Н., Пожидаетев Е.Д. // Космические исследования. 2002. Т. 40. № 2. С. 142.
25. Тютнев А.П., Саенко В.С., Кундина Ю.Ф., Доронин А.Н., Зинченко В.Ф., Пожидаетев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 5. С. 337.
26. Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
27. Gruenbaum W.T., Lin L.-B., Magin E.H., Borsenberger P.M. // Phys. Status Solidi. B. 1997. V. 204. № 2. P. 729.
28. Mack J.X., Schein L.B., Peled A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 11. P. 7500.
29. Schein L.B., Scott J.C., Pautmeier L.T., Young R.H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1993. V. 228. P. 175.
30. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A. // High Performance Polymers. 2005. V. 17. P. 175.
31. Scher H., Montroll E.W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
32. Mort J., Pfister G., Grammatica S. // Solid State Commun. 1976. V. 18. № 6. P. 693.
33. Pfister G. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 8. P. 3676.
34. Pfister G., Scher H. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 4. P. 2062.
35. Khan B.A., Kastner M.A., Adler D. // Solid State Commun. 1983. V. 45. № 2. P. 187.
36. Monroe D., Kastner M.A. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 8881.

УДК 541.64:536.7

## ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы*

Проанализированы литературные данные, посвященные процессам залечивания межфазной поверхности в полимерах. Выявлены особенности поведения приведенных в контакт поверхностей полимерных пленок, находящихся в каучукоподобном и стеклообразном состоянии, а также в гетерофазных полимерных системах. Рассмотрены особенности залечивания поверхностей раздела полимеров, способных к химическим реакциям друг с другом. Особое внимание уделено анализу явлений на новых поверхностях раздела, образующихся при деформации полимеров в различных физических состояниях. Обсуждены процессы залечивания полос сдвига и крейзов при отжиге деформированных полимерных стекол. Отмечены возможности практического использования рассмотренных явлений при создании новых видов нанокompозитов с полимерной матрицей.

### ВВЕДЕНИЕ

Не вызывает сомнений тот факт, что практически любое воздействие на полимер, например нагревание (охлаждение), одноосное растяжение (сжатие), приложение гидростатического давления (и его снятие) и т.д. приводит к изменению его объема и(или) формы. А это означает, что указанные воздействия сопровождаются увеличением или уменьшением (залечиванием) площади поверхности полимера. Следовательно, при любых видах воздействия на полимер наблюдаются процессы, связанные с массопереносом материала из объема в поверхность или из поверхности в объем (залечивание). В свою очередь комплекс явлений, происходящих на фазовых границах полимеров и разного рода полимерных систем, имеет очевидное фундаментальное и прикладное значение. Увеличение площади межфазной поверхности требует энергетических затрат, в то время как обратный процесс залечивания происходит самопроизвольно под действием теплового молекулярного движения. В частности, явления на межфазных границах полимеров важны для таких прикладных проблем, как адгезия и адгезионная прочность, смачивание и деветтинг, монолитизация порошков, создание полимерных смесей и т.д.

В настоящем обзоре будут подробно рассмотрены имеющиеся данные о самопроизвольно

идущих процессах залечивания межфазной поверхности в полимерах и разного рода полимерных системах. Авторы понимают, что при этом им придется затронуть целый ряд смежных областей науки о полимерах, поскольку, как было отмечено выше, процессы развития и залечивания поверхностей раздела полимера наблюдаются при самых разных, практически любых воздействиях. В то же время подробное изложение материала смежных областей науки в рамках данного обзора не является необходимым и в принципе неосуществимо. Такой материал будет использован в ограниченном объеме и только в контексте главной его задачи — рассмотрении процессов залечивания в полимерных системах. Особое внимание авторы хотели бы уделить полученным в последние годы данным о структуре и свойствах поверхностных слоев аморфных полимеров, что позволяет по-новому взглянуть на некоторые процессы, происходящие на их межфазной поверхности.

### ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Когда две плоские поверхности одного и того же полимера приводят в контакт выше его температуры стеклования  $T_g$ , межфазная граница между ними обычно постепенно исчезает и материал становится монолитным. Впервые это явление было описано в основополагающей монографии С.С. Воюцкого, который дал ему следующее определение: “Под аутогезией или самослипанием подразумевается способность двух приведенных в соприкосновение поверхностей одного и того же вещества давать прочную связь, препят-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00411-а и 09-03-00430а), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4897.2006.3) и Госконтракта № 02.523.11. 3009).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).

ствующую их разделению по месту контакта” [1]. Термины “аутогезия” и “самослипание” носят несколько ограниченный характер, так как относятся к взаимодействию двух плоских поверхностей одного и того же полимера. В настоящем обзоре будут рассмотрены гетерофазные полимерные контакты, а также изменение площади межфазной поверхности полимера в результате действия механического напряжения и гидростатического давления. Аналогичные процессы самопроизвольного уменьшения площади межфазной поверхности иногда называют “коагуляцией” – слипанием и “коалесценцией” – слиянием. При рассмотрении процессов получения блочных стеклообразных полимеров из их порошков разумно использовать термин “монолитизация”. Для обозначения всех перечисленных процессов будем использовать главным образом более общий термин “залечивание”, который обычно применяют для описания любых процессов, связанных с изменением (уменьшением) площади свободной поверхности раздела.

В самом общем виде изменение площади межфазной поверхности полимера связано с диффузией макромолекул через место контакта идентичных полимерных поверхностей. В пользу данного положения С.С. Воюцкий приводит то обстоятельство, что “...все факторы, увеличивающие тепловое движение, способствуют аутогезии и, наоборот, факторы, замедляющие диффузию, снижают аутогезию” [1]. По сути процесс аналогичен смешению двух объемов одной и той же жидкости. Своеобразие полимерных систем в этом случае заключается в особенностях молекулярного движения полимерных цепей при указанном смешении.

Наиболее полно и адекватно они были выявлены в так называемой рептационной модели молекулярного движения [2]. Идея диффундирующей отдельной цепи в геле обеспечивает простое решение сложных многомерных проблем, и в первую очередь динамики полимерных расплавов. При допущении, что каждая цепь существует в трубке, образованной ограничениями зацеплений, сложная многоцепная динамическая проблема была эффективно решена для отдельной цепи как одномерная диффузионная задача. Решение представляется формулой  $L^2 = 2D_1t$ , где  $L$  – криволинейная диффузионная длина цепи вдоль оси ее трубки,  $D_1 \sim 1/M$  – одномерный коэффициент диффузии. Время рептации зависит от ММ как  $\tau_d \sim M^3$ . За это время центр массы сдвигается на расстояние  $R_g$  (радиус вращения макромолекулы). Поскольку  $R_g^2 = 2D\tau_d$ , коэффициент диффузии  $D$  ведет себя как  $D \sim M^2$ . Результирующий скейлинговый закон для динамики расплавов хорошо применим в терминах разработанной модели [2] и широко используется для большого мас-

сива экспериментальных данных, характеризующих поведение и свойства полимерных жидкостей и твердых тел. Хорошее соответствие теории и эксперимента позволяет полагать, что подход, предлагаемый Де Женом [2] для описания диффузионных процессов в растворах и расплавах полимеров, адекватно описывает реальные физические процессы.

Молекулярная интерпретация процесса залечивания связана с явлением самодиффузии в блочных полимерах, но эти явления не идентичны. В самодиффузии полимерные клубки движутся на расстояние, во много раз большие, чем их средний диаметр. Процесс залечивания завершается за время, необходимое для перемещения клубков на величину, составляющую половину их размеров на их пути через границу раздела. Данный процесс приводит к полной монолитизации указанной границы и восстановлению сплошности полимера. Время залечивания может быть сравнимо с временем конфигурационной релаксации полимерной цепи. В теории теплового движения, описываемой рептационной моделью [2], время рептации означает время, необходимое для диффузии макромолекулы на расстояние, пока она “помнит” свою трубку.

Как известно [3], для полимеров, находящихся выше  $T_g$ , характерны весьма различные виды молекулярного движения, обусловленные необратимым перемещением макромолекул. Возникает вопрос о том, какие именно кинетические единицы ответственны за процесс залечивания межфазной поверхности полимера. В этой связи кажутся важными результаты работы [4], в которой независимым образом были получены две дисперсии латексных частиц на основе сополимеров ПММА и ПИБ, один из которых содержал 0.37 моля привитых звеньев нафталина (донор), дававшего N-меченный (дисперсия 1) латекс, а другой – 0.37 моля привитых звеньев пирена (акцептор), дававшего P-меченный (дисперсия 2) латекс того же полимера. Тонкие (2–3 мкм) пленки получали смешением дисперсий 1 и 2 указанных латексов в гептане с последующим их высушиванием на поверхности кремниевой пластины. Далее методом флуоресценции следили за взаимодействием 1 и 2 в полученной пленке, происходящими при отжиге в области 110–220°C. Параллельно наблюдали за процессом монолитизации (залечиванием границ раздела) в полученной пленке по ее прозрачности. В указанных экспериментах было найдено время залечивания при различных температурах. Параллельно с помощью флуоресценции определяли перенос энергии между нафталиновыми и пиреновыми метками в молекулах сополимеров ПММА и ПИБ в тех же температурно-временных диапазонах. В результате проведенных экспериментов были установлены энергии активации двух процессов: залечи-

вания межфазных границ раздела и самодиффузии. Оказалось, что энергия активации залечивания составляет 41.1 кДж/моль, в то время как для процесса самодиффузии – 125.4 кДж/моль. Ранее [5] для процесса монолитизации частиц сополимеров на основе ПММА и ПИБ методом флуоресценции было получено несколько более высокое значение энергии активации (154.7 кДж/моль) при отжиге ПММА выше  $T_g$ . Для слияния латексных частиц на основе ПБМА энергия активации составила 158.8 кДж/моль [6]. Как было достаточно давно предположено J. Ferry [7], такие значения энергии активации характеризуют движение основной цепи полимера. Поскольку энергия активации залечивания в 3 раза меньше, чем самодиффузии, полученный результат означает, что процесс залечивания межфазной границы в полимере, находящемся выше его  $T_g$ , обеспечивается существенно менее масштабным молекулярным движением.

В работе [8] фотонный трансмиссионный метод был использован для изучения эволюции прозрачности (залечивания) пленок из латексов высоко- и низкомолекулярных образцов ПММА. Пленки получены при отжиге латексов выше  $T_g$  в течение различных промежутков времени. Обнаружено, что интенсивность проникающих фотонов от этих пленок возрастает с увеличением длительности отжига. Из кривых зависимости интенсивности проникающих фотонов от времени выделены две разные стадии залечивания. В первых, это стадия, связанная со смыканием стенок микропустот и, во-вторых, собственно процессом взаимодиффузии через границу раздела. Были определены энергии активации вязкого течения  $\Delta H$  и движения основной цепи  $\Delta E_b$ :  $\Delta H = 150, 134$  кДж/моль,  $\Delta E_b = (142-199)$  и  $(59$  до  $98)$  кДж/моль при отжиге низко- и высокомолекулярных пленок соответственно. Определение условий, при которых процесс залечивания оказывается завершенным, позволило использовать принцип температурно-временной суперпозиции для оценки значения энергии активации процесса залечивания 188 и 117 кДж/моль для низко- и высокомолекулярных образцов.

В работе [9] процесс залечивания поверхностей исследовали, измеряя изменение прочности между двумя приведенными в контакт пленками ПС при температуре на  $20^\circ\text{C}$  выше его  $T_g$ . Впервые эта методика была использована для изучения процессов аутогезии в работе [10]. Обнаружено, что время развития прочности следует закону  $\sim t^{1/4}$ , что согласуется с молекулярной динамикой репационной модели де Жена [2]. Энергия активации  $E = 401$  кДж/моль при  $113.5^\circ\text{C}$ , что близко значению  $E = 389.5$  кДж/моль, предсказываемому уравнением Вильямса–Ландела–Ферри с использованием  $C_1 = 13.7$  и  $C_2 = 50$  при  $T_g = 100^\circ\text{C}$ .

Время полного залечивания при  $118^\circ\text{C}$  составило  $\approx 256$  мин, что по порядку соответствует величине времени вязкоупругой релаксации, необходимому для диффузии полимерной цепи на расстояние, равное среднеквадратичному расстоянию между ее концами.

Аналогичные по смыслу явления наблюдаются также при изучении залечивания межфазных границ двух термодинамически совместимых полимеров. Так, в работе [11] исследованы процессы, происходящие при контакте пластин двух совместимых полимеров *цис*-1,4-ПИ и 1,2-ПБ. Было установлено, что величина адгезии между ними растет во времени и через  $10^3$  мин достигает значений, соответствующих аутогезии чистого ПИ, после чего не изменяется. Вероятно, рост адгезии и совместимость в смесях ПБ и ПИ определяются не параметром взаимодействия, который для двух полимерных углеводородов очень мал. Авторы полагают, что движущей силой взаимной диффузии компонентов в этом случае является выигрыш в комбинаторной энтропии [11].

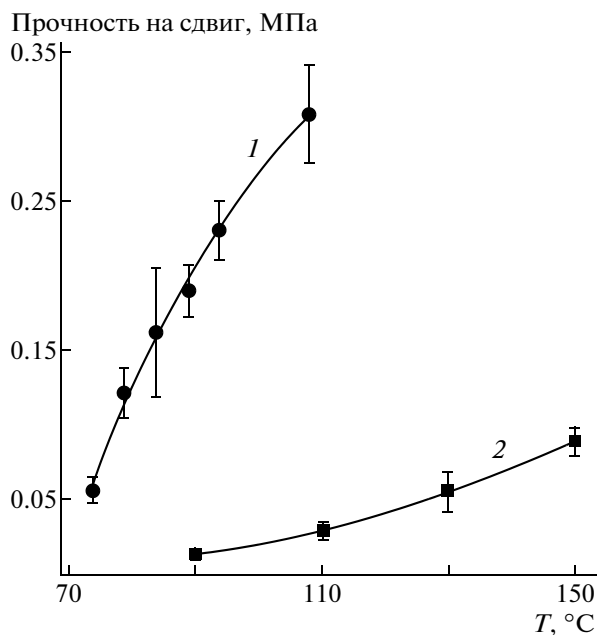
Как следует из представленных данных, процесс залечивания межфазных поверхностей обусловлен высокой интенсивностью молекулярного движения, характерного для высокоэластического состояния полимера, на границе раздела фаз. Изменение интенсивности молекулярного движения сильнейшим образом отражается на процессе залечивания границ раздела. Так, в работе [12] образцы сополимера стирола с акрилонитрилом подвергали  $\gamma$ -облучению дозой 0–800 Мрад. В результате происходило молекулярное сшивание полимера, зависящее от дозы облучения. Показано, что наличие сшивок значительно увеличивает время залечивания по сравнению с исходным полимером выше  $T_g$  исходного сополимера стирол–акрилонитрил. Полагают, что обнаруженные эффекты связаны с подавлением молекулярной подвижности в сшитых образцах по сравнению с линейным полимером.

Подытоживая изложенное выше, можно заключить, что залечивание межфазных поверхностей в каучукоподобных полимерах обусловлено диффузионным переносом через межфазные границы, который прямо связан с их молекулярной подвижностью. Эти процессы следуют хорошо известным законам диффузии и самодиффузии макромолекул и(или) их фрагментов.

#### ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Итак, залечивание межфазных поверхностей в каучукоподобных полимерах контролируется диффузионными процессами, характерными для полимерных цепей и(или) их фрагментов. По сути такой механизм массопереноса ничем не отли-





**Рис. 1.** Зависимость сдвиговой прочности от температуры залечивания для аморфных-аморфных (1) и кристаллических-кристаллических (2) контактов пленок ПЭТФ. Время залечивания 30 мин [16].

чается от соответствующих процессов, имеющих место в расплавах и концентрированных растворах полимеров.

Возникает вопрос, возможны ли процессы залечивания межфазных поверхностей в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, где, казалось бы, крупномасштабное молекулярное движение заморожено?

Ответ на этот вопрос был получен в цикле исследований, выполненных в последние годы в работах Ю. Бойко с соавторами [13, 14, 16–20]. В них для оценки процессов залечивания межфазных поверхностей был использован экспериментальный подход, примененный в цитированной выше работе по залечиванию границ раздела в каучукоподобных полимерах [9]. Процесс залечивания оценивали по нарастанию прочности связи, возникающей при наложении двух фрагментов полимерной пленки друг на друга и выдержке их под небольшим сжимающим напряжением. После этого образцы извлекали из сжимающего устройства и измеряли прочность возникающего контакта на сдвиг.

Так, в работе [13] исследовали связывание ПС–ПС ( $M_w = 2.25 \times 10^5$ ) поверхностей, приведенных в контакт, и энергию разрушения  $G$  измеряли как функцию времени залечивания  $t_h$  и температуры залечивания  $T_h$ . Было показано, что  $G$  растет пропорционально  $t_h^{1/2}$  при  $T_h = T_g - 33^\circ$  и  $\lg G$  пропорционален  $1/T_h$  при  $T_g - 43^\circ\text{C} > T_h < T_g - 23^\circ\text{C}$ .

Наименьшая измеренная величина  $G = 1.4 \text{ Дж/м}^2$  была по крайней мере на порядок больше, чем работа адгезии ПС-поверхностей. Близкие величины  $G = 8\text{--}9 \text{ Дж/м}^2$  были получены для поверхностей полидисперсного ПС и монодисперсного ПС с другой ММ. Данный факт свидетельствует о том, что процесс залечивания поверхностей раздела в ПС не зависит от его полидисперсности. Эти наблюдения указывают на то, что рост  $G$  на поверхностях ПС–ПС в исследованном температурном интервале (ниже  $T_g$ ) контролируется диффузией сегментов цепей, хотя в таких условиях крупномасштабная молекулярная подвижность должна быть подавлена.

Влияние ММ на процесс залечивания поверхности ПС было подробно исследовано в работах [14, 15]. Для обычного и сверхвысокомолекулярного ( $1.1 \times 10^6$ ) ПС была измерена прочность возникающего контакта ниже  $T_g$  в интервале времен от 10 мин до 24 ч. Для сверхвысокомолекулярного ПС прочность контакта всегда была выше, чем для обычного ПС. Однако различие при температурах залечивания ниже  $T_h = T_g - 13^\circ\text{C}$  становилось незначительным. Исследование кинетики нарастания прочности двух ПС-фаз, находящихся в контакте при  $T_h$  на 33 и 23 $^\circ\text{C}$  ниже  $T_g$ , приводит авторов [14, 15] к выводу о том, что залечивание границы раздела происходит путем диффузии сегментов цепей, аналогично тому, как это имеет место выше  $T_g$ .

Процессы залечивания характерны для межфазных поверхностей любых стеклообразных полимеров. Например, в работе [16] залечивание поверхности раздела было изучено для двух образцов аморфного ПЭТФ и двух образцов кристаллического ПЭТФ разных ММ выше и ниже  $T_g$  блочного полимера. Показано, что прочность на границе раздела аморфных ПЭТФ нарастает без какого-либо скачка при  $T_g$  и развитие прочности на границах раздела аморфный/аморфный и аморфный/кристаллический ПЭТФ происходит во времени по степенному закону с показателем, равным 1/4. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях имеет место диффузионно-контролируемый процесс. В то же время скорость нарастания прочности на границе кристаллических поверхностей ПЭТФ была по крайней мере на один порядок ниже в тех же условиях, чем скорость нарастания прочности на аморфных поверхностях (рис. 1). Полученный результат означает, что процесс залечивания обусловлен взаимодиффузией макромолекул через межфазную границу с образованием сетки зацеплений, способной нести механическую нагрузку. Естественно, что данный процесс менее выражен для кристаллического ПЭТФ, у которого часть цепей на границе раздела включена в кристаллическую решетку и не может участвовать в диффузионном процессе.

Аналогичные процессы наблюдали и в том случае, если в контакт приводятся совместимые полимерные пары. Так, в работах [17–20] исследовали нарастание прочности при приведении в контакт двух термодинамически совместимых полимеров – ПС и полифениленоксида (ПФО). С этой целью поверхность пленок указанных полимеров соединяли и выдерживали разное время в контакте при различной температуре, но всегда ниже  $T_g$ . Оказалось, что в результате такой выдержки как между контактирующими поверхностями одной природы (ПС–ПС и ПФО–ПФО), так и при создании гетерофазного контакта (ПС–ПФО) прочность растет пропорционально  $t^{1/4}$ , т.е. этот процесс контролируется диффузионным молекулярным движением рептационного типа (рис. 2). Полученный результат однозначно свидетельствует о высокой сегментальной подвижности на полимерных поверхностях в температурной области значительно ниже объемной  $T_g$ .

Таким образом, твердо установлено, что для приведенных в контакт поверхностей стеклообразных полимеров характерны процессы залечивания межфазной поверхности. Закономерности этих процессов подчиняются законам диффузии и ничем не отличаются от тех, которые наблюдаются в полимерах, находящихся выше их  $T_g$ . На первый взгляд, это кажется необычным, поскольку считается, что ниже  $T_g$  в полимерах “заморожено” крупномасштабное молекулярное движение.

Однако исследования последних лет легко разрешают это кажущееся противоречие. Несомненный интерес представляют работы, направленные на изучение особенностей молекулярных движений в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров, выполненные начиная с середины 90-х годов XX века. Речь идет о толщине пленок и полимерных слоев в десятки–сотни нанометров. Развитие ряда новых методов исследования, позволяющих надежно установить характер молекулярного движения в столь тонких слоях, привело к открытию целого ряда удивительных эффектов.

В контексте данного обзора важно хотя бы кратко проанализировать имеющиеся литературные данные относительно особенностей молекулярного движения в тонких (нанометровых) слоях стеклообразных полимеров. Такие исследования основаны главным образом на механическом зондировании поверхности блочных полимеров. Наиболее эффективными для этой цели оказались методики разного рода, в основе которых лежит принцип атомно-силового микроскопа [21, 22]. Дело в том, что механический отклик поверхности полимера сильнее всего зависит от его физического состояния. В цитируемых исследованиях удалось не только определить локальную температуру стеклования, но и оценить ди-

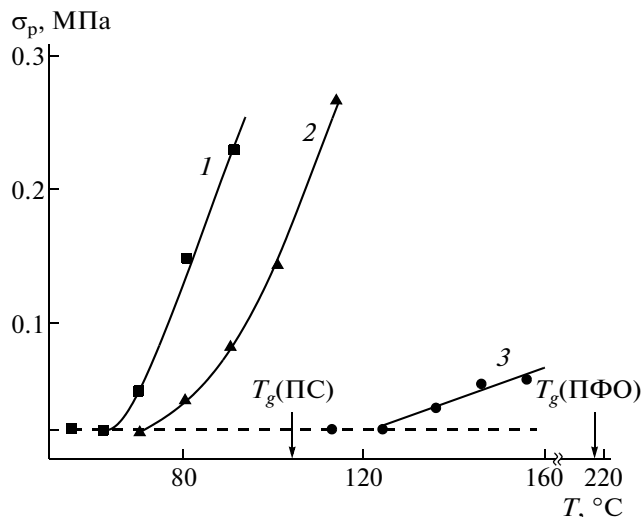


Рис. 2. Прочность на границе раздела фаз как функция температуры контакта при времени контакта 2 мин для границ раздела ПС–ПС (1), ПС–ПФО (2) и ПФО–ПФО (3) [18].

намические механические характеристики поверхностного слоя полимера, такие как модуль упругости  $E'$  и тангенс угла механических потерь  $\text{tg}\delta$ . Очевидно, что, зная эти характеристики, можно легко установить, в каком физическом состоянии находится поверхностный слой полимера. Именно на основании таких данных в работах [23, 24] было обнаружено, что в тонких поверхностных слоях ПС и сополимера ПС–ПММА температура стеклования понижена на многие десятки градусов.

Недавно была разработана новая методика изучения свойств полимерной поверхности, которая фактически объединяет в себе все преимущества зондовой микроскопии и ДТА [25]. В этой работе использовали атомно-силовой микроскоп с термическим зондом, что позволило осуществить локализованный термоанализ и определить  $T_g$  тонкого поверхностного слоя блочного полимера. Анализ получаемых изображений привел авторов к выводу о том, что на поверхности блочного полимера имеется слой толщиной несколько нанометров, в котором  $T_g$  сильно понижена.

Изучение особенностей диффузии низкомолекулярных веществ в блочные полимеры также дает важную информацию об их структуре, в частности о структуре поверхностных слоев стеклообразных полимеров. В работе [26] по данным диффузии обнаружено понижение  $T_g$  в поверхностном слое блочного ПС на  $\sim 30^\circ\text{C}$ . Метод нейтронного рассеяния позволяет осуществить тонкое сканирование свойств по глубине для блочного полимера [27]. Анализ нейтронного рассеяния дейтерированного ПС дает возмож-

ность обнаружить сильную зависимость коэффициентов термического расширения от расстояния от поверхности в тонких пленках и в поверхностных слоях блочных полимеров. Существенное изменение коэффициента термического расширения, значение которого характеризует физическое состояние полимеров, наблюдали для ПС в тонких (35–60 нм) слоях.

Подытоживая рассмотрение данных, посвященных изучению молекулярной подвижности и свойств тонких (единицы–десятки нанометров) поверхностных слоев блочных полимеров, можно заключить, что для таких слоев характерно интенсивное молекулярное движение, благодаря чему поверхностные слои стеклообразных полимеров имеют существенно более низкую  $T_g$  по сравнению с его объемом. Более того, некоторые авторы [28, 29] полагают, что все стеклообразные полимеры при комнатной температуре покрыты тончайшим (несколько нанометров) слоем “расстеклованного” каучукоподобного материала. В этой связи становится понятным явление экспериментально наблюдаемого залечивания приведенных в контакт межфазных поверхностей стеклообразных полимеров, рассмотренное выше.

#### ГЕТЕРОФАЗНОЕ ЗАЛЕЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

Рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что независимо от физического состояния полимера на его межфазных поверхностях происходят диффузионные процессы, приводящие к их эффективному залечиванию. В этой связи возникает вопрос, могут ли аналогичные явления иметь место при гетерофазных полимерных контактах, особенно в тех случаях, когда речь идет о несовместимых полимерных парах. Образование молекулярного контакта между несовместимыми полимерами, если таковой происходит, является разновидностью процессов залечивания свободной межфазной поверхности полимеров, рассмотренных в предыдущих разделах.

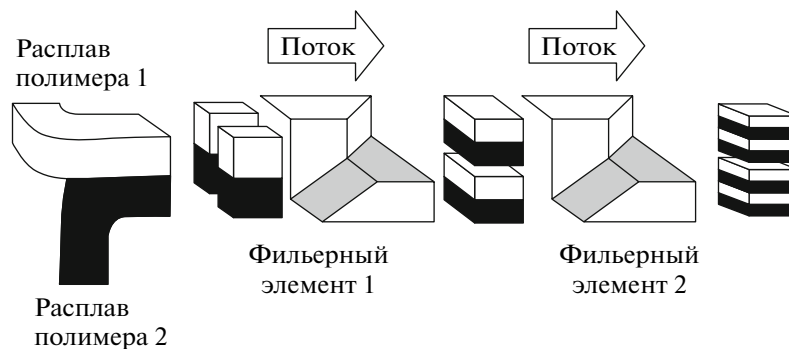
Экспериментальные подходы, развитые в указанных выше работах, позволяют охарактеризовать процессы такого рода залечивания. В работе [30] пленки высокомолекулярного ПС ( $T_g = 97^\circ\text{C}$ ) и ПММА ( $T_g = 109^\circ\text{C}$ ) были приведены в контакт в интервале температур между 44 и  $114^\circ\text{C}$  в течение 1–24 ч, после чего образцы испытывали на разрыв при комнатной температуре. Развитие прочности на границе несовместимых полимеров ПС–ПММА происходило аналогично соответствующему процессу на совместимых поверхностях ПС–ПС и ПММА–ПММА. Прочность контакта ПС–ПММА и ПММА–ПММА была в 2–3 раза меньше, чем для пары ПС–ПС в тех же условиях. Анализ значений прочности на всех трех поверхностях, достигаемый за 24 ч при  $44^\circ\text{C}$ ,

т.е. ниже блочной  $T_g$  обоих полимеров, приводит авторов к выводу о том, что, во-первых, в результате контакта на границе раздела возникает некий межфазный слой, в котором перепутаны макромолекулы несовместимых полимеров (межфаза), и, во-вторых, несовместимость на уровне сегментов ПС и ПММА оказывает незначительное влияние на формирование указанной межфазы.

Вопрос возникновения и свойств межфазы несовместимых полимеров имеет несомненный прикладной аспект, поскольку включает в себя межфазное натяжение, смачивание, деветтинг, адгезию и т.п. Естественно, что на протяжении многих лет явления, происходящие на полимерных поверхностях, были предметом пристального внимания специалистов различных областей химии и физики полимеров.

Ключевое понятие, лежащее в основе взаимодействия несовместимых полимерных пар, – это возникновение межфазного слоя, о котором было упомянуто выше. Наиболее полно этот вопрос был рассмотрен в монографии В.Н. Кулезнева [31]. Автор приводит убедительные свидетельства в пользу существования межфазного слоя на границе между несовместимыми полимерами и делает предположение о том, что этот межфазный слой образуется на уровне совместимости отдельных сегментов, а не макромолекул в целом. “Толщины (межфазного слоя), превышающие среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул, сомнительны, так как для их достижения должна происходить диффузия целых макромолекул, а не части образующих их сегментов, что является признаком заметной взаимной растворимости компонентов” [31]. Однако протяженность (толщина) межфазных слоев остается величиной трудно определяемой, в связи с чем свойства такой межфазы до последнего времени оставались мало изученными. Наиболее удобным было исследование свойств межфазы в блок-сополимерах, ввиду высокой взаимной дисперсности составляющих их компонентов. В работе [32] представлены данные относительно температурной зависимости тангенса угла механических потерь блок-сополимера бутадиевстирол. Оказалось, что наряду с  $T_g$  обоих компонентов в промежуточной температурной области выявляется некий слабо выраженный пик, который приписывается межфазному слою.

В этой связи проанализируем результаты выполненных в последние годы исследований, позволяющие пролить свет на структуру и свойства межфазного слоя в несовместимых полимерных парах. Прежде всего следует рассмотреть данные, касающиеся состава и протяженности межфазного слоя. Причиной межфазного смешения является энтропийный выигрыш для цепей, диффундирующих через межфазную границу, который компенсируется отталкиванием между несовме-



**Рис. 3.** Схема устройства для соэкструзии расплавов, позволяющей осуществить силовую сборку нанослоевых пленок на основе несовместимых полимерных пар. Рисунок показывает начальную стадию процесса получения пленок, состоящих от 2 до 8 слоев [49].

стимыми сегментами цепей. Установлено, что когда два полимера приведены в контакт, граница между ними не является совершенно острой, т.е. на этой границе возникает некий промежуточный слой. В литературе признается важность межфазы для полимерной адгезии и совместимости полимерных смесей и сплавов [33]. Теория самосогласованного среднего поля, усовершенствованная Е. Helfand с сотрудниками, является основой количественных соотношений между составом межфазы и термодинамическим параметром взаимодействия  $\chi$  [34–37]. В указанных работах было получено также значение толщины  $d_1$  межфазного слоя:

$$d_1 = 2b/(6\chi)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $b$  – длина статистического сегмента цепи.

Разумно рассматривать межфазу несовместимых полимерных смесей как третью фазу с ее собственными характеристическими свойствами [38]. Экспериментальное исследование свойств межфазы весьма затруднительно, так как ее протяженность очень мала, в связи с чем объемная доля межфазы в смеси несовместимых полимеров тоже очень мала. Даже определение размеров этой фазы представляет проблему. Имеющиеся оценки свидетельствуют о том, что ее размер может достигать нескольких сотен нанометров в зависимости от параметра взаимодействия [34–37]. Другие физические свойства, такие как плотность, свободный объем и проницаемость межфазы, до последнего времени вообще не удавалось определить.

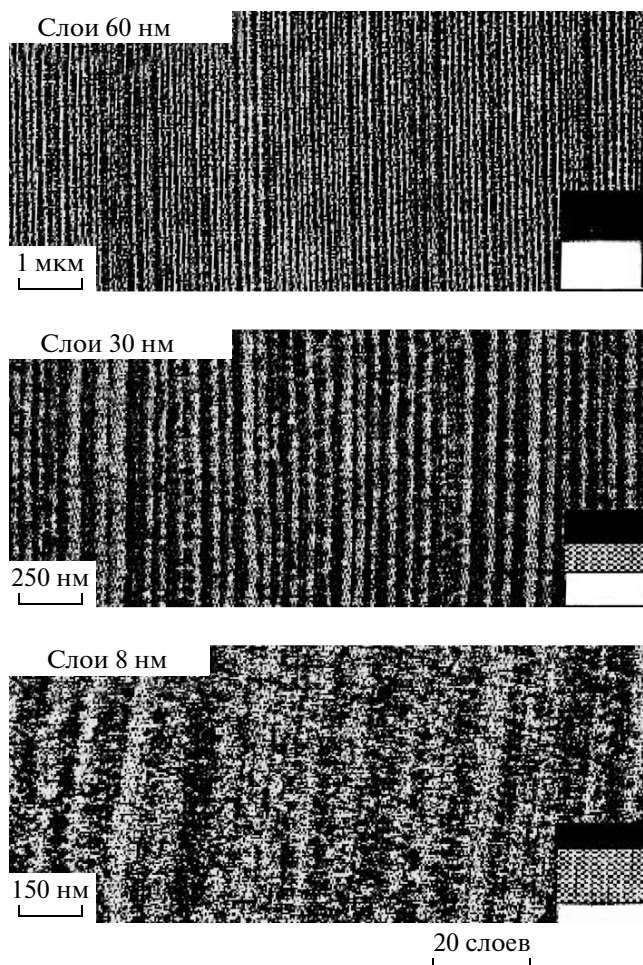
Прорыв в исследовании свойств межфазных слоев несовместимых полимеров открывает недавно обнаруженное явление так называемой силовой сборки многослойных полимерных систем. Процесс слоевой мультипликации основан на использовании вязкоупругих свойств полимерных расплавов во время соэкструзии двух полимерных потоков, приводящей к последовательному увеличению числа слоев несовместимых полимеров

в пленке. Схематически устройство для такой сборки представлено на рис. 3. Установка, состоящая из  $N$  последовательных фильер, позволяет получить число слоев в пленке, равное  $2^{(N+1)}$ . Типичное число слоев составляет сотни, а толщина слоя – порядка 1 мкм.

Многослойные системы на основе несовместимых полимерных пар – богатый источник экспериментальных исследований структуры полимерных смесей [39–44]. Высокая площадь межфазной поверхности многослойных пленок используется для изучения межфазных явлений, связанных с совместимостью полимеров [45–47]. Строгие условия микрослоевой соэкструзии обеспечивают редкую возможность соединять несовместимые полимеры на наноуровне с очень малым молекулярным смешением или вовсе без него.

Недавние успехи многослойной соэкструзии позволили понизить толщину слоев на два порядка – от микро- до наноуровня [48]. Были изготовлены нанослоевые пленки, состоящие из тысяч непрерывных слоев двух несовместимых полимеров с толщиной каждого слоя менее 10 нм. Это означает, что толщина индивидуальных слоев становится сравнимой с толщиной межфазы, что дает возможность использовать обычные методы анализа полимеров для исследования размерно зависимых свойств нанослоев.

На начальном этапе было описано влияние толщины слоев на общие свойства систем, построенных из двух несовместимых полимеров ПК и ПММА [48]. В обычных ДСК-термограммах две температуры стеклования полимеров сближались по мере уменьшения толщины слоев, и когда толщина слоев достигала 10 нм или меньше, наблюдалась одна  $T_g$ . Этот результат свидетельствует о том, что как только толщина слоя делается сравнимой с размерами межфазы, слои теряют свою индивидуальность и пленка становится по существу однородной межфазой, т.е. тонкой однофазной наносмесью несовместимых полимеров.



**Рис. 4.** Атомно-силовое изображение поперечного среза с многослойных пленок на основе ПЭТГ–ПС, имеющих различное количество слоев [49].

В работе [49] для оценки свойств слоевых систем на основе аморфного сополиэфира полиэтилентерфталат-со-1,4-циклогександиметилтерфталата (ПЭТГ) ( $T_g = 82^\circ\text{C}$ ) с ПС и сополимерами стирол–акрилонитрил разного состава использовали измерение проницаемости кислорода. Слоевой характер полученных соэкструдатов прямо выявляется с помощью АСМ (рис. 4). Хорошо видно, что, как только толщина слоев становится порядка 10 нм, первоначально резкие границы между ними размываются, и система превращается в однородную по структуре наносмесь из двух несовместимых полимеров. Светлые фазы принадлежат ПЭТГ, а темные – ПС. На этом же рисунке представлены схемы, дающие представление о составе указанных слоевых смесей. Черным цветом обозначена фаза полимера ПС, белым – ПЭТГ, заштрихованная область дает представление о количестве межфазы в многослойной пленке. С уменьшением толщины слоев количество межфазы в системе заметно растет.

Это своеобразное изменение состава нанослоевых систем, обусловленное изменением толщины слоев, заметным образом отражается на свойствах результирующего материала. Кроме отмеченного выше слияния температур стеклования компонентов резко меняется и проницаемость газов через такие пленки. Транспорт газа, как и температура стеклования, является зондом, который на молекулярном уровне может быть интерпретирован концепцией свободного объема [50, 51]. В отличие от измерений  $T_g$ , которые требуют нагревания стеклообразной пленки до перехода в каучукоподобное состояние, транспорт газа измеряется при постоянной температуре и требует только, чтобы составные части различались по газопроницаемости. Если слой достаточно толстые, проницаемость определяется в первую очередь наименее проницаемым компонентом. Ситуация изменяется, когда слой становится тоньше и достигают размеров межфазы. Например, в случае слоевых систем на основе ПК–ПММА проницаемость кислорода заметно возросла, когда толщина слоя понижалась от 100 до 10 нм [48].

На рис. 5 представлена зависимость проницаемости кислорода через многослойные пленки на основе ПЭТГ и сополимера стирол–акрилонитрил от толщины составляющих их слоев. Начиная с толщины слоев  $\sim 100$  нм происходит резкий рост проницаемости кислорода, а при толщине  $\sim 10$  нм и менее материал становится полностью межфазой, в результате чего его проницаемость перестает зависеть от толщины слоев. Соответствующие структурные особенности многослойных пленок представлены в виде прямоугольников, в которых черным цветом обозначена фаза полимера стирол–акрилонитрил, белым – ПЭТГ и промежуточным – межфаза.

Использование многослойных пленок из несовместимых полимеров позволяет, в частности, оценить механические свойства межфазы. Так, в работе [52] исследовали механические свойства многослойных пленок ПММА–ПС. Типичные результаты этого исследования представлены на рис. 6. Хорошо видно, что с увеличением числа слоев, или что то же, с уменьшением толщины каждого слоя возрастают модуль упругости, прочность и пластичность многослойных композиций. Важно отметить, что оба полимера при комнатной температуре хрупкие, так что их разрывное удлинение не превышает 2–3%. Как видно, при уменьшении толщины сосуществующих фаз наблюдается синергизм механических свойств относительно хрупких полимеров.

Таким образом, при контакте даже несовместимых полимерных пар, как и во многих рассмотренных выше случаях, имеет место взаимопроникновение полимерных цепей, приводящее к залечиванию межфазных границ и образованию некой межфазы с особыми свойствами.

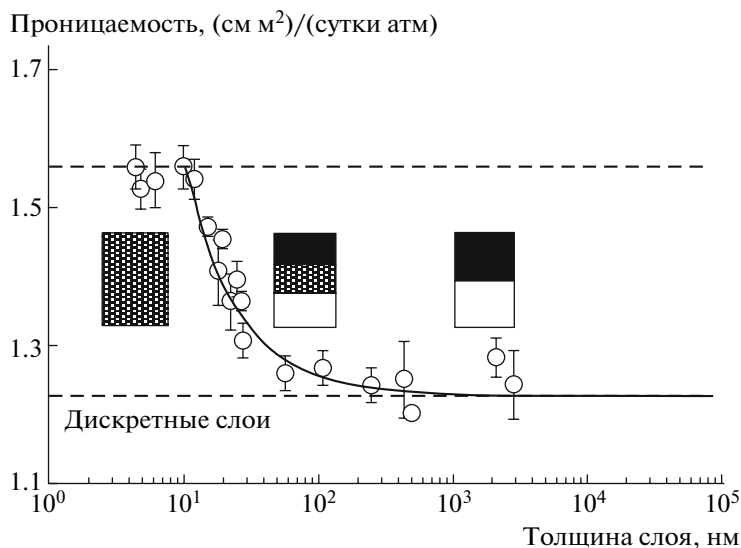


Рис. 5. Влияние толщины слоев на проницаемость кислорода через многослойные пленки на основе ПС—сополимер стирол—акрилонитрил [49].

#### ГЕТЕРОХИМИЧЕСКОЕ ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ ГРАНИЦ

Наряду с рассмотренным выше явлением физического залечивания межфазных поверхностей существует также и некий вид химического залечивания. Он наблюдается, когда приводят в контакт два полимера ниже точки плавления, способные химически реагировать между собой. Хотя химическое взаимодействие полимеров и взаимодиффузия их макромолекул — это принципиально различные процессы, конечный результат обоих типов залечивания один и тот же — исчезновение границы раздела между двумя полимерными пленками и возрастание механической прочности на полимер-полимерной границе.

Однако в каждом конкретном случае возникает вопрос: какой из двух процессов доминирует для данного полимера при данных условиях? Если попытаться разделить оба вида залечивания, то для этого следует максимально устранить, ограничить подвижность макромолекул, т.е. подавить диффузионные процессы. В таком случае можно ожидать, что залечивание будет происходить по химическому пути. Для этой цели можно сшивать, например, полиамиды (ПА-11, ПА-12, ПА-6,6) химическим путем в их аморфных областях. Последующее залечивание должно произойти исключительно по химическому пути, поскольку взаимодиффузия, которая возможна только в аморфных областях полимера, оказывается подавленной вследствие процесса сшивания.

Подобного рода процесс был впервые продемонстрирован в работе [53] на примере залечивания как однофазных поверхностей (ПЭТФ—

ПЭТФ, ПА-66—ПА-66), так и гетерофазных контактов (ПЭТФ—ПА-6 и ПЭТФ—ПА-66). В зависимости от условий было показано, что во всех случаях имеет место залечивание, обусловленное протеканием химических реакций на границе раздела. Это также означает, что ниже температуры плавления, из-за химической реакции обменного типа, химический состав макромолекул на границе раздела не остается постоянным. Был отмечен неожиданный факт, когда скорость химических реакций на однофазных поверхностях оказывалась даже ниже, чем в случае гетерохимического контакта. Гетерохимическое залечивание межфазных границ в полимерах указывает на су-

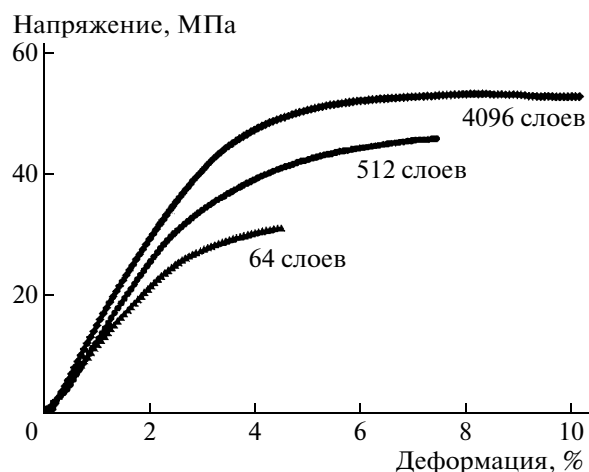


Рис. 6. Деформационно-прочностные кривые многослойных образцов на основе ПС—ПММА. Испытания проведены при комнатной температуре со скоростью растяжения 2 мм/мин [52].

ществование химической диффузии и массопереноса благодаря твердофазной химической реакции на границе раздела фаз.

Химический путь залечивания межфазной поверхности был реализован в работе [54], в которой исследовали жесткоцепные полимеры (Karton-H и Upilex-R), имеющие ограничения в отношении интенсивности молекулярного движения и мало склонные к диффузионным процессам. В области невысоких температур (ниже температуры стеклования) процесс определяется главным образом диффузией макромолекул через границу раздела, что приводит к относительно слабой прочности залеченных поверхностей. Скачок в прочности на температурной зависимости сдвигового разрушающего напряжения контактов наблюдается в области высоких температур. Он связан с возрастанием энергии активации процесса залечивания и объясняется химической реакцией на контактирующих плоскостях.

В работе [55] была проведена оценка вкладов в межфазное залечивание от обычного диффузионного взаимопроникновения макромолекул и гетерофазной химической реакции. С этой целью приводили в контакт пленки линейных и сшитых ПА-11, ПА-12 и ПА-6,6 и тех же полимеров с ограниченной подвижностью цепей в поверхностном слое, обусловленной кристаллизацией и химическим сшиванием. Приведенные в контакт пленки подвергали отжигу при разной температуре, после чего оценивали прочность на сдвиг возникающих связей. Установлено, что при одних и тех же условиях отжига более эффективно залечиваются сшитые образцы, что принципиально отличает данное явление от рассмотренных в предыдущих разделах процессов залечивания межфазных поверхностей, происходящих путем взаимодиффузии полимерных цепей. Полученный результат свидетельствует о том, что основной вклад в увеличение прочности межфазного контакта вносит твердофазная химическая реакция на границе раздела фаз.

Химические реакции на границе раздела фаз лежат в основе технологического приема — так называемого реакционного совмещения, направленного на понижение межфазного натяжения и улучшение адгезии между доменами в полимерных смесях [56]. Для этого приводят в контакт полимеры, имеющие активные группы, способные вступать в химические реакции. Такого рода реакция на границе раздела между ПС, имеющим концевые группы ОН, и статистическим сополимером ПММА с метакрилоилхлоридными группами в основной цепи была осуществлена в работе [57], в которой продемонстрирована ее высокая эффективность.

## МОНОЛИТИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ

Особый случай залечивания межфазных поверхностей наблюдается при монолитизации полимерных порошков. В данном случае необходимо приложение гидростатического давления для создания плотных контактов между частицами полимера. Другими словами, здесь нельзя говорить о самопроизвольно идущем процессе залечивания, поскольку еще до начала самодиффузии полимерных цепей над системой нужно совершить определенную работу. Рассмотрим основные особенности этого процесса.

### *Аморфные полимеры*

Процессы монолитизации латексов широко используются при их переработке в изделия, в связи с чем они подробно освещены в литературе (см., например, работу [58]), и мы не будем останавливаться на этой проблеме в рамках настоящего обзора.

В данном разделе мы хотели бы подробнее рассмотреть комплекс физико-химических явлений, имеющих место при монолитизации порошков на основе стеклообразных полимеров. Для получения истинного монолита из порошка стеклообразного полимера необходимо, как и во всех других случаях, создать условия для самодиффузии макромолекул через границу раздела. Для порошков это возможно только при выполнении следующих условий: должен быть создан достаточно совершенный контакт между частицами и обеспечена высокая молекулярная подвижность макромолекул на границе между ними. Первое условие реализуется при приложении к исходному порошку гидростатического давления. При этом происходит не просто сжатие полимерных частиц, но и их пластическая деформация. Как известно [59–65], пластическая деформация стеклообразных полимеров — достаточно сложное явление, одной из важных особенностей которого является существование двух вкладов в ее термостимулируемую релаксацию (усадку). Если взаимодиффузия на границе между частицами порошка прошла недостаточно глубоко, последующая термостимулируемая релаксация каждой из этих частиц будет сопровождаться восстановлением ее формы, т.е. порошкообразного продукта. В свою очередь указанная релаксация может происходить при отжиге в различных температурных интервалах [59–65], что должно сопровождаться диспергированием созданного внешним давлением монолита на отдельные частицы. Еще одним фактором, влияющим на процессы монолитизации порошков, служит известная зависимость  $T_g$  полимера от гидростатического давления [66]. Поскольку  $T_g$  полимера прямо связана с его крупномасштабной молекулярной подвижностью, это

сильнейшим образом влияет на процесс взаимодиффузии макромолекул, а следовательно, на процессы залечивания межфазных границ в целом.

Первое систематическое исследование в данной области было выполнено С.А. Аржаковым [67, 68]. В указанных работах процесс монолитизации порошков стеклообразных полимеров (ПММА, ПВХ, ПАН ПС и др.) исследовали в широком интервале температур и давлений при их формировании в замкнутой пресс-форме. Залечивание межфазных границ оценивали визуально, потому что образцы при температурно-силовом воздействии становились прозрачными.

Проведенные исследования показали, что процесс монолитизации полимерных порошков оказывается сложным, комплексным явлением. На рис. 7 представлена диаграмма в координатах давление–температура, позволяющая охарактеризовать круг явлений, происходящих при монолитизации порошков ПММА. В области III диаграммы  $P$ – $T$  имеет место полная истинная монолитизация порошка ПММА, и этот продукт ничем не отличается от полимера, получаемого полимеризацией в блоке. В области IV также происходит образование монолитных, прозрачных образцов, однако лишь при их нагревании до  $T_g$  полимера (~400 К). Последние теряют прозрачность из-за реанимации межфазных границ между частицами порошка. В области II также возможно получение прозрачных образцов ПММА. Будучи охлажденными под давлением в пресс-форме, образцы сохраняют свою прозрачность, однако их нагревание до комнатной температуры приводит к потере прозрачности. И, наконец, в области I монолитизация порошка ПММА не происходит, и последний сохраняет форму и размеры частиц в неизменном виде.

Авторы полагают, что в области I наблюдается упругая гуконская деформация частиц полимера, которая немедленно релаксирует после снятия нагрузки. Область III соответствует условиям, при которых в результате температурно-силового воздействия имеет место диффузия макромолекул в целом через границы раздела, в результате чего образуется истинный монолит. В области II происходит уплотнение полимерного порошка вследствие пластической деформации его индивидуальных частиц. Этот процесс сопровождается значительным возрастанием внутренних напряжений, которые релаксируют в области низких (ниже  $T_g$  полимера) температур. При этом восстанавливаются границы раздела. Область IV по своему смыслу не отличается от области III, однако, поскольку в данном случае деформация полимера происходит при более высокой температуре, релаксация полимера наступает только в области стеклования, где реализуется крупномасштабное молекулярное движение. По мнению

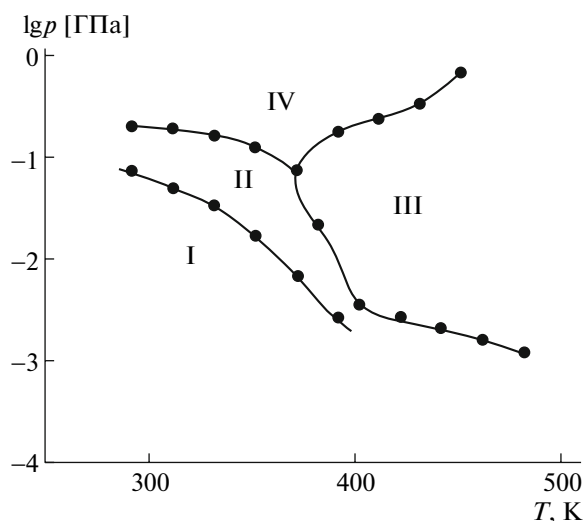


Рис. 7.  $p$ – $T$ -диаграмма получения прозрачных образцов ПММА. Пояснения в тексте [68].

авторов [67, 68], в областях II и IV взаимопроникновение (залечивание межфазных границ) наблюдается на уровне сегментов макромолекул, вследствие чего запасенные внутренние напряжения восстанавливают дисперсность полученных псевдомонолитов, в то время как область III соответствует условиям, при которых в результате температурно-силового воздействия происходит диффузия макромолекул в целом через границы раздела и образуется истинный монолит.

В работе [69] осуществляли монолитизацию порошков ПС. Исследовали влияние скорости и величины сжатия, времени нахождения образца под давлением, геометрических особенностей образцов на плотность и разрывную прочность результирующих монолитов. Было показано, что при комнатной температуре не удается сформировать образцы с удовлетворительными свойствами. В области температур 150–173 °С и временах выдерживания образца под давлением до 30 мин имеет место монолитизация порошка, что позволяет получить монолиты с оптимальными свойствами. Авторы отмечают влияние дисперсности исходных порошков на свойства монолитов, а также влияние толщины образцов на прочностные свойства конечного продукта. Последний эффект связывают с влиянием газа в межчастичном пространстве порошка, который после снятия напряжения может вызывать обратимое восстановление пористой структуры.

В работе [70] было установлено, что монолитизацию порошков ПК не удается осуществить ниже  $T_g$  полимера, однако увеличение давления до 50 кПа позволяет заметно улучшить свойства компактов и в существенной степени подавить релаксацию полимера после снятия нагрузки.



Еще одним фактором, влияющим на качество получаемых монолитов при монолитизации порошков стеклообразных полимеров, являются процессы их физического старения. Так, в работе [71] показано, что различие в степени физического старения в процессах сушки дисперсий и длительного хранения порошков ПК сильнее всего образом влияет на их способность к монолитизации под давлением при комнатной температуре.

Особое значение процесс монолитизации полимерных порошков приобретает при формировании изделий из полимеров с относительно низкой температурой химического разложения, например, полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) — частично кристаллического термопластика с  $T_g = 143^\circ\text{C}$  и  $T_m = 334^\circ\text{C}$ . При его формировании через расплав необходимы температуры порядка  $370\text{--}400^\circ\text{C}$ , при которых в ПЭЭК начинаются процессы ветвления и сшивания макромолекул. В этой связи кажутся перспективными попытки получения монолитных изделий из ПЭЭК с помощью монолитизации его порошков. В работе [72] сделана попытка монолитизации порошков ПЭЭК путем сжатия при комнатной температуре с последующим отжигом полученного компакта. Авторы отмечают влияние размера частиц и температуры на свойства формируемых монолитов.

#### *Монолитизация реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ*

В последние годы внимание исследователей привлекает сверхвысокомолекулярный ПЭ, при переработке которого методом гель-технологии достигаются рекордные деформационно-прочностные показатели, близкие к теоретическим для отдельных макромолекул [73]. Однако очевидным недостатком гель-технологии является использование большого количества токсичных растворителей, что создает серьезные экологические проблемы. Альтернативный путь — прямая переработка реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ без использования расплавов и растворов [74, 75]. В настоящее время значения модуля и предела прочности волокон, сформированных этим методом, достигают значений 220 и 6 ГПа соответственно [76], что вполне сравнимо с показателями волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ, получаемых методом гель-технологии.

Естественно, что для формирования волокон прямым путем из реакторных порошков решающее значение имеет их монолитизация, которая предшествует процессу ориентационного вытягивания [77–81]. В самом общем виде процесс получения прочных нитей из реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ состоит из следующих стадий. Порошок помещают в замкнутую пресс-форму и прикладывают сжимающее на-

пряжение. На первой стадии сжатия частицы порошка приходят в контакт друг с другом, в результате чего насыпная плотность порошка возрастает. При достижении достаточного количества контактов между частицами начинается их пластическая деформация, которая является единственным элементом процесса, при котором происходит монолитизация реакторного порошка. Дальнейшее увеличение давления сопровождается упругой деформацией компакта и не вносит какого-либо вклада в свойства продукта. Естественно, что на процесс монолитизации реакторного порошка сильнее всего влияние оказывает температура. В дальнейшем полученный таким образом монолит подвергают вытягиванию с целью формирования ориентированных волокон с оптимальными деформационно-прочностными свойствами.

Было показано, что на плотность и прочность монолитов сильно влияют величина приложенного давления и время нахождения реакторного порошка под нагрузкой даже при комнатной температуре. Процесс монолитизации может быть разделен на два этапа. Сначала происходит образование адгезионных связей между индивидуальными частицами реакторного порошка, а затем имеет место интердиффузия макромолекул через границы зерен (процесс залечивания межфазных поверхностей). Естественно, что оба указанных процесса локализованы в аморфных областях сверхвысокомолекулярного ПЭ.

На свойства высокопрочных нитей, получаемых из реакторных порошков, существенно влияет удельная поверхность исходного продукта. Чем выше дисперсность исходного порошка, тем легче он перерабатывается в высокопрочный, высоко модульный продукт. Этот эффект связан с возможностью образования большого количества зацеплений в аморфных областях мелких частиц сверхвысокомолекулярного ПЭ. Зацепления возникают еще на стадии синтеза сверхвысокомолекулярного ПЭ и препятствуют его последующему ориентационному вытягиванию.

#### **ЗАЛЕЧИВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАЗРУШЕНИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Приложение механической нагрузки к стеклообразным и кристаллическим полимерам, превышающей предел их прочности, приводит к разрушению полимеров, что сопровождается возникновением межфазных границ на новообразованных поверхностях раздела. В случае полимеров такие границы раздела, образованные трещинами разрушения, склонны к процессам залечивания при тепловой обработке, а также при воздействии растворителей.

Рассмотрим особенности залечивания трещин разрушения в стеклообразных полимерах. В работе [82] впервые наблюдали молекулярную диффузию цепей, происходящую при температурной обработке трещин выше  $T_g$ . Более подробно этот подход был описан в работе [83], в которой разрушенные части образца ПММА соединяли под прессом при небольшом давлении и отжигали выше  $T_g$ . Было показано, что при повторных механических испытаниях этих образцов при комнатной температуре прочность соединения растет во времени со скоростью, зависящей от температуры отжига. Через 1–20 ч (в зависимости от температуры отжига) видимые в микроскоп границы раздела исчезают. Поверхности повторного разрушения залеченных образцов содержат пластически деформированный материал. Анализ полученных данных [84] позволил охарактеризовать процесс взаимопроникновения макромолекул через границу раздела, ответственный за образование прочной связи. Как оказалось, для ПММА и сополимера стирол–акрилонитрил взаимопроникновение макромолекул происходит на расстояние  $\sim 100 \text{ \AA}$  и коэффициент диффузии  $D = 32.5 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ . Полагают, что механизм залечивания связан с взаимодиффузией цепей и образованием сетки зацеплений.

В работе [85] подробно исследовали процессы залечивания трещин в ПММА и сополимере стирол–акрилонитрил. Поверхности разрушения соединяли под давлением 1 бар и отжигали на 1–15 °С выше температуры стеклования. Затем изучали прочность соединения в описанных выше образцах. Полученные результаты анализировали в терминах механики разрушения. Анализ экспериментальных данных показывает, что при отжиге выше  $T_g$  на поверхностях разрушения полимера образуются физические зацепления макромолекул путем их взаимодиффузии. Зацепления способны передавать нагрузку через поверхность раздела и вызывать значительную пластическую деформацию взаимосвязанного межфазного слоя при повторной деформации.

Поскольку процессы залечивания трещин разрушения обусловлены процессами взаимодиффузии на межфазных границах, сильнейшее влияние на данный процесс оказывает молекулярная подвижность полимерных цепей на граничащих поверхностях. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что, как было показано выше, наиболее эффективно залечивание трещин происходит выше  $T_g$ .

В работе [12] молекулярную подвижность сополимера стирол–акрилонитрил изменяли путем его  $\gamma$ -облучения в интервале доз 0–800 Мрад на образцах с надрезами. В таких условиях происходит интенсивное сшивание сополимера. Присутствие сшивок значительно увеличивает время,

необходимое для полного залечивания. Методом механики разрушения показано, что для необлученных образцов фактор скорости высвобождения энергии деформации  $G_1$  растет пропорционально квадратному корню от времени залечивания  $t_p$ , пока не достигается начальная величина  $G_0$  исходного материала. Для сшитых образцов эта величина растет до некоторого предела, после чего перестает изменяться (достигается плато). Дальнейшее возобновление процесса залечивания наблюдали после первого плато в течение от нескольких минут до нескольких часов. Такого рода двустадийный механизм залечивания сополимера стирол–акрилонитрил [86] характеризуется тем, что на обеих его стадиях при температуре, превышающей  $T_g$  на 10 °С, время залечивания было пропорционально закону  $t^{1/4}$ , хотя скорость залечивания была существенно ниже, чем для чистого ПС.

Как известно [87], на молекулярную подвижность полимера сильное влияние может оказывать низкомолекулярный растворитель. В этой связи был выполнен цикл исследований по изучению влияния низкомолекулярных жидкостей на процесс залечивания трещин, образованных в стеклообразных полимерах. В противоположность термическому залечиванию, рассмотренному выше, залечивание под действием растворителей может происходить ниже  $T_g$ . Растворитель проникает в полимер при относительно низких температурах, способствует залечиванию, а потом удаляется из конечного продукта. Указанное обстоятельство имеет несомненный прикладной аспект.

В работе [88] исследовали залечивание трещин в ПММА при обработке их метанолом ниже температуры стеклования (40–60 °С). После такой обработки проводили повторные механические испытания образцов, подвергнутых процедуре залечивания. По данным механических испытаний было выделено две стадии залечивания. Первая стадия соответствует залечиванию, обусловленному смачиванием, которое обеспечивает постоянную скорость смыкания стенок трещины при данной температуре. Вторая стадия отвечает облегченной диффузии макромолекул через границу раздела. Данные по изучению поверхностной морфологии поверхностей разрушения залеченных областей подтверждает наличие этих двух стадий. Также было показано, что предел прочности ПММА после его обработки метанолом может восстанавливаться до уровня исходного материала. Полагают, что залечивание возможно только при температуре выше  $T_g$ , которая достигается в исследованном температурном интервале благодаря пластификации ПММА метанолом. Важно отметить, что при использовании менее активной жидкости (этанола) [89] полного зале-

чивания трещин ПММА в указанном температурном интервале не происходит.

Особенности залечивания трещин разрушения в стеклообразных полимерах под действием растворителей во многом обусловлены характером их проникновения в полимер. Существует три вида такого транспорта. Случай 1 – фиксированный [90]. Случай 2 – транспорт, характеризующийся сосуществованием набухшего слоя и сухой сердцевины. При этом большое значение приобретает развитие напряжений на границе полимер–набухший слой [91]. И, наконец, аномальный случай, представляющий комбинацию случаев 1 и 2. Аномальное поведение также было всесторонне исследовано, и были получены уравнения, характеризующие этот вид переноса растворителя в полимеры, хорошо соответствующие экспериментальным данным [92, 93].

В работе [94] исследовали залечивание трещин в ПК при 40–60°C в  $CCl_4$ , способном понижать  $T_g$  полимера. Залечивание происходит потому, что снижается эффективная  $T_g$  полимера ниже температуры испытаний. По данным повторных механических испытаний и фрактографии, как и в работе [88], были выделены две стадии залечивания. Первая стадия соответствует залечиванию благодаря диффузии растворителя и набуханию полимера. В результате этого реализуется постоянная скорость смыкания стенок трещины. Непосредственно за первой реализуется вторая стадия, отвечающая самодиффузии полимерных цепей через границу раздела. Транспорт  $CCl_4$  осуществляется путем диффузии по случаям 1 (контролируется градиентом концентрации) и 2 (контролируется релаксацией полимера ввиду накопления внутренних напряжений на границе сухой полимер–набухшая полимерная оболочка), причем эти процессы направлены в противоположных направлениях. Дело в том, что с увеличением температуры растворимость  $CCl_4$  в полимере понижается (система имеет ВКТС), а такие характеристики, как скорость массопереноса, скорость смыкания стенок трещины, скорость движения диффузионного фронта, – возрастают. Транспорт  $CCl_4$  в полимер изменяет механическое поведение ПК от пластичного к хрупкому.

При исследовании залечивания трещин в ПММА, набухшем по механизму случая 2 в метаноле, была проведена визуализация напряжений, индуцируемых при сжатии внутренней стеклообразной сердцевины [95]. Анализ упругих напряжений осуществлен методом конечных элементов. Вначале исследовали рост трещины из вершины искусственно надреза в метаноле под действием постоянной нагрузки при 20°C и оценивали внутреннее сжимающее напряжение вблизи границы между набухшим слоем и стеклообразной сердцевиной. Относительно длинная трещина, введен-

ная в более тонкий набухший поверхностный слой, полностью исчезает в метаноле при 40°C в течение 3 мин при отсутствии внешней нагрузки. Полного залечивания трещины, однако, не наблюдали ни в метаноле при температуре ниже 20°C, ни в целиком набухшем образце даже при 40°C. Эти результаты позволяют полагать, что для залечивания трещины необходимы как температурное воздействие выше  $T_g$ , так и значительные внутренние сжимающие напряжения.

В работе [96] исследовали залечивание трещин в ПММА путем их обработки смесью более активного (метанол) и менее активного (этанол) растворителей. Транспорт указанной смеси в ПММА был аномальным, что отвечает смешанному механизму случаев 1 и 2. Залечивание, включающее стадии смачивания и взаимодиффузии, изучали путем анализа данных по прочности при повторном нагружении образцов, а также путем исследования морфологии возникающих при этом поверхностей разрушения. Оказалось, что скорость смыкания стенок трещин постоянна во время стадии смачивания. Механическая прочность залеченного образца растет при прочих равных условиях с понижением объемной доли этанола в его смеси с метанолом. Данные фрактографии доказывают обратимость механической прочности при обработке смесью указанных растворителей.

Одним из важнейших факторов, определяющих механизм залечивания трещин, образованных в стеклообразных полимерах, является структура их поверхности. Хорошо известно (см., например, работу [97]), что при разрушении стеклообразных полимеров растущая трещина имеет важные структурные особенности. На рис. 8 представлена картина структурных перестроек, происходящих при росте трещины разрушения в стеклообразном полимере (ПММА), теоретически полученная в работе [98] на основе прямых микроскопических данных [99]. Хорошо видно, что увеличению истинной трещины предшествует зона пластически деформированного, разрыхленного полимера (крейз). По сути, залечиванию подвергаются поверхности, покрытые слоем разрушенного материала крейза. Конечно, такой разрыхленный материал значительно больше предрасположен к залечиванию путем взаимодиффузии через границу раздела.

Важно отметить, что такая поверхность раздела содержит большое количество так называемых слабых полимерных цепей, которые возникают из-за разрыва макромолекул на поверхности разрушения полимера. Как показано в работе [100], образовавшиеся слабые цепи играют важную роль в процессе залечивания трещин. Молекулярные особенности цепей на поверхности разрушения резко отличны от таковых для случая, ко-

гда две неразрушенные поверхности приводят в контакт для интердиффузии.

Подытоживая изложенное выше, можно заключить, что залечивание трещин разрушения в полимерах, как и во многих других случаях, обусловлено процессами диффузии макромолекул через границы раздела с последующим образованием сетки молекулярных зацеплений. Однако структура поверхностей разрушения вносит свои особенности в указанный процесс.

### ЗАЛЕЧИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА В ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Исследование механизма больших деформаций аморфных полимеров является одной из фундаментальных задач физической химии полимеров. Ввиду актуальности данной проблемы исследования в этой области проводят на протяжении нескольких десятилетий. Их результаты обобщены в ряде монографий [101–103]. В них выявлены и объяснены многие структурные особенности деформации аморфных полимеров. В то же время существует еще один аспект деформации полимеров и твердых тел вообще, которому до настоящего времени не уделялось достаточно внимания. Речь идет об одном из наиболее общих свойств твердых тел — изменению площади поверхности в процессе деформации. Этот фактор, хотя и имеет место при деформировании любых твердых тел, никак не учитывается и не исследуется. Важно отметить, что как развитие поверхностей раздела, так и их залечивание под действием механического напряжения имеет свои особенности, существенно отличающие их от процессов залечивания, рассмотренных выше. В случае каучукоподобных полимеров при деформации увеличивается внешняя поверхность полимера. В стеклообразном или кристаллическом полимере механическое напряжение, кроме увеличения внешней поверхности, создает и некие внутренние поверхности раздела (в полосах сдвига и крейзах). В обоих случаях механическое напряжение приводит к общей (в каучуках) или локальной (в стеклообразных и кристаллических полимерах) молекулярной ориентации. Снятие напряжения (в каучуках) или отжиг ориентированного полимера (в стеклообразных и кристаллических полимерах) способствует немедленно залечиванию свободной поверхности. Однако такое залечивание многократно ускоряется по сравнению с процессами, имеющими место в неориентированных полимерах, рассмотренными выше. Указанное ускорение залечивания происходит потому, что в этом случае в действие вступает сокращающая энтропийная сила, действующая в том же направлении (в сторону восстановления исходной неориентированной структуры полимера). В настоящее время невозможно раз-

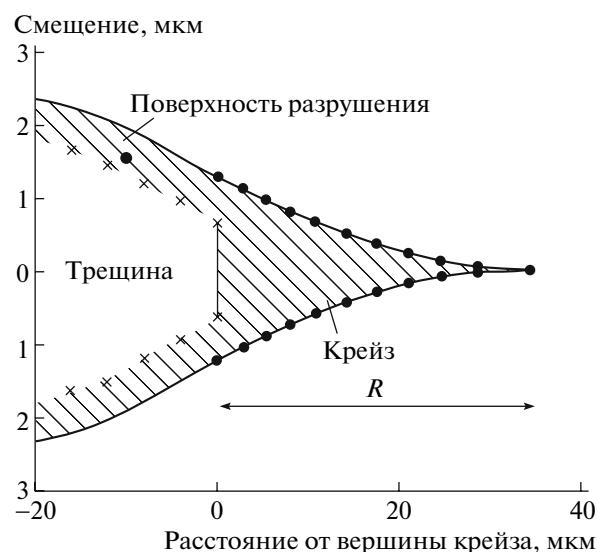


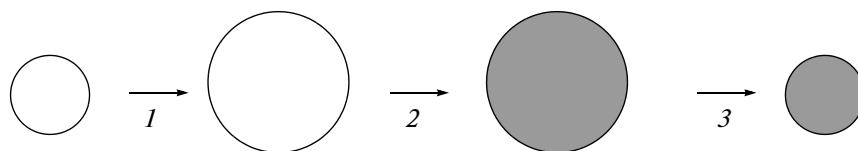
Рис. 8. Схематическое изображение вершины растущей трещины в стеклообразном полимере [98].

делить собственно процессы диффузии цепей и их энтропийного сокращения (тоже некий вид самодиффузии) при залечивании поверхностей раздела в деформированном полимере. В настоящем обзоре мы рассмотрим имеющиеся данные относительно механизма залечивания межфазной поверхности при усадке деформированных полимеров, находящихся в различных физических состояниях.

#### Высокоэластическая деформация

Большие обратимые (высокоэластические) деформации полимеров обусловлены, как известно [104], энтропийным сокращением деформированных полимерных цепей к их наиболее вероятным конформациям под действием теплового движения. Конечно, энтропийный фактор является главной движущей силой указанного процесса. Тем не менее сокращение площади межфазной поверхности (залечивание) при усадке деформированного полимера также вносит свой вклад в термодинамику обратимой деформации.

Охарактеризовать процесс изменения площади межфазной поверхности, сопровождающий деформацию (усадку—залечивание) каучукообразного полимера, достаточно сложно. Недавно [105–108] была разработана прямая микроскопическая методика, позволяющая во многом решить сформулированные выше проблемы и визуализировать процесс деформации (усадки) полимера. В процедурном плане она достаточно проста. Если перед деформацией (усадкой) на поверхность полимера нанести тонкое твердое покрытие, то при его последующей деформации (усадке), в покрытии образуется рельеф. Схе-



**Рис. 9.** Схема эксперимента по визуализации структурных перестроек при термостимулируемой усадке полимера, деформированного в условиях одноосного сжатия: 1 – одноосное сжатие, 2 – нанесение покрытия, 3 – отжиг (усадка).

тически последовательность экспериментальных процедур представлена на рис. 9. Цилиндрический образец полимера подвергают деформации одноосного сжатия в условиях, когда происходит проскальзывание его поверхностей, контактирующих с сжимающими поверхностями. В результате увеличивается площадь поверхности полимера, примыкающего к указанным поверхностям. По существу, такие поверхности подвергаются деформации растяжения в плоскости. Затем на поверхности наносят тонкое металлическое покрытие и проводят отжиг. При этом происходит восстановление геометрической формы деформированного образца, сопровождающееся уменьшением площади его поверхности (залечивание), на которую нанесено металлическое покрытие. Сжатие покрытия на поверхности полимера ведет к некоему виду поверхностного структурообразования, содержащему информацию о механизме залечивания поверхности. Особенности такого структурообразования легко выявляются в прямых микроскопических исследованиях. Разработанная методика может быть использована для выявления структурных особенностей деформации любых полимеров (аморфных и кристаллических, стеклообразных и каучукоподобных).

Рассмотрим, каким образом указанная методика позволяет охарактеризовать усадку, сопровождающуюся залечиванием (уменьшением площади поверхности) деформированного каучукообразного полимера [109]. С этой целью образцы пластифицированного ПВХ ( $T_g = -15^\circ\text{C}$ ) при комнатной температуре растягивали в плоскости до различных деформаций и фиксировали их размеры. Затем на их поверхность наносили тонкие слои (10 нм) платины и освобождали из зажимов растягивающего устройства, в результате чего полимер полностью восстанавливал свои размеры.

Типичные результаты микроскопического исследования поверхности пластика ПВХ, претерпевшего усадку, представлены на рис. 10. Хорошо видно, что при усадке растянутой в плоскости пленки ПВХ металлическое покрытие, нанесенное на поверхность полимера, было первоначально гладким, а в результате усадки приобретает регулярный микрорельеф. Возникновение микрорельефа имеет следующие физические причины. При сокращении площади поверхно-

сти полимера (залечивании) в процессе его усадки часть полимера, локализованного на его поверхности, очевидно, “устремляется” в объем. Однако нанесенное на поверхность полимера металлическое покрытие не может “последовать” за поверхностным слоем полимера в его объем из-за термодинамической несовместимости компонентов. В результате тонкое металлическое покрытие оказывается в условиях плоскостного сжатия. Именно сжатие покрытия ответственно за возникновение регулярного микрорельефа. В основе этого явления лежит потеря устойчивости анизодиаметричного твердого тела, каковым, очевидно, является тонкое покрытие, при его сжатии на поверхности полимера-подложки. Подробнее механизм рельефообразования изложен в работах [110–112].

Как следует из рис. 10а, микрорельеф представляет собой плотно упакованные хаотически изогнутые складки, покрывающие всю поверхность полимера. Ширина складок весьма однородна и может быть измерена на представленных микрофотографиях. Увеличение степени плоскостного сжатия не вносит принципиальных изменений в морфологию возникающего микрорельефа (рис. 10б, 10в). Изменяется только величина периода складки, поскольку при этом происходит дальнейшее сжатие покрытия, уже имеющего на своей поверхности микрорельеф. По мере роста величины сжатия покрытия на поверхности полимера-подложки увеличивается также амплитуда микрорельефа. Итак, при плоскостной усадке пластифицированного ПВХ в результате уменьшения площади поверхности полимера (залечивания поверхности) нанесенное покрытие (по известным законам [110–112]) теряет устойчивость и приобретает регулярный микрорельеф.

Важно отметить, что точно такой же результат может быть достигнут и несколько другим путем [113]. На рис. 11 представлена микрофотография рельефа поверхности образца ПЭТФ, который был деформирован в плоскости по описанной методике выше его  $T_g$  ( $100^\circ\text{C}$ ). После этого образец охладили до комнатной температуры, извлекли из зажимов и нанесли на его поверхность тонкое металлическое покрытие. Последующий отжиг образца выше его температуры стеклования приводит к усадке и соответствующему уменьшению

(залечиванию) площади поверхности, что сопровождается характерным типом поверхностного структурообразования (рис. 11). Полученный результат означает, что все структурные перестройки полимера, происходящие при изменении (залечивании) площади его поверхности, сопровождающие его усадку, независимо от того, происходит ли процесс в изотермических условиях или при отжиге, определяются условиями его деформации. В рассматриваемом случае решающее значение имеет то обстоятельство, что деформацию полимера производили в области каучукоподобного состояния (выше  $T_g$ ).

В контексте данного обзора важно отметить, что рельеф, покрывающий всю поверхность полимера, на который нанесено покрытие, морфологически однороден. Такой результат свидетельствует об относительной однородности (аффинности) процесса залечивания поверхности полимера при его усадке.

Важную информацию о молекулярных структурных перестройках, имеющих место в поверхностных слоях деформируемого полимера, дает метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, с помощью которого можно количественно исследовать поверхностный химический состав и его эволюцию в процессе деформации полимера. Это позволяет регистрировать процессы переноса полимера с его поверхности в объем и обратно. Для таких исследований необходимо брать полимеры с малыми добавками второго полимерного компонента, имеющего отличающийся химический состав.

В работах [114–116] исследовали смеси ПДМС ( $M = 2.5 \times 10^3$  и  $6.25 \times 10^4$ ) и несшитого полихлоропрена (ПХП) ( $M = 2 \times 10^2$ , степень кристалличности 30%). Вытягивание пленок проводили до ~700–800%. После снятия нагрузки наблюдалась небольшая остаточная деформация, которая исчезала в процессе отжига при 35–40°C. Обнаружено, что механическая деформация (одноосное растяжение) может заметно влиять на поверхностный состав многокомпонентного полимера. В исходной пленке на поверхности локализован главным образом ПДМС, имеющий более низкую поверхностную энергию. Растяжение пленки, сопровождающееся увеличением площади межфазной поверхности, приводит к обогащению ее поверхности ПХП. Процесс обогащения зависит, в частности, от ММ и начальной поверхностной концентрации ПДМС. В случае олигомерного образца ( $M = 2.5 \times 10^3$ ) уменьшение его содержания в поверхности (обогащение поверхности ПХП) начинается с определенной степени вытяжки полимера, зависящей от начальной концентрации ПДМС в системе. Когда его концентрация увеличивается, обогащение поверхности ПХП начинается при более высокой вытяжке. За-

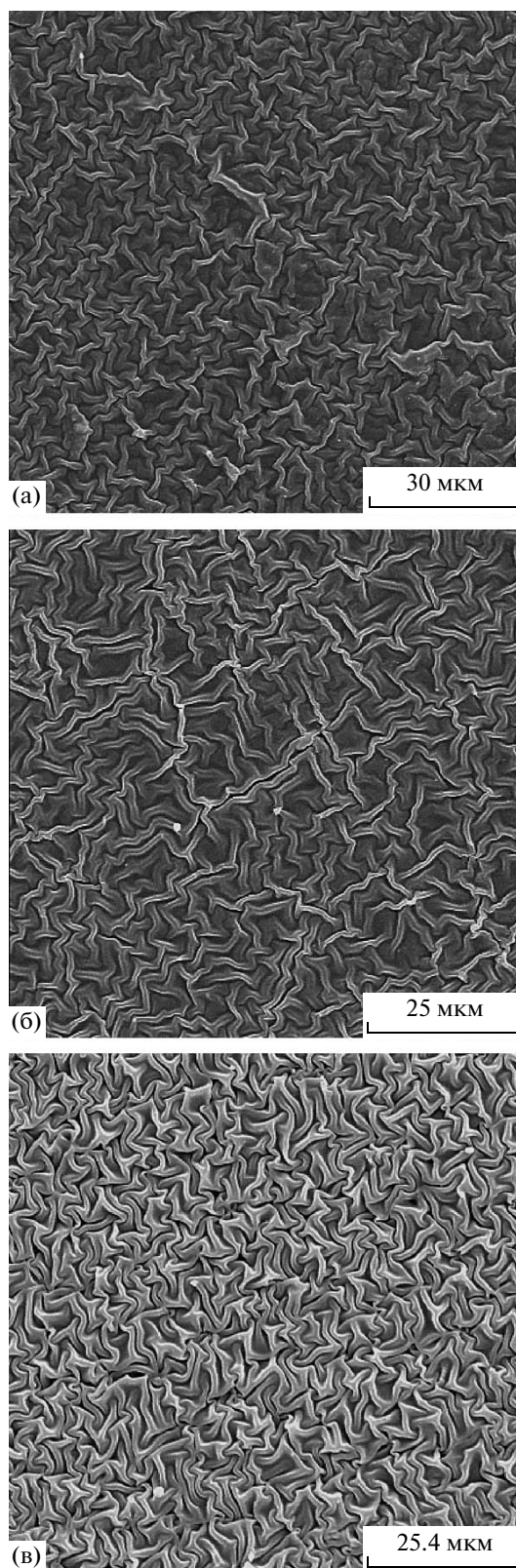
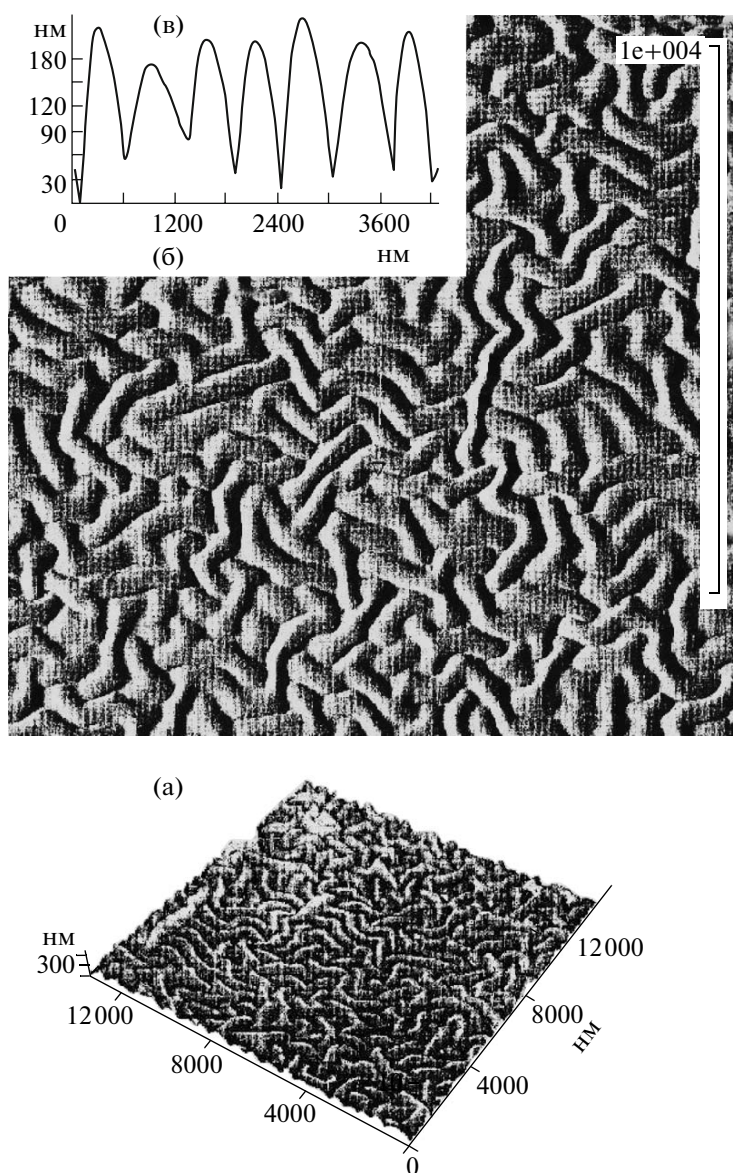


Рис. 10. Сканирующие электронные микрофотографии образцов пластифицированного ПВХ, деформированных в условиях плоскостного растяжения на 10 (а), 14 (б) и 27% (в) и восстановивших свои исходные размеры после нанесения на их поверхность тонкого (10 нм) слоя платины [109].



**Рис. 11.** Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения (а), изображение в плане (б) и его профилограмма (в) образца ПЭТФ, деформированного в плоскости на 19% при 100°C. После охлаждения и освобождения из зажимов на его поверхность наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие и подвергали отжигу при 105°C.

метной особенностью этих смесей является их способность к восстановлению поверхностного состава после снятия нагрузки. Для более высокомолекулярного ПДМС ( $M = 6.25 \times 10^5$ ) обогащение поверхности ПХП при деформировании выражено значительно слабее, и исходный химический состав поверхности полностью восстанавливается (залечивается) при усадке. Варианты различных видов расщепления и последующего залечивания представлены на рис. 12.

Важно, что при полном восстановлении размеров образца при отжиге его поверхностный химический состав полностью воспроизводится

только в случае высокомолекулярного ПДМС, в то время как восстановление размеров образца с низкомолекулярным ПДМС не приводит к такому же полностью обратимому изменению химического состава его поверхности.

В смесях ПХП с ПДМС-полисульфоновым блок-сополимером влияние деформации на поверхностный состав регулируется длиной сополимерных блоков [117]. Были исследованы смеси указанных полимеров с двумя видами блок-сополимеров, в которых соотношение ПДМС : полисульфон составляло  $(2.5 \times 10^3) : (3.5 \times 10^3)$  (мягкий компонент) и  $(2.5 \times 10^3) : (4.4 \times 10^4)$  (жесткий ком-

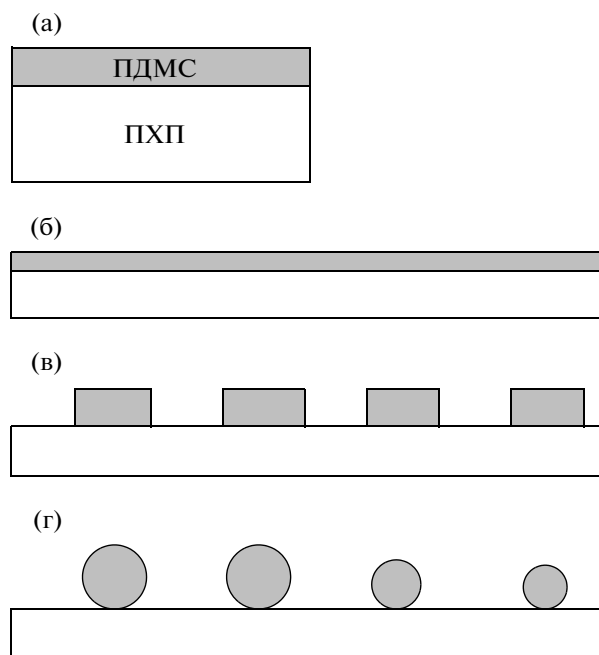
понент). В этом случае при деформировании смесей, содержащих сополимер  $(2.5 \times 10^3) : (4.4 \times 10^4)$ , наблюдается существенное поверхностное обеднение силоксановым компонентом по мере возрастания степени вытяжки, в то время как для смеси с  $(2.5 \times 10^3) : (3.5 \times 10^3)$  блок-сополимером растяжение практически не влияло на распределение сополимерного компонента в приповерхностной области.

Отметим, что исходные (недеформированные) образцы смеси ПХП с блок-сополимером ПДМС–полисульфон имеют градиент химического состава по их объему. Концентрация блок-сополимера на расстоянии  $50 \text{ \AA}$  от поверхности значительно меньше, чем на  $25 \text{ \AA}$ . Обнаружено, что по мере вытяжки (до 700%) содержание полисульфоновых цепей постоянно понижается, а ПХП – растет. Обратный процесс происходит самопроизвольно при усадке полимера, которая сопровождается уменьшением площади его поверхности (залечиванием). Такая обратимость наблюдается только для смесей ПХП с  $(2.5 \times 10^3) : (4.4 \times 10^4)$  блок-сополимером (с большим содержанием жесткого блока), в то время как для смесей ПХП с  $(2.5 \times 10^3) : (3.5 \times 10^3)$  блок-сополимером (с большим содержанием гибкого блока) соотношение компонентов в поверхности практически не изменяется после снятия нагрузки. Во всех случаях после снятия напряжения полимер полностью восстанавливает свои размеры. Таким образом, обратимость процесса растяжение–усадка с точки зрения поверхностного состава регулируется соотношением гибкого и жесткого блоков. Чем больше жесткого блока, тем меньше обратимость восстановления исходного состава.

Итак, при деформировании полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, происходит изменение площади его поверхности, а обратный процесс (усадка) – уменьшение площади его поверхности (залечивание). В свою очередь указанные процессы обусловлены диффузией полимерных молекул из объема в поверхность при деформировании и самопроизвольным процессом диффузии из поверхности в объем (залечиванием) при усадке.

#### ЯВЛЕНИЕ ЗАЛЕЧИВАНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И СДВИГОВАЯ ТЕКУЧЕСТЬ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Как следует из представленных данных, деформирование полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, сопровождается изменением площади их межфазной поверхности и обратным процессом – залечиванием этой поверхности при усадке. Деформация такого рода является аффинной, т.е. однородной по всему объему полимера, и при залечивании рассматри-



**Рис. 12.** Схема поверхностной морфологии смесей ПХП–ПДМС: а – исходный образец; б – вытянутый образец без нарушения сплошности ПДМС-слоя; в, г – различные варианты фрагментации ПДМС-слоя на поверхности ПХП при его деформировании [115].

вается изменение площади поверхности, связанное только с изменением геометрических размеров деформируемого полимера. Скорость залечивания в этом случае определяется главным образом релаксацией высокоэластической деформации под действием энтропийных сил, что многократно увеличивает скорость диффузии полимерных цепей в объем полимера при залечивании межфазной поверхности по сравнению со скоростью диффузии полимерных цепей на неориентированных поверхностях.

В данном разделе мы рассмотрим явления залечивания межфазной поверхности, возникающей при деформировании аморфных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Деформация стеклообразных полимеров имеет свои характерные особенности, принципиально отличающие ее от высокоэластической деформации. Здесь речь идет не только об изменении площади поверхности, обусловленной так называемой аффинной деформацией, характерной для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии (см. предыдущий раздел). Дело в том, что большие деформации аморфных и кристаллических полимеров принципиально неоднородны по объему. Существование такого рода неоднородности легко выявляется в хорошо известных явлениях возникновения шейки, полос сдвига, крейзов и разного рода микропустот. Все перечислен-





Рис. 13. Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Справа участок образца, перешедшего в шейку, слева – недеформированный участок образца. Фотография сделана в скрещенных поляридах.

ные морфологические образования имеют легко обнаруживаемые, четко выраженные границы раздела. Иными словами, при этом возникают внутренние границы раздела, которые также релаксируют (залечиваются) при отжиге выше  $T_g$  деформированных стеклообразных полимеров, в результате чего они восстанавливают свою исходную структуру и комплекс физико-химических, физико-механических и других свойств.

Итак, для стеклообразных полимеров характерна ярко выраженная неоднородность деформации по объему. В частности, неоднородность деформации по объему отчетливо проявляется хотя бы в том, что в условиях одноосного растяжения в полимере возникает шейка. Однако структурная неоднородность деформации наблюдается и до ее возникновения, при деформациях, не превышающих предел текучести полимера.

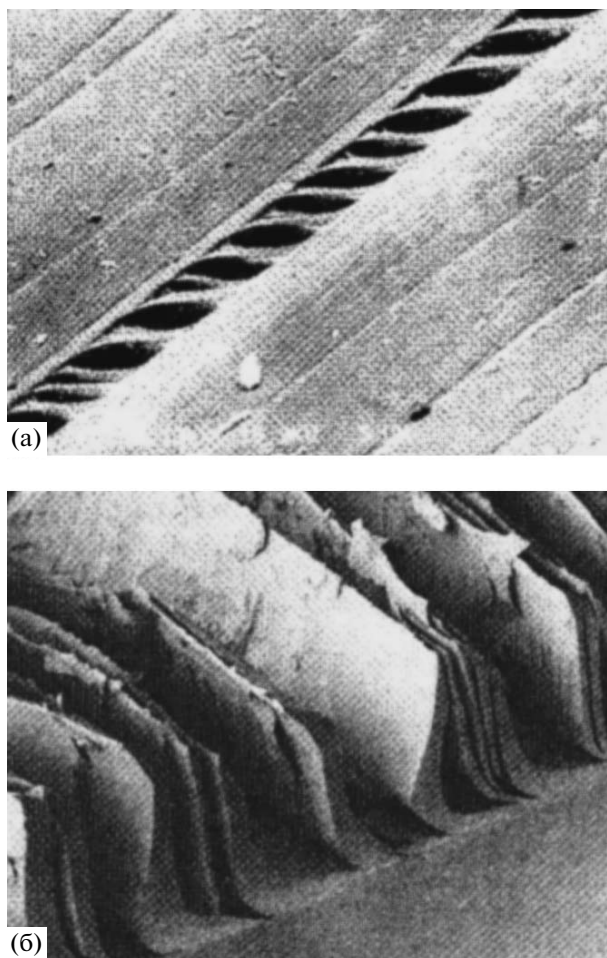
Например, Ю.С. Лазуркин в своей классической работе [101], видимо, первым отмечал, что в области предела текучести деформация полимера делается неоднородной по объему. В полимере возникает система неоднородностей, легко обнаруживаемых с помощью светового микроскопа и даже невооруженным глазом. Эти неоднородности представляют собой прямолинейные полосы, пересекающие полимер под углом  $45^\circ$ – $55^\circ$  по отношению к оси растяжения. По аналогии с низкомолекулярными твердыми телами Лазуркин называет их полосами сдвига и отмечает, что для их возникновения необходимо наличие микро-

скопических неоднородностей – концентраторов напряжения.

В условиях одноосного сжатия цилиндрических образцов стеклообразных полимеров, которые обычно используют для изучения их свойств [59–65], указанные неоднородности выявить несколько сложнее. Тем не менее использование хорошо известных методик препарирования образцов для прямого микроскопического исследования позволяет решить указанную проблему. В работе [118] делали микросрезы с образцов ряда стеклообразных полимеров, деформированных в условиях одноосного сжатия. Полученные срезы исследовали в поляризационном световом микроскопе. Оказалось, что деформированный стеклообразный полимер (ПС, ПК, ПЭТФ, ПММА при  $-130^\circ\text{C}$  и т.д.) содержит прямолинейные полосы шириной  $\sim 1$  мкм, обладающие сильным ДЛП, разделенные блоками исходного недеформированного материала. Другими словами, полимер в этих условиях деформируется путем развития полос сдвига, сопровождающимся скольжением вдоль них блоков неориентированного материала.

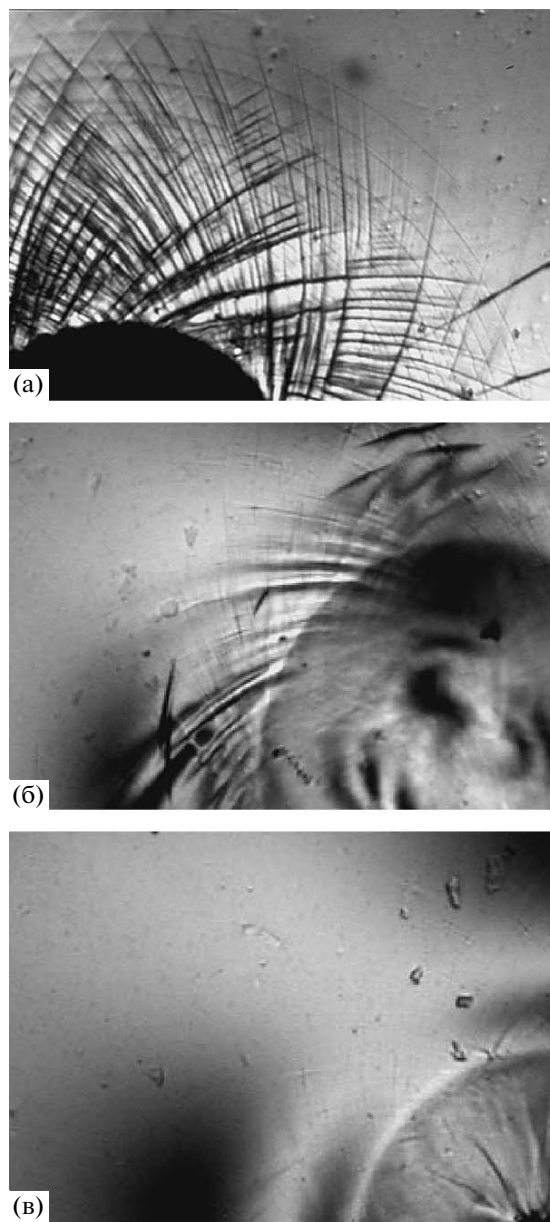
Указанные полосы сдвига легко выявляются при прямом микроскопическом исследовании. На рис. 13 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Хорошо видно, что та часть образца, которая еще не перешла в ориентированное состояние (в шейку), пронизана полосами сдвига. Материал шейки, на первый взгляд, таких полос не содержит. Тем не менее этот материал “помнит”, что переход в шейку осуществляется полимером, содержащим зоны сдвига. Если шейку ПЭТФ подвергнуть усадке, например, с помощью набухающего растворителя, то в полученных образцах возникает система полос сдвига [119]. Более того, указанные полосы сдвига являются некими каналами в блочном полимере, в которых возможен транспорт низкомолекулярных жидкостей [120]. В частности, в работе [121] было показано, что транспорт метанола в образцы ПММА, подвергнутые одноосному сжатию на 23–34%, резко отличается от его транспорта в исходный недеформированный ПММА. Скорость диффузии выше в 2 раза при  $40^\circ$  и в 5 раз при  $25^\circ$ , чем для недеформированного ПММА. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в полосах сдвига в стеклообразных полимерах имеются выраженные границы раздела.

Рассмотрим основные экспериментальные данные, касающиеся структуры и свойств полос сдвига. Прежде всего следует отметить, что полосы сдвига, возникающие в полимерах, принципиально отличаются от полос сдвига, возникающих в низкомолекулярных твердых телах. Оказывается [122, 123], полосы имеют сложную структуру.



**Рис. 14.** Сканирующие электронные микрофотографии фибриллярной структуры полосы сдвига в ПС: а – вид полосы сдвига с поверхности пленки, б – внутренняя структура полосы сдвига [122].

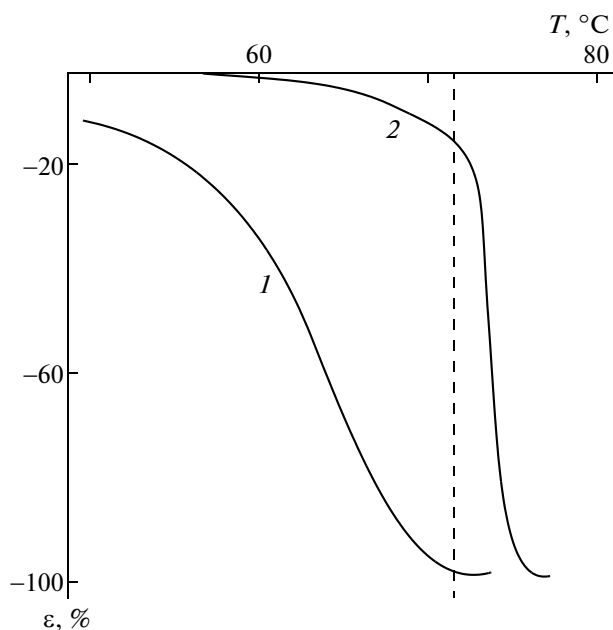
Они наполнены высокодисперсным ориентированным фибриллизированным материалом, полностью аналогичным материалу, заполняющему объем крейзов. Эти данные подтверждаются прямыми микроскопическими наблюдениями. Когда материал, содержащий полосы сдвига, подвергается небольшому растяжению, последние раскрываются, обнажая крейзоподобную структуру. Сходство со структурой крейза оказывается столь разительным, что такие раскрытые полосы сдвига были названы “сдвигополосными крейзами” [122]. Некоторое морфологическое отличие “сдвигополосного крейза” от классического крейза состоит в том, что фибриллы в его структуре наклонены по отношению к плоскости полос сдвига (рис. 14). Вывод о том, что и крейзы и полосы сдвига содержат ориентированный фибриллизированный полимер, подтверждают также прямые микроскопические исследования [122, 123]. Возвращаясь к главной теме настоящего обзора, напомним, что при отжиге полимеров, деформированных в стеклообразном состоянии,



**Рис. 15.** Световые микрофотографии образца ПЭТФ, деформированного путем вдавливания сферического индентора при 40 (а) и последующем отжиге при 70 (б) и 75°C (в) [124].

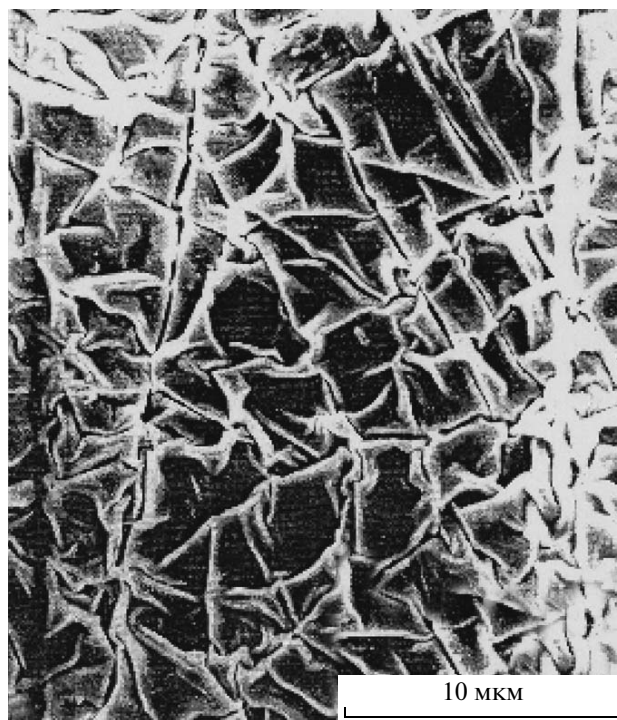
кроме восстановления геометрических размеров образцов происходит также залечивание указанных выше межфазных границ.

Этот процесс легко наблюдать в прямых микроскопических экспериментах. В работе [124] было проведено исследование влияния температуры на состояние полос сдвига, полученных в полимере в условиях, близких к одноосному сжатию. В пленку аморфного ПЭТФ вдавливали сферический индентор, и картину деформации исследовали в световом микроскопе. На рис. 15а представлена такая картина после деформации поли-



**Рис. 16.** Зависимость восстановления исходных размеров образцов ПЭТФ при отжиге после деформации одноосного сжатия при комнатной температуре (1) и при 100°C (2).

мера при 40°C, т.е. значительно ниже его  $T_g$ . Хорошо видно, что в этих условиях полимер деформируется путем возникновения и развития системы сдвигов. При увеличении температуры до 70°C (рис. 15б) полосы сдвига оказываются размытыми и менее выраженными, и, наконец, при температуре стеклования (75°C) происходит полное залечивание полос сдвига, локализованная деформация отсутствует (рис. 15в). Такие результаты в полной мере коррелируют с процессом усадки ПЭТФ, деформированного ниже  $T_g$ . На рис. 16 приведены кривые восстановления размеров двух образцов ПЭТФ, один из которых был деформирован в условиях одноосного сжатия выше температуры стеклования полимера (100°C), а второй — ниже (при комнатной температуре). Отметим, что, несмотря на то что оба полученных образца были отожжены при одной и той же температуре (105°C), их пути возвращения к своим начальным размерам были существенно различными. Как следует из рис. 16, образец ПЭТФ, деформированный при 100°C, восстанавливает свои размеры в области  $T_g$ . В то же время ПЭТФ, деформированный при комнатной температуре, путем развития локальных полос сдвига восстанавливает свои размеры практически полностью в температурном диапазоне ниже температуры стеклования. Как видно, отжиг полимера, содержащего полосы сдвига, приводит, во-первых, к полному залечиванию межфазных поверхностей раздела и, во-вторых, к одновременному восста-



**Рис. 17.** Сканирующая электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного в плоскости на 20% при комнатной температуре. После освобождения из зажимов на его поверхность наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие и подвергали отжигу при 105°C.

новлению его исходных размеров в температурной области ниже его  $T_g$ .

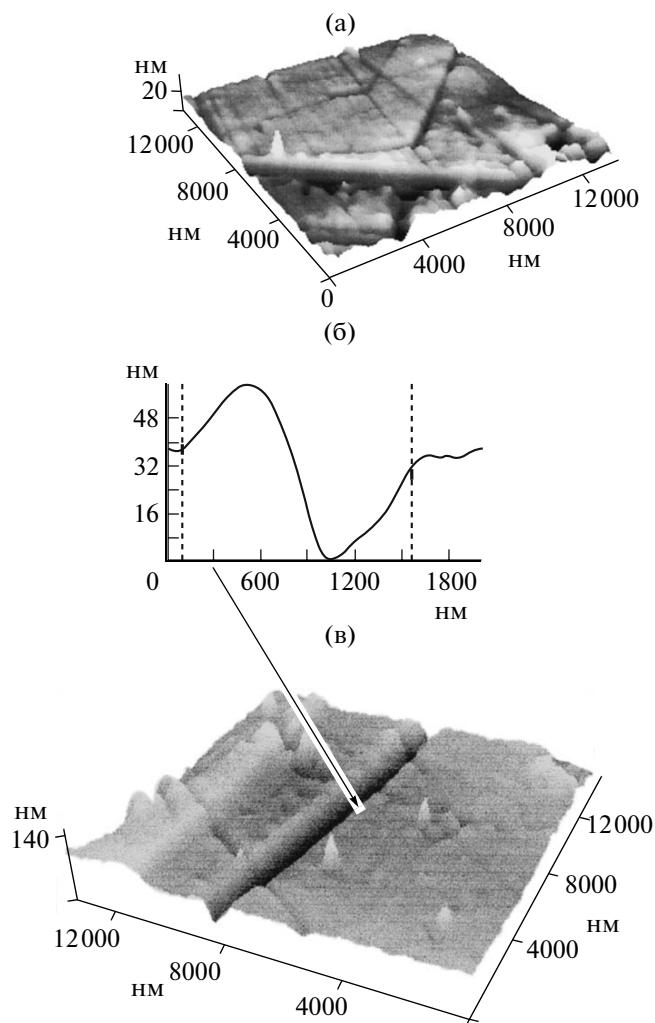
Рассмотрим теперь, каким образом реагирует нанесенное металлическое покрытие на плоскостную усадку ПЭТФ, деформированного ниже температуры стеклования. Как следует из рис. 17, термостимулируемая усадка полимера сопровождается кардинально иными структурными перестройками в поверхностном слое, чем усадка полимера, деформированного выше его  $T_g$  (ср. рис. 11 и 17). Хорошо видно, что при этой температуре отжига вся поверхность образца покрывается прямолинейными полосами, которые под различными углами пересекают всю поверхность образца и друг друга. Данные АСМ (рис. 18) показывают, что полосы являются углублениями различной ширины. Поскольку обнаруженные полосы пересекают всю исследованную поверхность образцов, можно предположить, что они пересекают все сечение деформированного полимера. Чем шире эти полосы, тем глубже они проникают в поверхность полимера и наоборот. Указанные полосы являются прямолинейными каналами (рис. 18), в которых полимер втягивается из поверхности в объем.

Условия эксперимента таковы, что в обоих случаях (выше и ниже температуры стеклования) в результате плоскостного растяжения поверхность полимера увеличивает свои размеры. Рост площади поверхности неизбежно сопровождается “выносом” на поверхность материала из глубины (объема) полимера. Полученные результаты подтверждают хорошо известные представления о том, что выше стеклования данный процесс осуществляется однородно (аффинно) по всей поверхности так, как при деформировании жидкого тела.

В обратном процессе (усадки) уменьшение площади межфазной поверхности полимера (залечивание), находящегося выше его  $T_g$ , также происходит однородно, в результате чего нанесенное покрытие однородно сжимается по всей площади поверхности. Аффинность деформации каучукоподобного полимера является одним из главных условий статистической теории высокоэластичности [104]. Именно по этой причине наблюдается образование однородного рельефа (рис. 11), подробно описанного выше.

При плоскостной деформации стеклообразного полимера прирост площади поверхности осуществляется не однородно. Прирост локализован в дискретных зонах неупругой деформации – полосах сдвига, содержащих ориентированный высокодисперсный материал. В результате на первых этапах деформирования образуется структура, представляющая собой неориентированные блоки полимера, разделенные узкими зонами, содержащими высокодисперсный ориентированный полимер и отделенными от этих блоков хорошо сформированными поверхностями раздела. Согласно многочисленным экспериментальным данным [16–24], диспергирование полимера, т.е. уменьшение размеров фазы до наноуровня, способствует резкому понижению его  $T_g$ , чем и объясняются аномалии механических, теплофизических и других свойств такого полимера. Подробный анализ обсуждаемых явлений дан в работах [125, 126].

Обратный процесс термоусадки, сопровождающийся уменьшением площади (залечиванием) межфазной поверхности, деформированного ниже  $T_g$  полимера, также протекает не однородно, поскольку за обратимость деформации ответствен ориентированный полимер, локализованный в полосах сдвига. Экспериментальные данные, полученные с помощью новой микроскопической методики ([105–108] и рис. 17, 18), прямо показывают, что усадка полимера происходит в первую очередь в полосах сдвига, о чем свидетельствует втягивание покрытия в объем полимера в зонах сдвига (прямолинейные линии на рис. 17, 18). Другими словами, перенос материала из



**Рис. 18.** Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного сжатия при комнатной температуре. После нанесения на его поверхность тонкого (10 нм) слоя платины и отжига образец претерпел плоскостную усадку на 18%. Размер кадра 10 × 10 мкм (а). б – изображение отдельной полосы сдвига.

поверхности в объем (залечивание межфазной поверхности) в процессе усадки осуществляется его диффузией из поверхности в объем в полосах сдвига, о которых прекрасно “помнит” деформированный полимер.

В заключение необходимо отметить, что на все процессы залечивания межфазной поверхности в деформированных полимерах в сильной степени влияет ориентация макромолекул. Вследствие этого главная движущая сила общего процесса восстановления исходной структуры полимера обусловлена энтропийным сокращением полимерных цепей, что многократно ускоряет диффу-

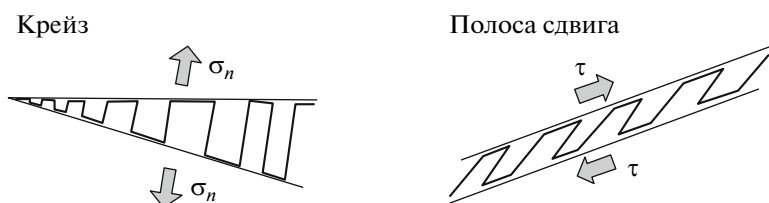


Рис. 19. Схематическое изображение структуры крейза и полосы сдвига [123].

зионные процессы, обеспечивающие заживление межфазной поверхности.

### ЗАЛЕЧИВАНИЕ КРЕЙЗОВАННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Крейзинг является одним из фундаментальных видов пластической деформации полимеров. Главная его особенность состоит в том, что при этом в полимере происходит развитие нанопористой структуры и развивается межфазная поверхность, что “обеспечивает склонность” крейзованных полимеров к различным видам ее заживления. Прежде чем перейти к рассмотрению указанных процессов, необходимо отметить определенное структурное сходство между сдвиговой текучестью, рассмотренной в предыдущем разделе, и крейзингом. Между этими видами пластической деформации полимеров нет принципиальной разницы. Во-первых, как сдвиговая текучесть, так и крейзинг являются термоактивированными процессами пластической деформации. Во-вторых, как при сдвиговой текучести, так и

при крейзинге происходит диспергирование полимера на фибриллярные агрегаты макромолекул. В литературе неоднократно подчеркивалось принципиальное сходство между этими видами пластической деформации стеклообразного полимера. На рис. 19 схематически представлена структура зон неупругой деформации полимера в случае крейзинга и сдвига. Хорошо видно, что имеет место несомненное морфологическое сходство крейзов и полос сдвига [123].

Важно отметить также несомненное сходство в развитии морфологических особенностей деформированных полимеров по двум указанным механизмам. В обоих случаях инициирование зон неупругой деформации (полос сдвига, крейзов) осуществляется на дефектах, несовершенствах структуры полимера. Дальнейшее развитие деформации происходит путем прорастания и последующего уширения как полос сдвига [122], так и крейзов [127]. Указанное сходство подчеркивают результаты прямых микроскопических наблюдений, согласно которым, как при развитии полос сдвига [128], так и при развитии крейзов [127], процесс деформирования сопровождается ростом числа зон локализованной неупругой деформации полимера (полос сдвига и крейзов). В результате на первых этапах деформирования в обоих случаях образуется полимерный материал, представляющий собой неориентированные блоки полимера, разделенные узкими зонами (полосами сдвига, крейзами), содержащими высоко ориентированный полимер, отделенный от этих блоков хорошо сформированными поверхностями раздела.

#### “Сухой” крейзинг

Явление крейзинга полимеров наблюдали достаточно давно [129], поскольку оно часто сопровождается сдвиговую текучесть и разрушение стеклообразных и кристаллических полимеров. Благодаря выраженной нанопористой структуре крейзов их очень легко регистрировать и изучать в разного рода микроскопических экспериментах. На рис. 20 представлена световая микрофотография образца стеклообразного ПЭТФ, подвергнутого постоянной нагрузке при напряжении, составляющем 0.6 от предела текучести. Наряду с

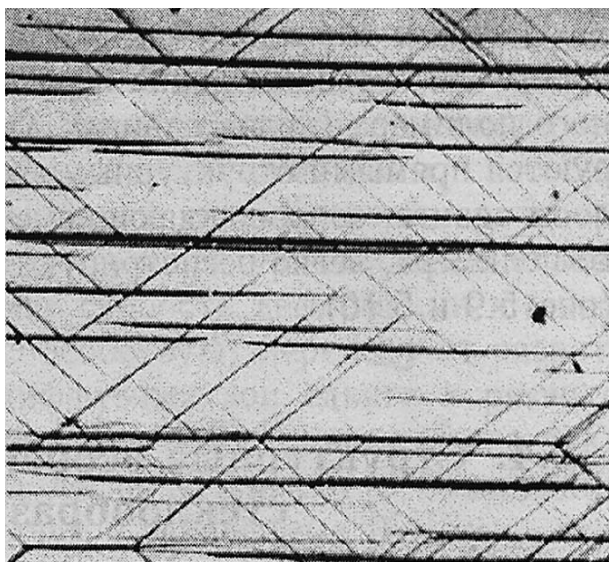


Рис. 20. Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре в условиях действия постоянной нагрузки  $\sim 0.7$  от предела текучести в течение 2 ч.

системой полос сдвига, ориентированных под углом  $\sim 45^\circ$  по отношению к растягивающему напряжению, в полимере возникают и другие зоны пластически ориентированного полимера, распространяющиеся перпендикулярно оси растягивающего напряжения – крейзы. Как видно, крейзинг можно легко инициировать простым нагружением полимера в условиях его одноосного растяжения.

Также достаточно давно отмечалась высокая склонность крейзованного полимера к самопроизвольному залечиванию его нанопористой структуры в температурной области ниже температуры стеклования. В работе [130] было показано, что если хранить крейзованный полимер в течение длительного времени, он постепенно становится монолитным, т.е. наблюдается не просто схлопывание (сближение стенок) крейзов, но и полное залечивание их пористой структуры. Вновь, как и при рассмотрении свойств полос сдвига, мы сталкиваемся с наличием крупномасштабного молекулярного движения, ответственного за залечивание межфазных границ, в температурной области ниже  $T_g$  блочного полимера.

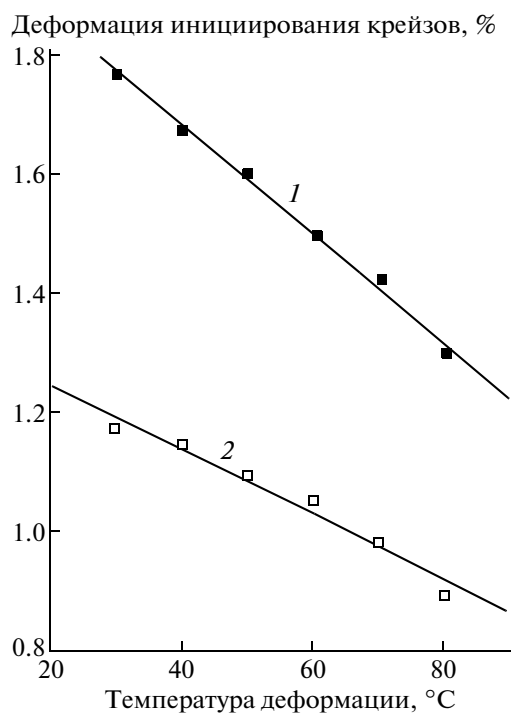
Возможность крупномасштабного молекулярного движения в крейзах ниже  $T_g$  блочного ПК подтверждают данные работы [131], в которой методом измерения термостимулируемых токов деполяризации изучали молекулярную подвижность в крейзованных и блочных образцах ПК и бромированного ПК. Было показано, что для высококрейзованных образцов значительно облегчается диэлектрический сигнал при температурах почти на  $100^\circ\text{C}$  ниже  $T_g$ . При низкотемпературном отжиге (на  $10\text{--}20^\circ\text{C}$  ниже  $T_g$ ) заметно снижается обнаруженное ускорение низкотемпературной релаксации, что свидетельствует о залечивании высокодисперсного материала крейзов (коалесценции межфазных границ раздела) и восстановлении блочной структуры полимера. Этот эффект, очевидно, связан с повышенной молекулярной подвижностью в высокоразвитой поверхности крейзов в температурной области стеклообразного состояния блочного ПК. Хотя в тот период еще не было прямых экспериментальных данных, касающихся особенностей молекулярной подвижности в тонких поверхностных слоях полимеров, авторы работы [131] объяснили облегчение молекулярной подвижности полимерных молекул в крейзах их близостью к свободной поверхности.

Наконец, можно привести данные работы [132], в которой инициировали крейзы в тонких пленках ПС, фиксировали их размеры и измеряли расстояние между фибриллами и диаметр фибрилл электронографически непосредственно в видеокамере трансмиссионного электронного микроскопа. Было показано, что расстояние

между фибриллами возрастает от 25 до 350 нм в течение 250 ч при комнатной температуре. Аналогичным образом увеличивается и диаметр фибрилл. Эти изменения сопровождались коалесценцией фибрилл, и через 750 ч фибриллы различать не удавалось. Ясно, что для этого необходима высокая подвижность молекулярных цепей. Оценки показывают, что при диаметре фибрилл 10 нм каждая фибрилла содержит не более 10 цепей. Отсюда следует, что все молекулы в фибриллах крейзов фактически находятся в поверхностном слое.

Важные данные о процессе залечивания крейзов были получены в работе [133]. В ней инициировали возникновение крейзов в ПС при различных температурах, измеряли время до возникновения первого крейза и его скорость роста по данным световой микроскопии. После этого снимали напряжение и давали релаксировать полимеру, содержащему крейзы, в течение различных промежутков времени при разных температурах. Затем снова прикладывали то же напряжение и измеряли время инициирования и скорость роста тех же крейзов. С увеличением времени отдыха при одной и той же температуре время инициирования при повторном нагружении росло, а скорость роста крейзов падала, и при этом в образце могли возникать новые крейзы. Процесс залечивания выражался, в частности, в том, что выбранный для исследования крейз исчезал визуально во время цикла залечивания. На основании полученных результатов была построена температурно-временная диаграмма, определяющая время, необходимое при заданной температуре для полного залечивания. Так, было установлено, что при  $70^\circ\text{C}$  ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) полное время залечивания превышало  $10^5$  с. Представленные данные свидетельствуют о высокой молекулярной подвижности в фибриллах крейзов в температурном интервале ниже  $T_g$  блочного полимера.

Важными кажутся результаты оптико-микроскопического исследования повторного инициирования крейзов после их, казалось бы, полного залечивания. На рис. 21 представлена полученная в работе [134] зависимость величины деформации при инициировании образования крейзов в ПС от температуры его деформации в исходном полимере и в том же полимере после 10 мин его отжига при  $130^\circ\text{C}$ , вследствие которого имело место полное исчезновение изображения крейзов в световом микроскопе. Хорошо видно, что повторное инициирование крейзов происходит при значительно меньших величинах деформации независимо от температуры растяжения ПС. Полученный результат свидетельствует о том, что восстановление оптической прозрачности полимера не доказывает факт его полного залечивания, которое должно сопровождаться полным восстановлением его свойств.



**Рис. 21.** Температурная зависимость деформации инициирования крейзов ПС: 1 — перед отжигом; 2 — после отжига при 130° в течение 10 мин.

Это явление связано с так называемой “геометрической необходимостью” потери зацеплений при крейзинге. Стеклообразный полимер представляет собой совокупность перепутанных макромолекул, которые связаны системой физических узлов. При деформировании происходит изменение конформации цепей между узлами этой физической сетки, и смещение друг относительно друга ее узлов без заметного их разрушения. Существование устойчивых узлов объясняет, в частности, явление естественной степени вытяжки полимера, которое он приобретает в процессе образования и развития шейки [135]. При отжиге ориентированного стеклообразного полимера выше  $T_g$  энтропийные силы приводят цепи к усадке, и узлы зацеплений возвращаются к их равновесным положениям относительно друг друга.

При крейзинге кроме ориентации макромолекул образуется нанопористая структура, т.е. интенсивно развивается межфазная поверхность. Образование свободной поверхности в стеклообразном полимере возможно только при условии разрыва цепей в системе сетки зацеплений или распутывания ее узлов [136, 137]. Разрыв цепей предпочтителен для полимеров с высокой ММ и низкой плотностью зацеплений, таких как ПС, а распутывание зацеплений [137] происходит преимущественно в низкомолекулярных полимерах с высокой плотностью зацеплений, таких как ПК.

В полимерах типа низкомолекулярного ПС разрыв цепей доминирует лишь при высоких скоростях деформации и относительно низких температурах, а распутывание осуществляется вблизи  $T_g$  и при низких скоростях деформации [138, 139]. Если при крейзинге происходит преимущественно разрыв цепей, процесс полного залечивания требует значительно большего времени, чем при преобладании механизма распутывания зацеплений. Данные рис. 21 иллюстрируют именно эту ситуацию.

Подытоживая изложенное выше, можно заключить, что многочисленные экспериментальные данные, посвященные исследованию структуры и свойств крейзованных полимеров, свидетельствуют об особом состоянии полимера, диспергированного в структуре крейза, что обуславливает его склонность к процессам залечивания межфазной поверхности, в частности, ниже  $T_g$  блочного полимера.

#### *Крейзинг в жидких средах*

Рассмотренные выше примеры “сухого” крейзинга практически всегда сопровождаются одновременным развитием сдвиговой деформации [140]. Такое наложение двух явлений затрудняет исследование процессов залечивания структуры крейзов в чистом виде. В таком случае приходится использовать весьма тонкие пленки, которые к тому же удастся деформировать по механизму крейзинга лишь до очень малых степеней удлинения (см., например, рис. 20 и 21). В связи с этим существуют определенные трудности в обобщении полученных данных, так как “сухой” крейзинг не удастся осуществить в чистом виде на образцах полимеров, обычно используемых для изучения их механических свойств.

В то же время растяжение полимеров жидких ААС резко облегчает процесс крейзинга. В данном случае полимерные образцы практически любой геометрии удастся деформировать до любых степеней удлинения по механизму чистого крейзинга. Таким образом можно получить адекватную информацию о механическом отклике полимера, деформируемого по этому механизму. В таких условиях практически весь полимер преобразуется в “вещество крейза”, в связи с чем возникает целый комплекс явлений, связанных с залечиванием межфазной поверхности, которые не наблюдаются в “сухом” крейзинге [127].

Указанные процессы залечивания начинаются еще в процессе развития крейзов при их деформации в ААС без какой-либо температурной обработки, поскольку создаются огромные межфазные поверхности, что делает рассматриваемую систему термодинамически неустойчивой. Рассмотрим основные структурные перестройки, сопровождающие деформацию стеклообразного

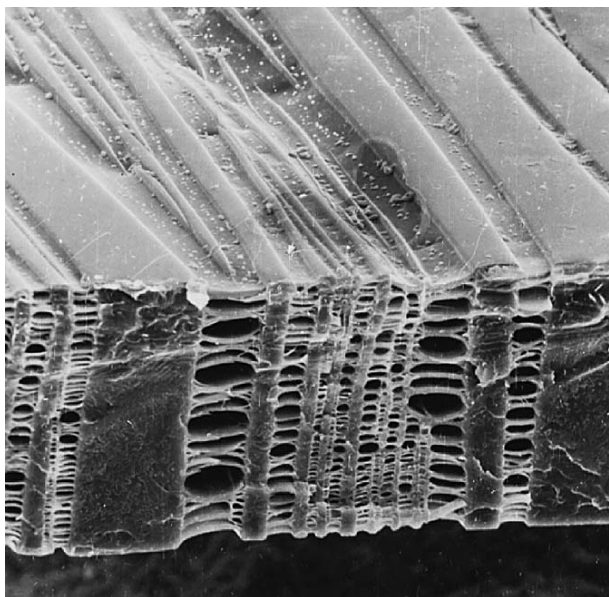


Рис. 22. Сканирующая электронная микрофотография образца стеклообразного полимера (ПЭТФ), деформированного в ААС на 100%.

или кристаллического полимера в ААС по механизму крейзинга.

На рис. 22 представлена электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного в ААС. Фактически на этом снимке визуализирован момент развития деформации по механизму классического крейзинга в жидкой среде и зафиксировано состояние полимера в момент достижения удлинения 100%. Хорошо видно, что

такой образец действительно содержит множество областей пластически деформированного, фибриллизованного материала, содержащего микропустоты (крейзы).

Как было отмечено выше, растяжение полимера в ААС осуществляется по механизму чистого крейзинга во всем диапазоне возможных деформаций. На рис. 23 показаны фотографии образцов ПЭТФ, растянутых в ААС (*n*-пропанол) до различных степеней вытяжки. При невысоких степенях удлинения холодная вытяжка полимера в ААС протекает без боковой контракции. Характерное побеление рабочей части образца обусловлено тем, что деформация происходит путем развития крейзов, имеющих пористую структуру. Однако, начиная с удлинения ~150–180%, наблюдается заметная боковая контракция, что делает полимер внешне похожим на материал, деформированный на воздухе с образованием шейки. Внешний вид образцов, показанных на рис. 23, позволяет сделать вывод, что в процессе холодной вытяжки полимера в ААС происходит структурный переход, связанный с заметными даже на глаз перестройками пористой структуры.

Подробное исследование этого явления позволило установить характер сопровождающих его структурных перестроек. При невысоких степенях растяжения (рис. 24) в полимере возникают крейзы, их края соединены тонкими фибриллами. Фибриллы разобщены в пространстве, вследствие чего в системе запасается избыток межфазных поверхностей раздела. Образуется своеобразная коллоидная система, особенностью которой является наличие в ней длинных и очень тонких фибрилл, соединяющих края крейзов. Попереч-

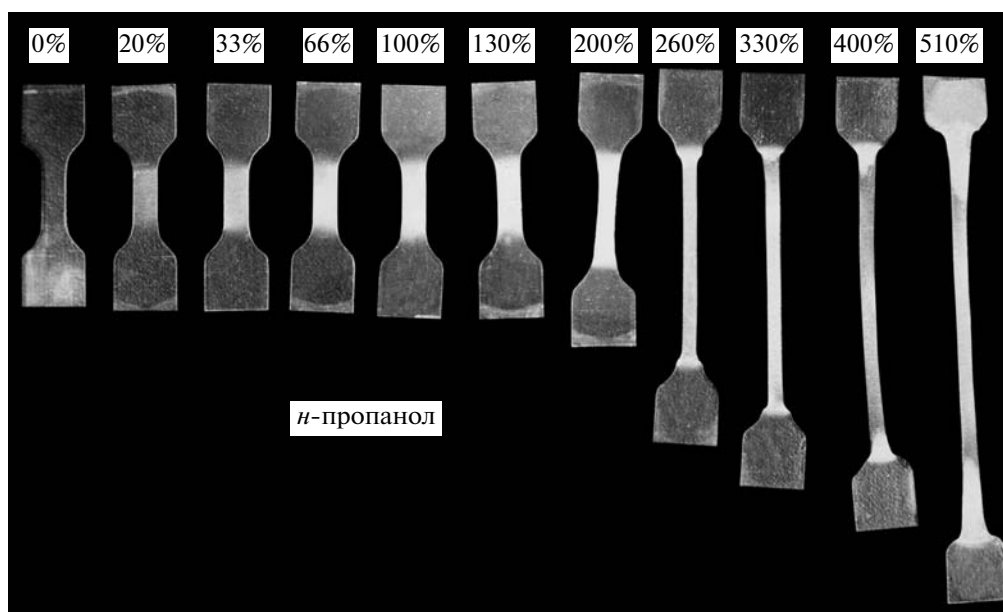
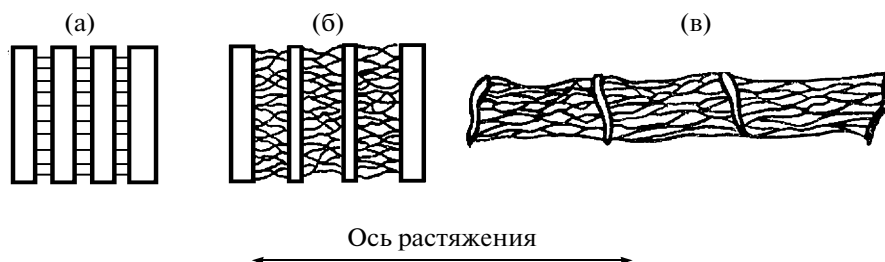


Рис. 23. Фотографии образцов ПЭТФ, растянутых в ААС до различных степеней удлинения.





**Рис. 24.** Схема, иллюстрирующая коллапс структуры полимера, происходящий при больших значениях его деформации в ААС. а–в – различные стадии растяжения.

ные размеры таких фибрилл составляют 2–20 нм, что позволяет отнести их к коллоидным частицам, способным участвовать в броуновском движении. Однако концы этих тяжей закреплены на противоположных стенках крейзов, так что частицы такого рода способны совершать броуновское движение только в направлении, перпендикулярном главной оси фибриллы, подобно тому, как движется струна с двумя закрепленными концами. Как и всякая коллоидная система, такой материал термодинамически неустойчив, но стабилизирован поверхностно активной средой, понижающей поверхностную энергию полимера.

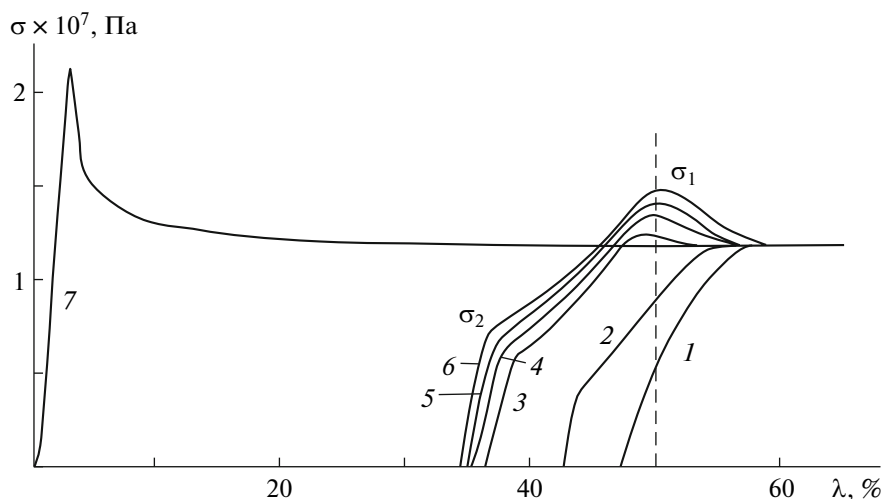
По мере увеличения растяжения происходит непрерывный переход исходного материала в ориентированное и высокодисперсное состояние внутри крейзов за счет расхождения материала из неориентированных частей образца. При этом увеличивается длина отдельных фибрилл внутри крейзов, что параллельно с возрастанием площади межфазной поверхности должно приводить к возрастанию их гибкости, податливости и подвижности. Ограничение подвижности фибрилл внутри крейзов, вносимое неориентированной частью полимера, заметно уменьшается с увеличением деформации. Фибриллы полимера, имеющие достаточную подвижность, под действием теплового движения получают возможность эффективно контактировать друг с другом (рис. 24). В результате этого начинается процесс уменьшения площади межфазной поверхности (залечивания) высокодисперсного материала крейзов путем их слипания боковыми поверхностями. Указанный процесс ведет к увеличению поперечных размеров фибриллярных агрегатов макромолекул, что, очевидно, сопровождается уменьшением общей площади межфазной поверхности и поэтому происходит самопроизвольно.

Другими словами, в процессе растяжения в ААС полимер претерпевает своеобразный переход от рыхлой структуры к более компактной в условиях непрерывно действующего растягивающего напряжения. Вследствие описанного перехода полимер приобретает характерную структуру, которая построена из плотно упакованных агрегатов фибрилл, ориентированных в

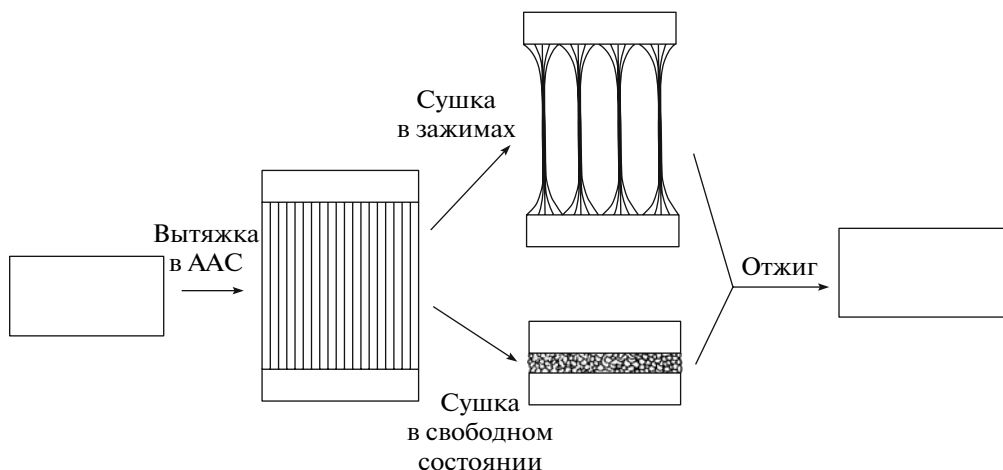
направлении оси растяжения, что указывает на его определенное сходство с аморфными и кристаллическими полимерами, деформированными на воздухе с образованием шейки. Однако слипание (залечивание) фибрилл, происходящее в присутствии ААС, естественно, не может быть в такой же степени полным, как на воздухе. В связи с этим в образце, деформированном до больших удлинений, хотя и уменьшаются поперечные размеры, тем не менее в нем содержится значительное количество микропустот.

Процесс залечивания межфазной поверхности крейзованного полимера может происходить в ААС и в отсутствие растягивающего напряжения. Чтобы продемонстрировать такую возможность, в работе [141] образцы ПЭТФ растягивали на 50% в ААС, после чего снимали напряжение и оставляли их в ААС в свободном состоянии. В этих образцах наблюдалась идущая во времени усадка, очевидно, связанная с уменьшением межфазной поверхности (залечиванием) высокодисперсного материала крейзов. Повторное растяжение образцов через различные промежутки времени (рис. 25) показало, что в крейзованных полимерах одновременно с усадкой появляется предел текучести  $\sigma_2$ , который растет во времени. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в высокодисперсном материале крейзов во времени идет процесс залечивания (слияния) поверхностей раздела, в результате чего возникает коагуляционная сетка и при повторном приложении внешнего механического напряжения наблюдается предел текучести. Итак, несмотря на стабилизирующее влияние ААС, высокодисперсный материал крейзов способен уменьшать свою межфазную поверхность или, что то же, осуществлять ее эффективное залечивание.

Естественно, что еще в большей степени и многообразии проявляются процессы залечивания межфазной поверхности при удалении ААС из структуры деформированного полимера. Можно рассмотреть два крайних случая удаления ААС из объема крейзов: в свободном состоянии и при фиксированных размерах. В обоих случаях удаление ААС приводит к процессам уменьшения



**Рис. 25.** Повторные кривые растяжения образцов ПЭТФ в *n*-пропанол, полученные через 2 (1), 5 (2), 15 мин (3), 2 ч (4), 1 (5) и 7 суток (6) после первого растяжения, сопоставленные с кривой растяжения ПЭТФ в первом цикле деформации (7).



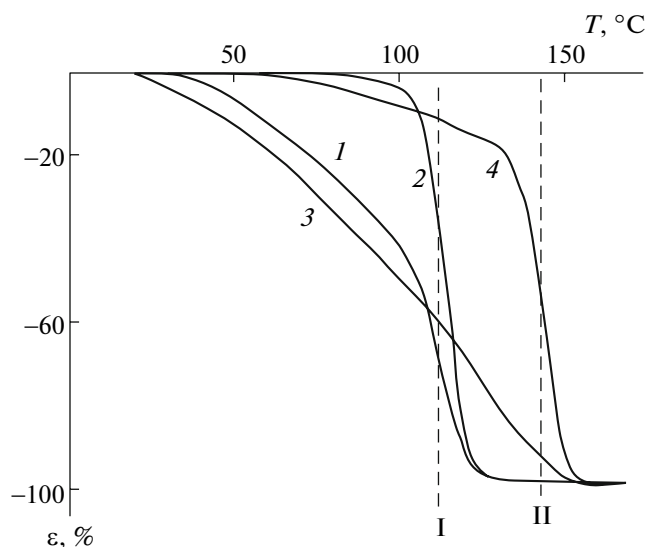
**Рис. 26.** Схема структурных перестроек, сопровождающих удаление ААС из объема крэйза в различных условиях, и последующий отжиг крэйзованного полимера, приводящий к полному залечиванию межфазных поверхностей.

межфазной поверхности (залечиванию), однако каждый из этих процессов имеет свои особенности.

Если такое удаление ААС проводят из полимера, деформированного до удлинений, меньших тех, при которых осуществляется рассмотренный выше коллапс нанопористой структуры полимера непосредственно в ААС, происходит практически полное восстановление его исходных размеров. Другими словами, после растяжения, освобождения из зажимов растягивающего устройства и удаления активной жидкости из объема крэйзов развивается усадка полимера, близкая к 100% [142]. Очевидно, что при этом площадь межфазной поверхности уменьшается.

Иная картина наблюдается при удалении жидкости из крэйзованного образца полимера в условиях, когда его размеры фиксированы. В этом случае происходит слипание фибрилл в структуре крэйза боковыми поверхностями, что ведет к многократному увеличению их диаметра [143]. Другими словами, площадь межфазной поверхности полимера уменьшается, т.е. происходит ее частичное залечивание. Схематически эти структурные переходы представлены на рис. 26.

Итак, удаление ААС в различных условиях из объема крэйзов приводит к дестабилизации высокодисперсного фибриллизованного полимера, заполняющего их объем, что способствует процессам залечивания. Однако, как следует из рис. 26 и данных работы [127], процесс такого залечи-

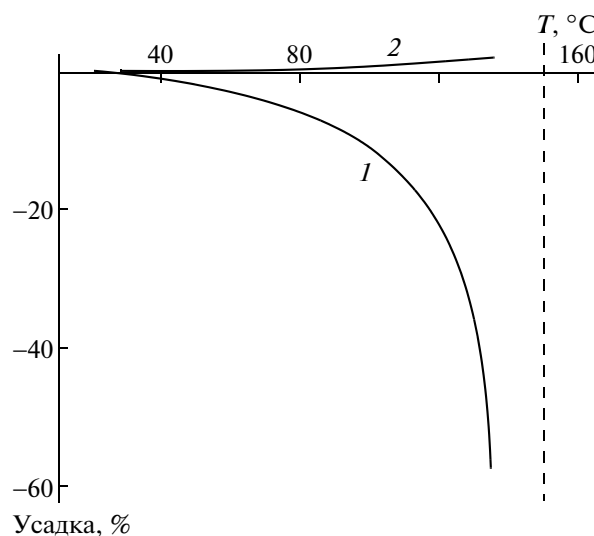


**Рис. 27.** Температурная зависимость восстановления размеров образцов  $\varepsilon$  ПММА (1, 2) и ПК (3, 4), деформированных в условиях одноосного растяжения: 1, 3 – образцы, деформированные в *n*-пропанол по механизму крейзинга; 2, 4 – образцы, растянутые на воздухе (ПММА при 100°C, ПК – при комнатной температуре). Вертикальные штриховые линии отмечают температуру стеклования ПК (I) и ПММА (II).

вания идет не до конца, т.е. в результате удаления ААС из объема крейзов прозрачные монолитные образцы полимера не образуются, поскольку конечный материал содержит значительное количество микропустот, интенсивно рассеивающих свет.

Тем не менее полного залечивания высокодисперсной структуры крейзов, получаемых при вытяжке полимера в ААС, можно достичь путем их отжига. Такого рода процесс сопровождается полным восстановлением исходных размеров деформированного в ААС полимера. На рис. 27 показаны dilatометрические кривые, полученные при отжиге образцов ПК и ПММА, предварительно ориентированных на воздухе (кривые 4 и 2) и в ААС (кривые 3 и 1). Как и следовало ожидать, полимеры, ориентированные на воздухе, полностью восстанавливают свои размеры в области их  $T_g$ , обозначенных на рисунке штриховыми линиями. Для ПК наблюдается также некоторая усадка (около 15%) при отжиге ниже  $T_g$ . Механизм низкотемпературного вклада в термостимулируемую усадку стеклообразного полимера рассмотрен в работах [59–68].

В то же время неожиданно оказалось, что для полимеров, деформированных в ААС, наблюдается практически полная усадка (~90%) ниже соответствующих  $T_g$  (кривые 3 и 1). Разумно предположить, что аномальное термомеханическое поведение крейзованных полимеров обусловлено процессами, происходящими в объеме крейзов.



**Рис. 28.** Температурная зависимость относительного изменения расстояния между стенками крейзов (1) и неориентированных участков между ними (2) в направлении оси вытяжки для образцов ПК, растянутых в ААС. Вертикальная штриховая линия – температура стеклования ПК.

Это предположение нашло свое подтверждение в работе [144], в которой с помощью световой микроскопии измеряли расстояния между стенками крейзов ПК в процессе его нагревания. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 28. Хорошо видно, что задолго до  $T_g$  (практически от комнатной температуры) начинается значительное уменьшение ширины крейзов, в то время как размеры неориентированных участков между ними даже слегка увеличиваются из-за теплового расширения. Следовательно, наблюдаемая низкотемпературная усадка обусловлена процессами, происходящими внутри крейзов. При достижении  $T_g$  крейзы, уже уменьшившие свою ширину на 90–95%, полностью залечиваются и становятся невидимыми в микроскопе.

Таким образом, для крейзованных полимеров наблюдается целый комплекс необычных для стеклообразного состояния свойств, которые могут быть объяснены на основе экспериментальных данных, полученных в последние годы. Это объяснение основано на открытом и подробно изученном в последние годы [125, 126] явлении резкого понижения температуры стеклования в тонких пленках и поверхностных слоях аморфных полимеров. В контексте данного обзора важно отметить, что все обнаруженные в работах аномалии свойств крейзованных полимеров [127] сопровождаются процессами уменьшения (залечивания) их развитой межфазной поверхности.

В заключение данного раздела кратко остановимся на некоторых аспектах прикладного использования явления залечивания нанопористой структуры крейзованных полимеров. Наиболее перспективным кажется использование этого явления для создания нового поколения нанокомполитов с полимерной матрицей.

В самом общем виде создание нанокомполита предусматривает следующие стадии. Во-первых, необходимо измельчить по крайней мере один из компонентов такого композита до наноразмеров. Во-вторых, необходимо перемешать компоненты системы до получения однородной смеси. И, наконец, в-третьих, необходимо каким-либо способом стабилизировать полученную систему от ее самопроизвольного распада на исходные компоненты ввиду их термодинамической несовместимости. Осуществление всех трех перечисленных процедур является достаточно сложной физико-химической задачей, что обусловлено термодинамической несовместимостью компонентов нанокомполита.

Крейзинг полимеров открывает принципиально другой подход: предварительное создание нанопористой полимерной матрицы с последующим заполнением ее вторым компонентом. Другими словами, крейзинг полимеров в ААС позволяет легко решить все три сформулированные выше задачи. Действительно, деформация полимера по механизму крейзинга является, по сути, его самодиспергированием на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные микропустотами примерно такого же размера. Размеры фибрилл и разделяющих их микропустот составляют  $\sim 1-10$  нм, т.е. попадают в размеры, характерные для нанокомполитов. Поскольку развитие такого рода нанопористой структуры возможно только при ее непрерывном заполнении окружающей жидкой средой, крейзинг полимера одновременно открывает эффективный путь доставки практически любых веществ в указанную нанопористую структуру [127]. Очевидно, что введение в нанопористую структуру крейзованного полимера второго компонента автоматически приводит к созданию нанокомполита, так как размер введенной второй фазы не может превысить размер пор.

Третье условие – стабилизация возникшей наноструктуры также легко решается с помощью структурных особенностей крейзинга. Дело в том, что в процессе деформации полимера в ААС на первых этапах при малых степенях растяжения в нем самопроизвольно возникает и развивается система взаимосвязанных микроскопических пор нанометрового размера, пронизывающих весь объем деформируемого полимера и непрерывно заполняемых окружающей жидкостью. При дальнейшем развитии деформации происходит коллапс возникшей структуры и закрытие

(схлопывание) образовавшихся нанопустот (рис. 23 и 24). Если в активной жидкости растворена некая добавка, то при коллапсе нанопористой структуры происходит механический захват (запечатывание) растворенного низкомолекулярного компонента в виде наноразмерного включения [145]. Отжиг полученной нанодисперсной смеси приводит к испарению остаточной ААС и стабилизации нанокомполита, поскольку миграция наночастиц практически невозможна в структуре стеклообразного или кристаллического полимера. Именно таким образом были получены новые наномодифицированные полимерные пленки и волокна повышенной негорючести, обладающие высокой электропроводностью, содержащие разного рода органические и неорганические наночастицы, и ряд других [146], в том числе и полимер-полимерные нанокомполиты [147].

Вместе с тем создание нанокомполита, основанного на коллапсе нанопористой структуры при больших степенях вытяжки полимера-матрицы, может быть реализовано только для волоконнообразующих (частично кристаллических) полимеров, таких как полиолефины, полиэфиры, полиамиды и т.д., способных к большому деформациям, при которых происходит коллапс структуры полимера [148]. Указанное обстоятельство существенно ограничивает круг полимеров, которые могут быть использованы в качестве матриц для создания нанокомполитов.

В то же время практически для всех синтетических полимеров возможно осуществление крейзинга при их нагружении в ААС. Это означает, что список полимерных матриц, а значит, и круг новых нанокомполитов, может быть существенно увеличен. Проблема использования таких неволоконнообразующих полимеров, как ПММА, ПС, ПВХ, ПК, и других в качестве таких матриц может быть решена, если удастся решить проблему стабилизации нанокомполитов на их основе каким-либо другим образом, поскольку коллапс нанопористой структуры крейзов в таких системах практически не реализуется (полимер просто разрушается при малых степенях растяжения 3–15%). В этой связи кажутся перспективными попытки использования для создания нанокомполитов с полимерной матрицей еще одного фундаментального свойства крейзованных полимеров – их способности к залечиванию межфазных границ и полной монолитизации пористой структуры при отжиге выше  $T_g$  (рис. 23). Стабилизация структуры нанокомполита в данном случае может быть достигнута не путем коллапса, а путем отжига крейзованного полимера, содержащего второй компонент, выше его  $T_g$  или плавления. Как было показано в работах [144, 149], в процессе отжига нанопористая структура крейзованного полимера полностью залечивается, и он восстанавливает структуру и свойства исходного неориентирован-

ного полимера. Таким путем удастся предотвратить слияние введенного второго компонента в протяженные фазы и получить широкий круг новых нанокомпозитов с полимерной матрицей. Важной особенностью нанокомпозитов, создаваемых этим путем, является возможность получения оптически прозрачных нанокомпозитов. Создание оптически прозрачных полимерных нанокомпозитов, содержащих органические добавки, представляет интерес для квантовой электроники, молекулярной электроники, при разработке цветных дисплеев и т.д. Как показывают результаты недавних исследований [150, 151], использование принципа залечивания крейзованных полимеров, в которые введены добавки разного рода, действительно открывает широкие возможности получения новых видов нанокомпозитов с полимерной матрицей, в том числе и обладающих ценными оптическими свойствами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Химия, 1960.
2. *De Gennes P.G.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 572.
3. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963.
4. *Canpolat V., Pekcan O.* // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 2025.
5. *Pekcan O., Winnik M.F., Croucher M.D.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2673.
6. *Zhao C.L., Wang Y., Hruska Z., Winnik M.F.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4082.
7. *Ferry J.D., Strella S.* // J. Colloid Sci. 1958. V. 13. P. 459.
8. *Arda E., Pekcan O.* // Polymer. 2001. V. 42. № 17. P. 7419.
9. *Kline D.B., Wool R.P.* // Polym. Eng Sci. 2004. V. 28. № 1. P. 52.
10. *Воюцкий С.С., Марголина Ю.Л.* // Успехи химии. 1949. Т. 18. С. 449.
11. *Roland C.M.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2557.
12. *Nguen T.Q., Kauch H.H., Jud K., Dettenmaier M.* // Polymer. 1982. V. 23. № 5. P. 1305.
13. *Boiko Y.M., Bach A., Lyngaae-Jorgensen J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. № 10. P. 1861.
14. *Boiko Y.M., Lyngaae-Jorgensen J.* // Polymer. 2004. V. 45. № 25. P. 8541.
15. *Xiaomin Zhang, Shigeru Tasaka, Norihiro Inagaki* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. P. 654.
16. *Boiko Y.M., Guérin G., Marikhin V.A., Prud'homme R.E.* // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8695.
17. *Boiko Y.M., Lyngaae-Jorgensen J.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 6016.
18. *Бойко Ю.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 542.
19. *Бойко Ю.М.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1160.
20. *Boiko M.Y., Prud'homme R.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 825.
21. *Kadjiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 2. P. 280.
22. *Lee W.-K., Yoon J.-S., Tanaka K., Satomi N., Jiang X., Takahara A., Ha C.-S., Kajiyama T.* // Polym. Bull. 1997. V. 39. P. 369.
23. *Kajiama T., Tanaka K., Takahara A.* // Proc. Jpn Acad. Sci. B. 1997. V. 73. № 7. P. 132.
24. *Kadjiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 677.
25. *Fischer H.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3592.
26. *Pu Y., White H., Rafailovich M.H., Sokolov J., Schwarz S., Dhinojwala A., Agra D.M.G., Kumar S.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 14. P. 4972.
27. *Pochan J.D., Lin E.K., Satija S.K., Wen-li Wu* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 9. P. 3041.
28. *Kajiyama T., Tanaka K., Satomi N., Takahara A.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2000. V. 1. P. 31.
29. *Boiko Y.M., Prudhomme R.E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
30. *Boiko Y. M., Lyngaae J., Irgensen J.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2004. V. 43. № 3. P. 695.
31. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
32. *Оськин В.Н., Яновский Ю.Г., Малкин А.Я., Кулезнев В.Н., Альтцигер В.С., Туторский И.А.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2120.
33. *Polymer Blends* / Ed. by D.R. Paul, C.B. Bucknall. New York: Wiley, 2000. V. 1, 2.
34. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1971. V. 9. P. 741.
35. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 3592.
36. *Helfand E., Sapse A.M.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1327.
37. *Helfand E.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 2192.
38. *Utraki L.A.* Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology. Munich: Hanser Publ., 1990. P. 118.
39. *Baer E., Hiltner A., Keith H.D.* // Science. 1987. V. 235. P. 1015.
40. *Kerns J., Hsieh F., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 1545.
41. *Kerns J., Hsieh F., Hiltner A., Baer E.* // Macromol. Symp. 1999. V. 147. P. 15.
42. *Ronesi V., Cheung Y. W., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 153.
43. *Poon B.C., Chum S.P., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. P. 109.
44. *Poon B.C., Chum S.P., Hiltner A., Baer E.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 893.
45. *Pollock G., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 163.
46. *Mueller C.D., Nazarenko S., Ebeling T., Shuman T.L., Hiltner A., Baer E.* // Polym. Eng Sci. 1997. V. 37. P. 355.
47. *Stepanov E.V., Shuman T.L., Nazarenko S., Nazarenko S., Capassio G., Hiltner A., Baer E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 4551.

48. Liu R., Jin Y., Hiltner A., Baer E. // *Macromol. Rapid Commun.* 2003. V. 24. P. 943.
49. Liu R., Bernal-Lfj A., Hiltner A., Baer E. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 18. P. 6972.
50. Hu Y.S., Liu R.Y.S., Zhang L.O., Rogunova M., Schiraldt D.A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 7326.
51. Liu R.Y.S., Hiltner A., Baer E. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2004. V. 42. P. 493.
52. Ivankova E.V., Krutova M., Michler G.H., Koets P.P. // *Colloid. Polym. Sci.* 2004. V. 282. P. 203.
53. Fakirov S. // *Polym. Commun.* 1985. V. 26. № 5. P. 137.
54. Avramova N. // *Polymer.* 1993. V. 34. № 9. P. 1904.
55. Fakirov S., Avramova N. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1987. V. 25. № 6. P. 1331.
56. Pernot H., Baumert M., Court F., Leiber L. // *Nat. Mater.* 2002. V. 1. P. 54.
57. Harton S.E., Stevie F.A., Ade H. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 9. P. 3543.
58. Трофимович Д.П., Черная В.В., Шенелев М.И. // *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 40.
59. Oleynik E.F. // *High Performance Polymers* / Ed. by E. Baer, S. Moet. Berlin: Hauser-Verlag, 1991. P. 79.
60. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
61. Шенюгин С.В., Нохне G.W.H., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 1. С. 30.
62. Аржаков С.А., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1971. Т. 13. № 5. С. 318.
63. Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1973. Т. 15. № 10. С. 1154.
64. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // *Докл. РАН.* 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
65. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // *Докл. РАН.* 2000. Т. 371. № 4. С. 484.
66. Бартнев Г.М., Никольский В.Г. // *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 489.
67. Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
68. *Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers* / Ed. by M.S. Arzhakov, S.A. Arzhakov, G.E. Zaikov. New York: Nova Sci. Publ., 1997. P. 62.
69. Jayaraman G.S., Wallace J.F., Geil P.H., Baer E. // *Polym. Eng Sci.* 2004. V. 16. № 8. P. 529.
70. Linda W.V., Kander R.G. // *Polym. Eng Sci.* 2004. V. 38. № 11. P. 1824.
71. Linda W.V., Kander R.G. // *Polym. Eng Sci.* 2004. V. 37. № 1. P. 120.
72. Brink A.E., Jordens K.J., Riffle J.S. // *Polym. Eng Sci.* 2004. V. 35. № 24. P. 1923.
73. Penings A.J., Zwijnenburg O. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1979. V. 17. № 6. P. 1011.
74. Аулов В.А., Чвалун С.Н., Озерина Л.А., Бакеев Н.Ф. // *Докл РАН.* 1997. Т. 34. № 2. P. 198.
75. Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. // *Докл РАН.* 1998. Т. 360. № 2. P. 202.
76. Porter R.S., Kanamoto T., Zachariades A.E. // *Polymer.* 1994. V. 35. № 23. P. 4979.
77. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 11. С. 1843.
78. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Аюрян Е.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 8. С. 1367.
79. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Аюрян Е.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 10. С. 1766.
80. Аулов В.А., Шербина М.А., Чвалун С.Н., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Бакеев Н.Ф., Павлов Ю.С. // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 6. С. 1005.
81. Синевич Е.А., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. // *Докл РАН.* 2006. Т. 408. № 5.
82. Jud K., Kaush H.H. // *Polym. Bull.* 1979. V. 1. P. 697.
83. Kaush H.H., Jud K. // *Prepr. IUPAC Makro 26 Int. Symp. Short Commun. Mainz, 1979. V. 2. P. 1426.*
84. Kaush H.H., Jud K. // *Plastic Rubber Proc. Appl.* 1982. V. 2. № 3. P. 265.
85. Jud K., Kaush H.H., Williams J.G. // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. № 1. P. 204.
86. Kausch H.H., Petrovska D., Landel R.F., Monnerie L. // *Polym. Eng Sci.* 2004. V. 27. № 2. P. 149.
87. Козлов П.В., Панков С.П. *Физико-химические основы пластификации полимеров.* М.: Химия, 1982.
88. Lin C.B., Lee S., Liu K.S. // *Polym. Eng Sci.* 2004. V. 30. № 21. P. 1399.
89. Wang P.P., Lee S., Harmon J.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. P. 1217.
90. Crank J. // *The Mathematics of Diffusion.* Oxford: Oxford Univ. Press, 1975.
91. Govinjee S., Simo J.C. // *J. Mech. Phys. Solids.* 1993. V. 41. P. 863.
92. Harmon J.P., Lee S., Li J.S.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1987. V. 25. P. 3215.
93. Harmon J.P., Lee S., Li J.S.M. // *Polymer.* 1988. V. 29. P. 1221.
94. Wu T., Lee S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 32. № 12. P. 2055.
95. Kawagoe M., Nakanishi M., Qiu J., Morita M. // *Polymer.* 1997. V. 38. № 24. P. 5969.
96. Hsieh H.-C., Yang T.-J., Lee S. // *Polymer.* 2001. V. 42. № 3. P. 1227.
97. Passaglia E. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1987. V. 48. № 11. P. 1075.
98. Weidmann G., Döll W. // *Int. Fract. J.* 1978. V. 13. P. R189.
99. Kambour R.P. // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1973. V. 7. P. 1.
100. Kim H.J., Lee K.-J., Lee H.H. // *Polymer.* 1996. V. 37. № 20. P. 4593.
101. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физ. проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
102. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. *Структура и механические свойства олимеров.* М.: Химия, 1972.

103. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
104. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Мир, 1975.
105. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
106. *Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
107. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
108. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.
109. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Большакова А.В., Кулебякина А.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2144.
110. *Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
111. *Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Ozerin A.N., Bakeev N.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. P. 1267.
112. *Bazhenov S.L., Volynskii A.L., Alexandrov V.M., Bakeev N.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 10.
113. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 242.
114. *Gorelova M.I., Pertsin A.J., Volkov I.O., Filimonova L.V., Obolonkova E.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. P. 363.
115. *Gorelova M.I., Pertsin A.J., Volkov I.O., Gomes A.S., Sanches N.B., Nunes R.C.R., Obolonkova E.S., Lebedeva O.V.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. P. 1964.
116. *Gorelova M.I., Pertsin A.J., Volkov I.O., Sanches N.B., Gomes A.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. P. 2349.
117. *Volkov I.O., Gorelova M.I., Pertsin A.J., Filimonova L.V., Torres M.A., Oliveira C.M.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 68. P. 517.
118. *Bowden P.B., Raha S.* // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.
119. *Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.
120. *Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Кечекьян А.С., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 269.
121. *Harmon J.P., Lee S., Li J.C.V.* // Polymer. 1988. № 7. P. 1221.
122. *Li J.C.M.* // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
123. *Friedrich K.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52–53. P. 266.
124. *Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Родионова Ю.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 255.
125. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
126. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1209.
127. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
128. *Bowden P.B., Raha S.* // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463.
129. *Sauer I.A., Marin I., Hsiao C.C.* // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. P. 507.
130. *Kambour R.P., Kopp R.W.* // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 183.
131. *Berger L.L., Sauer B.B.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.
132. *Yang A.S.M., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. P. 1353.
133. *Wool R.P., Oconnor K.M.* // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. P. 970.
134. *Plummer C.J.G., Donald A.M.* // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 1399.
135. *Donald A.M., Kramer E.J.* // Polymer. 1982. V. 23. P. 1183.
136. *Donald A.M., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. P. 899.
137. *Kramer E.J.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52–53. Ch. 1.
138. *Berger L.L., Kramer E.J.* // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1980.
139. *Donald A.M.* // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 261.
140. *Berger L.L., Kramer E.J.* // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 3536.
141. *Волынский А.Л., Алескеров А.Г., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1855.
142. *Волынский А.Л., Хецуриани Т.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 564.
143. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомол. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
144. *Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2112.
145. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
146. *Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3–4. С. 58.
147. *Волынский А. Л., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Бакеев Н. Ф.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 5–6. С. 44.
148. *Bakeev N.P., Lukovkin G.M., Marcus I., Mikouchev A.E., Shitov A.N., Vanissum E.B., Volynskii A.L.* Pat. 5 516 473 USA. 1996.
149. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1224.
150. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Ярышева Л.М., Гроховская Т.Е., Долгова А.А., Аржакова О.В., Оленин А.В.* Пат. 2305724 Россия. 2006 // Б.И. 2007. № 25.
151. *Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Волынский А.Л., Дементьев А.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 823.

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2009, том 51, № 10, с. 1817–1823

ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:534.5

### АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

© 2009 г. И. Ю. Конотоп, И. Р. Насимова, Н. Г. Рамбиди, А. Р. Хохлов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*

*Физический факультет*

*119991 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 31.07.2008 г.

Принята в печать 09.02.2009 г.

Исследованы химико-механические колебания, возникающие при проведении реакции Белоусова–Жаботинского, в композиционных гелях полиакриламида и силикагеля и гелях сополимера акриламида и акрилата натрия. Показана возможность внедрения катализатора реакции в гель за счет электростатических взаимодействий. Охарактеризованы механические и абсорбционные свойства полимерных матриц, определены периоды и амплитуды возникающих в них механических колебаний. Сделано предположение относительно механизма описанного явления.

#### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание исследователей привлекают восприимчивые полимерные гели, т.е. гели, способные реагировать на небольшие изменения параметров внешней среды (рН [1, 2], температуры [3–5], электрического поля [6, 7], освещенности [8–10]). Подобные системы находят широкое применение в самых различных областях: в качестве мембран с регулируемой проницаемостью [11, 12], катализаторов с регулируемой активностью [13, 14], носителей для контролируемого выделения лекарств [15, 16].

Небольшое изменение параметров системы приводит либо к сжатию, либо к набуханию геля. Такое поведение обусловлено переходом клубков–глобула в субцепях сетки. Следует отметить, что однократное изменение внешних условий приводит к однократному изменению объема. Для наблюдения периодических колебаний необходимо создать внешнее периодическое возмущение. Однако известно, что во многих биологических системах колебательные процессы могут происходить и при постоянных внешних условиях. Все живые организмы двигаются благодаря превращению химической энергии в механическую работу, выражающуюся, например, в сокращении мышц или ресничек микроорганизмов. В этой

связи в последние годы все большее внимание исследователей привлекает поиск и изучение систем на основе восприимчивых гелей, способных преобразовывать химическую энергию в механическую работу.

В качестве источника химической энергии может быть использована колебательная реакция Белоусова–Жаботинского. Реакция представляет собой окисление какого-либо органического соединения (например, малоновой кислоты) неорганическим окислителем (броматом калия или натрия), катализируемое ионами переходного металла (например, железа, рутения или церия). В ходе реакции периодически изменяется электронное состояние катализатора. Как следствие, периодически меняется цвет раствора, что позволяет визуализировать процесс реакции.

Так, в работах [17–19] было показано, что введение реагентов реакции Белоусова–Жаботинского в полимерный гель может вызвать периодические объемные колебания сетки в результате распространения химических волн. В этих работах звенья рутениевого катализатора были ковалентно связаны со звеньями N-изопропил-акриламида. При помещении образца такого геля в раствор, содержащий реагенты реакции Белоусова–Жаботинского, в нем происходят периодические окислительно-восстановительные колебательные превращения катализатора из  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , где

E-mail: ikonotop@polly.phys.msu.ru (Конотоп Ирина Юрьевна).



( $\text{bpy} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ) в  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  и обратно, приводящие к механическим колебаниям полимерной сетки за счет изменения ее степени заряженности. Следует отметить, что для введения катализатора в гель были специально синтезированы мономеры, содержащие фрагменты  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ , что само по себе является довольно трудоемкой задачей.

Так как обычно в качестве катализатора реакции Белоусова–Жаботинского выступают заряженные ионы, одним из способов введения катализатора в гель может быть абсорбция за счет электростатических взаимодействий. Хорошо известно, что заряженные полимерные матрицы образуют комплексы с различными типами противоположно заряженных органических соединений, например, красителями [20]. В этой связи можно предположить, что введение катализатора в гель за счет электростатических взаимодействий может значительно облегчить процедуру приготовления образцов, содержащих катализатор.

Целью данной работы являлось изучение систем на основе полимерных гелей, способных эффективно абсорбировать катализатор, и исследование колебаний, происходящих в таких системах при проведении в них реакции Белоусова–Жаботинского.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные полимерные гели на основе полиакриламида и силикагеля получали свободнорадикальной полимеризацией акриламида (10 мас. %) в водной среде в присутствии сшивающего агента  $\text{N,N}'$ -метиленабисакриламида (0.5 мол. %). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония (0.4 мас. %) и  $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -тетраметилэтилендиамин. Для получения гелей с различным содержанием частиц силикагеля полимеризацию проводили в растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Содержание силиката натрия  $c_{\text{СН}}$  составляло 0, 1, 2, 3.4, 5.2 и 6.9 мас. %. Раствор мономера, силиката натрия, сшивающего агента и инициатора перемешивали и заливали в чашку Петри. Полимеризацию проводили в течение суток при комнатной температуре. Полученные гели промывали в дистиллированной воде.

Гели сополимера акриламида и акрилата натрия синтезировали в водной среде свободнорадикальной сополимеризацией акрилата натрия с акриламидом и  $\text{N,N}'$ -метиленабисакриламидом. Концентрация акриламида 10 мас. %. Содержание акрилата натрия 10 и 20 мол. % по отношению к акриламиду. Соотношение количества сшивающего агента к общему количеству основных мономеров было тем же, что и в гелях на основе полиакриламида и силикагеля.

В качестве катализатора реакции Белоусова–Жаботинского использовали ферроин  $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$  ( $[\text{Fe}(o\text{-phen})_3]\text{SO}_4$ ). Полученные гели разрезали на пластинки (ширина 2 мм, длина 10 мм, толщина 1 мм) и выдерживали в растворах  $[\text{Fe}(o\text{-phen})_3]\text{SO}_4$  различной концентрации до достижения равновесия. Для проведения реакции Белоусова–Жаботинского гели с иммобилизованным катализатором помещали в чашку Петри и заливали тонким слоем раствора, содержащего все необходимые реагенты. Концентрации реагентов были следующими:  $\text{NaBrO}_3$  0.08 моль/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.6 моль/л, малоновая кислота  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  0.06 моль/л.

Коэффициент набухания  $\alpha$  определяли по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}},$$

где  $m$  – масса равновесно набухшего в растворе геля,  $m_{\text{сух}}$  – масса сухого геля.

Модуль упругости  $G$  определяли методом одноосного сжатия [21] по наклону линейной зависимости приложенного напряжения от величины деформации образца:

$$\sigma = F/S_0 = G(\lambda - \lambda^{-2}),$$

где  $\sigma$  – напряжение,  $F$  – приложенная сила,  $S_0$  – площадь поперечного сечения недеформированного образца,  $\lambda$  – величина деформации образца при сжатии ( $\lambda = h/h_0$ ,  $h_0$ ,  $h$  – линейный размер недеформированного и деформированного образца соответственно).

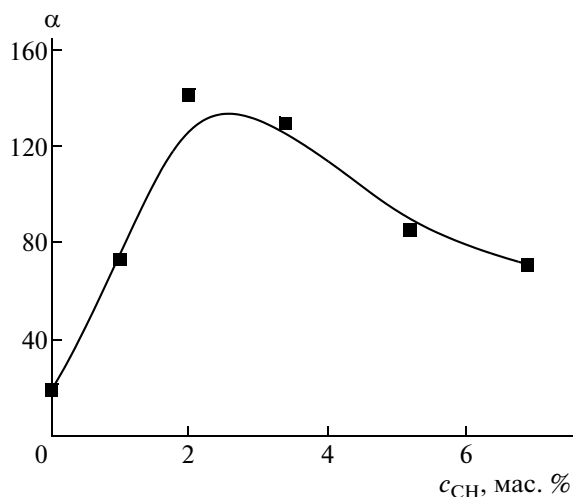
Количество  $c$  абсорбированного в полимерном геле катализатора определяли по изменению концентрации катализатора во внешнем растворе, измеряемой методом спектрофотометрии:

$$c = \frac{(c_0 - \frac{D}{\epsilon l})V_s}{V_g c_0} \times 100\%,$$

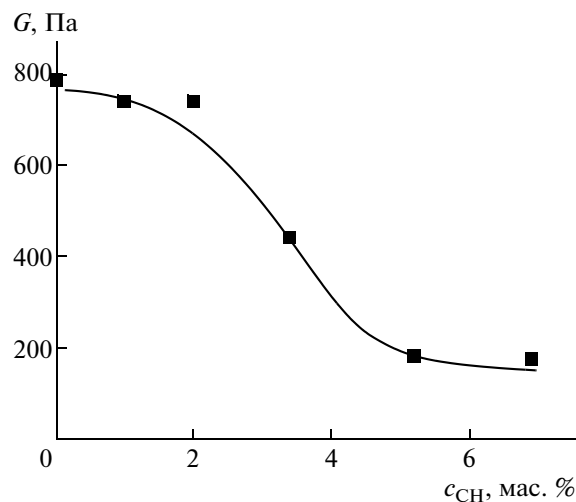
где  $D$  – оптическая плотность раствора после достижения равновесия,  $l$  – толщина слоя раствора,  $\epsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения,  $c_0$  – начальная концентрация катализатора в растворе,  $V_s$  и  $V_g$  – объем внешнего раствора и геля соответственно.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Hewlett Packard 8452A в области длин волн 400–700 нм.

Для наблюдения колебаний в пленках использовали CCD-камеру (JAI CV-S3200, чувствительность 0.09 люкс, 450 телевизионных линий). Полученные изображения записывали в режиме отдельных слайдов. Изменения окраски образцов геля в ходе реакции Белоусова–Жаботинского



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента набухания композиционных гелей на основе полиакриламида и силикагеля от содержания силиката натрия при синтезе.



**Рис. 2.** Зависимость модуля упругости композиционных гелей на основе полиакриламида и силикагеля от содержания силиката натрия при синтезе.

преобразовывали на компьютере в изменения по 8-битной шкале серого цвета.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже обсуждалось во введении, одним из способов введения катализатора реакции Белоусова–Жаботинского в полимерную матрицу может быть абсорбция катализатора, обусловленная электростатическими взаимодействиями. Эта процедура очень проста и не требует трудоемких методов приготовления катализатора с двойной связью.

При выборе полимерной матрицы для внедрения катализатора следует руководствоваться следующими соображениями: во-первых, используемый гель должен содержать заряженные группы; во-вторых, гель должен обладать достаточной механической прочностью.

В настоящей работе нами проведено сравнительное исследование двух различных систем: 1) композиционных полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля и 2) гелей сополимера полиакриламида и акрилата натрия.

### *Композиционные полимерные гели на основе полиакриламида и силикагеля*

Этот вид комплекса уже использовался для проведения в нем реакции Белоусова–Жаботинского [22]. В данной работе авторы изучали движение спиральных волн в полимерных гелях, возникающих при внешней механической деформации образцов.

Известно, что в водных растворах силанольные группы SiOH диссоциируют с отщеплением

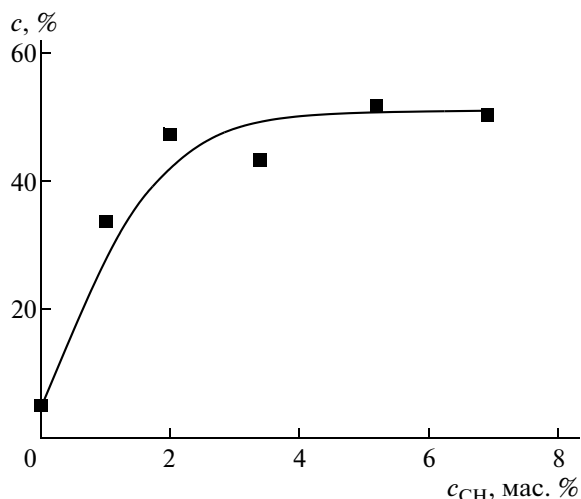
протона  $\text{H}^+$ , поэтому частицы силикагеля, иммобилизованные в геле, будут нести отрицательный заряд и могут быть использованы для абсорбции положительно заряженного катализатора.

Полимерные гели, содержащие частицы силикагеля, были получены в результате полимеризации акриламида в растворе силиката натрия. Установлено, что при использовании в качестве инициатора персульфата аммония, одновременно с полимерной сеткой в системе формируются частицы  $\text{SiO}_2$ . Образование силикагеля является результатом взаимодействия персульфата аммония с растворимым силикатом [23].

С целью изучения влияния содержания силиката натрия на механические свойства получаемых гелей и подбора оптимальной концентрации нами была синтезирована серия полимерных гелей. Концентрацию  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  варьировали в диапазоне от 0 до 7 мас. %.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента набухания от содержания силиката натрия при синтезе  $c_{\text{СН}}$ . Видно, что при увеличении содержания силиката натрия (до 2 мас. %) коэффициент набухания возрастает, что, по-видимому, обусловлено формированием более слабосшитой сетки акриламида в растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . При дальнейшем увеличении содержания силиката натрия коэффициент набухания гелей уменьшается, что можно объяснить довольно высоким содержанием в этих образцах твердой фазы  $\text{SiO}_2$ .

Зависимость модуля упругости гелей от содержания силиката натрия при синтезе приведена на рис. 2. Видно, что добавление в реакцию среду более 2 мас. % силиката натрия приводит к резкому и значительному уменьшению модуля упру-



**Рис. 3.** Отношение концентрации катализатора в геле к его начальной концентрации в растворе как функция содержания силиката натрия при синтезе  $c_{\text{СН}}$ .

гости полученных образцов. Формирующийся гель становится слишком хрупким, чтобы его можно было использовать в качестве механического осциллятора. Интересно отметить, что максимум коэффициента набухания наблюдается при том же содержании силиката натрия при синтезе. Иначе говоря, 2 мас. % является предельной концентрацией силиката натрия, при которой формируется достаточно прочная сетка акриламида, придающая системе необходимую эластичность.

Для исследования абсорбции катализатора небольшие пластинки гелей помещали в растворы  $[\text{Fe}(o\text{-phen})_3]\text{SO}_4$  различной концентрации. На рис. 3 приведено отношение концентрации катализатора в геле к его исходной концентрации в растворе в зависимости от содержания силиката натрия при синтезе. Из представленной зависимости видно, что практически все исследованные гели, независимо от содержания в них  $\text{SiO}_2$ , достаточно эффективно абсорбируют катализатор. Концентрация катализатора в образцах составляет около 60% от его начальной концентрации в растворе.

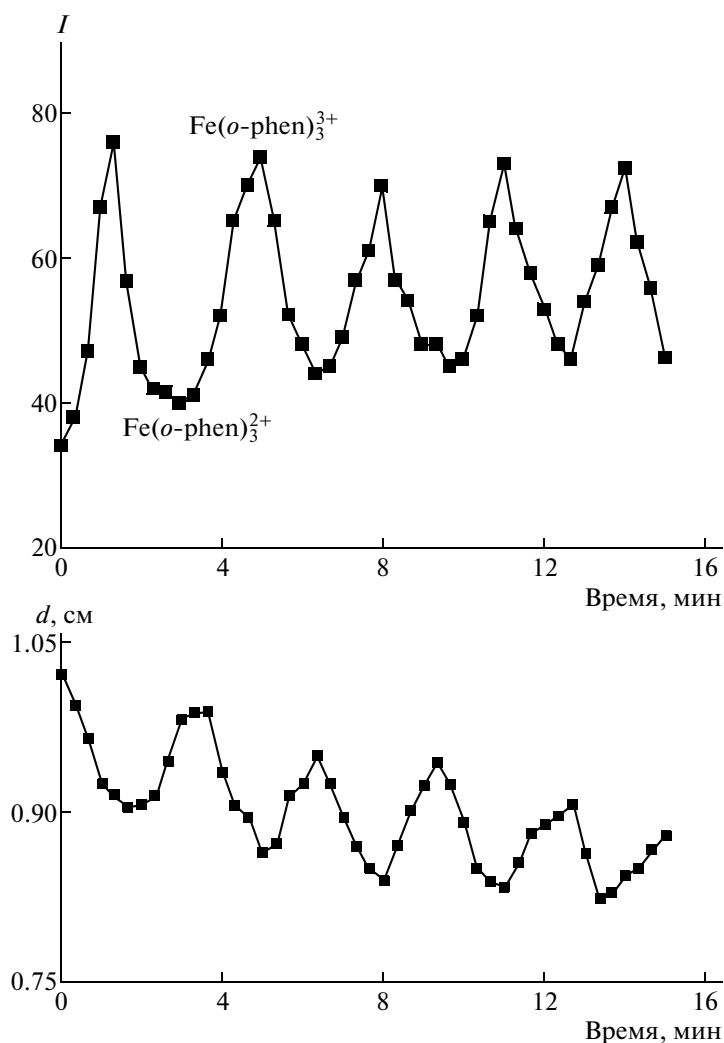
Учитывая этот факт и данные, полученные при исследовании модуля упругости, для дальнейших экспериментов по созданию механохимических колебаний был выбран гель с содержанием  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  1 мас. %.

Образец геля с введенным в него ферроином помещали в раствор реагентов реакции Белоусова–Жаботинского. При диффузии раствора в гель в его объеме возникают окислительно-восстановительные колебательные превращения катализатора: ферроин ( $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{2+}$ ) переходит в фер-

риин ( $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{3+}$ ) и обратно. При этом периодически изменяется цвет раствора – от красного (ферроин) к синему (ферриин). На рис. 4а приведено наблюдаемое изменение интенсивности окраски образца со временем, свидетельствующее о прохождении в нем реакции Белоусова–Жаботинского.

Вариация окраски образца сопровождается периодическим изменением его размера (рис. 4б). Измерение длины образца в процессе реакции показало, что периодические превращения катализатора приводят к механическим колебаниям полимерной сетки, период которых совпадает с периодом окислительно-восстановительных колебаний катализатора. Амплитуда колебаний составляет 0.1 см.

Сопоставляя две приведенные временные зависимости, следует отметить, что разность фаз между механическими и химическими колебаниями равна  $\pi$ , т.е. окисление ( $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{2+}$ ) до ( $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{3+}$ ) сопровождается сжатием геля, в то время как восстановление – набуханием. Принимая во внимание тот факт, что степень заряженности катализатора при окислении увеличивается, можно ожидать обратное поведение, что и наблюдалось в работе Йошиды [24] для гелей N-изопропилакриламида, в которых заряженные звенья рутениевого катализатора были ковалентно сшиты с сеткой. Для небольших сферических частиц геля было показано, что переход от  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  к  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  приводит к набуханию образца. Однако в работе [19] было установлено, что разность фаз между механическими и химическими колебаниями существенно зависит от соотношения длины волны химических осцилляций и линейного размера геля. Так, при проведении реакции в геле длиной 20 мм и длине химической волны 5 мм свободный конец образца сжимался при прохождении через него фронта волны окисления и набухал при прохождении через него фронта волны восстановления. Авторами была построена простейшая математическая модель, на основе которой показано, что между химическими и механическими колебаниями в системе может возникать разность фаз. При вариации начальной длины геля разность фаз изменяется от 0 до  $\pi$ . Если начальная длина геля лишь не намного меньше целого числа длин химических волн, то разность фаз между химическими и механическими колебаниями стремится к  $\pi$ . Если же начальная длина геля немного больше целого числа длин волн – разность фаз равна 0. Кроме того, в работе было высказано предположение, что разность фаз между механическими и химическими колебаниями может также объясняться конечной скоростью набухания геля.



**Рис. 4.** Изменение интенсивности прошедшего света (определяемой по 8-битной шкале серого цвета), возникающее в результате периодических окислительно-восстановительных превращений катализатора, (а) и зависимость длины образца от времени (б) для геля на основе полиакриламида и силикагеля.

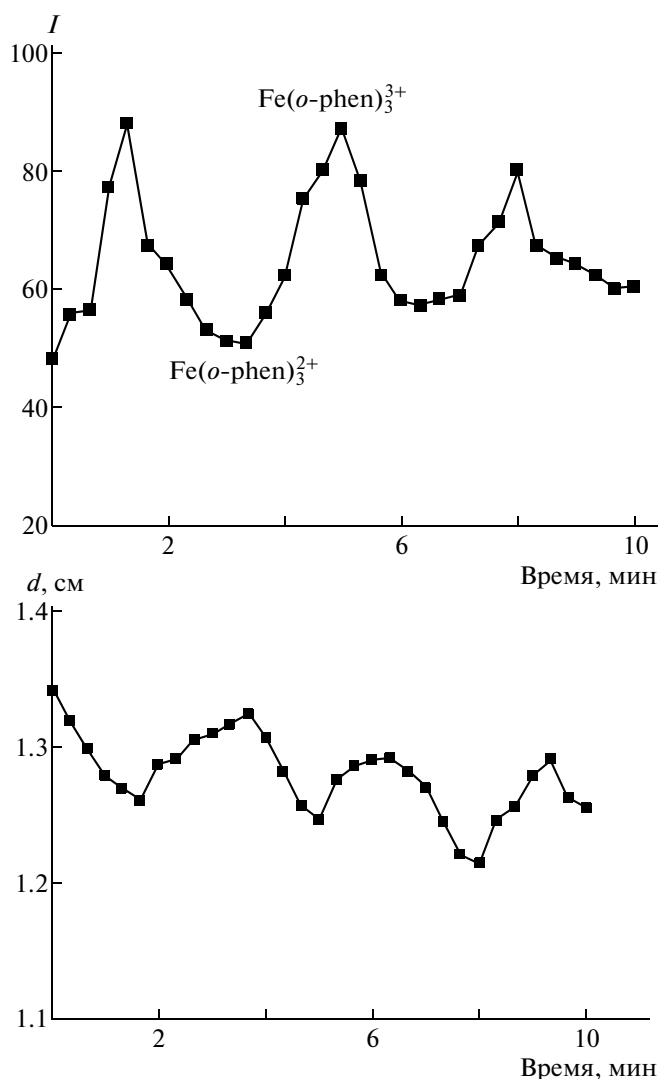
Для более подробного объяснения причины существования разности фаз между механическими и химическими колебаниями необходимо провести дополнительное исследование зависимости разности фаз от длины исследуемого образца, что будет сделано нами в одной из последующих работ.

Однако так как в настоящей работе используется другой по сравнению с работами Йошиды способ иммобилизации катализатора, возможно, причиной наблюдаемой разницы фаз является иной механизм, вызывающий механические колебания геля. Можно предположить, что при переходе от  $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{2+}$  к  $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{3+}$  в результате перезарядки катализатор образует дополнительные комплексы с отрицательно заряженными частицами силикагеля, что приводит к образованию дополнительных физических сшивок, обуславливающих уменьшение объема геля.

#### *Сополимер акриламида и акрилата натрия*

Как было показано ранее, добавление частиц силикагеля в полиакриламидный гель ухудшает его механические свойства. Поэтому была также изучена возможность введения катализатора реакции Белоусова–Жаботинского в полиэлектролитные гели на основе сополимеров акриламида с акрилатом натрия. Можно предположить, что в этом случае добавление небольшого количества заряженных звеньев не будет сильно влиять на прочность гелей.

Были синтезированы гели, содержащие 10 и 20% заряженных звеньев. Измерение модуля упругости показало, что увеличение содержания акрилата натрия не оказывает значительного влияния на механические свойства образцов ( $G = 1740$  и  $1690$  Па при содержании акрилата натрия 10 и 20 мол. %).



**Рис. 5.** Изменение интенсивности прошедшего света (определяемой по 8-битной шкале серого цвета), возникающее в результате периодических окислительно-восстановительных превращений катализатора, (а) и зависимость длины образца от времени (б) для геля сополимера акриламида и акрилата натрия.

При помещении гелей в раствор катализатора полимерная сетка поглощает ферроин из начального раствора. Концентрация катализатора в образцах составляет ~80% от его начальной концентрации в растворе. Промывание полученных комплексов в дистиллированной воде не приводит к вымыванию катализатора.

На рис. 5а приведено изменение интенсивности окраски геля в результате проходящей в нем окислительно-восстановительной реакции, а на рис. 5б — соответствующее изменение длины образца геля, возникающее при помещении комплекса гель-ферроин в раствор, содержащий компоненты реакции Белоусова-Жаботинского.

Как и в случае систем на основе полиакриламида и силикагеля, амплитуда механических ко-

лебаний полимерной сетки составляет порядка 0.1 см и эти колебания происходят в противофазе с окислительно-восстановительными превращениями катализатора.

Следует отметить, что помещение комплексов сополимера акриламида и акрилата натрия с ферроином в раствор реагентов реакции Белоусова-Жаботинского (рН = 1) приводит к частичному вымыванию катализатора (до 30%), о чем свидетельствует окрашивание внешнего раствора. Этого не происходит в случае комплексов ферроина с гелями на основе акриламида и силикагеля. Таким образом, устойчивость у комплексов катализатора с силикагелем выше, чем у комплексов с акрилатом натрия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены механические колебания композиционных полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля, а также сополимера акриламида и акрилата натрия, возникающие при проведении в них реакции Белоусова-Жаботинского. Показано, что гели на основе полиакриламида и силикагеля, а также гели сополимеров акриламида и акрилата натрия эффективно поглощают катализатор реакции Белоусова-Жаботинского. В случае систем на основе полиакриламида и силикагеля катализатор прочнее связан с полимерной сеткой, что не позволяет ему вымываться даже при низких значениях рН раствора. С увеличением содержания силиката натрия механические свойства полимерных гелей на основе полиакриламида и силикагеля ухудшаются, в то время как введение дополнительных заряженных звеньев в гели сополимеров акриламида с акрилатом натрия не влияет на механические свойства этой системы.

При помещении обоих гелей с иммобилизованным в них катализатором в раствор, содержащий все компоненты реакции Белоусова-Жаботинского, реакция протекает в объеме геля, что приводит к возникновению механических объемных колебаний. Химические и механические колебания протекают в противофазе, т.е. гель набухает в восстановленном состоянии катализатора и сжимается в окисленном. Одним из возможных механизмов, вызывающих появление механических колебаний, является образование дополнительных физических сшивков при переходе катализатора от  $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{2+}$  к  $\text{Fe}(o\text{-phen})_3^{3+}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Annaka M., Tanaka T. // Nature. 1992. V. 355. P. 430.
2. Василевская В.В., Рябина В.Р., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.

3. *Plavsky M., Hrouz J., Ulbrich K.* // Polymer Bulletin. 1982. V. 7. P. 107.
4. *Hirikawa Y., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6379.
5. *Okano T., Bae Y.H., Jacobs H., Kim S.W.* // J. Controlled release II. 1990. P. 255.
6. *Ohmine F., Tanaka T.* // J. Chem. Physics. 1982. V. 77. P. 5725.
7. *Suzuki A., Suzuki H., Sakashita O., Sakuyama H.* // Phase Transitions. 1994. V. 47. P. 161.
8. *Hirotsu S.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 427.
9. *Kudo S., Konno M., Saito S.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1992. V. 13. P. 545.
10. *Mamada A., Tanaka T., Kungwachakun D., Irie M.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 1517.
11. *Kanazawa H., Yamamoto K., Matsushima Y., Takai N., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T.* // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 100.
12. *Takei Y.G., Aoki T., Sanui K., Ogata N., Okano T., Sakurai Y.* // Bioconjugate Chem. 1993. V. 4. P. 341.
13. *Chen G., Hoffman A.S.* // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1994. V. 5. P. 371.
14. *Matsukata M., Takei Y., Aoki T., Sanui K., Ogata N., Sakurai Y., Okano T.* // J. Biochem. 1994. V. 116. P. 682.
15. *Yoshida R., Sakai K., Okano T., Sakurai Y.* // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 1994. V. 6. P. 585.
16. *Yoshida R., Sakai K., Okano T., Sakurai Y.* // Adv. Drug. Delivery Rev. 1993. V. 11. P. 85.
17. *Yoshida R., Takahashi T., Yamaguchi T., Ichijo H.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5134.
18. *Yoshida R.* // Curr. Org. Chem. 2005. V. 9. P. 1617.
19. *Yoshida R., Kokufuta E., Yamaguchi T.* // Chaos. 1999. V. 9. № 2. P. 260.
20. *Мамчиц Е.Г., Насимова И.П., Махаева Е.Е., Хохлов А.П.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 114.
21. *Plavsky M.* // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 782.
22. *Munuzuri A.P., Innocenti C., Flesselles J.-M., Gilli J.-M., Agladze K.I., Krinsky V.I.* // Phys. Review E. 1994. V. 50. P. R667.
23. *Heuser V., Mount Vernon.* N.Y. Pat. 2114123 USA. 1938.
24. *Yoshida R., Takahashi T., Yamaguchi T., Ichijo H., Kokufuta E.* // ACH-mod. Chem. 1998. V. 135. P. 409.

УДК 541(64+49):547.39

## КОНТРОЛИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ FeCl<sub>3</sub>–КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ<sup>1</sup>

© 2009 г. С. А. Булгакова\*, Е. С. Тумакова\*, Ю. Д. Семчиков\*\*

\* Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

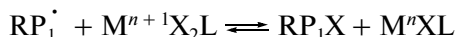
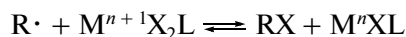
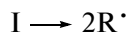
Поступила в редакцию 05.11.2008 г.

Принята в печать 31.03.2009 г.

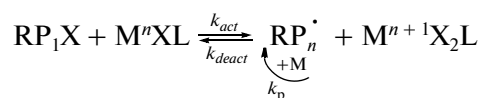
Исследована контролируемая полимеризация метилметакрилата в ДМФА с участием FeCl<sub>3</sub> и лигандов (акриламида, 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана, лимонной и сульфосалициловой кислот). Впервые показано, что ДМФА обеспечивает процесс полимеризации метилметакрилата в контролируемом режиме без участия других комплексообразователей. Повышение температуры реакции приводит к возрастанию скорости процесса и увеличению полидисперсности ПММА.

Среди процессов контролируемой радикальной полимеризации в последнее время ведущее место занимает метод ATRP – полимеризация с переносом атома галогена под действием комплексов металлов переменной валентности и алкилгалогенидов. [1]. Недостатком применяемых каталитических систем, содержащих галоиды металлов в низшей степени окисления, является их чувствительность к кислороду воздуха и влажности. В альтернативном методе ATRP используют галогениды металлов в высшей степени окисления, более устойчивые к воздействию окружающей среды. В данном случае алкилгалогенидный инициатор и переходный металл с низкой степенью окисления генерируются *in situ* [2]. Полимеризация протекает в присутствии обычного радикального инициатора типа ДАК по следующей схеме.

### Инициирование



### Рост цепи



В качестве таких ATRP-систем к настоящему времени исследованы ДАК/FeCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub> в контролируемой полимеризации MMA [2] и стирола [3], ДАК/FeBr<sub>3</sub>/ониевые соли (MMA и метилакрилат) [4], ДАК/FeCl<sub>3</sub>/изофталевая кислота [5] и ДАК/FeCl<sub>3</sub>/пиромеллитовая кислота в контролируемой полимеризации MMA [6]. Интересно, что последняя в отличие от системы с ониевыми солями оказалась эффективна лишь для метакрилатов и неэффективна для акрилатов. Цель настоящей работы состояла в расширении круга каталитических ATRP-систем на основе FeCl<sub>3</sub> при радикальной полимеризации MMA.

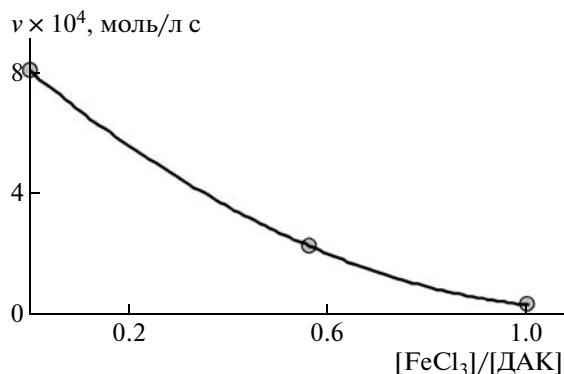
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали переоконденсацией в вакууме, инициатор ДАК – перекристаллизацией из изопропилового спирта, ДМФА – перегонкой под вакуумом, ТГФ – по методике [7], хлорид железа использовали в виде кристаллогидрата (FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) квалификации ч. (Закрытое акционерное общество “Купавнареактив”) без дополнительной очистки. Лимонную кислоту, сульфосалициловую кислоту, акриламид и 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан, которые были исследованы в качестве комплексообразователей, дополнительной очистке не подвергали.

Полимеризацию проводили в ДМФА в запаянных, освобожденных от кислорода воздуха ампу-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-97048 р\_Поволжье\_a) и аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала Высшей школы (2009–2010 годы)” (проект 2.1.1/1473).

E-mail: sbulg@mail.ru, sbulg@ichem.unn.ru (Булгакова Светлана Александровна).



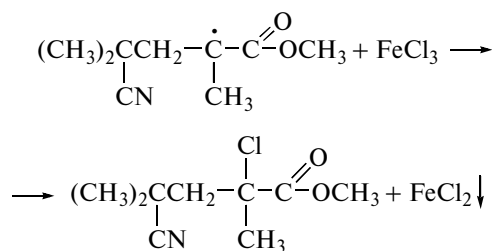
**Рис. 1.** Зависимость начальной скорости полимеризации ММА от мольного отношения [FeCl<sub>3</sub>]/[ДАК] при 70°С и [ДАК] = 1.5 × 10<sup>-2</sup> моль/л.

лах-дилатометрах при 70–100°С. Начальную скорость процесса контролировали дилатометрически. Полученные образцы ПММА очищали однократным переосаждением из ацетона в гексан и двукратным – из ацетона в смесь метанол–вода (1 : 1) и сушили до постоянной массы в вакууме. Конверсию мономера в полимер оценивали гравиметрически.

ГПХ осуществляли на жидкостном хроматографе “Prominence LC-20VP” фирмы “Shimadzu” с набором колонок, наполненных полистирол-дивинилбензольными стандартами с размером пор 10<sup>6</sup> и 10<sup>5</sup> Å при 40°С. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА и ПС.

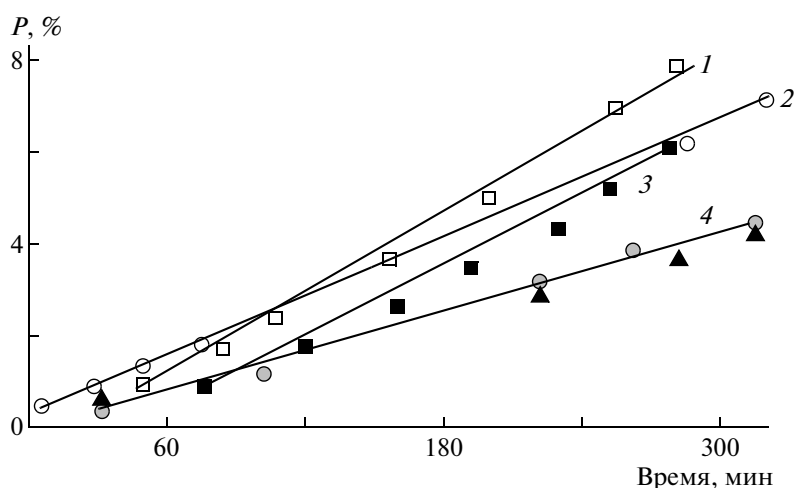
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известна ингибирующая роль FeCl<sub>3</sub> [8] при радикальной полимеризации широкого круга мономеров и, в частности, ММА. Из рис. 1 следует, что начальная скорость полимеризации ММА понижается практически до нуля при эквимольном исходном соотношении ингибитора и инициатора. Ингибирование роста цепи осуществляется за счет отрыва макрорадикалом атома хлора от молекулы FeCl<sub>3</sub> с образованием не растворимой в полимерно-мономерной смеси соли FeCl<sub>2</sub>:



Эта реакция становится обратимой при введении в систему лигандов, способных к образованию координационных связей с Fe<sup>3+</sup>, что позволяет реализовать механизм ATRP in situ. В качестве лигандов были выбраны ранее не изученные соединения, такие как лимонная и сульфосалициловая кислоты, акриламид и 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан. Из-за их низкой растворимости в ММА полимеризацию проводили в среде ДМФА.

Как видно на рис. 2, скорость полимеризации ММА в системе ДАК/FeCl<sub>3</sub>/ДМФА как в отсутствие так и в присутствии выбранных лигандов мало различается и находится в интервале



**Рис. 2.** Зависимость конверсии ММА от времени при 70°С, [ДАК] = 1.1 × 10<sup>-2</sup> моль/л и мольном соотношении компонентов каталитической системы ДАК : FeCl<sub>3</sub> : лиганд = 1 : 2 : 6 в присутствии 3.2 (1, 3, 4), 1.6 (2) и 6.45 (4) моль/л ДМФА. 1 – лимонная кислота, 2 – сульфосалициловая кислота, 4 – акриламид и 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан, 3 – без лиганда.



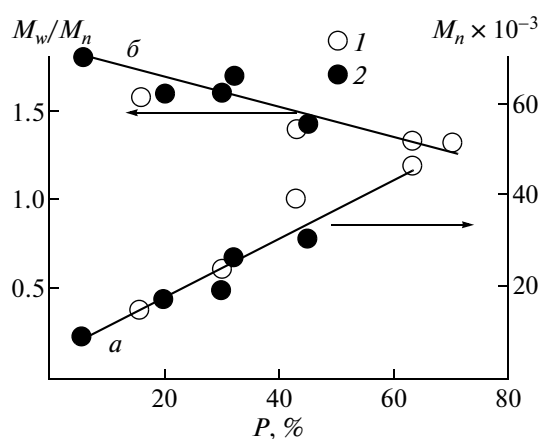
**Таблица 1.** Влияние различных лигандов на молекулярно-массовые характеристики образцов ПММА (ДАК : FeCl<sub>3</sub> : лиганд = 1 : 2 : 6 (70°C), [ДАК] = 1.5 × 10<sup>-2</sup> моль/л)

Лиганд	[ДМФА], моль/л	[ММА], моль/л	Время, ч	P, %	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	$\frac{M_w}{M_n}$
—*	—	8.87	—	57	261	849	3.26
—	3.2	7.04	26	48	48	61	1.29
Лимонная кислота	3.2	7.04	26	26	32.5	43	1.33
Сульфосалициловая кислота	1.6	8.20	51	35	32	42	1.30
1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан	6.4	4.72	23	40	55	76	1.38
Акриламид	3.2	7.04	23	26	77	102	1.32

\* Образец ПММА, полученный при полимеризации в массе в присутствии 0.017 моль/л FeCl<sub>3</sub>.

0.75–1.80%/ч. При этом лишь в трех случаях наблюдалась гомогенность процесса: при полимеризации ММА в ДМФА без лиганда, а также с участием лимонной кислоты и акриламида.

Из табл. 1 следует, что показатели полидисперсности во всех случаях находятся практически на одном уровне и что полимер, полученный в отсутствие лигандов, обладает самой низкой степенью полидисперсности ( $M_w/M_n = 1.29$ ). Последнее приводит к выводу, что полярный апротонный растворитель ДМФА выступает в роли лиганда в комплексе с FeCl<sub>3</sub>. Данное предположение подтверждает изменение ММ и ММР образцов ПММА с ростом конверсии при полимеризации в присутствии ДАК/FeCl<sub>3</sub> в среде ДМФА как с участием лимонной кислоты, так и без нее (рис. 3). Видно, что во всех случаях наблюдаются одинаковые зависимости: линейный рост  $M_n$  (кривая 1) и понижение индексов полидисперсности (кривая 2) с увеличением конверсии, т.е.



**Рис. 3.** Зависимость  $M_n$  (а) и  $M_w/M_n$  ПММА (б) от конверсии  $P$  при полимеризации ММА без лиганда (1) и с лимонной кислотой (2) ДАК : FeCl<sub>3</sub> : лиганд = 1 : 2 : 6; [ДАК] = 1.1 × 10<sup>-2</sup> моль/л; объемное соотношение ММА : ДМФА = 3 : 1.

ДМФА действительно обеспечивает контролируемый характер радикальной полимеризации ММА за счет окислительно-восстановительного обратимого процесса  $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$  при участии неподеленной электронной пары атома азота ДМФА. Заметим, что способность ДМФА выполнять функцию лиганда в координационных соединениях переходных металлов доказана в работе [9], где комплекс хлорида никеля с ДМФА был использован для визуального контроля теплового режима в технологических процессах. Интересно, что другой полярный растворитель ДМСО, хорошо известный как лиганд координационных соединений [10], менее эффективен в этой функции, о чем свидетельствуют данные табл. 2. Видно, что полимеризация в ДМСО протекает с более низкой скоростью, чем в ДМФА и параметр полидисперсности ПММА выше двух.

Исходя из того, что ДМФА входит в состав каталитической системы на основе FeCl<sub>3</sub> как активный компонент, представлялось необходимым исследовать влияние мольного соотношения ДАК : FeCl<sub>3</sub> : ДМФА на полимеризацию ММА. Полученные результаты, представленные на рис. 4 и в табл. 3, показали, что скорость полимеризации ММА существенно зависит от концентрации ДМФА и FeCl<sub>3</sub>. С повышением содержания ДМФА при ДАК : FeCl<sub>3</sub> = 1 : 2 скорость процесса заметно возрастает (рис. 4а), достигая предельного значения при ДАК : FeCl<sub>3</sub> : ДМФА = 1 : 2 : 80, что может быть связано с увеличением отношения концентраций активатора (Fe<sup>II</sup>) и дезактиватора (Fe<sup>III</sup>) в реакционной смеси. Важно, что при концентрациях ДМФА выше предельной ММ и полидисперсность полимера практически не изменяются (табл. 3, опыты 5–8). Увеличение содержания FeCl<sub>3</sub> при фиксированной концентрации ДМФА в реакционной смеси, напротив, приводит к заметному понижению скорости полимеризации ММА (рис. 4б), однако при этом улучшается полидисперсность полимера

**Таблица 2.** Влияние ДМФА и ДМСО на скорость полимеризации ММА и молекулярно-массовые характеристики ПММА (ДАК : FeCl<sub>3</sub> : растворитель = 1 : 2 : 286, 70°С, конверсия 30%)

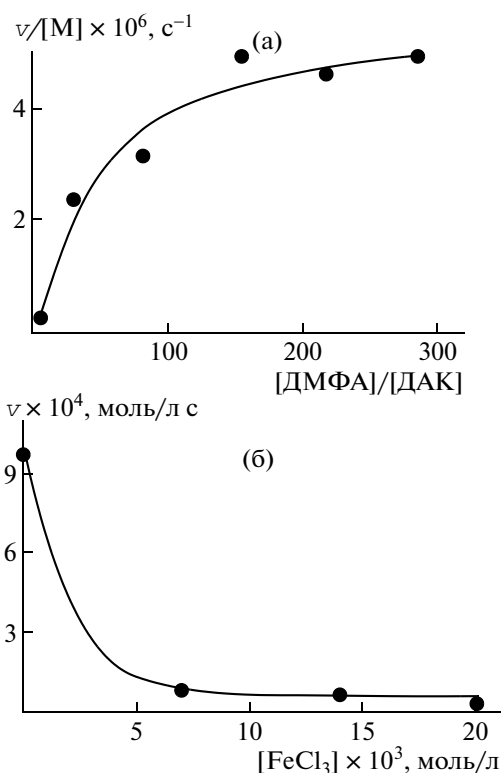
Растворитель	$v \times 10^4$ , моль/л с	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ДМФА	0.26	23.6	37.9	1.61
ДМСО	0.14	24	50.7	2.1

**Таблица 3.** Молекулярно-массовые параметры образцов ПММА, полученных при различном соотношении компонентов каталитической системы ДАК : FeCl<sub>3</sub> : ДМФА (70°С,  $1.1 \times 10^{-2}$  моль/л ДАК; 7.02 моль/л ММА)

Опыт, №	ДАК : FeCl <sub>3</sub> : ДМФА	<i>P</i> , %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1	1 : 2 : 0	57	261	849	3.26
2	1 : 0 : 286	26	150	274	1.83
3	1.6 : 1 : 286	27	69	141.5	2.05
4	1 : 1 : 286	67	50.8	78.9	1.55
5	1 : 2 : 286	48	48	61	1.29
6	1 : 2 : 218	76	37.3	53	1.43
7	1 : 2 : 155	61	37.5	52	1.38
8	1 : 2 : 82	60	40.5	52	1.3
9	1 : 2 : 30	38	28	41	1.46
10	1 : 2 : 6	4	6.57	9.95	1.51

(табл. 3, опыты 4 и 5). На основании полученных закономерностей для дальнейших исследований полимеризации ММА в присутствии каталитической системы ДАК/FeCl<sub>3</sub>/ДМФА, в частности, влияния температуры на характер процесса было выбрано соотношение компонентов, равное 1 : 2 : 286.

Результаты исследований показали, что с увеличением температуры реакции от 70 до 100°С скорость полимеризации ММА возрастает в 30 раз. При этом, как видно на рис. 5, при всех температурах зависимость  $\ln([M_0]/[M_t])$  ( $[M_0]$ ,  $[M_t]$  – начальная и текущая концентрации ММА соответственно) от времени полимеризации носит линейный характер и исходит из начала координат. Данный факт свидетельствует о постоянстве концентрации растущих макрорадикалов на протяжении всего процесса полимеризации ММА, что характерно для псевдоживого механизма реакции. Сохранение контролируемого характера полимеризации ММА с повышением температуры подтверждается также линейным ростом  $M_n$  и уменьшением индексов полидисперсности с увеличением конверсии (рис. 6). На основании экспериментальных данных из уравнения Аррениуса была определена эффективная энергия активации для АТРР-полимеризации ММА в присутствии каталитической системы ДАК/FeCl<sub>3</sub>/ДМФА, которая составила 274 кДж/моль. Столь высокое значение энергии активации по сравнению с традиционной ради-



**Рис. 4.** Влияние концентрации ДМФА (а) и FeCl<sub>3</sub> (б) на скорость полимеризации ММА в присутствии  $1.1 \times 10^{-2}$  моль/л ДАК при фиксированных мольных соотношениях ДАК : FeCl<sub>3</sub> = 1 : 2 (а) и ДАК : ДМФА = 1 : 286 (б).

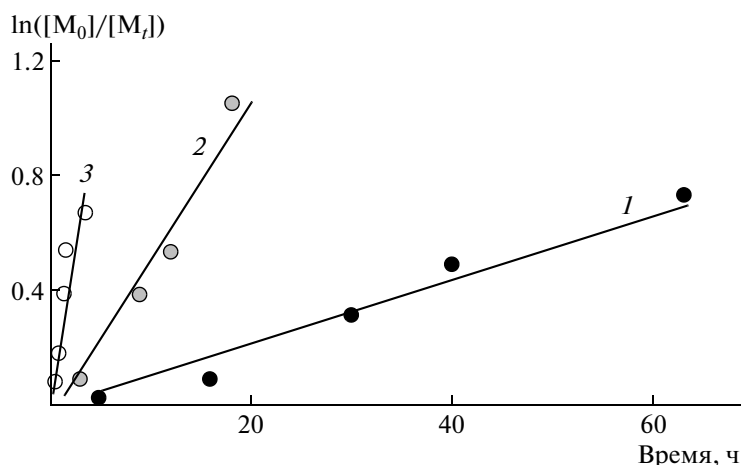


Рис. 5. Зависимость  $\ln([M_0]/[M_t])$  от времени полимеризации ММА при 70 (1), 80 (2) и 100°C (3). ДАК :  $\text{FeCl}_3$  : ДМФА = 1 : 2 : 286,  $[MMA]_0 = 7.02$  моль/л,  $[ДАК] = 1.1 \times 10^{-2}$  моль/л.

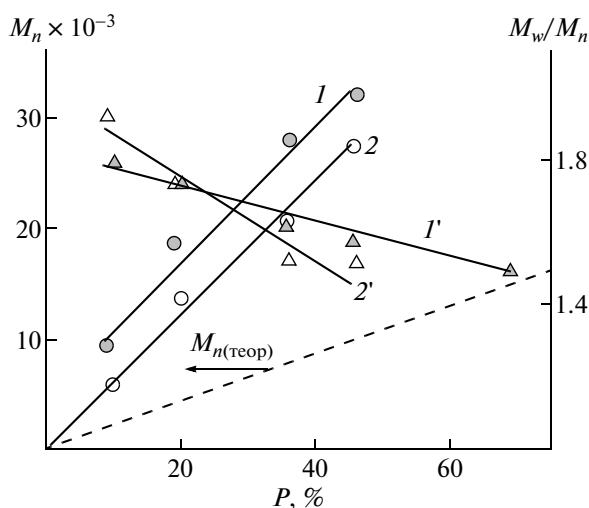


Рис. 6. Зависимость  $M_n$  (1, 2) и  $\frac{M_w}{M_n}$  ПММА (1', 2') от

конверсии  $P$  при полимеризации ММА при 80 (1, 1') и 100°C (2, 2').  $[MMA]_0 = 7.02$  моль/л,  $[ДАК] = 1.1 \times 10^{-2}$  моль/л; ДАК :  $\text{FeCl}_3$  : ДМФА = 1 : 2 : 286.

кальной полимеризацией ММА в массе указывает на низкую эффективность инициирования в исследованной каталитической системе. Увеличению эффективности инициирования способствует повышение температуры синтеза, поскольку, как следует из рис. 6, при этом происходит сближение экспериментальных и теоретически рассчитанных значений  $M_n$  по уравнению  $M_{n(\text{теор})} = [M]_0/2 [I]_0 M_{(\text{мономера})} P$ . Однако при повышении температуры увеличивается полидисперсность ПММА, и тем больше, чем ниже конверсия (рис. 7). Последнее дает основание по-

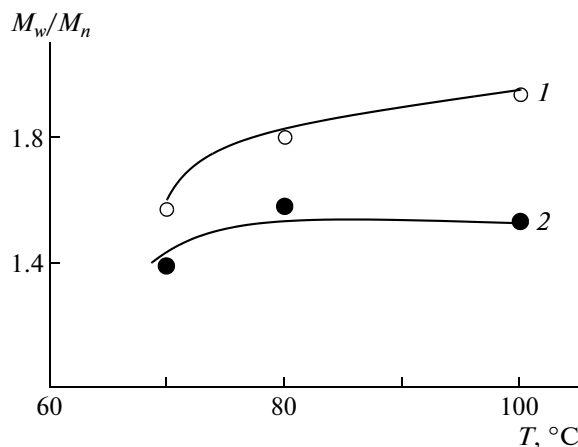


Рис. 7. Температурная зависимость  $M_w/M_n$  образцов ПММА, полученных в присутствии ДАК :  $\text{FeCl}_3$  : ДМФА = 1 : 2 : 286 при конверсии 10 (1) и 40% (2).

лагать, что рост полидисперсности может быть нивелирован на глубоких конверсиях, и позволяет сделать выбор в пользу более высокой температуры синтеза, как условия, обеспечивающего повышение эффективности инициирования и скорости полимеризации.

Таким образом, впервые получены экспериментальные доказательства того, что ДМФА, рассматриваемый ранее как растворитель в АТРП-процессе с участием ДАК/ $\text{FeCl}_3$ , выступает в роли лиганда и дает возможность осуществлять контролируемый синтез ПММА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braunecker W.A., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 1. P. 93.

2. Moineau G., Dubois Ph., Jérôme R., Senninger T. // *Macromolecules*. 1998. № 1. V. 31. P. 545.
3. Chen X.P., Qiu K.Y. // *Polym. Int.* 2000. V. 49. № 11. P. 1529.
4. Teodorescu M., Gaynor S.G., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 7. P. 2335.
5. Zhu S., Yan D., Zhang G. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 6. P. 765.
6. Wang G., Zhu X., Cheng Z., Zhu J. // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. № 11. P. 2161.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Под ред. А.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.*
8. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.*
9. Черкасова Т.Г. Пат. 98108135 Россия. 1999.
10. Кукушкин Ю.Н. // *Соросовский образоват. журн.* 1997. № 9. С. 54.

УДК 541.64:542.952

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ<sup>1</sup>

© 2009 г. М. Н. Горбунова, Т. Е. Ощепкова

*Учреждение Российской академии наук*

*Институт технической химии Уральского отделения РАН*

*614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 3*

Поступила в редакцию 15.12.2008 г.

Принята в печать 27.03.2009 г.

Изучена радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с винилацетатом в массе и в органических растворителях. Установлено, что сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров. Исследованы кинетические закономерности реакции, определена относительная активность мономеров. Показано, что в реакцию сополимеризации с винилацетатом 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид вступает с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых структур.

Круг азотсодержащих аллиловых соединений, на основе которых возможно получение линейных высокомолекулярных полимеров в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации, весьма узок. Фактически только четвертичные соли диаллиламмония нашли применение в качестве мономеров для синтеза полифункциональных полимеров; широта спектра их полезных свойств обуславливает целесообразность поиска и исследования новых азотсодержащих аллиловых мономеров. Перспективным в этом плане представляется 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид (АГХ), сополимеризация которого с N-винилпирролидоном и диоксидом серы была ранее изучена [1, 2]. Известно, что присутствие в макроцепи гуанидиновой группы придает полимерам высокую биоцидную активность [3], что позволяет использовать их в качестве антибактериальных препаратов. Поэтому получение сопо-

лимеров на основе АГХ – это путь к целенаправленному получению новых полифункциональных N-содержащих полимеров, обладающих ценными свойствами, характерными для исходных мономеров.

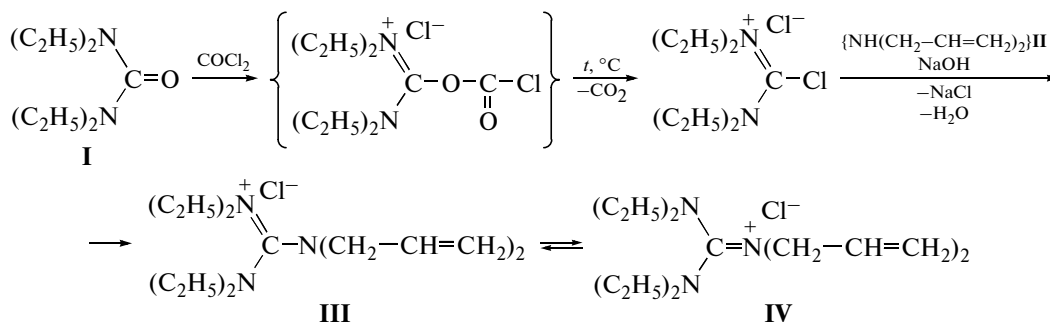
Целью настоящей работы является исследование радикальной сополимеризации АГХ с винилацетатом (ВА) в массе и в среде органических растворителей и изучение свойств получаемых сополимеров. Введение ВА звеньев позволит повысить адгезионные свойства сополимера и при необходимости обеспечит возможность его дополнительной модификации. Хорошо известно, что алкоголизом ПВА получают поливиниловый спирт, который является перспективным материалом для использования в медицине [4]. Однако гомополимер ПВА обладает недостаточной формоустойчивостью, поэтому мало применяется для изготовления изделий [5].

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00220) и Программы Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”).

E-mail: mngorb@newmail.ru (Горбунова Марина Николаевна).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид получали по методике [1] по схеме:



Тетраэтилмочевину (I) растворяли в 2.5-кратном количестве безводного бензола и при интенсивном перемешивании барботировали фосген при 9–15°C до окончания реакции (контроль осуществляли методом ГЖХ). Далее реакционную смесь медленно нагревали и кипятили до прекращения выделения газа. По окончании кипячения реакционную смесь охлаждали и при интенсивном перемешивании прикапывали 2.4 моля сухого диаллиламина (II) на 1 моль тетраэтилмочевины. Затем реакционную смесь выдерживали при перемешивании 2 ч при 50–60°C и прикапывали 50%-ный водный раствор NaOH из расчета 0.5 моля гидроксида натрия на 1 моль диаллиламина. После этого реакционную смесь фильтровали, фильтрат выпаривали на ротационном испарителе при 70–75°C ступенчато: вначале в вакууме водоструйного насоса, затем до окончания конденсации – в вакууме масляного насоса (5–7 мм рт. ст.). Остаточное количество образующегося NaCl из продукта удаляли осаждением сухим ацетоном. Выход АГХ (IV) составляет ~ 70%.

Чистоту АГХ контролировали элементным анализом и ЯМР <sup>13</sup>C. Найдено, %: С 62.42;

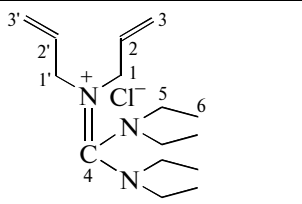
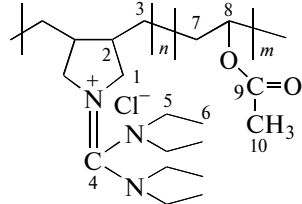
Н 10.67; N 14.58; Cl 12.32. Вычислено, %: С 62.61; Н 10.43; N 14.61; Cl 12.35. Значения хим. сдвигов δ и мультиплетность спектра ЯМР <sup>13</sup>C 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидий хлорида приведены в табл. 1.

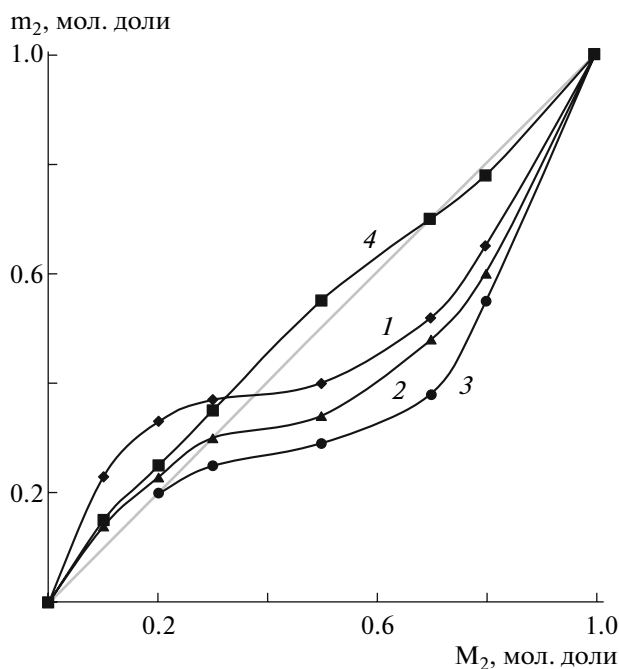
Винилацетат фирмы “Lancaster” дважды перегоняли, использовали фракцию с  $T_{\text{кип}} = 72^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.3951$ .

Инициаторы – ДАК и персульфат калия, растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [6] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию ВА с АГХ проводили в массе и в растворе органических растворителей в вакууме в присутствии ДАК на начальных степенях превращения (≤5%). Кинетику процесса изучали dilatометрическим методом [7]. При достижении нужной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в диэтиловый эфир. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в метаноле в диэтиловый эфир и сушили в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сопо-

Таблица 1. Химические сдвиги и мультиплетность сигналов ЯМР <sup>13</sup>C АГХ и его сополимеров с ВА

Структура	Значения δ <sub>C</sub> (м.д.) для атомов									
	C <sub>1</sub> , C <sub>1'</sub>	C <sub>2</sub> , C <sub>2'</sub>	C <sub>3</sub> , C <sub>3'</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
	54.56 (т)	133.76 (д)	123.41 (т)	165.71 (с)	45.83 (т)	14.48 (к)	—	—	—	—
	52.09 (т)	41.72 (д)	43.16 (т)	162.49 (с)	40.42 (т)	12.95 (к)	38.44 (т)	67.05 (т)	169.79 (с)	20.63 (к)



**Рис. 1.** Зависимость состава сополимеров АГХ с ВА от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации в массе (1), ацетоне (2), метаноле (3) и этилацетате (4).  $M_2$  и  $m_2$  – мольные доли ВА в исходной смеси и в сополимере соответственно.  $[ДАК] = 10^{-2}$  моль/л,  $T = 80$  (1) и  $50^\circ\text{C}$  (2–4).

лимеров определяли по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали методами Майо–Льюиса [8], Файнемана–Росса [9] и Келена–Тюдеша [10].

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” (рабочая частота 75.5 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителей использовали ДМСО- $d_6$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ; внутренним стандартом служили тетраметилсилан и 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфо кислота.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли с помощью вискозиметра Уббелюде (водный раствор 0.5 М NaCl,  $25^\circ\text{C}$ ).

Термический анализ образцов осуществляли методом ДСК на приборе “Mettler Toledo”. Образцы сначала охлаждали до температуры  $-100^\circ\text{C}$ , а затем нагревали со скоростью 5 град/мин. Тепловой поток измеряли как функцию температуры и времени. По результатам измерений была рассчитана температура стеклования образцов.

Дериватографические измерения проводили в воздушной атмосфере на дериватографе Q-1500 фирмы MOM при скорости нагревания 10 град/мин.

Параметры острой токсичности образцов сополимеров определяли на беспородных белых

мышьях обоего пола массой 18–22 г по экспресс-методу Прозоровского [11].

Противомикробную активность оценивали методом двукратных серийных разведений [12] на музейных тест-культурах *Escherichia coli* (штамм 25922) и *Staphylococcus aureus* (штамм 906). В опытах использовали 18-часовую агаровую культуру ( $2.5 \times 10^5$  микробных тел в 1 мл среды). Для исследования брали растворы соединений в воде. Максимальная из испытанных концентраций 1000 мкг/мл. Пробирки инкубировали при  $37^\circ\text{C}$  с последующим высевом через 24 ч в пробирки со скошенным мясо-пептонным агаром. Анализ проводили по наличию и характеру роста культур на питательной среде.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было установлено [1, 2], что АГХ в присутствии радикальных инициаторов вступает с низкими скоростями в реакцию гомополимеризации, кроме того, показана принципиальная возможность получения сополимеров АГХ с виниловыми мономерами – метилметакрилатом, акриловой и метакриловой кислотами, акрилонитрилом и N-винилпирролидоном.

Винилацетат как мономер с несопряженной двойной связью давно привлекает внимание исследователей [4, 13]. Практическое отсутствие эффекта резонансной стабилизации между винильной и сложноэфирной группами, а также низкая полярность двойной связи обуславливают малую активность мономера ВА и высокую реакционную способность образующихся из него радикалов. Высокая активность радикала приводит к повышенной чувствительности ВА к присутствию микропримесей (активных агентов передачи цепи) [14]. В качестве инициаторов полимеризации ВА можно применять пероксиды и азосоединения. Однако разложение пероксидов значительно зависит от типа растворителя, поэтому в качестве инициатора был выбран ДАК. Кроме того, этот инициатор является слабым переносчиком цепи, что обуславливает получение полимеров с более высокой молекулярной массой [5].

Зависимость состава сополимеров от состава исходных смесей и значения эффективных констант сополимеризации АГХ ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ) приведены на рис. 1 и в табл. 2. Исследования показали, что при сополимеризации АГХ с ВА независимо от среды образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле. Низкие значения произведения  $r_1 r_2$  свидетельствуют о высокой тенденции мономерных звеньев к чередованию. Из диаграммы состава сополимеров видно, что при проведении реакции в массе и органических

**Таблица 2.** Значения эффективных констант, скорости и выхода сополимеризации АГХ с ВА ( $T = 50^\circ\text{C}$  в растворителях и  $80^\circ\text{C}$  в массе)

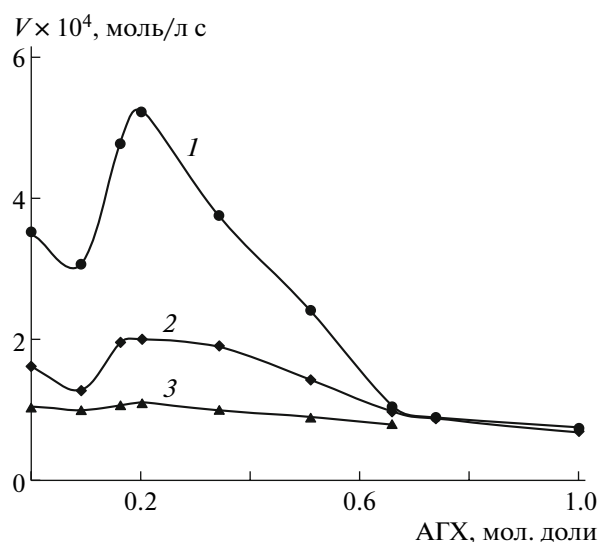
Среда	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$V \times 10^4$ , моль/л с	Выход, %
Этилацетат	$0.43 \pm 0.01$	$0.74 \pm 0.06$	0.318	0.88	25.0
В массе	$0.24 \pm 0.02$	$0.17 \pm 0.03$	0.041	2.39	40.5
Ацетон	$0.59 \pm 0.03$	$0.07 \pm 0.01$	0.041	1.42	44.8
Метанол	$0.24 \pm 0.01$	$0.03 \pm 0.01$	0.025	1.51	47.6

растворителях (ацетон, метанол) аллиловый мономер активнее ВА, хотя известно [15, 16], что аллиловые мономеры обычно проявляют низкую активность в реакциях радикальной полимеризации. Низкая активность ВА при сополимеризации с АГХ объясняется, на наш взгляд, наличием ассоциатов между ними, что было подтверждено УФ-спектральными исследованиями, которые показали отклонение от аддитивности оптических плотностей растворов мономеров и их смеси в метаноле. Активность ВА изменяется в следующем в ряду: в массе > ацетон > метанол. Активность ВА в среде протондонорного растворителя (метанола) падает, вероятно, в результате образования водородных связей ВА с растворителем. Подобное снижение активности ВА в метаноле при сополимеризации с диметилдиаллиламмоний хлоридом замечено авторами [17]. Иным образом протекает сополимеризация АГХ с ВА в этилацетате: активность ВА значительно увеличивается, и ВА становится активнее АГХ. Состояние ионной пары 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида, степень ее диссоциации в различных растворителях, по-видимому, существенно влияет на полярность двойных связей этого мономера и, как следствие, на величины относительных активностей мономеров.

Кинетические исследования показали, что при проведении реакции в ацетоне порядок реакции по инициатору равен 0.5, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей и отсутствие деградиционной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым соединениям. Порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимолярном соотношении) при проведении реакции в растворе ацетона равен 1.4.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с ВА показало, что наблюдается сложная S-образная зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси (рис. 2). Замедляющее действие АГХ на полимеризацию ВА объясняется, вероятно, тем, что АГХ, как мономер, обладает большей активностью, чем ВА, а радикал ВА значительно реакционноспособнее радикала АГХ. Вследствие большей скорости протекания реакции присоединения молекул АГХ к радикалам ВА уже при малых концентрациях АГХ возникают менее активные

полимерные радикалы АГХ, и поэтому уменьшение скорости взаимодействия полимерных АГХ радикалов с молекулами ВА, по сравнению со скоростью присоединения молекул ВА к соответствующим радикалам, приводит к замедлению общей скорости сополимеризации. Полученные данные показывают, что как при сополимеризации в массе, так и при проведении реакции в органическом растворителе (ацетон) скорость полимеризации имеет минимум при содержании ~9 мол. % АГХ в исходной смеси. После достижения минимума скорость сополимеризации начинает возрастать вследствие увеличения концентрации АГХ в исходной смеси и большей вероятности протекания реакции взаимодействия полимерного АГХ радикала с молекулами АГХ. Как видно из рис. 2, на кривой скорости сополимеризации наблюдается максимум при содержании ~20 мол. % АГХ в исходной смеси. В дальнейшем скорость с увеличением содержания АГХ в исходной смеси до 70 мол. % падает. При сополимеризации АГХ с ВА в этилацетате тенденция из-

**Рис. 2.** Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ с ВА от состава исходной смеси мономеров в массе (1), ацетоне (2), этилацетате (3).  $[\text{ДАК}] = 10^{-2}$  моль/л,  $T = 80$  (1) и  $50^\circ\text{C}$  (2, 3), суммарная концентрация мономеров в растворе 5.7 моль/л (2, 3).



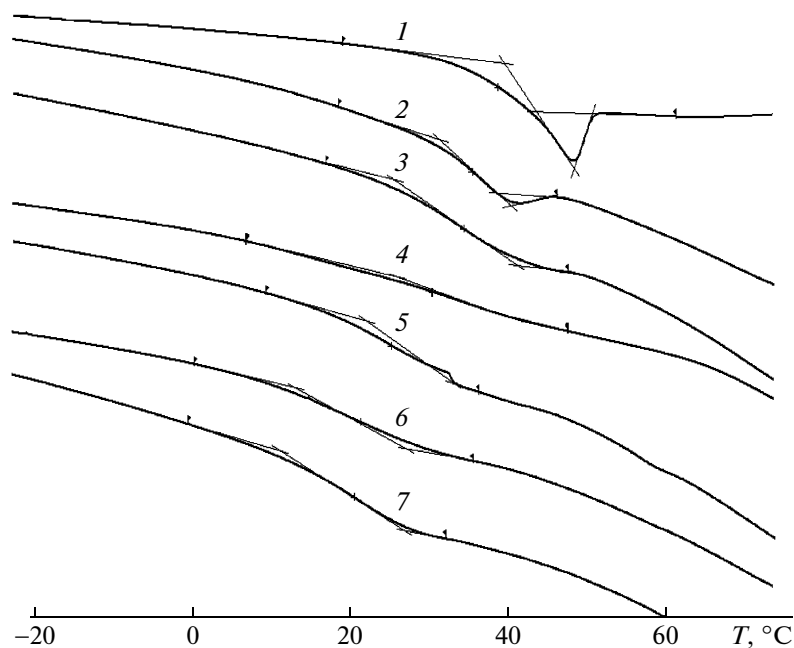


Рис. 3. Кривые ДСК сополимеров АГХ с ВА. Содержание ВА в сополимере 100 (1), 80 (2), 57 (3), 49 (4), 46 (5), 39 (6) и 0% (7).

менения скорости сохраняется, но сами изменения минимальны.

Самая высокая скорость сополимеризации, естественно, наблюдается при проведении реакции в массе (табл. 2).

Температурную зависимость скорости реакции в растворе ацетона исследовали в интервале температур 70–90°C. Значение общей энергии активации сополимеризации ВП с АГХ в ацетоне составляет  $78.3 \pm 1.5$  кДж моль<sup>-1</sup>, что является типичным для большинства реакций радикальной полимеризации.

Выход сополимера заметно зависит от среды (табл. 2). При проведении реакции в массе и растворах ацетона и метанола выход за 5 ч составляет 40–45%, в этилацетате только лишь 25%.

Исследование структуры полученных полимеров проводили методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C. Значения хим. сдвигов углеродных атомов (C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>) группы  $=\underline{C}(-N-\underline{C}H_2-\underline{C}H_3)_2$  (со)полимеров близки к величинам хим. сдвигов соответствующих углеродных атомов в молекуле мономера АГХ (табл. 1). Методом ЯМР <sup>13</sup>C было установлено, что в реакцию сополимеризации АГХ вступает с участием обеих двойных связей, в результате чего образуются пятичленные пирролидиниевые структуры. Полученные результаты согласуются с данными по гомо- и сополимеризации АГХ [1, 2].

Сополимеры ВА с АГХ представляют собой светлые или светло-желтые порошки, растворимые в воде, метаноле, хлороформе, диметилформамиде, ДМСО и не растворимые в других обще-

принятых растворителях. Из растворов сополимеров (при высоком содержании ВА) в метаноле были получены прозрачные эластичные пленки.

По данным calorиметрических испытаний были рассчитаны температуры стеклования (рис. 3). Видно, что с уменьшением доли ВА в сополимере (от 100 до 0%) температура стеклования уменьшается (от 38.6 до 20.3°C). Термогравиметрический анализ показал, что температура начала интенсивного разложения сополимеров лежит в области 230–250°C.

Токсикологические испытания, проведенные на мышах, показали, что сополимеры ВА с АГХ относятся к соединениям четвертого класса опасности (ЛД<sub>50</sub> при введении в желудок  $\geq 1000$  мг кг<sup>-1</sup>).

Исследованиями биоцидной активности установлено, что сополимеры обладают выраженной антимикробной активностью по отношению к грамположительной микрофлоре (подавляют рост золотистого стафилококка в интервале 31.2–62.5 мкг/мл).

Таким образом, полученные сополимеры АГХ и ВА являются перспективными для использования в медицине и биотехнологии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 7. С. 1293.

2. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Толстиков А.Г. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 7. С. 1219.
3. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1.
4. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 386.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
7. Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Федосеев М.С. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 10. С. 1765.
8. Mayo F.R., Lewis F.J. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
9. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
10. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
11. Прозоровский В.Б., Прозоровская М.П., Демченко В.М. // Фармакология и токсикология. 1978. № 4. С. 497.
12. Методы экспериментальной химиотерапии / Под ред. Г.Н. Першина. М., 1971.
13. Линдеман М. // Полимеризация виниловых мономеров. М.: Химия, 1973. С. 5.
14. Николаев А.Ф., Вишневецкая Л.П., Громова О.А., Григорьева М.М., Клещева М.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2418.
15. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 276.
16. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
17. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Алеев И.Р., Володина В.П., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 6. С. 1092.

УДК 541.64:542.952:547.313.3

## ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТНОГО НОСИТЕЛЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПРОПИЛЕНА С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ *анса*-ЦИРКОНОЦЕНОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ<sup>1</sup>

© 2009 г. И. Н. Мешкова, О. И. Кудинова, Н. Ю. Ковалева,  
В. Г. Гринев, Т. А. Ладыгина, Е. В. Киселева, Л. А. Новокшонова

Учреждение Российской академии наук

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 23.12.2008 г.

Принята в печать 15.04.2009 г.

Путем реакции алюминийалкилов  $\text{AlMe}_3$  и  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  с водой, содержащейся во внутрикристаллических полостях синтетических и природного цеолитов ( $\text{NaY}$  ( $\text{Si}:\text{Al} = 5$ ),  $\text{HZSM-5}$  ( $\text{Si}:\text{Al} = 17$  и  $34$ ),  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  ( $\text{Si}:\text{Al} = 32$ ),  $\text{Na}$ -форма  $\text{ZSM-5}$  ( $\text{Si}:\text{Al} = 42$ ) и клиноптилолитсодержащего туфа), синтезированы закрепленные алкилалюмоксаны, с которыми затем получены активные в полимеризации пропилена гетерогенизированные комплексы *анса*-цирконоценов ( $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  и  $\text{rac-[1-(9-}\eta^5\text{-Flu)-2-(5,6-cyclopenta-2-Me-1-}\eta^5\text{-Ind)C}_2\text{H}_4\text{]ZrCl}_2$ ). Показано, что природа цеолитного носителя определяет содержание в нем цеолитной воды, влияет на процесс формирования закрепленных алкилалюмоксанов и активность иммобилизованных катализаторов. Среди исследованных каталитических систем наиболее эффективными в полимеризации пропилена являются катализаторы, нанесенные на цеолиты  $\text{NaY}$  и  $\text{NaZSM-5}$ . Молекулярная масса ПП, синтезированного с нанесенными цирконоценовыми катализаторами, выше, а ММР шире, чем при использовании аналогичного гомогенного катализатора. Индекс изотактичности и содержание пентад *mmmm* в ПП, полученном с иммобилизованными металлоценами  $\text{C}_2$  симметрии –  $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  и  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , также выше. Стереоселективность нанесенных катализаторов зависит от природы цеолита.

Проблема гетерогенизации металлоценовых каталитических систем, несмотря на большое количество выполненных в этой области работ [1], и в настоящее время остается актуальной. Среди известных способов получения иммобилизованных металлоценовых катализаторов, формирование металлоценовых комплексов с закрепленными алкилалюмоксанами – продуктами неполного гидролиза алюминийалкилов поверхностной и внутренней связанной водой неорганических и органических носителей является наиболее простым способом [2–5]. Как традиционные катализаторы Циглера–Натта, нанесенные на полимерные алкилалюмоксаны [6] или сформированные с алкилалюмоксанами, синтезированными на поверхности гидратированных носителей [7], комплексы носитель( $\text{H}_2\text{O}$ )/ $\text{AlR}_3$ /цирконоцен активны в полимеризации олефинов в отсутствие других алюминийорганических сокатализаторов.

Цель настоящей работы – выяснение влияния природы цеолитного носителя на процесс формирования алюмоксанов в реакции неполного гидролиза алюминийалкилов цеолитной водой и каталитическую полимеризацию пропилена с *анса*-цирконоценовыми катализаторами, иммобилизованными с помощью алюмоксанов, синтезированных на разного вида цеолитах. В исследовании были использованы синтетические цеолиты  $\text{NaY}$ ,  $\text{HZSM-5}$ ,  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ,  $\text{NaZSM-5}$ , которые различались топологией цеолитового каркаса [8], отношением  $\text{Si}:\text{Al}$  и катионами, встроенными в решетку цеолита; природный цеолит – клиноптилолитсодержащий туф. Формирование гетерогенизированных цирконоценовых комплексов проводили с *анса*-цирконоценами  $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (I),  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (II) и  $\text{rac-[1-(9-}\eta^5\text{-Flu)-2-(5,6-cyclopenta-2-Me-1-}\eta^5\text{-Ind)C}_2\text{H}_4\text{]ZrCl}_2$  (III).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолиты:  $\text{NaY}$ ,  $\text{Si} : \text{Al} = 5$ , общий объем пор  $0.38 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор  $7.4 \text{ \AA}$ ;  $\text{NaZSM-5}$ ,  $\text{Si} : \text{Al} = 42$ , общий объем пор  $0.11 \text{ см}^3/\text{г}$ ; средний

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-01026-а).

E-mail: inov@chph.ras.ru (Мешкова Ирина Николаевна).

Таблица 1. Результаты по дегидратации цеолитов

Цеолит	Si : Al	Содержание H <sub>2</sub> O в цеолите (ТГА)		Количество H <sub>2</sub> O, десорбировавшееся из цеолита при 22°C в вакууме		Количество AlMe <sub>3</sub> , вступившее в реакцию с H <sub>2</sub> O цеолита
		мас. %	ммоль/г	ммоль/г	мас. % от общего количества H <sub>2</sub> O в цеолите	ммоль/г
NaY	5.0	25.7	14.2	8.3	58.5	13.3
Природный	8.2	14	7.7	н. о	н. о	6.4
HZSM-5	17	9.2	5.1	1.66	32.5	5.1
	34	4.4	2.44	н. о	н. о	3.3
NH <sub>4</sub> ZSM-5	32.3	9.5	5.3	1.52	28.8	5.0
NaZSM-5	42	9.2	5.1	1.86	36.0	5.0

Примечание. Здесь и в табл. 5 н. о – не определяли.

диаметр пор 19.3 Å; HZSM-5, Si:Al = 17 и 34, общий объем пор 0.10 см<sup>3</sup>/г, диаметр пор 6 Å; NH<sub>4</sub>ZSM-5, Si:Al = 32; природный цеолит Шивиртуйского месторождения России, содержащий 68 мас. % клиноптилолита (другие минералы кристобалит, кварц и смектит) с частицами 0.5–60 мкм, Si:Al = 8.20, удельная поверхность 20.14 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор 0.083 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор 87.1 Å.

Компоненты катализатора: I и II (от “Aldrich”), III, синтезированный по методике [9]. AlMe<sub>3</sub>, толуол и пропилен были как в работе [10]. Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> имел следующий состав: Al – 12.5 мас. %, *i*-Bu – 83.4 мас. %.

Методы синтеза алкилалюмоксана, закрепленного на поверхности цеолита, получения иммобилизованных цирконоценовых катализаторов, изучения кинетики полимеризации пропилена и свойств ПП даны в работе [10]. Молекулярно-массовые характеристики ПП получали методами ГПХ [10] и озонирования двойных связей концевых групп ПП [11, 12]. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C полипропилена снимали на спектрометре “Bruker Al-200” (50.323 МГц) в тетрагидроэтане при 90°C и рассчитывали согласно методу [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Формирование катализатора (цеолит-H<sub>2</sub>O)/AlR<sub>3</sub>/анса-цирконоцен

Алюминийорганические соединения (АОС) характеризуются чрезвычайно высокой реакционной способностью по отношению к воде. В условиях неконтролируемого гидролиза АОС образуется смесь продуктов, таких как алюмоксан, гидроксिलированные производные алюминия, полимерные алкилалюмоксаны и трехмерные окиси алюминия [14]. Состав, ММ и структура

алкилалюмоксана, получаемого в реакции неполного гидролиза алюминийалкилов, зависит не только от температуры, природы используемого растворителя (инертный или электронодонорный), но и от мольного отношения реагентов (AlR<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O). Так, при мольном отношении AlR<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 2:1 (R = Me, *i*-Bu) конечным продуктом гидролиза является в основном тетраметилалюмоксан [15] и тетраизобутилалюмоксан с M = 240–285 [16]. Полиизобутилалюмоксаны с числом звеньев Al–O–Al ≥ 26 и M = (2.0–3.5) × 10<sup>3</sup> образуются, когда синтез осуществляется при эквимолярном соотношении AlR<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O [16]. Методом температурно-программированной десорбции с масс-спектрометрическим анализом показано, что в реакции AlMe<sub>3</sub> с водой гидратированного носителя (монтмориллонита) при AlMe<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1 образуется полимерный метилалюмоксан, обладающий структурой, подобной структуре коммерческого метилалюмоксана (MAO) [17].

В настоящей работе для выяснения влияния природы цеолитного носителя на процесс формирования алюмоксанов в реакции неполного гидролиза алюминийалкилов цеолитной водой предварительно исследовали процесс дегидратации цеолитов – термической и с помощью AlMe<sub>3</sub>. В интервале 25–970°C снимали дериватограммы указанных выше цеолитных образцов и определяли содержание в них цеолитной воды (табл. 1). С помощью весов Мак-Бена (чувствительность кварцевой пружины весов 2.4 × 10<sup>-3</sup> г/мм) получали кинетические результаты по десорбции цеолитной воды в вакууме при комнатной температуре (рис. 1).

Установлено, что отношение Si:Al и природа обменных катионов цеолита определяют количество и подвижность цеолитной воды. С уменьшением содержанием Al в решетке цеолита (увели-

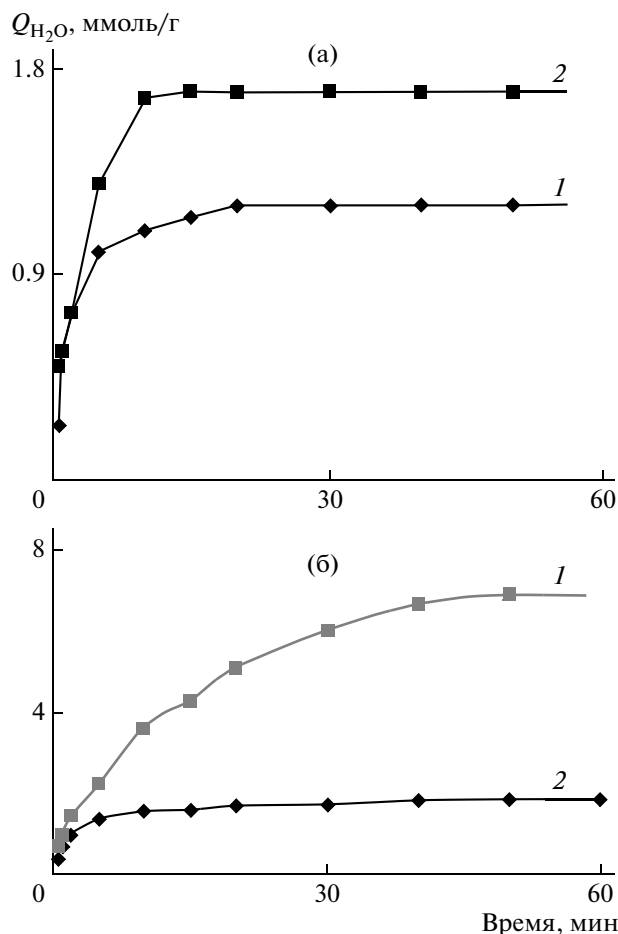


Рис. 1. Количество  $H_2O$ , выделяющееся при выдержке цеолита в вакууме при  $22^\circ C$ . а: 1 –  $NH_4ZSM-5$ , 2 –  $HZSM-5$ , Si:Al = 17; б: 1 – NaY, 2 – NaZSM-5.

чением отношения Si:Al) количество удерживаемой цеолитной воды снижается (табл. 1). Согласно данным по десорбции воды (рис. 1), вода легче удаляется из цеолитов в ряду  $NaY > NaZSM-5 > HZSM-5 > NH_4ZSM-5$ . Сопоставление результатов по дериватографии цеолитов и расходу  $AlMe_3$  на “пассивацию” цеолитной  $H_2O$  (табл. 1) показало, что в реакцию с алюминийалкилом вступает вся вода, адсорбированная на внешней поверхности цеолита и заключенная в его каналах.

В систему цеолит/толуол вводили  $AlMe_3$  в количестве, эквивалентном содержанию цеолитной воды. Были сняты кинетические кривые накопления метана в газовой фазе (без учета его части, растворенной в толуоле) (рис. 2) и показано, что дегидратация цеолитов NaY и NaZSM-5 в реакции с  $AlMe_3$  протекает значительно быстрее, чем у других исследованных цеолитов. Так, при обработке NaY триметилалюминием выделение метана заканчивается уже через 2–3 мин после начала

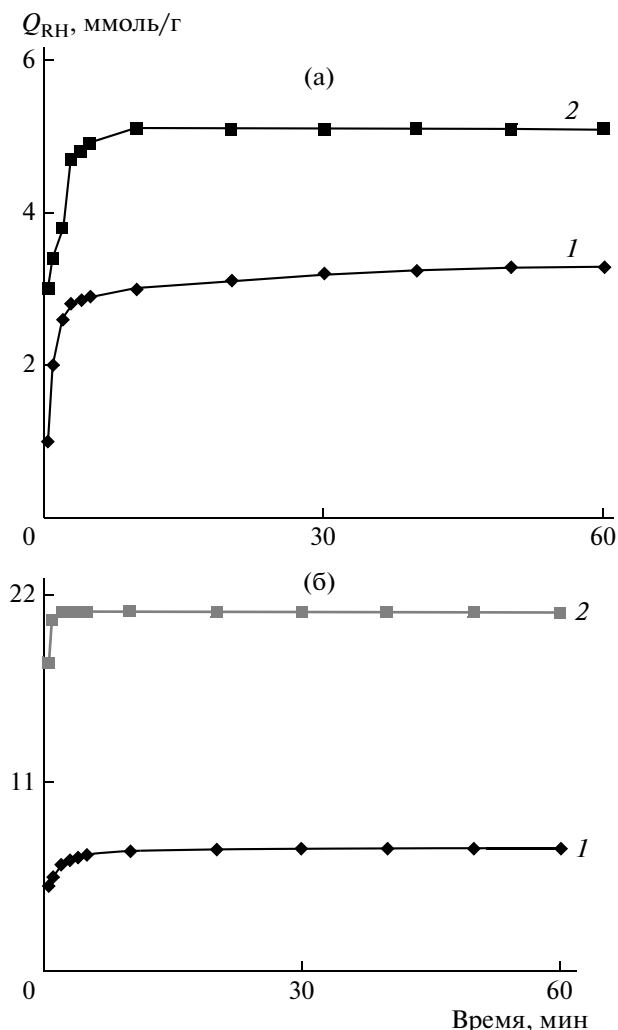


Рис. 2. Кинетические кривые выделения метана в реакции  $AlMe_3$  с цеолитной водой в среде толуола при  $22^\circ C$  (без учета части метана, растворенной в толуоле). а: 1 –  $HZSM-5$ , Si:Al = 34, 2 –  $HZSM-5$ , Si:Al = 17; б: 1 – NaZSM-5, 2 – NaY.

реакции, с NaZSM-5 – менее, чем через 5 мин (рис. 2б), для других цеолитов – через 20 и 30 мин (рис. 2а). Это означает, что вода, содержащаяся в цеолитах Na-формы, быстрее выделяется из внутрискристаллических полостей и вступает во взаимодействие с  $AlMe_3$ . Дегидратация NaY и NaZSM-5 с большей вероятностью, чем цеолитов HZSM-5 и  $NH_4ZSM-5$ , протекает, когда мольное отношение  $AlMe_3 : H_2O$  близко к единице и создаются условия наиболее благоприятные для образования полимерного метилалюмоксана.

После добавления в систему (цеолит- $H_2O$ )/ $AlR_3$  анса-цирконоценов I, II и III на поверхности цеолитов были получены гетерогенизированные каталитические комплексы.

**Таблица 2.** Активность нанесенных катализаторов (цеолит- $H_2O$ )/ $AlR_3$ /анса-цирконоцен и гомогенных катализаторов анса-цирконоцен/MAO в полимеризации пропилена

Цеолит		анса-Цирконоцен (мкмоль)	Алюминийалкил (ммоль)	$T_{пол}$ , °C	$[C_3H_6]$ , моль/л	Активность, кг ПП/моль Zr моль $C_3H_6$ ч
вид	Si : Al					
—	—	I (2.4)	MAO (4.0)	40	0.26	2460
—	—	I (3.3)	MAO (13.0)	40	10.26	2530
NaY	5.0	I (3.4)	$AlMe_3$ (9.6)	40	0.26	4735
NaZSM-5	42.0	I (2.6)	$AlMe_3$ (10.8)	40	0.26	2300
HZSM-5	17.0	I (3.1)	$AlMe_3$ (8.0)	40	0.26	890
HZSM-5	34.0	I (2.4)	$AlMe_3$ (7.5)	40	0.26	473
$NH_4ZSM-5$	32.0	I (2.4)	$AlMe_3$ (8.0)	40	0.26	476
Природный цеолит	8.2	I (3.0)	$AlMe_3$ (16.5)	40	0.27	350
—	—	II (0.7)	MAO (1.7)	50	0.20	7440
NaZSM-5	42	II (2.1)	$AlMe_3$ (6.0)	50	2.0	380
NaY	5.0	II (4.8)	$Al(i-Bu)_3$ (4.1)	50	0.27	2760
NaZSM-5	42.0	III (2.1)	$Al(i-Bu)_3$ (6.0)	50	0.27	690

*Активность иммобилизованных на цеолитах анса-цирконоценовых катализаторов в полимеризации пропилена*

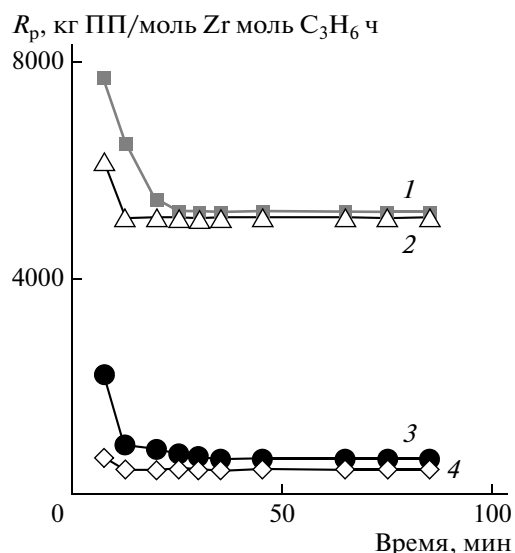
Изучение свойств полученных катализаторов (цеолит- $H_2O$ )/ $AlR_3$ /анса-цирконоцен показало, что системы с цеолитовыми носителями NaY и NaZSM-5 являются наиболее эффективными в полимеризации пропилена. В сравнимых условиях полимеризации активность катализатора с *rac*- $C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$ , иммобилизованного на NaY, выше, чем у аналогичного гомогенного катализатора *rac*- $C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$  /MAO, а с носителем NaZSM-5 – близка к его активности (табл. 2).

Когда в качестве прекурсора катализатора использовали самый объемный из исследованных анса-цирконоценов III, наиболее заметное снижение активности каталитической системы в полимеризации пропилена происходило при иммобилизации его на цеолите NaZSM-5 (табл. 2).

Активность исследованных катализаторов с цеолитовыми носителями одного типа сильно зависит не только от отношения Si : Al, но и от природы катионов, встроенных в решетку цеолита. Так, при замене в носителе ZSM-5 катиона  $Na^+$  на  $H^+$  или на  $NH_4^+$  активность нанесенного катализатора резко падает. Об этом свидетельствуют данные, представленные в табл. 2 и на рис. 3.

Такому факту можно дать следующее объяснение. АОС, как известно, активно реагируют с соединениями, содержащими подвижный водород (кроме воды со спиртами, в том числе и с кремнийорганическими спиртами, аммиаком, первичными и вторичными аминами) [18]. В работе [17] показано, что при обработке дегидратированного силикагеля MAO в результате взаимо-

действия с OH-группами  $SiO_2$  алюминоксид теряет наиболее реакционноспособные алкильные группы и поэтому утрачивает способность активировать металлоцен. В наших катализаторах алкилалюмоксид был получен в реакции неполного гидролиза алюминийалкилов цеолитной водой, которая координируется на поверхностных кислотных группах OH цеолита [19] и катионах, ком-



**Рис. 3.** Изменение во времени удельной скорости полимеризации пропилена с катализаторами (цеолит- $H_2O$ )/ $AlMe_3$ /I. Цеолитный носитель: NaY (1), NaZSM-5 (2), HZSM-5, Si:Al = 17 (3) и  $NH_4ZSM-5$  (4). Условия полимеризации:  $T = 40^\circ C$ ;  $[C_3H_6] = 0.26$  моль/л;  $[Zr] = 3.4$  (1), 2.6 (2), 3.1 (3) и 2.4 мкмоль (4);  $[Al] = 9.5$  (1), 10.6 (2), 8.0 (3) и 8.0 ммоль (4); растворитель толуол.

**Таблица 3.** Энергия активации полимеризации пропилена с гомогенными и иммобилизованными на цеолитах цирконоценовыми катализаторами

Каталитическая система	$E_{\text{набл}}$ , кДж/моль	Литература
Гомогенная система I/MAO	47.7	[24]
Гомогенная система I/MAO	47.2	Настоящая работа
((NaZSM-5)-H <sub>2</sub> O)/AlMe <sub>3</sub> /I	48.2	То же
Гомогенная система III/MAO	58.2	Расчет по работе [9]
((NaZSM-5)-H <sub>2</sub> O)/AlMe <sub>3</sub> /III	31.3	Настоящая работа

пенсирующих заряд его решетки [20]. После удаления цеолитной воды алюминийалкилом поверхностные группы и катионы цеолита становятся доступными для реакции с образовавшимся на его поверхности алкилалюмоксаном. В зависимости от состава и природы поверхностных групп цеолитного носителя он по-разному может влиять на процесс формирования закрепленных алкилалюмоксанов, состав и каталитические свойства активных центров системы (цеолит-H<sub>2</sub>O)/AlR<sub>3</sub>/анса-цирконоцен.

#### Кинетика полимеризации пропилена

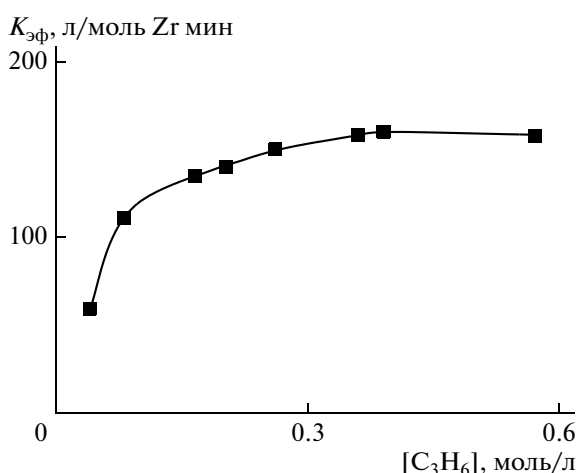
В ходе полимеризации пропилена с нанесенными на цеолиты цирконоценовыми катализаторами сначала наблюдается резкое снижение скорости процесса, которая затем становится постоянной (рис. 3). В исследованных условиях полимеризация пропилена характеризуется положительным температурным коэффициентом. Значения  $E_{\text{набл}}$ , найденные из температурной зависимости скорости полимеризации пропилена на стационарном участке с иммобилизованными

на цеолите NaZSM-5 и аналогичными гомогенными цирконоценовыми катализаторами в области 30–75°C, даны в табл. 3. Наибольшее различие в величине наблюдаемой энергии активации установлено с анса-цирконоценом III. При использовании *rac*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> величина  $E_{\text{набл}}$  полимеризации пропилена с гомогенными и нанесенными катализаторами практически одинакова. На примере полимеризации пропилена с катализатором ((NaZSM-5)-H<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>/I показано, что с увеличением концентрации мономера порядок реакции по мономеру уменьшается от двух до единицы. С ростом концентрации C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> эффективная константа скорости полимеризации ( $K_{\text{эф}} = R_p/[M]$  л/моль Zr мин) сначала повышается, а затем перестает меняться (рис. 4). В полимеризации пропилена с гомогенными анса-цирконоценовыми катализаторами порядок реакции по мономеру выше первого [21, 22].

#### Молекулярно-массовые характеристики ПП, полученного с катализаторами (цеолит-H<sub>2</sub>O)/AlR<sub>3</sub>/анса-цирконоцен

Использование в полимеризации пропилена, иммобилизованного на цеолите цирконоценового катализатора, способствует образованию ПП с более высокой ММ и широким ММР (>2) (табл. 4). Так, согласно литературным данным, М изотактического ПП, полученного с гомогенным катализатором *rac*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/АО при 50°C в области концентраций мономера 0.4–10.9 моль/л, составляет  $(8.8–36.6) \times 10^3$  [23]. ММ изотактического ПП, синтезированного с нанесенным анса-цирконоценовым катализатором, при более низких концентрациях мономера значительно выше (табл. 4). Увеличение ММ и расширение ММР полимера, полученного с нанесенным катализатором (цеолит-H<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>/цирконоцен, также наблюдалось нами и в полимеризации этилена [4].

С гомогенными металлоценовыми катализаторами длина ПП-цепи контролируется основными реакциями передачи путем β-H-элиминирования на Zr и координированный мономер (после первичного или после вторичного внедре-



**Рис. 4.** Зависимость эффективной константы скорости полимеризации пропилена с катализатором ((NaZSM-5)-H<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>/I от концентрации мономера. Условия полимеризации:  $T_{\text{пол}} = 40^\circ\text{C}$ ;  $[Zr] = 5.7$  мкмоль;  $[Al] = 5.2$  ммоль; растворитель толуол.

**Таблица 4.** Молекулярно-массовые характеристики ПП, полученного с катализатором ((NaZSM-5)-H<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>/анса-цирконоцен

анса-Цирконоцен	[Zr], ммоль/л	Мольное отношение Al : Zr	T <sub>пол</sub> , °C	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ], моль/л	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
I	0.013	5500	40	0.26	20.0	5.6
	0.026	4350	40	0.26	47.3	8.7
	0.190	840	30	0.32	58.2	18.9
II	0.055	1280	40	0.26	58.7	15.3

ния пропилена); передача цепи на алюминийорганический сокатализатор имеет место только при очень высоких мольных отношениях Al:Zr (>8000) [21, 23].

Первые два процесса приводят к образованию в ПП ненасыщенных концевых групп. Методом озонирования двойных связей в образцах ПП, полученных при различных концентрациях мономера с нанесенными катализаторами I и III, нами была определена концентрация групп –C=C– и затем рассчитаны среднечисленная масса (M<sub>C=C</sub>) ПП и степень полимеризации пропилена (P<sub>C=C</sub>). Построенные в обратных координатах зависимости P<sub>C=C</sub> от [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] в широкой области концентраций мономера (0.26–10.0 моль/л) носят линейный характер (рис. 5). Согласно представлениям, развиваемыми авторами работы [23], это означает, что в исследованных нами условиях полимеризации пропилена с нанесенными анса-цирконоценовыми катализаторами из возможных механизмов ограничения роста цепи предпочтительными являются β-H-передача на металл и на мономер после его первичного внедрения. Выражение для средней степени полимеризации имеет вид:

$$P_{C=C} = K_p[c^*][M]/(K_{тМe}[c^*] + K_{тМ}[c^*][M]),$$

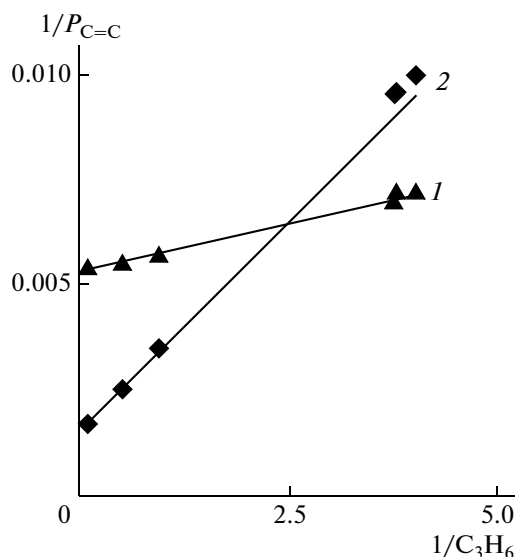
где K<sub>p</sub> – константа скорости роста цепи, K<sub>тМe</sub> и K<sub>тМ</sub> – константы β-H-передачи на металл и мономер после первичного внедрения пропилена, [c\*] – концентрация центров роста, [M] – концентрация мономера.

#### Стереоселективность катализаторов (цеолит-H<sub>2</sub>O)/AlR<sub>3</sub>/анса-цирконоцен

Иммобилизация анса-цирконоценовых катализаторов на цеолитовом носителе влияет на их стереорегулирующее действие в полимеризации пропилена. Индекс изотактичности, содержание пентад [mmmm] в ПП, полученном с нанесенными катализаторами C<sub>2</sub> симметрии, прекурсорами I и II, выше, чем у ПП, синтезированного с аналогичными гомогенными системами (табл. 5). Стереоспецифичность “dual side” катализатора с анса-цирконоценом III в результате его закрепления на поверхности цеолита заметно снижает-

ся. Содержание изотактических пентад уменьшается, количество стереоошибок (содержание пентад mmmr, mmrg и mrrm) возрастает (табл. 5).

Условия синтеза ПП (температура полимеризации и концентрация мономера) в присутствии нанесенных каталитических систем, как и при использовании подобных гомогенных катализаторов [9, 21, 23, 24], являются важным фактором, определяющим структуру ПП-макроцепи. Повышение температуры полимеризации на нанесенном катализаторе приводит к снижению индекса изотактичности образующегося ПП, изменение концентрации пропилена в меньшей степени влияет на его величину (табл. 6). При использовании в полимеризации пропилена нанесенного “dual side” катализатора, как и в случае такого же гомогенного катализатора, повышение температуры и концентрации мономера вызывает значительное снижение величины индекса изотактичности I<sub>изо</sub> полипропилена и содержания в нем



**Рис. 5.** Зависимость среднечисленной степени полимеризации ПП от концентрации мономера. Катализатор: ((NaZSM-5)-H<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>/ I (1) и ((NaZSM-5)-H<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>/ III (2). Условия полимеризации: T<sub>пол</sub> = 40°C; [Zr] = 1.3–2.6 мкмоль; мольное отношение Al:Zr = 4500–3000.



**Таблица 5.** Стереоспецифические свойства гомогенных и иммобилизованных *анса*-цирконоценовых катализаторов

Катализатор	[Zr], мкмоль	Al : Zr	$T_{пол}$ , °C	$[C_3H_6]$ , моль/л	$I_{изо}$ , $\frac{D_{999}}{D_{973}}$ , %	mmmm, %	mmmr, %	mmrr, %	mmrr, %	mmrr/mrrr, %
I/MAO	3.3	4000	40	11.30	87	73.7	11.2	6.4	0.6	1.16/1.1
((NaZSM-5)-H <sub>2</sub> O)/AlMe <sub>3</sub> /I	2.6	3040	40	11.30	92	75.6	13.6	5.2	н. о	1.28/1.0
(NaY-H <sub>2</sub> O)/AlMe <sub>3</sub> /I	2.1	4700	40	11.30	90	84.8	6.4	5.1	н. о	н. о/2.3
II/MAO	1.5	2600	40	0.26	82	48.0	14.6	6.2	6.6	0.9/н. о
((NaZSM-5)-H <sub>2</sub> O)/AlMe <sub>3</sub> /II	3.3	1300	40	0.33	94	85.0	7.6	3.6	н. о	н. о/н. о
(NaY-H <sub>2</sub> O)/AlMe <sub>3</sub> /II	1.9	3600	40	0.26	98	78.3	9.1	6.5	1.7	н. о/н. о
III/MAO[9]	5.0	1700	50	0.40	н. о	72	10.0	н.о	н. о	3.6/н. о
((NaZSM-5)-H <sub>2</sub> O)/AlMe <sub>3</sub> /III	2.1	1900	50	0.28	78	60	15.0	15.2	н. о	18/н. о
(NaY-H <sub>2</sub> O)/AlMe <sub>3</sub> /III	4.0	1700	50	9.5	45	36.5	17.3	28.3	н. о	9.3/н. о

**Таблица 6.** Влияние температуры и концентрации мономера на изотактичность ПП, полученного с катализатором ((NaZSM-5)-H<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>/*анса*-цирконоцен

<i>анса</i> -Цирконоцен	[Zr], мкмоль	Al : Zr	$T_{пол}$ , °C	$[C_3H_6]$ , моль/л	$I_{изо}$ , %
I	5.7	840	30	0.32	92
I	5.5	4340	40	0.26	89
I	1.9	4100	62	0.12	54
I	2.4	5060	75	0.12	25
I	0.6	5500	40	0.26	86
I	2.6	3040	40	9.7	92
III	2.1	1800	40	0.30	82
III	2.1	1900	50	0.28	78
III	2.2	2096	60	0.19	78
III	2.1	1950	75	0.10	75
III	2.1	1900	50	0.28	78
III	2.1	2800	50	2.00	69
III	4.0	1800	50	9.53	45

**Таблица 7.** Влияние природы цеолитового носителя на свойства ПП, полученного с катализаторами (цеолит-H<sub>2</sub>O)/AlMe<sub>3</sub>/*rac*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>\*

Цеолит		$M_{C=C} \times 10^{-3}$	$T_{пл}^{**}$ , °C	Кристалличность, %	$\Delta H$ , Дж/г
вид	Si : Al				
—	—	6.1	127	59	97.6
NaY	5.0	9.5	127	60	99.5
HZSM-5	17	7.8	124	52	85.0
HZSM-5	34	3.6	131	65	107.8
NaZSM-5	42	5.8	122	50	80.6
NH <sub>4</sub> ZSM-5	32	7.8	129	67	111.0
Природный цеолит	8.2	7.5	125	52	85.6

\* Условия полимеризации пропилена приведены в табл. 2.

\*\* Данные ДСК по первому плавлению.

пентад mmmm (табл. 6). Установлено, что на стереоселективность такого нанесенного катализатора влияет природа цеолитового носителя. Сравнительные характеристики ПП, полученного при использовании носителей NaZSM-5 и NaY, представлены в табл. 5.

Изменение ММ, ММР и стереорегулярности ПП в результате применения в его синтезе иммобилизованных анса-цирконоценовых катализаторов отражается на теплофизических свойствах ПП. Данные ДСК образцов ПП приведены в табл. 7.

Обобщая экспериментальные результаты, полученные в работе, можно заключить, что природа цеолитового носителя (величина отношения Si:Al, структура цеолитового каркаса, природа катионов, встроенных в решетку цеолита, и содержание внутренней цеолитной воды) влияет на процесс формирования закрепленных алкилалюмоксанов и гетерогенизацию металлоценов, определяет активность иммобилизованных систем (цеолит-H<sub>2</sub>O)/AlR<sub>3</sub>/цирконоцен. Изменения молекулярно-массовых характеристик и стереорегулярности ПП, наблюдаемые при увеличении концентрации мономера и температуры, зависят как от состава и структуры анса-цирконоцена, так и от цеолитового носителя.

Авторы выражают благодарность З.Р. Исмагилову за предоставление образцов синтетических цеолитов и А.Н. Щеголихину за проведение ДСК исследований ПП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hlatky G.G. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1347.
2. Kaminsky W. Pat 4.431.788.USA. 1984.
3. Weiss K., Botzenhardt, Hoffmann M. // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky, Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1999. P. 97.
4. Meshkova I.N., Ushakova T.M., Ladygina T.A., Kovaleva N.Yu., Novokshonova L.A. // Polym. Bull. 2000. V. 44. № 5–6. P. 461.
5. Novokshonova A., Meshkova I.N., Kovaleva N.Yu., Ushakova T.M., Brevnov P.N., Krashenninnikov V.G., Ladygina T.A., Leipunskii I.D., Zhigach A.N., Kuskov M.I. // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis / Ed. by M.Terano, T. Shiono. Tokyo: Technology and Education Publ., 2002. P. 162.
6. Ушакова Т.М., Дубникова И.Л., Мешкова И.Н., Распопов Л.Н., Лелюхина Ю.Л., Гершкохен С.Л., Корнеев Н.Н., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2713.
7. Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Дубникова И.Л., Гульцева Н.М., Казаков Ю.М. А.с. 1066193 СССР. 1982 // Б.И. 1985. № 11. С. 199.
8. Брек Д. // Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
9. Dietrich Ul., Hackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskela M. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 18. P. 4353.
10. Мешкова И.Н., Ладыгина Т.А., Ушакова Т.М., Новокшионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1310.
11. Лисицын Д.М., Позняк Т.И., Разумовский С.Д. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1049.
12. Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Киселева Е.В., Распопов Л.Н., Кузнецов С.П., Удовенко А.И., Щеголихин А.Н., Ладыгина Т.А., Новокшионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1905.
13. Grassi A., Zambelli A. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 617.
14. Akaki T., Aoyagi T., Ueuama N., Aoyama T., Tani H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1973. V. 11. № 4. С. 699.
15. Корнеев Н.Н., Храпова И.М., Полонский А.В., Иванова Н.И., Кисин А.В., Колесов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1993. № 8. С. 1453.
16. Лелюхина Ю.Л., Сахаровская Г.Б., Куриленко Г.Н., Скулкова Д.П. // Металлоорганические компоненты катализаторов. М.: ГНИИХТЭОС/НИИТЭХим., 1986. С. 75.
17. Новокшионова Л.А., Ковалева Н.Ю., Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Крашенинников В.Г., Ладыгина Т.А., Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Кусков М.Л. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 904.
18. Корнеев Н.Н. // Химия и технология алюминийорганических соединений. М.: Химия, 1979. С. 256.
19. Слинкин А.А., Клячко А.Л., Брагина Г.О., Ниссенбаум В.Д., Капустин Г.И., Кучеров А.В., Карагулян Л.И., Александрова И.Л. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 1. С. 136.
20. Eberly P.E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 5. P. 812.
21. Jungling S., Multhaupt R., Stehling U., Brintzinger H.-H., Fisher D., Langhauser F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 8. P. 1305.
22. Herfert N., Fink G. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 157.
23. Resconi L., Fait A., Piemontesi F., Colonnese M., Rychlicki H., Zeigler R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 19. P. 6667.
24. Resconi L., Piemontesi F., Camurati I., Sudmejer O., Nifant'ev I., Ivchenko P., Kuz'mina L. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 10. P. 2316.

УДК 541.64:535.5

## ПОЛУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ ПО РЕАКЦИИ СУЗУКИ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2009 г. Н. С. Кушакова\*, А. В. Шаповалов\*, Д. А. Рудь\*, А. Г. Витухновский\*\*,  
А. В. Кротов\*\*, Г. И. Тимофеева\*, И. А. Хотина\*

\*Учреждение Российской академии наук

Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Учреждение Российской академии наук

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

119991 Москва, Ленинский пр., 53

Поступила в редакцию 04.06.2008 г.

Принята в печать 18.12.2008 г.

По реакции Сузуки при взаимодействии 1,3,4-три(4'-йодфенил)бензола (мономер 1) с бис-пинаколдибором в присутствии комплекса палладия получен новый мономер — 1,3,5-три(фенил-4-ил-4,4,5,5-тетраметил-[1,3,2]диоксоборолан)бензол (2). Разветвленные полифенилены, излучающие свет в синей области видимого спектра (410–430 нм), были также синтезированы по реакции Сузуки на основе мономеров 1 и 2 при их различных соотношениях. Полученные полимеры имели молекулярную массу 4000–8000, а содержание остаточного йода в них составляло 27.5–14.2 мас. % соответственно. Показано, что значения квантовых выходов полифениленов в растворе уменьшаются по мере увеличения содержания йода.

Одним из ведущих направлений в микроэлектронике является создание энергосберегающих источников света, в частности электролюминесцентных устройств, в которых до последнего времени в качестве светоизлучающего (активного) слоя использовали преимущественно неорганические полупроводниковые материалы (германий, кремний и др.). Однако продолжался поиск новых люминофоров, обладающих необходимой химической и термической устойчивостью и способных образовывать тонкие пленки. Этим требованиям соответствовали многие органические и полимерные материалы, которые привлекали исследователей большим разнообразием химических структур, физико-механических характеристик и методов их получения. Обнаружение в 1983 г. Partridge [1] электролюминесценции в тонкой пленке поливинилкарбазола вызвало большой интерес исследователей к изучению оптических свойств сопряженных полимеров.

Для создания источников белого света необходимы равные интенсивности излучения красного, зеленого и синего цветов. При этом уже достигнут значительный прогресс в получении источников красного и зеленого свечения, однако проблема получения эффективной электролюминесценции в синей области видимого спектра (430–460 нм) для органических соединений остается не решенной. Эмиссией в данной области спектра обладают соединения с широкой запрещенной энергетической зоной (т.е. разница меж-

ду уровнями энергий высшей занятой молекулярной орбитали и низшей свободной молекулярной орбитали  $E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}} = 2.7 - 2.9$  эВ), в частности такие полимеры, как полифенилены [2], полиацетиленфенилены [3], полифлуорены [4], синтезу и изучению свойств которых в последние годы уделяют особенное внимание.

Поли-*n*-фенилены и их производные имеют высокие рабочие характеристики при их использовании в качестве активного слоя в светодиодах [5], однако межмолекулярные взаимодействия *n*-фениленовых фрагментов таких линейных полимеров приводят к понижению действия эффективной электролюминесценции [6]. Кроме того, линейные полифенилены практически нерастворимы в большинстве органических растворителей, что существенно усложняет их переработку. В связи с этим более привлекательными объектами являются разветвленные полифенилены, обладающие лучшей растворимостью в органических растворителях, структура которых позволяет уменьшить межмолекулярные взаимодействия, приводящие к тушению люминесценции.

В предыдущей работе [7] мы сообщали о фениленовых дендримерах и разветвленных полифениленах, полученных Ni-катализируемой гомополиконденсацией и содержащих *n*-фениленовые фрагменты различной длины. Однако в Ni-катализируемой поликонденсации регулировать свойства основной цепи можно было только путем использования различных монофункциональных соединений в процессе замещения кон-

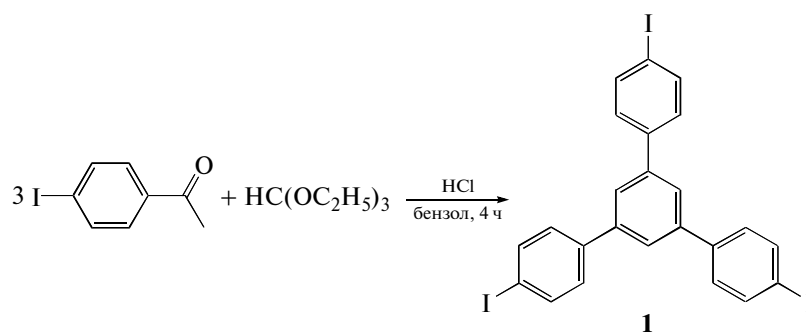
E-mail: khotina@ineos.ac.ru (Хотина Ирина Анатольевна).

цевых атомов галогена. Больше возможностей варьирования свойств полифениленов возникает при использовании поликонденсационного кросс-сочетания по Сузуки, когда осуществляется взаимодействие дигалогенариленов и ароматических диборных кислот или их эфиров в присутствии комплексов палладия. В настоящей работе изучена зависимость эффективности люминесценции от ММ полимеров, полученных по реакции Сузуки, а также оценено влияние содержания галогена на значения квантовых выходов люминесценции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

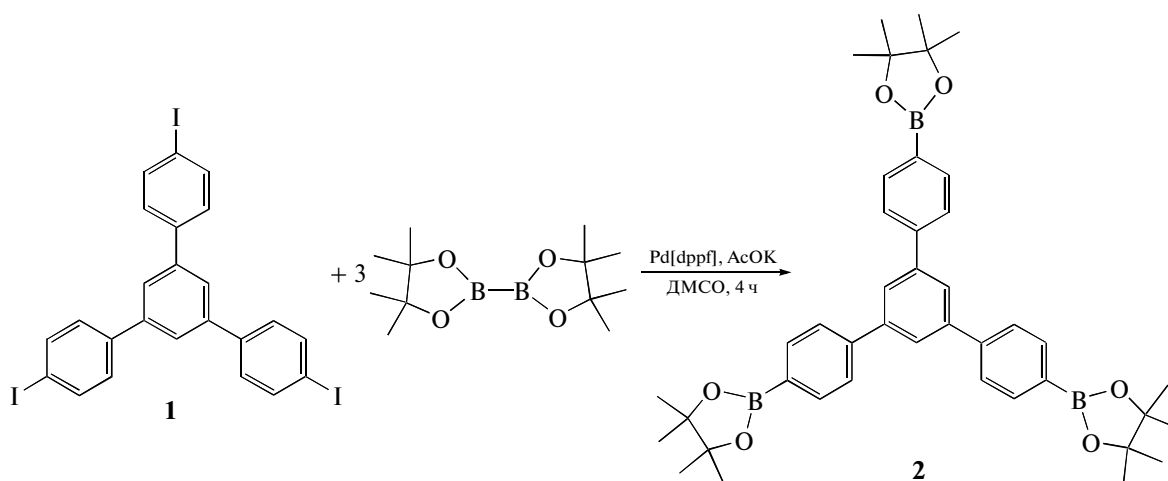
## Синтез и функционализация циклотримеров

Циклоконденсация моноацетилароматических соединений является одним из наиболее простых и надежных способов синтеза циклотримеров для получения в дальнейшем на их основе разветвленных структур. В ходе этой реакции происходит образование нового бензольного кольца в присутствии сухого хлористого водорода и этил-*o*-формиата в бензоле [8]:



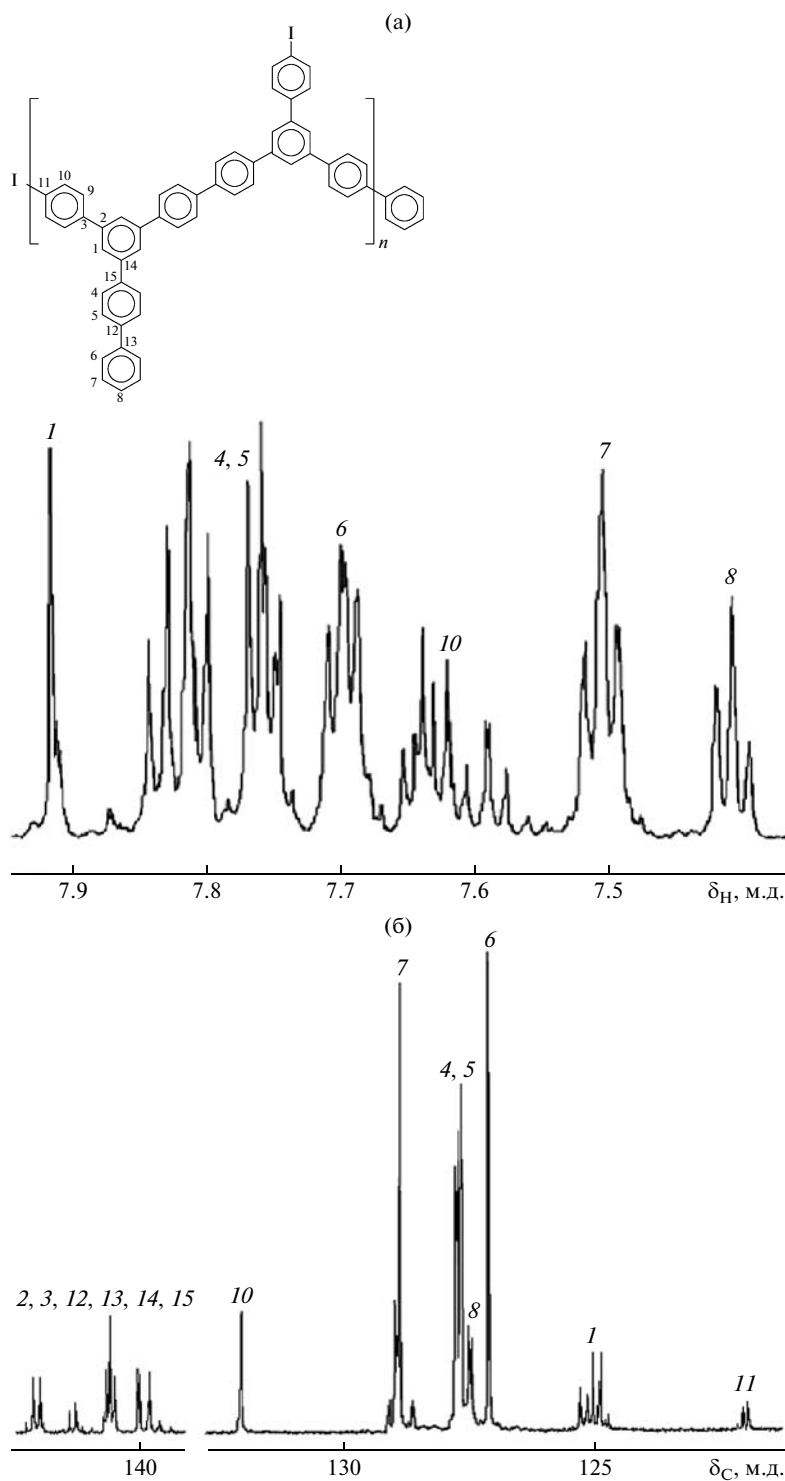
Недавно было опубликовано несколько работ [9, 10] по получению пинаколборолановых производных ароматических соединений при взаимодействии их бромидов (или йодидов) с пинаколбораном (или *bis*-пинаколдибором) и дальнейшему их успешному использованию в реакциях Сузуки. Поскольку по реакционной способности уходящих групп в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания йод значительно превосходит бром, использование йодпроизвод-

ных в данных условиях приводит к образованию соединений с большим выходом. Поэтому для проведения реакции Сузуки нами было выбрано соединение 1: 1,3,5-три(4'-йодфенил)бензол и осуществлено его взаимодействие с *bis*-пинаколлатодибораном в присутствии специфического для этой реакции катализатора PdCl<sub>2</sub>[dppf] – ферроценильного комплекса палладия (1,1'-*bis*-дифенилфосфиноферроцен):



Оказалось, что соединение 2 обладает исключительной активностью и способно к автоконденсации, т.е. при выделении на колонне с силикагелем образовывались многочисленные про-

дукты конденсации, в связи с чем пришлось использовать его в дальнейших реакциях *in situ* – непосредственно после взаимодействия соединения 1 с *bis*-пинаколлатодибораном.



*Синтез разветвленных полифениленов  
по реакции Сузуки*

Соединение 2 совместно с соединением 1 в дальнейшем использованы как сомономер для синтеза разветвленных полифениле-

нов<sup>1</sup> с контролируемой ММ по реакции Сузуки:

<sup>1</sup> Термин “полифенилены” для синтезируемых разветвленных фениленовых структур условный, однако ввиду сложности получения таких соединений с высокой молекулярной массой, это название в литературе является общеупотребительным.

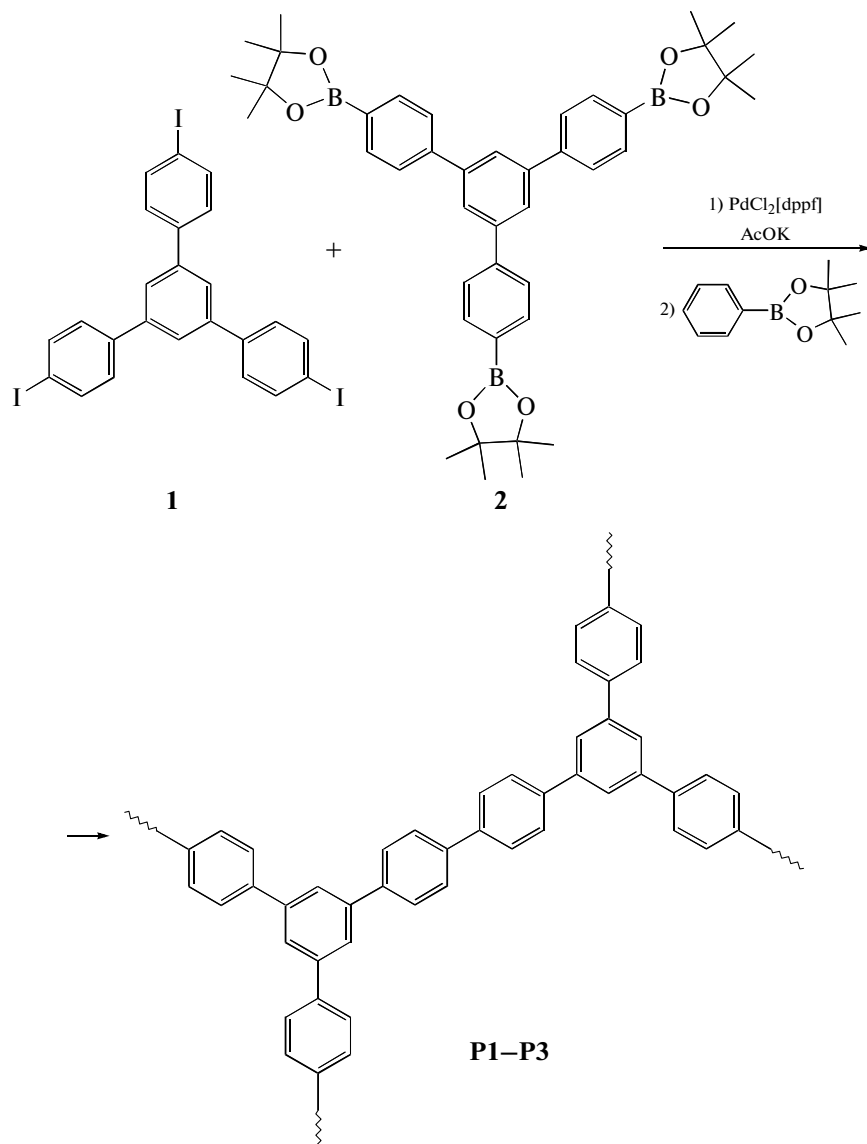


Схема В

Полученные высокомолекулярные соединения были охарактеризованы методами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

В спектре ЯМР <sup>1</sup>H полимера P1 (рис. 1а) присутствуют сигналы протонов *б* (7.70 м.д.), *7* (7.50 м.д.) и *8* (7.41 м.д.) концевых фенильных групп. Сопоставляя интегральные интенсивности протонов *8* и всех остальных, можно приблизительно вычислить, что каждое элементарное звено полимера содержит две концевые фенильные группы. Протоны 1,3,5-тризамещенного бензольного кольца *1* характеризуются синглетом при 7.92 м.д. Другие сигналы, принадлежащие *n*-фениленовым фрагментам, находятся в области 7.80–7.86 м.д.

Значительно больше информации можно извлечь из спектра ЯМР <sup>13</sup>C (рис. 1б).

В спектре ЯМР <sup>13</sup>C полимера P1 присутствуют сигналы C-атомов *11*, непосредственно связанных с атомами йода (122.00 м.д.), а также сигналы C-атомов *10* (132.03 м.д.), расположенных близко к C-атому *11*. Можно отметить сигналы третичных C-атомов 1,3,5-тризамещенных бензольных колец и другие сигналы в ароматической области: *1* (125.2 м.д.), *7* (129.0 м.д.), *4*, *5* (127.8 м.д.), *8* (127.5 м.д.) и *6* (127.1 м.д.). Четвертичные атомы углерода представлены группой сигналов в области 140.0–142.0 м.д.

Молекулярную массу полимера регулировали изменением соотношения сомономеров 1 и 2. При соотношении ~1 : 1 должны образовываться полимеры с максимально возможной ММ и минимальным содержанием йода, в то время как при соотношении сомономеров 2 и 1 ~1 : 3, в идеале должны были получиться разветвленные оли-

Некоторые характеристики разветвленных полифениленов, полученных при различных соотношениях сомономеров 2 и 1

Образец	Мольное соотношение сомономеров	Содержание йода, %	$M \times 10^{-3}$	Квантовый выход фотолюминесценции, %
P1-1	1 : 1.2	14.2	8.0	25
P1-2	1 : 1.7	24.8	6.9	16
P1-3	1 : 2.6	27.5	4.2	12

гофенилены с шестнадцатью бензольными кольцами и с шестью концевыми атомами йода ( $M \sim 2.0 \times 10^3$ ). Однако в последнем случае образовывались продукты с  $M = 4.2 \times 10^3$  и существенно меньшим содержанием йода по сравнению с рассчитанным; это свидетельствовало о высокой реакционной способности пинаколборатных групп и их стремлении заместить доступные группы галогена. При увеличении доли галогенсодержащего мономера наблюдалось увеличение содержания йода. Тем не менее, несмотря на неравенство

реакционной способности функциональных групп сомономеров, можно было получать образцы с более высокой ММ путем уменьшения доли мономера 1 (таблица).

#### Спектральные характеристики разветвленных полифениленов

Спектры поглощения разветвленных полифениленов представлены на рис. 2а.

Для образцов P1-2 и P1-3 наблюдался максимум поглощения при 275 нм, это соответствует  $\pi-\pi^*$ -переходу в ароматической структуре полимера [11]. Для образца P1-1 максимум поглощения оказался смещен в сторону большей длины волн и соответствовал 295 нм, что может быть связано с увеличением ММ полимера P1-1 в 1.5–2 раза по сравнению с образцами P1-2 и P1-3. Мы предполагаем, что длина волны поглощения образцов P1-2 и P1-3 обусловлена присутствием в этих структурах значительного количества 1,3,5-трифенилзамещенных бензольных колец, и это определяло поглощение полимеров с низкой ММ в области при 260–280 нм. В то же время по мере увеличения ММ возрастает доля *n*-фенильных фрагментов, что и является причиной наблюдаемого гипсохромного сдвига (от 275 нм до 295 нм).

На рис. 2б представлены нормированные по поглощению спектры фотолюминесценции разветвленных полифениленов серии P1, снятые при длине волны излучающего возбуждения 275 нм.

В форме и положениях пиков спектров фотолюминесценции исследуемых образцов не наблюдалось различий, однако они различались по интенсивности в зависимости от содержания атомов галогена на периферии макромолекул, что хорошо соотносится с теорией тяжелого атома в молекулах органических люминофоров [12]. Так, для образца P1-3, содержащего 27.5 мас. % йода, интенсивность люминесценции была наименьшей, в то время как для образца P1-1 (14.2 мас. % йода), она оказалась максимальной.

В итоге можно сделать вывод о предпочтительном влиянии на эффективность фотолюминесценции содержания атомов галогена, а влияние ММ можно наблюдать только в спектрах поглощения. Следует также отметить, что интенсив-

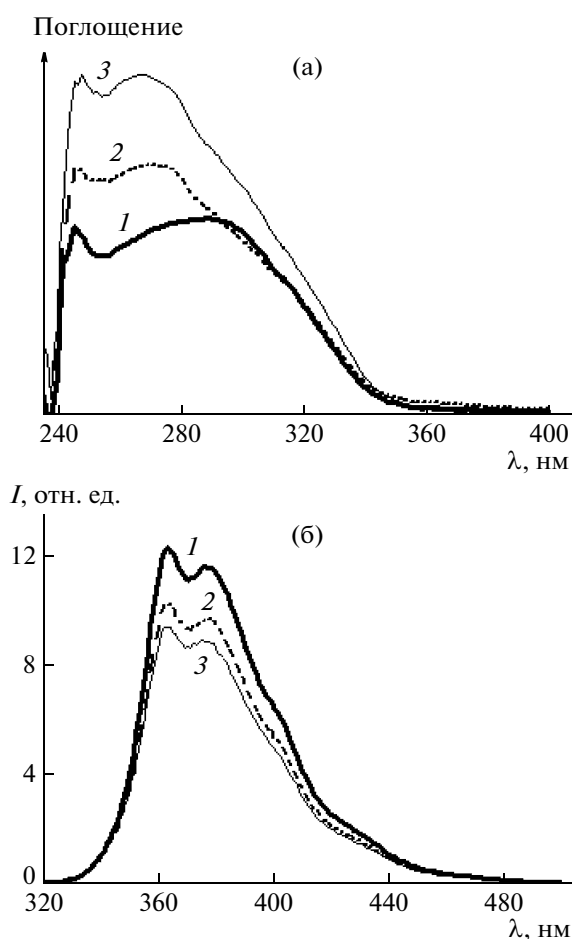


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и фотолюминесценции (б) образцов P1-1 (1), P1-2 (2) и P1-3 (3) в хлороформе (длина волны возбуждающего излучения 275 нм).

ность люминесценции зависит от длины волны возбуждающего люминесценцию света. Однако в данном случае максимумы поглощения исследуемых образцов расположены довольно близко, и интенсивность флуоресценции практически не изменяется при возбуждении светом с  $\lambda = 275$  нм; поэтому в нашем случае определяющим эффективностью люминесценции фактором является содержание йода.

Рассчитанные значения квантовых выходов фотолюминесценции (в качестве вещества сравнения применяли раствор хининсульфата в 0.1 N  $H_2SO_4$ ) представлены в таблице.

Таким образом, используя реакцию Сузуки, можно получать полимеры с контролируемой ММ. На основании анализа эффективности фотолюминесценции показано, что значения ее квантовых выходов в растворе уменьшаются по мере увеличения содержания галогена.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Йодацетофенон (фирма "Aldrich", 98%), хлороформ (квалификации "ч. д. а."), 1,1'-бис-(дифенилфосфино)ферроцен ("Aldrich", 99%), 4,4,4',4',5,5,5',5'-октаметил-2,2'-ди-1,3,2-диоксиборолан (или бис-пинаколдибор) ("Aldrich", 97%) использовали без дополнительной очистки. Триэтил-*o*-формиат ("Aldrich", 98%) перегоняли над  $K_2CO_3$  в токе аргона. Бензол (квалификации ч. д. а.) сушили  $P_2O_5$  и затем перегоняли над Na в токе аргона. ДМСО (квалификации ч.) перегоняли при пониженном давлении в токе аргона над  $CaH_2$ . Дихлорметан (квалификации ч.) оставляли на ночь над  $CaCl_2$  и перегоняли в аргоне над  $CaH_2$ . Газообразный хлороводород получали добавлением  $H_2SO_{4(конц)}$  к NaCl.

### Синтез мономеров

1,3,5-Три(4'-йодфенил)бензол (мономер 1) был получен по реакции тримеризации 4-йодацетофенона по стандартной методике [8].

При комнатной температуре в колбу, объемом 250 мл, загружали 10 г (40 ммоль) 4-йодацетофенона, 40 мл (0.46 моля) бензола и 8.78 мл (53 ммоль) триэтил-*o*-формиата. Через реакционную смесь в течение четырех часов пропускали газообразный HCl. На протяжении первого часа раствор приобретал бурно-красный оттенок, и началось выпадение осадка, который по окончании реакции (через 4 ч) отфильтровывали, промывали гексаном и метанолом, а затем высушивали. Выход перекристаллизованного из хлороформа мономер

ра 1 составил 25.8%.  $T_{пл} = 269-271$  °C (270–271 °C в работе [13]),  $m/z = 684$ .

Найдено, %:	C 42.27;	H 2.45;	I 55.34.
Для $C_{24}H_{15}I_3$			
вычислено, %:	C 42.11;	H 2.19;	I 55.70.

1,3,5-Три(фенил-4-ил-4,4,5,5-тетраметил[1,3,2]диоксборолан)бензол (2) получали по реакции Сузуки [14] из соединения 1.

В пробирку Шленка, снабженную обратным холодильником, в токе аргона загружали 0.6 г (0.8 ммоль) 1,3,5-три(4'-йодфенил)бензола, 10 мл ДМСО, трехкратный избыток ацетата калия и 0.03 мг (0.04 ммоль) катализатора  $PdCl_2(dppf)$ . Отдельно растворяли 0.6 г (2.4 ммоль) 4,4,4',4',5,5,5',5'-октаметил-2,2'-ди-1,3,2-диоксиборолана (бис-пинаколдибора) в 5 мл ДМСО. При температуре 60 °C и интенсивном перемешивании к раствору 1,3,5-три(4'-йодфенил)бензола добавляли каплями раствор 4,4,4',4',5,5,5',5'-октаметил-2,2'-ди-1,3,2-диоксиборолана. Синтез проводили в течение 24 ч. Полученную реакционную смесь экстрагировали хлороформом и промывали дистиллированной водой. После упаривания растворителя получали готовый продукт с выходом 73.2%.

Найдено, %:	C 73.21;	H 7.76;	B 4.72.
Для $C_{42}H_{48}B_3O_6$			
вычислено, %:	C 73.68;	H 7.46;	B 4.82.

Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 100 МГц,  $\delta_c$ , м.д.): 25.1 ( $CH_3$ ); 125.8 (C-2); 126.7 (C-2'); 127.8 (C-4'); 135.8 (C-3'); 142.1 (C-1'); 143.8 (C-1).

### Поликонденсация по реакции Сузуки

Разветвленные полифенилены P1-1, P1-2 и P1-3 получали, используя реакцию Сузуки, по методике, приведенной выше (см. синтез соединения 2) – первая стадия. Полимеры P1-1, P1-2 и P1-3 получали при соотношениях мономеров (2) и (1) – 1 : 1.2, 1 : 1.7, 1 : 2.6 соответственно. На второй стадии добавляли мольное количество фенил-4-ил-4,4,5,5-тетраметил-[1,3,2]диоксборолана с целью понижения содержания концевых атомов йода.

P1-1 ( $M_w = 8.0 \times 10^3$ ), выход 82%.			
Найдено, %:	C 67.67;	H 4.04;	I 14.20; B 0.57.
P1-2 ( $M_w = 6.9 \times 10^3$ ), выход 81%.			
Найдено, %:	C 67.73;	H 3.99;	I 27.50; B 0.35.
P1-3 ( $M_w = 4.2 \times 10^3$ ), выход 75%.			
Найдено, %:	C 66.70;	H 4.63;	I 24.80; B 0.45.



### Методы исследования

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали на спектрометре "Bruker AM-400". Молекулярную массу полученных полимеров определяли методом седиментации на аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 (Венгрия).

Спектры поглощения и фотолюминесценции получены на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама (Россия) (источник излучения – ксеноновая лампа) с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см. Из полученных полимеров были приготовлены растворы в  $\text{CHCl}_3$  ( $c = 10^{-4}$  основомоль/л). Длина волны возбуждения 275 нм.

Квантовые выходы люминесценции рассчитаны по формуле Вавилова [15]:

$$QY_{lum} = \phi_f \frac{I_x A_{ref}}{A_x I_{ref}} K(n_D),$$

где  $ref$  – раствор хининсульфата в 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $A$  – поглощение,  $I$  – значение оптической плотности,  $\phi_f$  – абсолютная величина квантового выхода люминесценции (0.55 для хининсульфата),  $K(n_D)$  – параметр, учитывающий коэффициенты преломления.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Partridge R.H. // Polymer. 1983. V. 24. № 6. P. 733.
2. Tasch S., Niko A., Leising G., Schert U. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 1090.
3. Choo D.J., Talaie A., Lee Y.K. // Thin Solid Films. 2000. V. 363. P. 37.
4. Grell M., Breadly D.D.C., Ungar G., Hill J., Whitehead K.S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 18. P. 5810.
5. Lee C.H., Kang G.W., Jeon J.W. // Synth. Met. 2001. V. 117. P. 75.
6. Remmers M., Schulze M., Wegner G. // Macromol. Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 239.
7. Khotina I.A., Lepnev L.S., Burenkova N.S., Valetsky P.M., Vitukhnovsky A.G. // J. Lumin. 2004. V. 110. № 4. P. 232.
8. Тепляков М.М. // Успехи химии. 1979. Т. 2. № 48. С. 344.
9. Ishiyama T., Miyaura N. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 680. № 1–2. P. 3.
10. Broutin P.-E., Cerna I., Campaniello M., Leroux F., Colobert F. // Org. Lett. 2004. V. 6. № 24. P. 4419.
11. Nijegorodov N.I., Downey W.S., Danilov M.B. // Spectrochim. Acta. A. 2000. V. 56. P. 783.
12. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976.
13. Plater M.J., McKay M., Jackson T. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 2000. V. 16. P. 2695.
14. Miyaura N., Yamada K., Suzuki A. // Tetrahedron Lett. 1979. V. 20. № 36. P. 3437.
15. Demas J.N., Crosby G.A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 8. P. 991.

УДК 541.64:547(462.3+995.12)

## КОВАЛЕНТНАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ ХИТОЗАНА НА ПОВЕРХНОСТЯХ С ЯКОРНЫМИ СЛОЯМИ ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

© 2009 г. С. Ю. Братская\*, F. Simon\*\*, S. Zschoche\*\*, A. Synytska\*\*, Д. В. Маринин\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт химии Дальневосточного отделения РАН  
690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

\*\* Leibniz Institute for Polymer Research Dresden,  
Hohe str., 6, Dresden 01069, Germany

Поступила в редакцию 06.05.2008 г.

Принята в печать 29.12.2008 г.

Предложен метод получения покрытий хитозана на твердых поверхностях с якорными слоями полиглицидилметакрилата и сополимеров малеинового ангидрида. Показано, что благодаря высокой реакционной способности эпоксидных и ангидридных групп эффективность иммобилизации и устойчивость получаемых покрытий существенно выше, чем при традиционном способе прививки хитозана на поверхность, модифицированную полиакриловой кислотой. Свойства полученных покрытий хитозана исследованы с применением атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, эллипсометрии и электрокинетических измерений. Установлено, что в зависимости от использованного якорного слоя суммарная толщина полученных покрытий составляет 6–16 нм при среднеквадратичной шероховатости менее 1.2 нм, а изоэлектрические точки поверхностей, модифицированных хитозаном, лежат в области значений pH 5–6.

В последние годы отмечается значительный рост интереса к использованию хитозана для модификации поверхностных свойств различных материалов с целью повышения биосовместимости [1], адгезии к красителям [2], придания антимикробных [3] и сорбционных [4] свойств, обеспечения контролируемого взаимодействия с белками при создании микрочипов и биосенсоров [5].

Распространенный подход к получению стабильных функциональных покрытий биополимеров, в том числе хитозана, заключается в предварительной модификации поверхности с внедрением функциональных групп, способных взаимодействовать с биологически активными молекулами с образованием ковалентных связей. Одним из вариантов этого подхода является формирование на поверхности реакционноспособных якорных слоев синтетических полимеров путем адсорбции, прививки или полимеризации, инициированной с поверхности. В большинстве случаев ковалентная иммобилизация хитозана на поверхности полимерных и текстильных материалов осуществляется с использованием в качестве якорного слоя полиакриловой кислоты [3, 6–8], но вследствие относительно низкой степени вовлеченности поверхностных карбоксильных

групп в образование ковалентных связей с аминогруппами хитозана [3] полученные таким образом покрытия недостаточно стабильны и быстро теряют свои функциональные свойства [6].

В данной работе в качестве альтернативы полиакриловой кислоте предлагается использовать для иммобилизации хитозана якорные слои сополимеров ангидрида малеиновой кислоты и эпоксиолимера – полиглицидилметакрилата (ПГМА). По сравнению с карбоксильными группами акриловой кислоты ангидридные группы значительно активнее взаимодействуют с аминогруппами с образованием амидов, а при нагревании до 120°C – пятичленных циклических имидов [9]. Варьирование типа второго мономера в сополимере малеинового ангидрида (этилен или стирол) позволяет получать поверхности с разной степенью гидрофобности. Дополнительным преимуществом применения в качестве якорного слоя ПГМА является способность эпоксиолимеров образовывать ковалентные связи с неорганическими оксидными материалами [10], а также реагировать с широким кругом функциональных групп на поверхности синтетических и природных полимеров, что значительно облегчает предварительную модификацию поверхности или полностью исключает ее необходимость.

E-mail: sbratska@ich.dvo.ru (Братская Светлана Юрьевна).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокомолекулярный хитозан со степенью деацелирования 84% и  $M = 340$  кДа предоставлен компанией “Pronova Biopolymers” (Норвегия). Сополимеры малеинового ангидрида с этиленом (ПЭМА) с  $M = 1.26$  кДа и стиролом (ПСМА) с  $M = 30$  кДа приобретены в компании “Aldrich” (Германия), ПГМА с  $M = 84$  кДа синтезирован свободно радикальной полимеризацией глицидилметакрилата (“Aldrich”).

Отполированные кремниевые пластины для микроэлектроники с естественным слоем  $\text{SiO}_2$ ,  $1.8 \pm 0.4$  нм (“Semiconductor Processing”, Германия), и предметные стекла для микроскопии (“Menzel GmbH”, Германия) перед использованием обрабатывали смесью  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1 : 1) в течение часа при температуре  $80^\circ\text{C}$  в ультразвуковой бане, после чего тщательно промывали большим объемом дистиллированной воды и сушили при  $120^\circ\text{C}$ .

Для получения якорных слоев ПЭМА и ПСМА предварительно проводили аминсиланизацию поверхности, оставляя субстрат на 16 ч в герметично закрытом стеклянном контейнере с открытой чашкой Петри, содержащей 100 мкл 3-аминопропилдиметилмоноэтоксисилана. После высушивания аминсиланированного субстрата при  $120^\circ\text{C}$  в течение часа на его поверхность наносили раствор ПЭМА (0.03 г ПЭМА в 6.66 г ацетона и 13.34 г ТГФ), пропущенный через фильтр с размером пор 0.2 мкм, и центрифугировали в течение 40 с при скорости 4000 об/мин. Покрытие ПСМА наносили аналогичным образом, используя в качестве растворителя ТГФ. После нанесения покрытий образцы 2 ч высушивали в вакуумном шкафу при  $120^\circ\text{C}$  и тщательно промывали ацетоном или ТГФ. Для частичного гидролиза ангидридных групп покрытий ПЭМА и ПСМА модифицированный субстрат выдерживали в течение 8 ч при pH 8 и тщательно промывали. Якорный слой ПГМА наносили непосредственно на субстрат центрифугированием 0.01%-ного раствора полимера в хлороформе при скорости вращения 1500 об/мин в течение 45 с, после чего проводили термообработку при  $110^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

На подготовленную поверхность с якорными слоями ПЭМА, ПСМА или ПГМА наносили растворы хитозана концентрации 0.05% и центрифугировали в течение 30 с при скорости вращения 2000 об/мин. Образцы сушили в вакуумном шкафу при  $120^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и тщательно промывали.

Для характеристики топографии поверхности полимерных покрытий использовали атомно-силовой микроскоп DI-3100 (“Digital Instruments”, США). Измерения проводили в режиме бесконтактного сканирования при частоте 275 кГц со

стандартным силиконовым зондом радиусом 10–30 нм и внутренним углом конуса  $65^\circ$ . Расчет среднеквадратичной шероховатости поверхности ( $R$ ) производили для участков  $5 \times 5$  мкм по формуле:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}},$$

где  $Z_{ave}$  – средняя высота рельефа,  $Z_i$  – высота рельефа в отдельной точке,  $N$  – число точек на участке.

Толщина полимерных покрытий измерялась методом эллипсометрии в сухом состоянии при длине волны 633 нм и угле падения  $70^\circ$  на эллипсометре “Sentech SE-402”, Германия. Перед нанесением покрытия толщина нативного слоя  $\text{SiO}_2$  на каждой кремниевой пластине была определена при следующих параметрах показателя преломления:  $n = 3.858 - i \times 0.018$  и  $n = 1.4598$  для Si-подложки и слоя  $\text{SiO}_2$  соответственно. Толщину покрытий рассчитывали в рамках трехслойной модели Si/ $\text{SiO}_2$ /ПЭМА(ПСМА)/хитозан с  $n = 1.45$  и 1.55 для ПЭМА и ПСМА и  $n = 1.5$  для хитозана.

Статический контактный угол смачивания поверхности определяли для неподвижной капли воды объемом 10–20 мкл в системе Krüss Drop Shape Analysis System DSA-10 (“Krüss”, Германия). Все измерения (6–10 для каждого образца) осуществлялись при температуре  $24 \pm 0.5^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $40 \pm 3\%$ .

Все измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на AXIS ULTRA фотоэлектронном спектрометре (“KRATOS ANALYTICAL”, Великобритания). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое излучение  $\text{AlK}_\alpha$  (энергия кванта  $h\nu = 1486.6$  эВ) мощностью 300 Вт. Все записанные спектры калибровались по абсолютным значениям энергии связи линии C 1s (285.00 эВ). Вычитание фона производили с использованием функции Ширли [11].

Электрокинетические потенциалы поверхности ( $\zeta$ -потенциалы) исходных и модифицированных субстратов рассчитывали по результатам измерения потенциала протекания в ячейке для плоскопараллельных образцов [12] на электрокинетическом анализаторе (ЕКА, “Anton Paar KG”, Австрия). Все измерения осуществляли в растворе  $10^{-3}$  М KCl, величина pH изменялась подачей в систему нескольких капель 0.1 М растворов KOH или HCl в токе азота.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ топографии поверхности методом АСМ на участках  $1 \times 1$  и  $5 \times 5$  мкм показал, что якорные слои, сформированные ПГМА, ПЭМА и

Характеристика якорных слоев и покрытий с ковалентно иммобилизованным хитозаном (субстрат – кремниевые пластины)

Полимер	Контактный угол, град		Якорный слой		Покрытие (якорный слой + хитозан)	
	без гидролиза	после гидролиза	толщина, нм	среднеквадратичная шероховатость, нм	толщина, нм	среднеквадратичная шероховатость, нм
ПЭМА	57 ± 5	30 ± 5	7.57 ± 1.20	0.54 ± 0.05	16.35 ± 1.55*	1.02 ± 0.06
ПСМА	80 ± 5	60 ± 5	7.08 ± 0.66	0.70 ± 0.06	13.55 ± 1.49**	1.18 ± 0.06
ПГМА	50 ± 5	–	1.05 ± 0.10	0.25 ± 0.04	6.02 ± 0.84	0.74 ± 0.05

\* Хитозан иммобилизован без гидролиза ангидридных групп ПЭМА.

\*\* Хитозан иммобилизован после гидролиза ангидридных групп ПСМА.

ПСМА, характеризуются высокой однородностью и низкой шероховатостью (рис. 1, изображения для участков 5 × 5 мкм не приведены). Как видно из таблицы, эллипсометрическая толщина покрытия ПГМА существенно меньше по сравнению с толщиной покрытий ПЭМА и ПСМА, что, наиболее вероятно, определяется конформационными различиями ковалентно иммобилизованных сополимеров малеинового ангидрида и полиглицидилметакрилата. Иммобилизация ПЭМА и ПСМА осуществляется за счет немногочисленных внедренных катионных центров, и прививка к поверхности носит преимущественно точечный характер. В результате частично сохраняется конформация статистического клубка, в которой значительное количество функциональных групп иммобилизованного полимера сосредоточено в “хвостах” и “петлях” макромолекул, не связанных непосредственно с поверх-

ностью. В случае с ПГМА, напротив, прослеживается активное взаимодействие с силанольными группами на поверхности SiO<sub>2</sub>, плотность которых может достигать 8 групп/нм<sup>2</sup> [13]. ПГМА адсорбируется в развернутой конформации, образуя тонкий мономолекулярный слой.

Исследование химии поверхности якорного слоя ПГМА методом РФЭС показало, что в спектре высокого разрешения С 1s соотношение компонент существенно отличается от ожидаемых стехиометрических отношений для свободного ПГМА. В частности, отношение компоненты, соответствующей углероду в α-положении от эфирной группы (286.095 эВ), к компоненте углерода в оксиановом кольце (288.353 эВ) теоретически должно составлять 1 : 2, тогда как экспериментально определенное соотношение 1 : 0.5 (спектры РФЭС не приведены). На фоне повышения интенсивности компоненты углерода в насыщен-

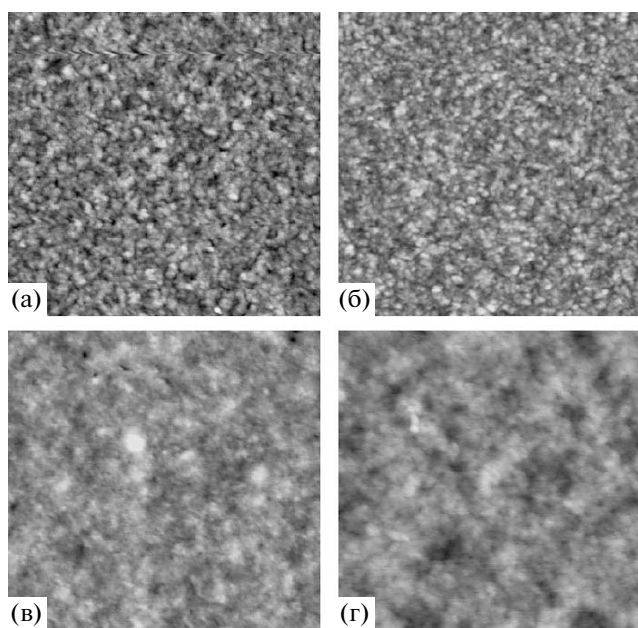
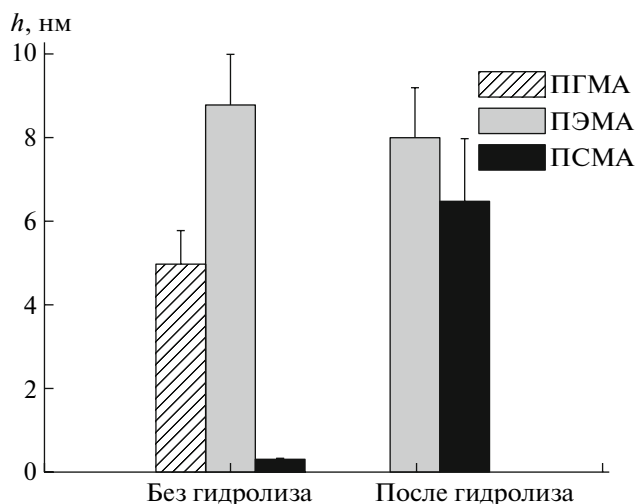


Рис. 1. АСМ-изображения (1 × 1 мкм) покрытий: а – ПСМА, z = 6 нм; б – ПСМА + хитозан, z = 11 нм; в – ПЭМА, z = 6 нм; г – ПЭМА + хитозан, z = 13 нм.



**Рис. 2.** Толщина покрытий хитозана ( $h$ ) на якорных слоях ПГМА, а также ПЭМА и ПСМА, полученных на поверхностях до и после гидролиза ангидридных групп.

ных углеводов (285 эВ) наблюдаемые отклонения свидетельствуют о том, что в процессе формирования покрытия происходит раскрытие части оксирановых колец либо в результате взаимодействия с поверхностью с образованием устойчивых связей Si–O–C, либо сшивки между сегментами ПГМА.

Возможность дезактивации части эпоксидных групп в поверхностном слое ПГМА за счет поперечной сшивки при повышенной температуре была ранее исследована И. Лузиновым с соавт. [14], которые обнаружили практически мгновенное снижение активности эпоксидных групп после нагревания до 120°C и сохранение только 40% активных эпоксидных групп после термообработки в течение 4 ч. В нашем случае данные РФЭС позволяют заключить, что на поверхности якорного слоя ПГМА в активном состоянии сохраняется около 25% эпоксидных групп. Тем не менее учитывая высокую расчетную начальную плотность эпоксидных групп (4.5 групп/нм<sup>2</sup> при толщине слоя ПГМА 1 нм), их остаточная плотность, составляющая не менее 1.1 групп/нм<sup>2</sup>, сопоставима с плотностью ангидридных групп на поверхности якорных слоев ПЭМА и ПСМА (0.8–1 группа/нм<sup>2</sup>) [15] и представляется достаточной для обеспечения ковалентной иммобилизации хитозана.

Помимо содержания реакционноспособных групп важным параметром является гидрофильность поверхности. Использование в качестве якорных слоев сополимеров малеинового ангидрида представляет широкие возможности контроля физико-химических параметров поверхности как за счет варьирования мономерного состава, так и за счет проведения реакций конверсии

ангидридных групп в карбоксильные, сопровождающейся повышением гидрофильности [16]. Ранее мы показали, что стабильное покрытие хитозана на активированном плазмой полипропилене не может быть получено при значении контактного угла смачивания >75°, несмотря на наличие на поверхности достаточного количества кислородсодержащих функциональных групп [17].

На основании данных таблицы можно предположить, что якорные слои ПСМА без гидролиза непригодны для иммобилизации хитозана, так как смачивание поверхности, необходимое для осуществления взаимодействия функциональных групп субстрата и хитозана, не обеспечивается. Действительно, оказалось, что эллипсометрическая толщина покрытия хитозана на поверхности якорного слоя ПСМА без гидролиза составляет <0.5 нм (рис. 2), что меньше толщины мономолекулярного слоя хитозана и не позволяет считать иммобилизацию эффективной. При этом повышение гидрофильности поверхности ПСМА в результате гидролиза части ангидридных групп ПСМА (таблица) оказалось достаточным для получения покрытия хитозана с толщиной, аналогичной покрытиям на поверхности слоев ПГМА и ПЭМА. Поскольку гидрофильность якорного слоя ПЭМА до и после гидролиза, так же как и гидрофильность слоя ПГМА, выше критической отметки (контактный угол смачивания <75°), заметных изменений в толщине привитого слоя хитозана на этих поверхностях отмечено не было (рис. 2).

Для подтверждения ковалентного характера иммобилизации хитозана на якорных слоях ПГМА и ПЭМА было проведено исследование химии поверхности методом РФЭС (рис. 3). Анализ спектра высокого разрешения C 1s позволил идентифицировать помимо компоненты А (углерод в насыщенных углеводородах), определяющейся вкладом якорных слоев, компоненты, типичные для хитозана, – гликозидные и спиртовые группы C–ОН и O–C–O–C (компонента С), O–C–O–C (компонента D), углерод, связанный с аминогруппой C–NH<sub>2</sub> (компонента В), углерод в продуктах окислительной деструкции, типичных для полисахаридов [18] (компонента Е). Соотношение интенсивностей компонент С и D соответствует стехиометрическому для хитозана. Однако экспериментально определенное отношение  $[N] : [C_{1s}] = ([B] - [E]) / ([A] + [B] + [C] + [D] + [E])$  составило 0.136 и оказалось выше теоретически ожидаемого для хитозана (0.106), что свидетельствует об увеличении доли связей C–N. Так как образование дополнительных связей C–N возможно в результате раскрытия оксиранового кольца ПГМА при взаимодействии с аминогруппой хитозана (рис. 3), данные РФЭС подтверждают ковалентный характер иммобилизации хитозана на якорном слое ПГМА.

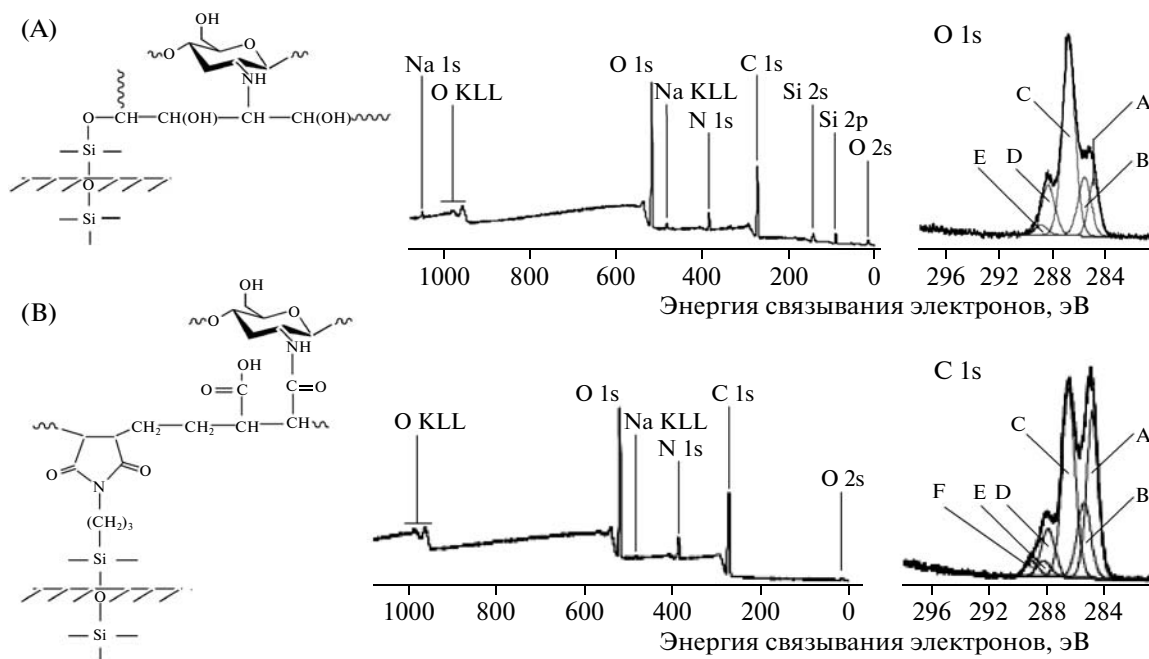


Рис. 3. Схема формирования ковалентных связей между хитозаном и якорными слоями ПГМА (А) и ПЭМА (В) и спектры РФЭС (обзорный и C1s высокого разрешения) полученных покрытий.

Спектр РФЭС покрытий хитозана на якорном слое ПЭМА носит аналогичный характер, а заметное увеличение интенсивности компоненты А определяется большим содержанием фрагментов С–С насыщенных углеводородов в структуре ПЭМА по сравнению с ПГМА. Анализ соотношений компонент спектра РФЭС, проведенный аналогично рассмотренному выше для ПГМА, также подтвердил ковалентный характер иммобилизации хитозана на слоях ПЭМА.

Заметным отличием в обзорных РФЭС спектрах покрытий хитозана на якорных слоях ПЭМА и ПГМА является наличие в последнем случае сигнала кремния (около 5 ат. %). Несмотря на то что отсутствие сигнала подложки часто используется как критерий однородности покрытия [9], необходимо учитывать информационную глубину метода РФЭС, которая при используемых параметрах съемки может достигать 8 нм [19]. Так как общая толщина полимерных покрытий составляет ~6 нм для ПГМА и ~16 нм для ПЭМА (таблица), даже в случае однородного покрытия хитозана на якорном слое ПГМА можно ожидать незначительный вклад субстрата в спектр РФЭС, что, по-видимому, и наблюдается.

Дополнительным подтверждением факта получения на якорном слое ПГМА однородного покрытия хитозана служат результаты измерения электрокинетического потенциала поверхности (рис. 4). Видно, что после нанесения слоя ПГМА происходит некоторое повышение электрокинетического потенциала субстрата за счет экрани-

рования силанольных групп поверхности. После иммобилизации хитозана на якорных слоях ПЭМА и ПСМА отмечается значительное повышение электрокинетического потенциала поверхности и смещение изоэлектрической точки в область значений рН 5–5.5, причем существенных различий в свойствах покрытий хитозана, полученных на разных якорных слоях, не наблюдается.

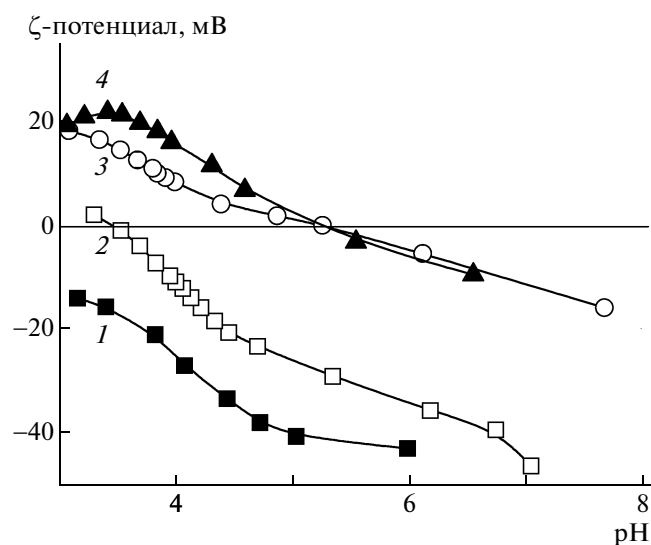


Рис. 4. Электрокинетические свойства полимерных покрытий на стекле (0.001 М КСl): 1 – субстрат, 2 – ПГМА, 3 – ПЭМА + хитозан и 4 – ПГМА + хитозан.

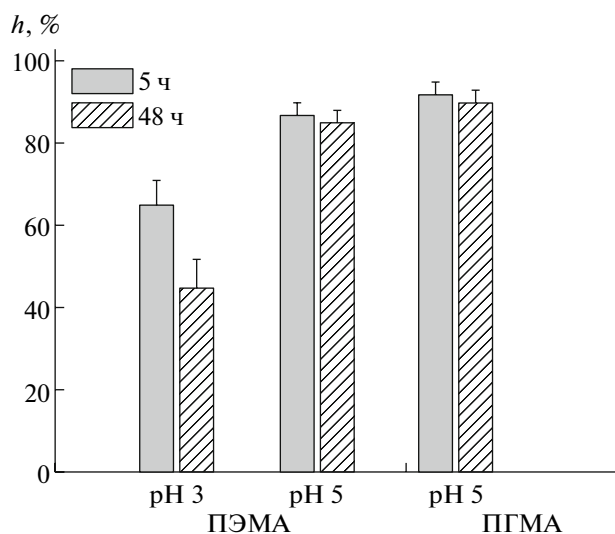


Рис. 5. Остаточная толщина покрытий ( $h$ ) после экстракции горячей водой в аппарате Сокслета.

Ранее мы показали, что покрытия хитозана на полипропилене, полученные с нанесением на поверхность растворов хитозана при pH 5, были более устойчивы, чем полученные при pH 3. Оказалось, что и при использовании стратегии иммобилизации с якорными слоями ПЭМА и ПСМА изменение pH, наносимого на поверхность раствора хитозана, влияет на стабильность получаемых покрытий (рис. 5). Принимая во внимание литературные данные о повышении эффективности алкилирования хитозана ангидридами карбоновых кислот при pH > 4 [20], можно предположить, что при pH 5 образование ковалентной связи между аминогруппами хитозана ангидридными группами ПЭМА и ПСМА происходит более эффективно.

Важно заметить, что стабильность покрытий, полученных при pH 5 с использованием обоих типов полимеров в качестве якорных слоев, сохраняется в течение продолжительного времени и в условиях, приближенных к условиям эксплуатации биомедицинских устройств (фосфатный буфер, pH 7, 0.15 М NaCl): остаточная толщина покрытия после контакта с буфером в течение 10 дней при температуре 37°C составила более 95%. Таким образом, учитывая нестабильность во времени функциональных свойств покрытий хитозана, полученных с применением традиционного метода иммобилизации на привитом слое полиакриловой кислоты [6], можно говорить о существенных преимуществах предложенных нами стратегий кова-

лентной иммобилизации хитозана, в том числе и для модификации поверхности биомедицинских устройств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cai K.Y., Rechtenbach A., Hao J.Y., Bossert J., Jandt K.D. // *Biomaterials*. 2005. V. 26. № 30. P. 5960.
2. Jovic D., Vilchez S., Topalovic T., Molina R., Navarro A., Jovancic P., Julia M.R., Erra P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. № 6. P. 2204.
3. Hu S.G., Jou C.H., Yang M.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 12. P. 2977.
4. Liu X.D., Tokura S., Haruki M., Nishi N., Sakairi N. // *Carbohydr. Polym.* 2002. V. 49. № 2. P. 103.
5. Kim J.K., Shin D.S., Chung W.J., Jang K.H., Lee K.N., Kim Y.K., Lee Y.S. // *Colloids Surf. B*. 2004. V. 33. № 2. P. 67.
6. Huh M.Y.W., Kang I-K., Lee D.H., Kim W.S., Park L.S., Min K.E., Seo K.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 81. № 11. P. 2769.
7. Hu S.G., Jou C.H., Yang M.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. № 12. P. 2797.
8. Qu X., Wirsén A., Olander B., Albertsson A.C. // *Polym. Bull.* 2001. № 2–3. V. 46. P. 223.
9. Freudenberg U., Zschoche S., Simon F., Janke A., Schmidt K., Behrens S.H., Auweter H., Werner C. // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. № 3. P. 1628.
10. Kothe M., Müller M., Simon F., Komber H., Jacobasch H.-J., Adler H.-J. // *Colloids Surf. A*. 1999. V. 154. № 1–2. P. 75.
11. Shirley D.A. // *Phys. Rev. Lett.* B. 1972. V. 5. № 12. P. 4709.
12. Bellmann C., Klinger C., Opfermann A., Böhme F. // *Prog. Org. Coat.* 2002. V. 44. № 2. P. 93.
13. Iler R.K. *The Chemistry of Silica*. New York: Wiley, 1979.
14. Iyer K.S., Zdyrko B., Malz H., Pionteck J., Luzinov I. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 17. P. 6519.
15. Schmidt U., Zschoche S., Werner C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 87. № 8. P. 1255.
16. Pompe T., Zschoche S., Herold N., Salchert K., Gouzy M.F., Sperling C., Werner C. // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. № 4. P. 1072.
17. Bratskaya S., Marinin D., Nitschke M., Pleul D., Schwarz S., Simon F. // *J. Adhes. Sci. Tech.* 2004. V. 18. № 10. P. 1173.
18. Rosenau T., Potthast A., Adorjan I., Hofinger A., Sixta H., Firgo H., Kosma P. // *Cellulose*. 2002. V. 9. № 3–4. P. 283.
19. Briggs D. *Characterization of Surfaces*. Oxford: Pergamon, 1989.
20. Jiang H., Su W., Caracci S., Bunning T.J., Copper T., Adams W.W. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 61. № 7. P. 1163.

## НИКОЛАЙ АЛЬФРЕДОВИЧ ПЛАТЭ (К 75-летию со дня рождения)



4 ноября 2009 г. исполнилось 75 лет со дня рождения выдающегося российского ученого-химика академика Николая Альфредовича Платэ.

Н.А. Платэ был ярким представителем отечественной химической научной школы, всемирно признанным специалистом в области химии полимеров, талантливым педагогом и организатором науки. Научные труды Н.А. Платэ – это около 600 статей и более 150 патентов, 9 монографий, из которых 3 изданы в Англии и США, последняя вышла в 2008 г. Он подготовил 17 докторов и 90 кандидатов наук.

Николай Альфредович Платэ родился 4 ноября 1934 г. в Москве в замечательной семье с богатыми химическими традициями. Его дед Николай Дмитриевич Зелинский – знаменитый российский химик, академик, один из основоположников органического катализа и нефтехимии, отец Альфред Феликсович Платэ – профессор МГУ, занимавшийся исследованиями каталитических превращений углеводородов; мать Раиса Николаевна Зелинская – известная художница. В семейном кругу закладывалась основа широкой образованности, эрудиции Николая Альфредовича, его глубокого интереса к искусству, истории и, конечно же, химии.

В 1956 г. Н.А. Платэ с отличием окончил химфак МГУ им. М.В. Ломоносова, став одним из первых выпускников созданной за год до этого кафедры химии высокомолекулярных соединений. В 1961 г. он защитил кандидатскую диссертацию, а в 1967 г. – докторскую. В 1970 г. Николай Альфредович стал самым молодым профессором МГУ. Он вел большую педагогическую работу – читал общий курс лекций по высокомолекулярным соединениям для всех студентов IV курса химического факультета МГУ (1967–1975 гг.)



и Высшего химического колледжа при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (1990–2006 гг.). Его блестящий талант лектора неизменно собирал громадную аудиторию слушателей разного возраста. На основе лекций Николая Альфредовича была издана книга “Основы химии и технологии мономеров”, удостоенная высшей премии “Книжный Оскар” как лучшая научная монография России 2003 года. Н.А. Платэ был одним из главных организаторов создания первого в России практикума по высокомолекулярным соединениям на химическом факультете МГУ.

Все это время Н.А. Платэ успешно сочетал преподавательскую и научную деятельность, в 1974 г. был избран членом-корреспондентом, а в 1987 г. — действительным членом АН СССР.

Ученик и один из ближайших сотрудников академика В.А. Каргина, Николай Альфредович Платэ основал научную школу, которая за короткое время заняла лидирующие позиции в ряде фундаментальных направлений науки о полимерах, таких как структурно-химическая модификация полимеров, теория макромолекулярных реакций, полимеры биомедицинского назначения, жидкокристаллические полимеры, полимерные мембраны.

Впервые разработанные Н.А. Платэ и его школой принципы структурно-химической модификации полимеров, устанавливающие взаимосвязь между процессами их химической модификации, молекулярной и надмолекулярной структурой и физико-химическими характеристиками, заложили основы направленного изменения свойств практически важных полимерных материалов. Чрезвычайно плодотворным оказался механохимический метод синтеза блок- и привитых сополимеров. Экспериментальное обнаружение микрогетерогенности аморфных привитых сополимеров и сформулированная Николаем Альфредовичем концепция, согласно которой именно микрогетерогенность является определяющей характеристикой таких систем, сыграли исключительно важную роль в понимании свойств полимерных материалов, состоящих из химически связанных друг с другом разнородных макромолекулярных фрагментов, и в определении путей химической модификации полимеров.

В течение 40 лет Н.А. Платэ руководил исследованиями по созданию теории макромолекулярных реакций как научной основы химической модификации полимерных материалов. В ИНХС РАН и МГУ были разработаны теоретические и экспериментальные методы количественного описания кинетики реакции, строения цепи и композиционной неоднородности продуктов реакции. Получила развитие методология исследования реакций квазиизолированных макромолекул в разбавленных растворах, а затем, на основе впервые разработанной теории межцепных эффектов, — реакций в расплавах и смесях полимеров, где необходимо учитывать влияние межцепных взаимодействий и на реакционную способность функциональных групп макромолекул, и на физические процессы (взаимодиффузия, фазовое разделение).

Под руководством Николая Альфредовича Платэ создан новый класс макромономеров и предложены оригинальные методы регулирования строения и свойств широкого круга материалов на основе синтетических полимеров и природных физиологически активных веществ, что кардинально расширило возможности химии высокомолекулярных соединений в плане создания принципиально новых веществ и материалов — таких как биоспецифические сорбенты, в том числе гемосорбенты для удаления токсичных веществ из крови; каталитические системы на основе соимобилизованных физиологически активных веществ; химические реакторы, работающие по механизму обратной связи и реагирующие на изменение внешних условий; полимерные вещества для термоактивируемого направленного транспорта иммобилизованных на них соединений; оригинальные гемосовместимые полимерные материалы с самообновляющимися покрытиями. Некоторые из этих материалов уже выпускаются в промышленном масштабе и нашли клиническое применение. Созданные в ИНХС РАН модифицированные различными лекарственными препаратами гидрогели широко используются в качестве дренажей при лечении вторичной глаукомы, а также как эндопротезы глазного яблока. Н.А. Платэ с коллегами удалось решить принципиально важную проблему создания новой, безынъекционной лекарственной формы инсулина (Рансулин), которая сейчас находится в стадии клинических испытаний.

Николай Альфредович был одним из основателей нового направления в полимерной науке, именуемого сегодня “жидкокристаллические полимеры”. Открытие им термотропных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях (так называемых гребнеобразных полимеров) привело к созданию нового поколения композитных материалов для оптики, электроники и других отраслей высоких технологий. В работах его школы продемонстрирована возможность формирования ЖК-фазы в гребнеобразных полимерах, в которых боковые фрагменты, моделирующие низкомолекулярные мезогены, присоединяются к основной полимерной цепи через гибкие алифатические развязки — спейсеры. Предложены новые способы создания мезогенных полимерных систем за счет нековалентного связывания боковых заместителей. Использование подобных структур позволяет необычайно легко модифицировать исходные полимерные ЖК-матрицы за счет введения соответствующих компле-

ментарных допантов. Разработана общая методология анализа структуры и анизотропной вязкоупругости ЖК-полимеров и жидких полимерных нанокомпозитов, которые характеризуются анизотропными релаксационными свойствами. Эти фундаментальные исследования направлены на создание основ структурной реологии анизотропных полимерных систем и (в практическом плане) на научное обоснование методов переработки мезофазных полимеров.

По инициативе Н.А. Платэ в ИНХС РАН был создан Мембранный центр, получивший мировое признание за исследования полимерных мембран. В середине 90-х годов началось сотрудничество ИНХС РАН с Политехническим университетом г. Нанси (Франция), направленное на создание новых мембранных материалов и высокоэффективных разделительных процессов на их основе. В 2007 г. была организована совместная российско-французская лаборатория “Мембраны и молекулярно-селективные химические технологии” для проведения исследований по проблемам энергетики, экологии и применения мембранных технологий в химической и нефтехимической промышленности. В 2008 г. по предложению французской стороны этой лаборатории присвоено имя Н.А. Платэ.

С 1993 г. под руководством Николая Альфредовича проводились исследования по созданию пьезорезонансного химического сенсора нового поколения, предназначенного для количественного определения веществ в сверхмалых концентрациях в газовых средах. Был сформирован банк данных о более чем 200 полимерах, которые могут быть использованы как материалы для чувствительного слоя сенсора, в значительной степени определяющего его эффективность. Результатом работ стало создание действующего образца прибора оригинальной конструкции – адаптивного сенсорного газоанализатора.

Н.А. Платэ был крупным организатором науки и одним из блестящих руководителей Российской академии наук в непростой период ее истории. В качестве Главного ученого секретаря, а затем вице-президента РАН он всемерно способствовал усилению роли фундаментальной науки и наукоемких технологий в экономике страны, укреплению позиций РАН в международном научном сотрудничестве, сохранению РАН как ведущей научной организации России.

Как член Бюро Совета безопасности РФ и государственной комиссии Российской Федерации по химическому разоружению он участвовал в разработке доктрины химической и биологической безопасности страны, утвержденной Президентом России, и работал над реализацией программы уничтожения химического оружия.

Н.А. Платэ являлся президентом Российского мембранного общества, председателем Научно-издательского совета РАН, Объединенного научного Совета РАН по химии нефти, газа и твердого топлива, Комиссии РАН по связям с высшей школой, главным редактором журналов “Высокомолекулярные соединения” и “Вестник Российской академии наук”, членом Президиума Совета при Президенте РФ по науке, технологиям и образованию, членом Комиссии при Президенте РФ по присуждению Государственных премий РФ в области науки и техники, Комиссии РФ по делам ЮНЕСКО, бюро Национального комитета российских химиков и многих других комитетов и экспертных советов.

В течение 22 лет, до последнего дня своей жизни, Николай Альфредович руководил Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. За эти годы он сумел создать дружный, работоспособный и творчески активный коллектив. ИНХС РАН вошел в число лучших научных учреждений страны, получил большое международное признание.

Научные достижения Н.А. Платэ были высоко оценены государством: он был удостоен Государственных премий СССР (1985 г.) и РФ (2003 г.) в области науки и техники, Премии Правительства РФ в области науки и техники (2004 г.), двух научных премий Президиума АН СССР и РАН – имени В.А. Каргина (первый лауреат) (1981 г.) и С.В. Лебедева (1995 г.), российской независимой премии “Триумф” за высочайшие достижения в области науки (2006 г.), Главной премии МАИК “Наука/Интерпериодика” за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах (1995 г.), награжден бронзовой (1973 г.) и серебряной (1987 г.) медалями ВДНХ СССР.

О международном признании научных заслуг Николая Альфредовича свидетельствуют многочисленные зарубежные награды и премии – медаль имени Г. Марка Австрийского химического общества, Высшая международная премия Японского полимерного общества, Золотая медаль им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, ордена “Академических Пальм” и “Почетного легиона” (Франция), “Оранских-Нассау” (Нидерланды), “За заслуги в области изобретательства” (Бельгия), Командорский Крест ордена “За заслуги” (Польша), международная премия “Золотой волк” за выдающиеся достижения в области химического разоружения.

Н.А. Платэ был избран членом Европейской академии наук, иностранным членом Академий наук Украины, Казахстана и Таджикистана, титулярным членом макромолекулярного отделения Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), членом Американского химического общества, почетным членом Польского химического общества, членом Международного совета по

науке, почетным доктором Казанского и Парижского университетов, Санкт-Петербургского гуманитарного университета профсоюзов, входил в редколлегии пяти международных химических журналов.

Многогранная научная, научно-организационная и общественная деятельность Н.А. Платэ высоко оценена Правительством страны: он был награжден орденами СССР “Знак Почета”, “Дружбы народов” и России “За заслуги перед Отечеством” IV, III и II степеней. Еще при жизни Николая Альфредовича его именем была названа малая планета. В память о Н.А. Платэ открыты мемориальные доски на здании ИНХС РАН и на кафедре высокомолекулярных соединений химфака МГУ, а к настоящему юбилею – его бюст на Аллее Славы Санкт-Петербургского гуманитарного университета профсоюзов.

Все наиболее яркие черты своего характера – энергичность, жизнелюбие, прекрасная память и интуицию, талант собеседника Николай Альфредович сполна проявил на посту главного редактора нашего журнала. Под его руководством журнал “Высокомолекулярные соединения” стал одним из лучших периодических изданий РАН, значительно увеличив свой объем и качество полиграфии. В трудное время ему удалось не только сохранить наш и другие российские научные журналы, но и вывести их на международный уровень, обеспечив качественный перевод на английский язык и регулярное распространение за рубежом.

Члены редколлегии и сотрудники редакции с теплотой вспоминают годы, проведенные в общении с этим удивительным человеком, полностью отдавшим себя любимому делу – науке. Светлой памяти о нем посвящен этот номер журнала, под обложкой которого собраны статьи учеников, соратников и коллег Николая Альфредовича, отражающие развитие самых разных областей науки о полимерах, входивших в широкий круг его интересов.

УДК 541.64:539.2

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ – ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. П. Шibaев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.  
Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

Рассмотрены основные этапы развития исследований, связанных с созданием, изучением структуры и свойств термотропных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы. Основное внимание уделено результатам работ, проведенных в лаборатории химических превращений полимеров химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, основанной и возглавляемой академиком РАН Николаем Альфредовичем Платэ в период с 1966–1985 гг. и впоследствии руководимой автором этого обзора. Приведены исторические факты, демонстрирующие вклад российских ученых в разработку подходов к получению и изучению хиральных, электро- и фотоуправляемых гребнеобразных ЖК-полимеров и композитов на их основе. Представлена концепция получения многофункциональных ЖК-сополимеров и ЖК-сеток, содержащих мезогенные, хиральные, фотохромные и функциональные (в том числе ионофорные) группы, способные к формированию водородных связей, образованию комплексов с ионами металлов и взаимодействию с наночастицами. Продемонстрированы особенности структурной организации полимерных мезофаз. Представлены результаты исследований многофункциональных гребнеобразных ЖК-полимеров, ЖК-иономеров и ЖК-дендримеров, обсуждены вопросы создания светууправляемых ЖК-сополимеров, а также полимерных фотохромных композитов и сеток. Рассмотрены некоторые прикладные аспекты применения ЖК-полимеров, в частности подходы к созданию лазеров на холестериках, фото- и электроактивных сред в оптике, фотонике, системах записи и хранения информации, голографии, дисплейной технологии и в других областях применения.

### ВВЕДЕНИЕ

Со времени появления первых публикаций, посвященных синтезу и исследованию термотропных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы (моделирующие молекулы низкомолекулярных жидких кристаллов) как в основной цепи (main chain liquid crystal polymers), так и в боковых ответвлениях макромолекул (side chain liquid crystal polymers или comb-shaped polymers), прошло уже более тридцати лет (рис. 1). За это время было опубликовано огромное количество работ, включая десятки монографий и тематических сборников, а также обзорных статей, посвященных исключительно ЖК-полимерам. Некоторые из них представлены в списке литературы [1–8], ссылки на другие издания даны в соответствующих местах настоящей статьи.

Дальнейшее развитие таких исследований привело к созданию промышленного производства высокопрочных волокон и самоармированных пластиков на основе ЖК-полимеров с мезогенными группами в основных цепях и заложило прочные основы использования гребнеобразных ЖК-полимеров в качестве новых фотоактивных

материалов для оптики и оптоэлектроники, фотоники и голографии, дисплейной технологии и систем телекоммуникации и в других, не менее важных областях современной техники [1–8].

Следует отметить, что полимеры первого типа (рис. 1а) обычно относят к конструкционным материалам, а ЖК-полимеры второго типа называют функциональными материалами (рис. 1б).

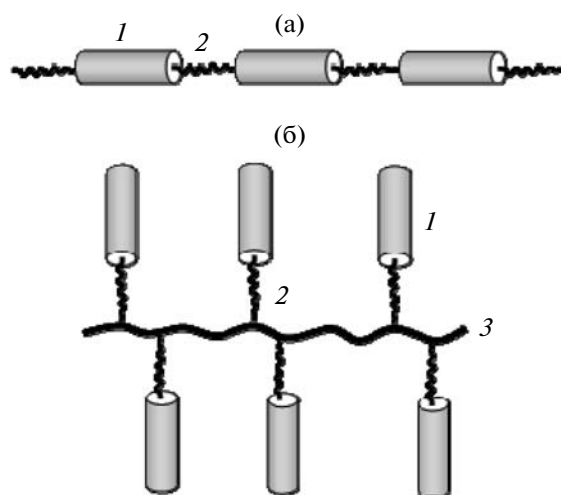


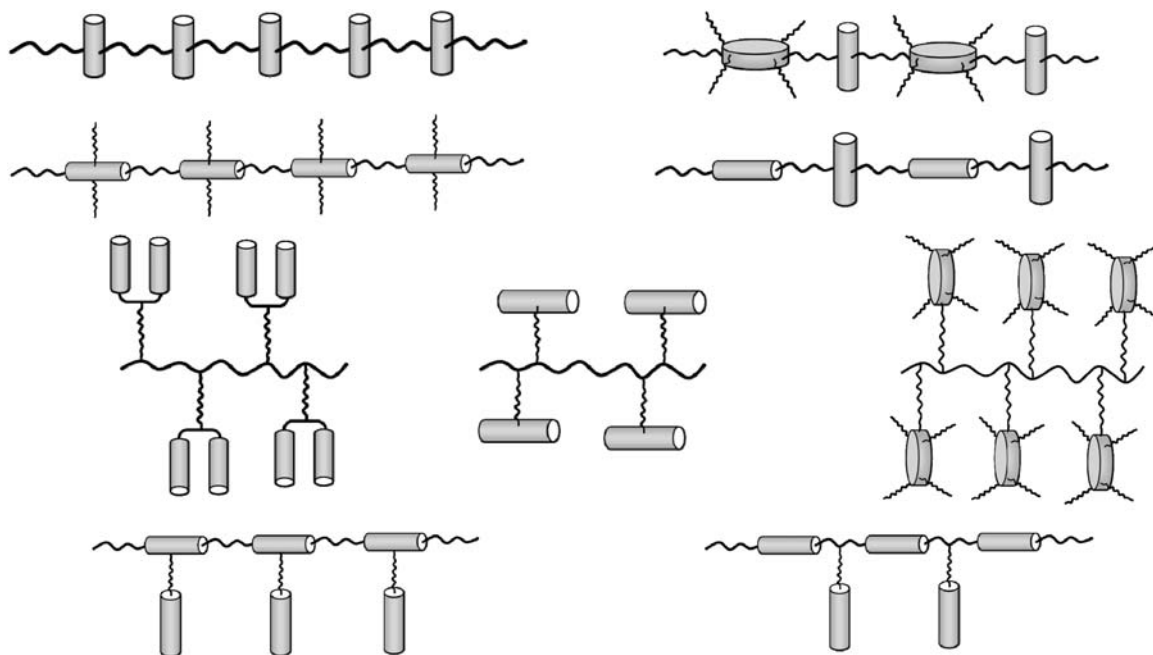
Рис. 1. Схематическое изображение макромолекул ЖК-полимеров с мезогенными группами в основных цепях (а) и боковых группах (гребнеобразные ЖК-полимеры) (б). 1 – мезогенная группа, 2 – гибкая развязка (spacer), 3 – основная цепь.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00481 и 09-03-12234) и Гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-168.2008.3).

E-mail: lcp@genebee.msu.su (Шibaев Валерий Петрович).

На первых этапах получения ЖК-полимеров основное внимание исследователей было направлено на разработку различных методов введения в состав макромолекул разнообразных мезогенных групп, собственно и определяющих формирование ЖК-фазы. Макромолекулы таких соединений, как правило, содержали гибкие и жесткие (мезогенные) фрагменты (в виде стержней или

дисков), химически связанные друг с другом различными способами. Ниже показаны некоторые наиболее широко распространенные варианты строения такого рода макромолекул, состоящих из жестких стержней и дискообразных фрагментов, располагающихся в основных цепях, боковых ответвлениях, а также в виде их различных комбинаций [9]:

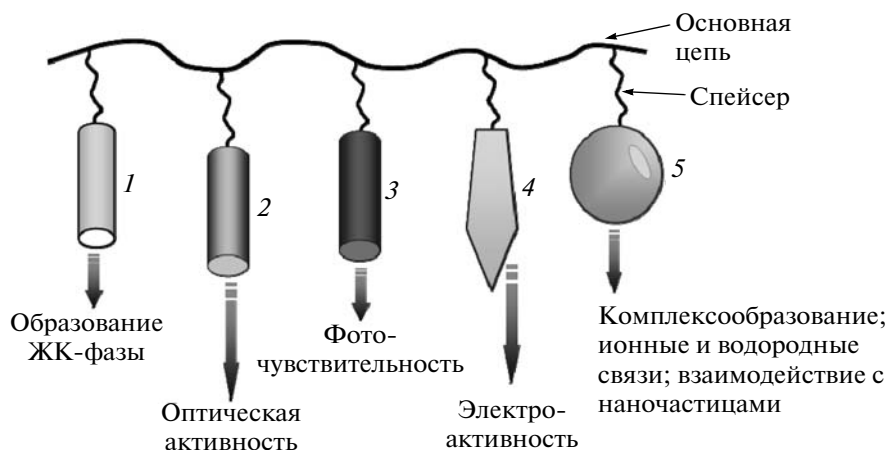


В дальнейшем внимание исследователей было сконцентрировано на получении более сложных по архитектуре полимерных систем, когда в макромолекулы помимо мезогенных групп стали вводить и другие фрагменты, обладающие “собственными” функциональными свойствами.

Речь идет о ЖК-сополимерах, содержащих боковые мезогенные группы, а также любые другие

заместители нанометрового размера, несущие определенную функциональную “нагрузку”.

Ниже представлено схематическое изображение гипотетической макромолекулы гребнеобразного ЖК-полимера, содержащего мезогенные 1, хиральные 2, фотохромные 3, электроактивные 4 и реакционноспособные функциональные 5 группы, способные к образованию водородных связей или комплексообразованию.



Ключевым структурным элементом такой макромолекулы являются мезогенные группы, количественно доминирующие в данной системе и определяющие способность полимера к самоорганизации и формированию ЖК-фазы. Каждая из других молекулярных группировок (взятая либо в отдельности, либо вместе с другими) придает конечному материалу именно те функциональные свойства, которыми, по желанию исследователя, должен обладать ЖК-полимер: будь-то фотохромные, электрические, хиральные (оптически-активные), ионофорные или другие свойства [10].

Поскольку подобные сополимеры обычно получают методом сополимеризации монофункциональных “наноразмерных мономеров”, по существу, в основе их получения лежит типичный метод создания наноматериалов — “снизу вверх” [11–13]. Здесь уместно напомнить, что близкий принцип самосборки прекрасно реализован в живой природе, где сложные (многофункциональные) макромолекулы белков “собираются” из двадцати простых молекул аминокислот. Эта первичная структура белковых молекул определяет дальнейшие более сложные процессы создания вторичной и третичной структур.

В данном случае из нанообъектов (мономеров и функциональных фрагментов) размером порядка нескольких нанометров “собираются” сложные структурно-организованные и функционально-интегрированные многофункциональные полимерные ЖК-системы. Движущая сила образования таких систем — тенденция мезогенных групп к самоорганизации и образованию мезофазы. Наличие в составе макромолекул различных по строению и физико-химическим свойствам функциональных групп, безусловно, оказывает существенное влияние и на свойства ЖК-полимеров, придавая этим самоорганизованным анизотропным материалам новые свойства и позволяя создавать многофункциональные материалы, что сегодня является одной из важнейших тенденций современного материаловедения [10].

Такие функциональные ЖК-полимеры часто относят к так называемым “умным” или интеллектуальным материалам, отвечающим строгим и высоким требованиям, предъявляемым к современным техническим устройствам, которые должны потреблять минимальное количество подводимой энергии, иметь малые размеры и вес, высокий коэффициент полезного действия, а также легко встраиваться в разнообразные технологические линии и системы.

В настоящее время широким фронтом проводятся исследования, направленные на создание новых типов ЖК-материалов, таких как фотохромные ЖК-полимеры, ЖК-композиты, блок- и привитые ЖК-полимеры, ЖК-эластомеры, ЖК-дендримеры, ЖК-иономеры и другие ЖК-системы.

Основы создания подобного рода функциональных ЖК-полимеров были заложены в фунда-

ментальных работах Н.А. Платэ и его учеников, посвященных получению и исследованию гребнеобразных полимеров, которые оказались не только прекрасным прототипом самоупорядоченных полимерных систем, но и послужили исключительно удобными матрицами для получения нового поколения гребнеобразных ЖК-полимеров.

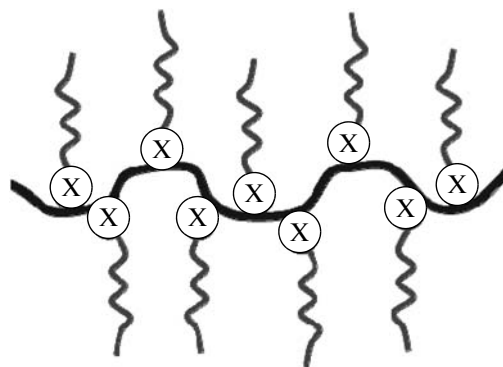
В данной статье мы не ставим своей целью детально рассмотреть все перечисленные выше системы. Мы ограничимся обсуждением лишь отдельных направлений, которые, с одной стороны, являются на сегодняшний день, на наш взгляд, наиболее актуальными, а, с другой стороны, отражают научные интересы и направления, развиваемые в созданной Н.А. Платэ лаборатории химических превращений полимеров кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Обзору предшествует короткий “исторический” экскурс в прошлое, относящийся к первоначальным работам, связанным с созданием ЖК-полимеров. Именно они явились “инициаторами” для дальнейших исследований, заложившими основу нового научного направления, посвященного созданию и изучению макромолекулярных ЖК-соединений, у истоков которых стоял Н.А. Платэ. Рассмотрению успехов и достижений в этой увлекательной области исследований и перспективам ее развития и посвящена основная часть настоящей работы.

## НЕКОТОРЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ВЕХИ

### *Гребнеобразные полимеры*

Первые работы по синтезу термотропных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы в боковых цепях макромолекул, непосредственно связаны с нашими детальными исследованиями так называемых гребнеобразных полимеров, содержащих длинные алифатические разветвления  $-(CH_2)_n-CH_3$  ( $n = 4-21$ ) в каждом мономерном звене основной цепи [14–24]:



где  $X = -O-, -CO-NH-, -OC(=O)-, -C(=O)-O-, -CH_2-$ .

В конце 60-х годов XX века эти исследования носили чисто академический характер. В то время казалось, что только стереорегулярные линейные полимеры изотактического или синдиотактического строения могут иметь широкие перспективы практического применения благодаря их кристаллической структуре и высоким механическим характеристикам.

Однако систематические исследования гомополимеров и сополимеров гребнеобразного строения, проведенные в многочисленных работах Н.А. Платэ и В.П. Шибаяева с сотрудниками [14–24], выявили ряд необычных структурных и физико-химических свойств таких систем, которые в дальнейшем предопределили не только широкий научный, но и практический интерес к их изучению.

Наличие в каждой макромолекуле высокомолекулярной (основная цепь) и низкомолекулярной (боковая цепь) компонент позволяет рассматривать такие полимеры как своеобразные гибриды, удачно сочетающие особые свойства макромолекул и свойства низкомолекулярных соединений.

В этот период времени в работах Н.А. Платэ с сотрудниками был синтезирован широкий круг гребнеобразных гомополимеров (поли-*n*-алкилакрилаты и поли-*n*-алкилметакрилаты, простые и сложные поли-*n*-алкилвиниловые эфиры, поли-*n*-алкилэтилены и т.д.) и их сополимеров, различающихся большим числом молекулярных параметров, таких как длина боковых цепей, микро-тактичность, химическая природа основной цепи и участка крепления (X), частота расположения боковых цепей и другие. Результаты этих исследований можно кратко суммировать следующим образом.

– Впервые была обнаружена способность нерегулярных полимеров гребнеобразного строения к кристаллизации за счет упаковки боковых алифатических цепей, описываемой в рамках ротационно-кристаллического состояния.

– Найдено необычайно высокое структурирующее действие гребнеобразных полимеров по отношению к ряду органических растворителей (*n*-углеводороды, *n*-алифатические спирты), приводящее к образованию термообратимых гелей при очень низкой концентрации полимера (0.3–0.5 мас. %), и исследована их структура.

– Обнаружено резкое снижение турбулентности и сопротивления при течении углеводородов и нефтей (до 30–50%) при введении малых добавок гребнеобразных полимеров (0.5–1.5%) [25, 26], что позднее дало возможность разработать высокоэффективные присадки для перекачки нефтей через магистральные нефтепроводы длиной до 120 км [27].

– Показана возможность образования “кристаллоподобных” структур в разбавленных растворах как результат особого конформационного строения гребнеобразных макромолекул.

– Экспериментально обнаружено сильное понижение вязкости расплавов при увеличении длины бокового заместителя гребнеобразных полимеров.

Все эти и другие весьма необычные особенности гребнеобразных полимеров были обобщены в докторской диссертации В.П. Шибаяева [14] и в обзоре Н.А. Платэ и В.П. Шибаяева “Comb-like polymers. Structure and properties” [17], а позже в их книге [19] “Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы”, изданной в 1980 г. на русском языке, а впоследствии в значительно расширенном и дополненном варианте на английском языке [20].

### *Термотропные ЖК-полимеры*

Специфическое строение гребнеобразных макромолекул, сочетающих подвижность боковых цепей с их тенденцией к упорядочению, независимо от наличия основной цепи позволило нам использовать такие полимеры в качестве самоорганизующихся систем и удобных полимерных матриц для создания ЖК-полимеров, которые по аналогии были названы гребнеобразными ЖК-полимерами (“comb-like liquid crystalline polymers” или “comb-shaped LC polymers”). В англоязычной литературе их также называют “side chain liquid crystal polymers”. Во многих отношениях, вероятно, именно эти полимеры послужили прообразом полимерных щеток (“polymer brushes”) – слоев макромолекул, привитых одним концом к поверхности субстрата [28]. Теоретические исследования полимерных щеток на примере гребнеобразных и звездообразных полимеров, а также гребнеобразных ЖК-полимеров активно развивались и продолжают разрабатываться в работах российских ученых [29–31].

Попытки создания ЖК-систем, в которых молекулы низкомолекулярных жидких кристаллов входят в состав боковых ответвлений макромолекул, предпринимались давно [32, 33]<sup>2</sup> и стимулировались главным образом значительными успехами в области изучения и, особенно, практического использования низкомолекулярных жидких кристаллов<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Хронологию развития этих исследований можно найти в книгах [19, 20, 32].

<sup>3</sup> Читатели, интересующиеся историей развития этих исследований в 70–80-х годах XX века, могут найти сведения о них в специальном номере Журнала Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева (1983. Т. 28, № 6), целиком посвященном жидким кристаллам и ЖК-полимерам.

Казалось весьма привлекательным создать полимеры, в которых можно было бы сочетать уникальные (в частности, оптические) свойства низкомолекулярных жидких кристаллов и высокомолекулярных соединений с их способностью к образованию пленок, волокон и покрытий. Однако первые попытки решения этой проблемы “в лоб”, путем синтеза полимеров с мезогенными группами, непосредственно связанными с основной цепью, оказались неудачными [32, 33] ввиду значительных стерических трудностей и конформационных ограничений, накладываемых основной цепью на упаковку боковых мезогенных групп.

Впервые сформулированный авторами [14–16, 18–20] принцип построения макромолекулярных систем, обеспечивающий возможность получения термотропных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях, заключался в химическом присоединении мезогенных групп к боковым алифатическим ответвлениям гребнеобразных полимеров. Именно гребнеобразные полимеры оказались исключительно удобными “матрицами” для создания первых термотропных ЖК-полимеров. “Удаление” мезогенных групп от основной цепи с помощью гибкой цепочки метиленовых (или оксиметиленовых) звеньев, называемых развязкой или спейсером, обеспечивало достаточно высокую автономию мезогенным группам (относительно основной цепи), способствуя их кооперативному взаимодействию с образованием мезофазы (рис. 1б).

Данный подход получил дальнейшее подтверждение и развитие в многочисленных работах зарубежных исследователей, и на сегодняшний день является общепринятым методом получения термотропных ЖК-полимеров с боковыми мезогенными группами. Примерно в это же время метод введения спейсера между мезогенными группами был впервые использован итальянскими учеными для получения “main chain LC polymers” [34] (рис. 1а).

Рассматривая ранние работы указанного периода, посвященные получению ЖК-полимеров, в плане их приоритета следует отметить, что первые работы по синтезу гребнеобразных ЖК-полимеров были представлены на отечественных конференциях в 1974 и 1975 гг. [15, 16]. В 1976 г. советские ученые уже получили авторское свидетельство на способ синтеза холестеринсодержащих ЖК-полимеров [35].

Чуть позже, в 1977 г. В.П. Шibaев и Н.А. Платэ публикуют в журнале “Высокомолекулярные соединения” первый большой обзор по ЖК-полимерам [18], в котором помимо литературных данных были широко представлены результаты собственных экспериментальных исследований. В нем впервые детально обоснована концепция

спейсера и описаны синтез и свойства ряда новых гребнеобразных ЖК-полимеров.

Спустя год, в 1978 г., эта статья в английском переводе была опубликована в журнале “Polymer Science USSR”. В том же году в журнале “Die Makromolekulare Chemie” была напечатана работа Н. Finkelmann, Н. Ringsdorf, J. Wensdorff [36], где также рассмотрена концепция спейсера и описаны методы синтеза нескольких гребнеобразных ЖК-полимеров, названных авторами “side chain liquid crystal polymers”. Однако несмотря на, казалось бы, явный приоритет российских ученых, авторы многих последующих публикаций, посвященных ЖК-полимерам, в основном ссылаются на статью немецких авторов [36] как на концептуальную работу, в которой впервые получены термотропные ЖК-полимеры с мезогенными группами в боковых цепях. Такая ситуация была связана, по-видимому, с русскоязычными публикациями, которые, с одной стороны, не всегда оказываются доступны англоязычным авторам, а с другой стороны, не всегда переводятся на английский язык в реферативных журналах. Следует отметить, что как в этом, так и в других случаях, Н.А. Платэ всегда весьма принципиально относился к защите приоритета отечественных исследований, пропагандируя достижения и отстаивая интересы российских ученых.

Восьмидесятые и начало девяностых годов XX века следует назвать периодом “жидкокристаллического бума”. В разных странах получают сотни новых ЖК-полимеров, проявляющих свойства холестерических, нематических и смектических типов мезофаз, разрабатывают методы управления их структурой и свойствами с помощью внешних электрических и магнитных полей, а также под действием механического поля, синтезируют ЖК-сегнетоэлектрики, ЖК-эластомеры и так называемые ЖК-композиты, представляющие собой жидкие кристаллы, диспергированные в полимерной матрице – Polymer Dispersed Liquid Crystals.

Помимо громадного числа публикаций и обзорных статей, относящихся к синтезу и исследованию ЖК-полимеров, появляются сборники и монографии [3–5], среди которых значительную роль играют публикации российских ученых. Это прежде всего относится к книгам С.П. Папкова и В.Г. Куличихина [37], Н.А. Платэ и В.П. Шibaева [19, 20], Ю.Б. Америка и Б.А. Кренцеля [38]. Значительный вклад в развитие фундаментальных исследований в области ЖК-полимеров с мезогенными группами внесли работы одного из пионеров в области исследования низкомолекулярных жидких кристаллов член-корр. АН СССР В.Н. Цветкова совместно с Е.И. Рюмцевым и И.Н. Штенниковой, обобщенные в их обзорной статье, опубликованной в книге [39].



Свидетельством актуальности, научной и практической значимости этой быстро развивающейся области физикохимии полимеров могут служить многочисленнные международные и национальные конференции, симпозиумы и совещания, посвященные ЖК-полимерам. Кроме того, как правило, в тематику крупных международных конгрессов как по жидким кристаллам, так и по макромолекулярной химии обязательно включается секция по ЖК-полимерам. Начиная с 1983 г. по 1999 г. состоялось четыре Всесоюзных (Всероссийских) конференции, посвященные ЖК-полимерам, неизменным организатором и председателем которых был академик Н.А. Платэ.

Мало в какой области физикохимии полимеров за ограниченно короткий срок было опубликовано так много крупных научных изданий, монографий и сборников статей, относящихся к ЖК-полимерам. И здесь особо следует отметить книгу “Жидкокристаллические полимеры” [1], изданную под редакцией Н.А. Платэ в 1988 г. и впоследствии переведенную на английский язык. Это издание состоит из 10 глав-обзоров, написанных известными российскими учеными, в которой собран уникальный материал, посвященный рассмотрению теории ЖК-упорядочения, исследованию физико-химических свойств и реологии ЖК-полимеров с мезогенными группами в составе основных и боковых цепей, разбираются структурные проблемы, относящиеся к анализу свойств мезоморфных полимеров, не содержащих мезогенных групп, представлены данные о

применении ЖК-полимеров. Предисловие и заключение к этой книге, написанные Н.А. Платэ, убедительно показывают возможные пути развития этой увлекательной области, относящейся к ЖК-полимерам. За цикл работ под названием “Физическая химия синтетических жидкокристаллических полимеров” группа ученых под руководством Н.А. Платэ в составе А.В. Волохиной, В.Г. Куличихина, С.П. Папкина, В.П. Шибаева, С.Я. Френкеля и И.Н. Штенниковой была удостоена Государственной премии СССР (1985 г.)

## РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ЖК-ПОЛИМЕРОВ

Темп развития исследований в области ЖК-полимеров за последние 40 лет можно качественно представить в виде кривой, слева и справа от которой приведены основные представители полимерных ЖК-систем, разработанные за это время.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что первыми промышленными представителями ЖК-полимеров явились лиотропные полимерные системы на основе ароматических полиамидов (торговая марка Кевлар). На их основе в США фирмой “DuPont” очень быстро было создано промышленное производство высокопрочных так называемых высокомолекулярных волокон типа Кевлар (с мощностью свьесе 10000 тонн в год); а голландская фирма “Akzo” развернула производство волокна Тварон приблизительно с таким же объемом производства.



Подобные работы параллельно проводились и в СССР в Научно-исследовательском институте “Химволокно” (г. Мытищи, Моск. обл.), где группой советских ученых во главе с С.П. Папкиным и

его учениками В.Г. Куличихиным, М.М. Иовлевой, а также Г.И. Кудрявцевым, А.В. Волохиной и другими в опытно-промышленном масштабе были получены высокомолекулярные волокна Терлон,

Вниивлон при прядении из лиотропных растворов ароматических сополиамидов [1]. Становление промышленного производства высокопрочных волокон этого типа, по-видимому, сыграло определяющую роль для последующего бурного развития работ в области создания термотропных полимеров, содержащих мезогенные группы в основных и боковых цепях макромолекул.

Наряду с чисто научными исследованиями, посвященными синтезу и изучению дискообразных ЖК-полимеров, полимерных ЖК-сегнетоэлектриков, ЖК-эластомеров и полимерных сеток, линейных мезоморфных полимеров (полисилоксанов и полифосфазенов), широким фронтом развивались прикладные работы, позволившие в достаточно короткие сроки осуществить производство новых уже упомянутых выше высокопрочных высокомодульных волокон и суперпрочных, так называемых самоармирующихся литевых пластиков, таких как Vectra и Xudag ("Dartco Co.", США). Высокие механические характеристики этих материалов (прочность при растяжении до 200 МПа, модуль упругости при изгибе 9000–11000 МПа, высокая термостабильность 280°C и очень низкий коэффициент линейного расширения  $\alpha \leq 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>) быстро выдвинули их в число перспективных полимеров, находящихся уже сегодня значительные области практического применения в виде крупногабаритных изделий для авиационной, автомобильной индустрии и других областей гражданской и военной промышленности, а также для создания прецизионных деталей радио-, аудио- и видеоаппаратуры, производство которых в настоящее время исчисляется многими миллиардами штук.

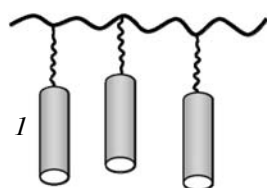
В 2008 г. фирма "DuPont" объявила об инвестировании 500 миллионов долларов в строительство новых промышленных предприятий по производству волокна Кевлар для промышленного и военного применения. Это наиболее весомое единовременное вложение капитала для производства Кевла-

ра, начиная с момента его первоначального производства [40]. Одна из крупнейших химических компаний Японии "Sumitomo" в конце 2007 г. [41] объявила о значительном расширении производства ЖК-полимеров для электронной промышленности, систем связи и телекоммуникаций (ноутбуки, мобильные телефоны, детали для электронных приборов и автомобилей) с годовым объемом производства 9200 тонн с дальнейшим увеличением ежегодного производства до 14000 тонн.

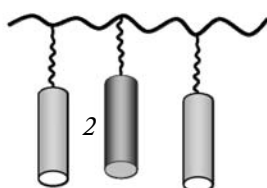
Настоящий период характеризуется более углубленным изучением многочисленных ЖК-полимеров, созданных на предыдущих этапах, в основном с использованием современных структурных методов, таких как ИК-Фурье спектроскопия, ЯМР и рентгенография, нейтронное рассеяние, атомная силовая и туннельная микроскопия; существенное внимание уделяется теоретическому обобщению ранее полученных данных. Одновременно в число новых ЖК-систем включаются гибридные и, как правило, более сложноорганизованные объекты, в том числе многокомпонентные ЖК-системы (смеси ЖК-полимеров друг с другом и с низкомолекулярными жидкими кристаллами), металлосодержащие ЖК-полимеры, ЖК-полимеры, стабилизированные водородными связями, фотохромные и ионогенные ЖК-полимеры, ЖК-дендримеры, а также полимерные ЖК-системы, связанные с наночастицами.

Практически все из перечисленных полимерных ЖК-систем были получены в лаборатории химических превращений полимеров МГУ и служили предметом всестороннего исследования. В зависимости от их молекулярного строения и характера связи мезогенных групп с основной цепью макромолекул их можно разделить на несколько типов [42].

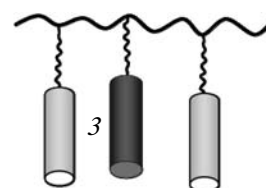
Прежде всего, это ковалентно-связанные ЖК-гомополимеры и ЖК-сополимеры, содержащие мезогенные (1), хиральные (2) и фотохромные (3) группы.



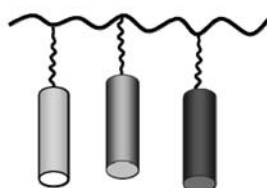
ЖК-гомополимеры



Хиральные ЖК-сополимеры



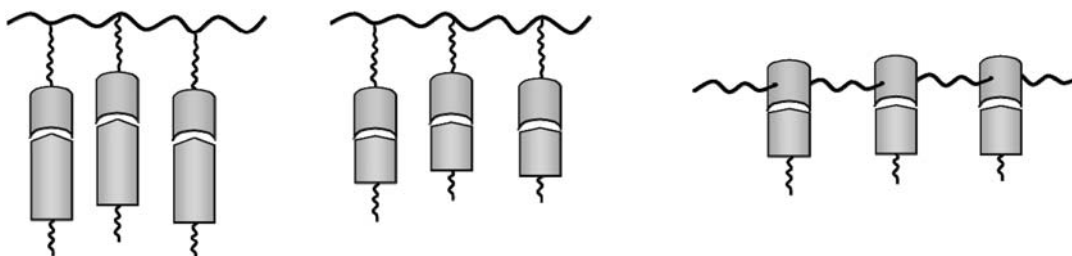
Фотохромные ЖК-сополимеры



Хирально-фотохромные ЖК-сополимеры

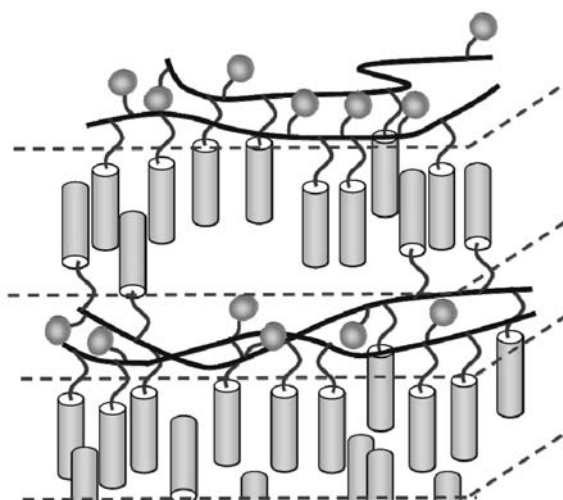
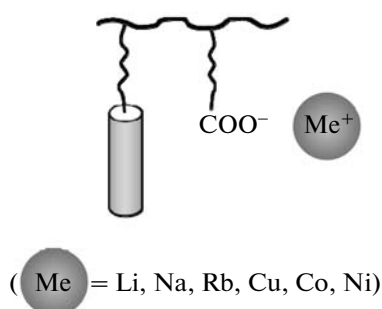
Другую группу соединений образуют водородно- или ионно-связанные ЖК-полимеры, где мезогенные группы присоединяются к основной цепи гомополимеров или сополимеров, содержащих функциональные группы, способные к образованию водородных или ионных связей. В некоторых

случаях мезогенная группа формируется из исходных немезогенных компонентов, а необходимая анизотропия боковых групп достигается за счет индуцированной анизотропии, обусловленной взаимодействием исходных компонентов. Некоторые варианты такого рода структур показаны ниже.



Особую группу ЖК-полимеров образуют ЖК-иономеры – гребнеобразные сополимеры мезогенсодержащих мономеров с непредельными кислотами, в которых часть карбоксильных групп замещена ионами металлов [43]. Такие полимеры представляют собой типичные фазово-

разделенные системы, характеризующиеся сэндвичевой структурой, в которой чередуются слои, образованные неполярными мезогенными группами и основными полимерными цепями, несущими заряженные карбоксильные группы (показаны кружками) и ионы металлов:



Близкий тип полимерных ЖК-соединений образуют ионофорные ЖК-полимеры с боковыми краун-эфирными группами, впервые полученные в работах Perches [44], и недавно синтезированные

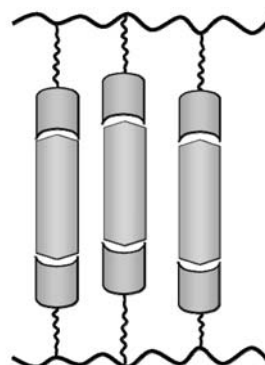
нами более сложные по строению гребнеобразные ЖК-сополимеры, содержащие одновременно мезогенные (1), фотохромные (2) и ионофорные (краун-эфирсодержащие) (3) фрагменты [10, 45].



В основе действия ионофоров лежит их способность образовывать комплексы с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, транспортируемыми через биологические мембраны, что открывает интересные возможности для создания на основе ионофорных ЖК-полимеров новых типов синтетических мембран и сенсорных датчиков.

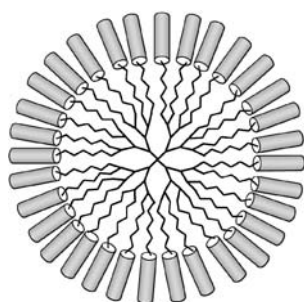
Несомненный интерес вызывают полимерные ЖК-сетки и эластомеры, широко исследуемые экспериментально в последние годы в разных странах, особенно в Германии (Н. Finkelmann с сотрудниками) [46, 47]; необходимо также отметить прекрасную серию теоретических работ,

проводимых Warner и Терентьевым в Великобритании [48]. Полимерные ЖК-сетки обычно получают путем сополимеризации моно- и бифункциональных ЖК-мономеров на основе полисилоксановых олигомеров методом гидросилилирования. Другой путь их получения основан на использовании мезогенсодержащих низкомолекулярных соединений, образующих межмолекулярные водородные связи между различными макромолекулами и выполняющих роль межмолекулярных сшивающих мостиков. Оба варианта строения таких сшитых ЖК-полимеров схематически изображены ниже.

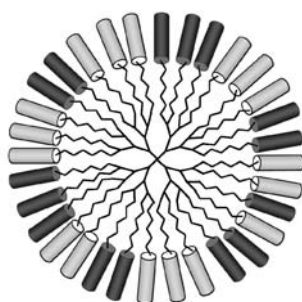


И, наконец, к разветвленным ЖК-системам следует отнести ЖК-гомодендримеры, содендримеры и блок-содендримеры, представляющие собой особый тип саморганизованных монодис-

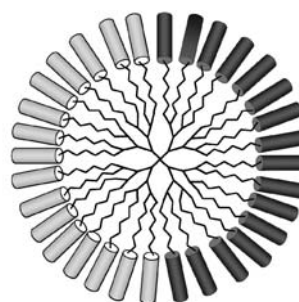
персных наноструктурированных систем, синтез и изучение которых проводится в нашей стране в совместных исследованиях ученых МГУ и ИСПМ РАН [49–52].



Гомодендример



Содендример



Блок-содендример

Параллельно с исследованиями в области ЖК-полимеров с самой разнообразной архитектурой молекул в последнее время внимание ученых привлекает также получение и изучение смесей ЖК-полимеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами, фотохромными и лазерными красителями, хиральными и флуоресцентными допантами, а также получение фотополимеризуемых ЖК-композиций и создание ЖК-компози-

тов. Учитывая огромный экспериментальный материал, а также наличие нескольких наших обзорных статей<sup>4</sup>, относящихся к синтезу, получению и исследованию большинства указанных

<sup>4</sup> Особо хотелось бы отметить несколько наших обзоров, посвященных ЖК-дендримерам [51, 52], фотохромным светууправляемым ЖК-полимерам [53] и ионогенным ЖК-сополимерам [43], в которых представлены не только наши собственные результаты, но также дан критический обзор современного состояния исследований в соответствующих областях.

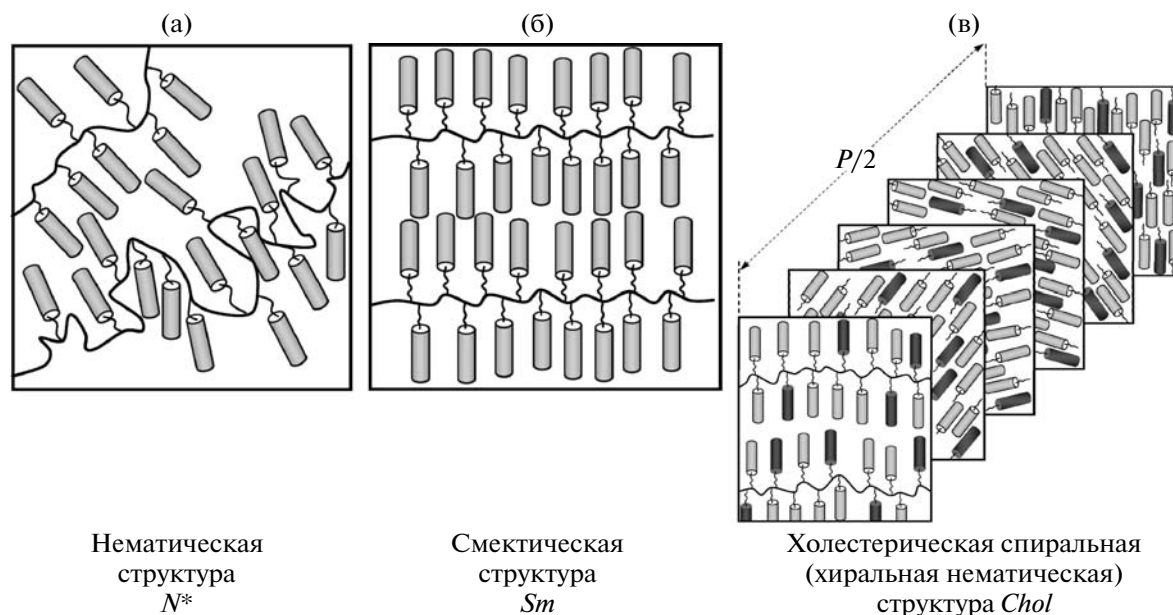


Рис. 2. Основные структурные типы мезофаз ЖК-полимеров.  $P$  – шаг спирали. Пояснения в тексте.

выше полимерных ЖК-систем, а также ограничения, налагаемые на объем настоящего обзора, нам казалось целесообразным остановиться на наиболее важных, с нашей точки зрения, результатах, полученных в последние годы, включая некоторые еще не опубликованные данные, и рассмотреть перспективы развития этих исследований.

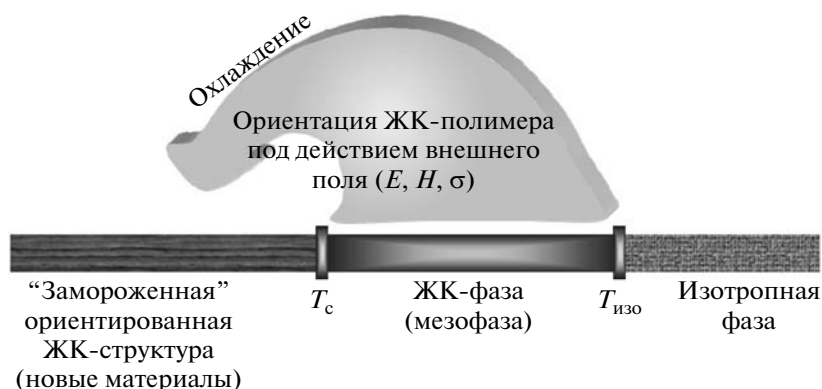
## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЖК-ПОЛИМЕРОВ

*Фазовое состояние  
и роль молекулярной массы ЖК-полимеров*

Несмотря на наличие основной цепи, ЖК-полимеры образуют все три основных типа ЖК-структур – нематическую, характеризующуюся только ориентационным порядком, смектическую с образованием слоевой структуры (рис. 2а,

2б) и, наконец, так называемую холестерическую спиральную структуру, которая формируется при наличии в составе макромолекул хиральных фрагментов (показаны темным цветом на рис. 2в). Этот тип структуры интересен своими уникальными оптическими свойствами, в частности, селективным отражением света в определенных спектральных областях (см. ниже).

ЖК-состояние реализуется в интервале температур между температурой стеклования  $T_c$  (или плавления  $T_{пл}$ , если полимер кристаллизуется) и температурой изотропизации  $T_{изо}$ , выше которой ЖК-полимер теряет свои ЖК-свойства и превращается в изотропный расплав. В указанном температурном интервале ЖК-полимер ведет себя подобно низкомолекулярным жидким кристаллам образуя  $N$ ,  $Sm$  или  $Chol$  мезофазу.



Естественно, что вязкость ЖК-полимера в этих мезофазах существенно превышает вязкость обычных низкомолекулярных жидких кристаллов. Тем не менее образец полимера может легко подвергаться воздействию внешнего (электрического, магнитного или механического) поля с образованием ориентированной структуры. При этом внешнее электрическое или магнитное поле в основном воздействует именно на боковые мезогенные группы, в то время как растяжение полимера вызывает ориентацию основных цепей, а боковые группы в зависимости от типа мезофазы могут располагаться как вдоль, так и перпендикулярно или под некоторым углом к направлению ориентирующего поля [54]. Наиболее интересно, что после охлаждения образца ниже  $T_c$  полимер сохраняет “замороженную структуру”, присущую нематической, смектической или холестерической ЖК-фазе с сохранением тех анизотропных свойств, которые были приданы ему в мезофазе под действием внешнего поля. Приведенная выше схема наглядно показывает, как можно фиксировать ЖК-структуру в твердом полимере. Именно эта особенность ЖК-полимеров открывает необычайно интересные возможности создания новых материалов с уникальным комплексом оптических и других физико-химических свойств.

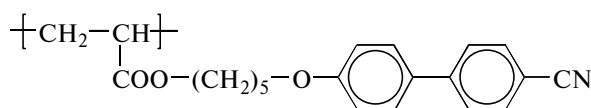
Основные соотношения между молекулярной структурой ЖК-полимеров (молекулярная масса, гибкость основной цепи, длина спейсера, химическая структура мезогенной группы) и типом образуемой ими мезофазы уже были детально описаны нами [54–60]. Позднее выяснилось, что фазовое поведение полидисперсных об-

разцов ЖК-полимеров может существенно отличаться от выделенных из них узких фракций. К сожалению, авторы многих, особенно ранних, публикаций не уделяли этому вопросу серьезного внимания, хотя, как оказалось, фракции одного и того же полимера, различающиеся степенью полимеризации, при одинаковой температуре могут находиться в различных фазовых состояниях.

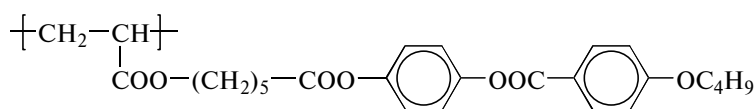
Сопоставляя свойства низкомолекулярных жидких кристаллов и гребнеобразных полимеров, содержащих в боковых цепях те же мезогенные группы, естественно задаться вопросом, как количество присоединенных к основной цепи мезогенных групп или, другими словами, как степень полимеризации будет влиять на тип мезофазы и температурные границы ее существования.

В наших ранних [57–60], а также последующих публикациях [54–56, 61] было убедительно показано, что наличие основной полимерной цепи, как правило, ведет к резкому повышению термостабильности мезофазы ЖК-полимеров за счет повышения температуры изотропизации  $T_{изо}$ . При этом, если для олигомеров рост  $T_{изо}$  очевиден и достижение предельных значений этих температур наблюдается уже при малых степенях полимеризации ( $\approx 10$ ) без изменения типа мезофаз, то в случае более высокомолекулярных образцов полимеров значение степени полимеризации влияет не только на  $T_{изо}$ , но и на тип образующейся мезофазы.

Это весьма важное наблюдение, впервые отмеченное нами в работах [55, 59], было впоследствии специально изучено на примере узких фракций акриловых ЖК-полимеров с боковыми цианобифенильными и бутоксибензилбензоатными группами [61–66]:



I



II

Как видно на рис. 3, при низких значениях степени полимеризации в основном образуется только нематический тип структуры, в то время как при высоких значениях степени полимеризации формируются более упорядоченные смектические типы структур. Более того, как следует из рис. 3б, фракция полимера II начиная с  $P_w > 40$  наряду с нематической и смектической  $Sm\tilde{C}$ - и  $SmA$ -фазами, наблюдаемыми в нефракционированных образцах, образуют так называемую реентрантную

нематическую фазу  $N_{re}$ , не описанную ранее в литературе для полимеров с бензилбензоатными мезогенными группами. Структурный анализ фракций полимера II позволил выдвинуть предположение о фрустрированном поведении этого полимера, когда тенденция мезогенных групп к формированию слоистой структуры вступает в противоречие с “конформационной свободой” основной цепи, “набравшей” достаточную длину, и такая конкуренция приводит к реализации определенной иерархии структур в данной обла-

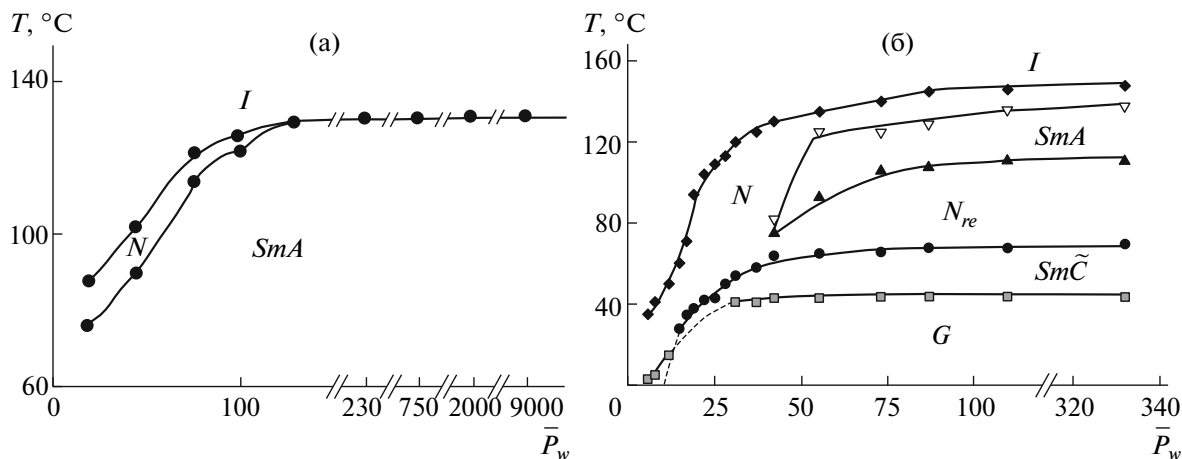


Рис. 3. Влияние степени полимеризации  $\bar{P}_w$  на фазовые переходы ЖК-полимеров I (а) и II (б).  $G$  – стеклообразное состояние;  $Sm\tilde{C}$  – смектическая (“ленточная”) С-фаза;  $SmA$  – смектическая А-фаза;  $N$  – нематическая фаза;  $N_{re}$  – ре-энтрантная нематическая фаза;  $I$  – изотропный расплав.

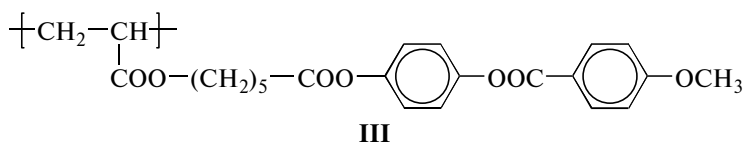
сти значений степени полимеризации [62–65]. Другой особенностью структуры полимера II является также наличие смектической “ленточной” (gibbon) фазы  $Sm\tilde{C}$ , характеризующейся двумерной моноклинной решеткой, но сохраняющей жидкостной порядок в третьем измерении [64].

#### Новые типы мезофаз и конформации макромолекул

Важно отметить, что игнорирование факта влияния степени полимеризации на тип мезо-

фаз, особенно при использовании нефракционированных образцов для физических исследований, будет приводить к ошибочным результатам при интерпретации экспериментальных данных.

Еще более удивительные результаты были получены при изучении фракций полиакрилового полимера с фенилбензоатными мезогенными группами и более коротким концевым метоксильным заместителем:



Для фракций полимеров III со степенью полимеризации менее 25 характерно образование только обычной нематической фазы, подобной  $N$ -фазе низкомолекулярных жидких кристаллов (рис. 4).

Дальнейшее увеличение степени полимеризации приводит к формированию нового типа мезофазы, которая ранее не наблюдалась ни в полимерных, ни в низкомолекулярных жидких кристаллах. Детальный рентгеноструктурный анализ высокомолекулярных фракций полимера III позволил полностью расшифровать характер упаковки мезогенных групп в этом полимере, которая была названа нами двумерно-упорядоченной фазой (two dimensional K phase) (ТДК) (рис. 5). Как видно на рис. 4, она предшествует обычной нематической фазе [62–65]. В ТДК-фазе боковые мезогенные группы полимера плотно упакованы в

двумерной (2D) орторомбической ячейке с параметрами  $a = 5.2 \text{ \AA}$  и  $b = 2.1 \text{ \AA}$  и наклонены по отношению к плоскости смектического слоя под углом  $\theta = 23^\circ$ . Корреляционная длина в направлении, перпендикулярном осям мезогенных групп, невелика и соответствует 30–40  $\text{\AA}$ . Однако трансляционный порядок вдоль нормали к 2D плоскости отсутствует. Как следует из рис. 6, плоскость упаковки мезогенных групп в этой фазе “рифленая” и может быть представлена полосками одинакового наклона, осциллирующими в двумерной плоскости. Положение таких полосок не скоррелировано в направлении нормали к их плоскости (ось  $Z$ ), и ТДК-фаза характеризуется периодичностью в двух направлениях.

Мы так подробно остановились на описании структуры данного полимера только потому, что

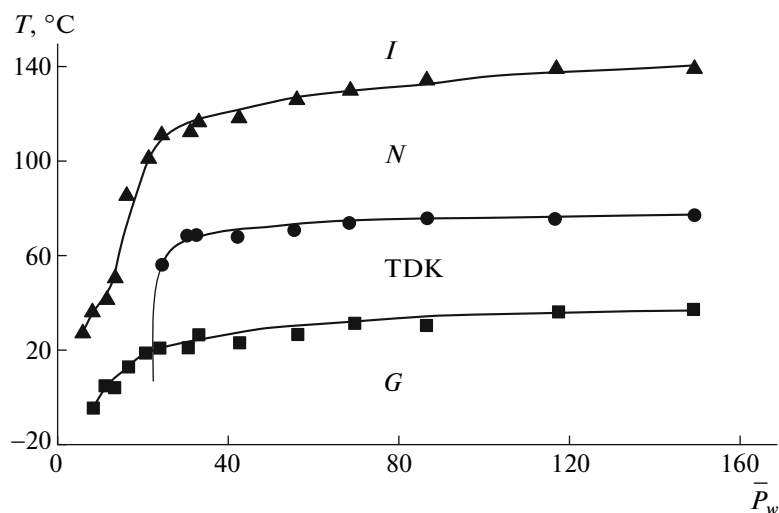


Рис. 4. Зависимость температур фазовых переходов от  $\bar{P}_w$  для узких фракций полимера III, отожженных при  $T = T_c + 17^\circ\text{C}$  в течение 3 месяцев.

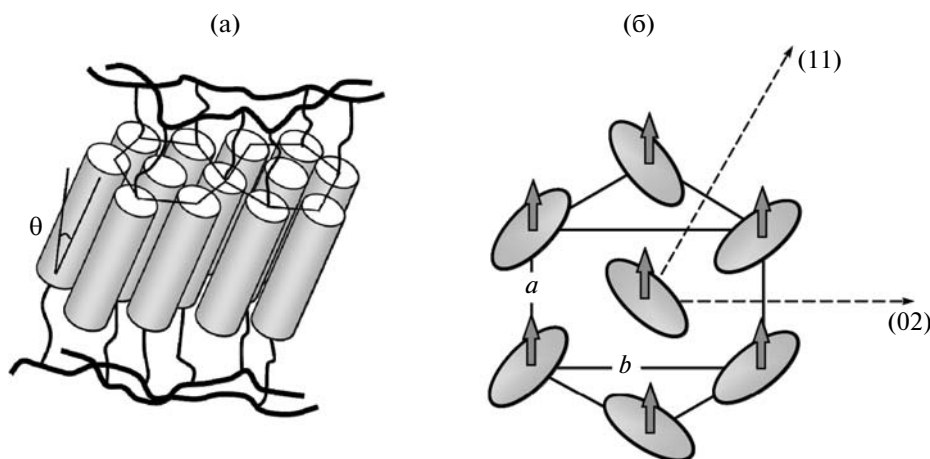
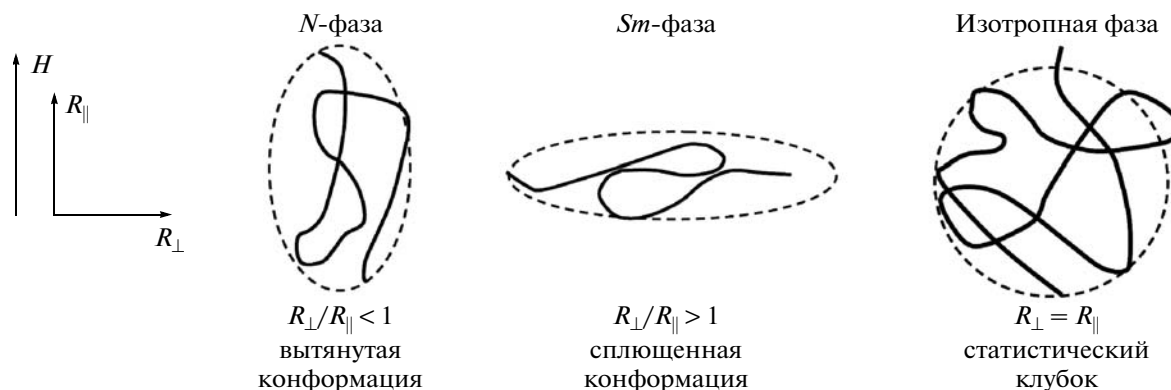


Рис. 5. Схематическое изображение локальной 2D структуры для TDK-фазы (а) и реальная пространственная картина 2D центрированной ортогональной решетки (б). Стрелками показано направление наклона мезогенных групп, штриховые линии показывают направление слабых {02} и сильных {11} позиционных корреляций.

удачная “расшифровка” этой необычной TDK-фазы оказалась возможной благодаря тщательно подбору условий отжига полимера. TDK-фаза образуется только при длительном отжиге полимера III в течение не менее 20 дней! В работах [58, 59] убедительно показано, что увеличение времени отжига приводит к существенному увеличению энтальпии перехода TDK–N-фаза от 0.5 (10 дней) до 8 Дж/г (более 70 дней отжига). Именно использование таких образцов для прецизионных рентгенографических исследований в больших и малых углах с оценкой интенсивности рассеяния позволило понять необычный характер рентгенограмм, ранее наблюдаемых нами для полимера III [66], и дать описание этой необычной структуры [62, 63].

Необычный переход от N- к модулированной TDK-фазе происходит, вероятно, вследствие изменения конформации полимерной цепи. Наши предположения были частично подтверждены французскими учеными [67], исследовавшими указанный полимер с помощью метода малоуглового нейтронного рассеяния. Измерения радиусов инерции макромолекул гребнеобразных полимеров, ориентированных в магнитном поле  $H$  в параллельном  $R_{\parallel}$  и перпендикулярном  $R_{\perp}$  направлениях по отношению к директору, показали, что в высокотемпературной нематической фазе полимерная цепь (мезогенные группы не показаны) имеет вытянутую конформацию ( $R_{\perp}/R_{\parallel} = 0.6$ ), т.е. стремится ориентироваться параллельно мезогенным группам:

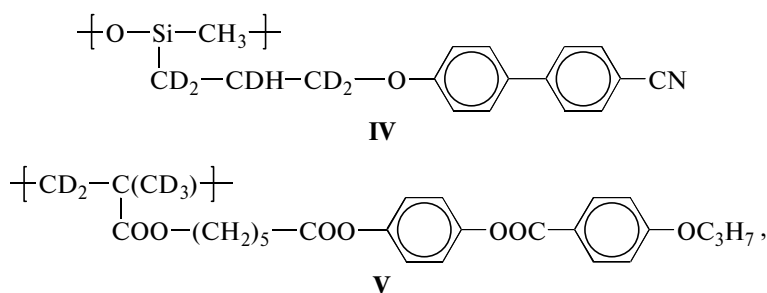




К сожалению, упомянутые авторы не исследовали конформацию цепи в TDK-фазе (возможно, не учли временные условия ее образования). Однако можно предположить, что при переходе в эту фазу основная цепь стремится принять сплюснутую конформацию, т.е. ориентироваться преимущественно перпендикулярно мезогенным группам, как, например, в нематической фазе со смектическими флуктуациями. Эта фрустрированная структура обусловлена несовместимостью

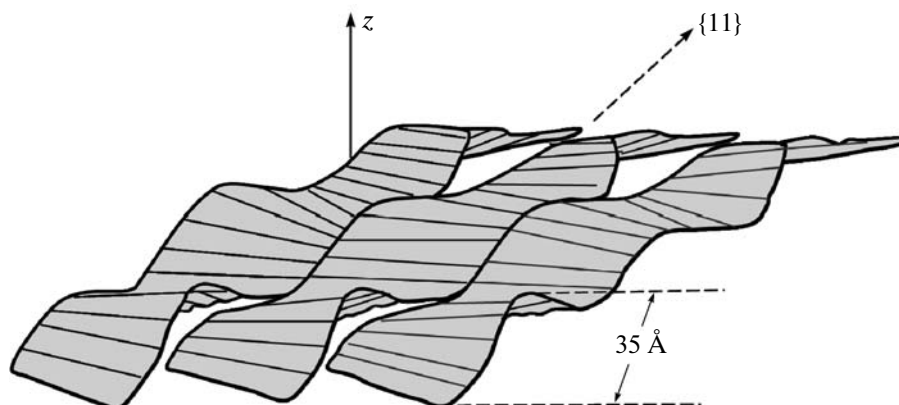
плотной упаковки мезогенных групп с гибкостью полимерной цепи, что и приводит к локальному изгибанию 2D плоскостей; в результате образуется рассмотренная выше модулированная TDK-фаза (рис. 6).

Наши дальнейшие структурные исследования дейтерированных полисилоксановых и полиметакриловых полимеров с разными мезогенными группами методом малоуглового нейтронного рассеяния



ориентированными в сильном магнитном поле ( $H = 7-10$  Тл), убедительно показали, что в смектической фазе обоих полимеров макромолекулы

имеют сильно анизотропную конформацию и отношение  $a$ , размеров радиусов инерции, измеренных в направлениях, параллельном ( $R_{\parallel}$ ) и пер-



**Рис. 6.** Предполагаемая структурная модель TDK-фазы. Полоски определяют положение центров масс мезогенных групп и осциллируют вдоль направления  $\{11\}$  в 2D плоскости.

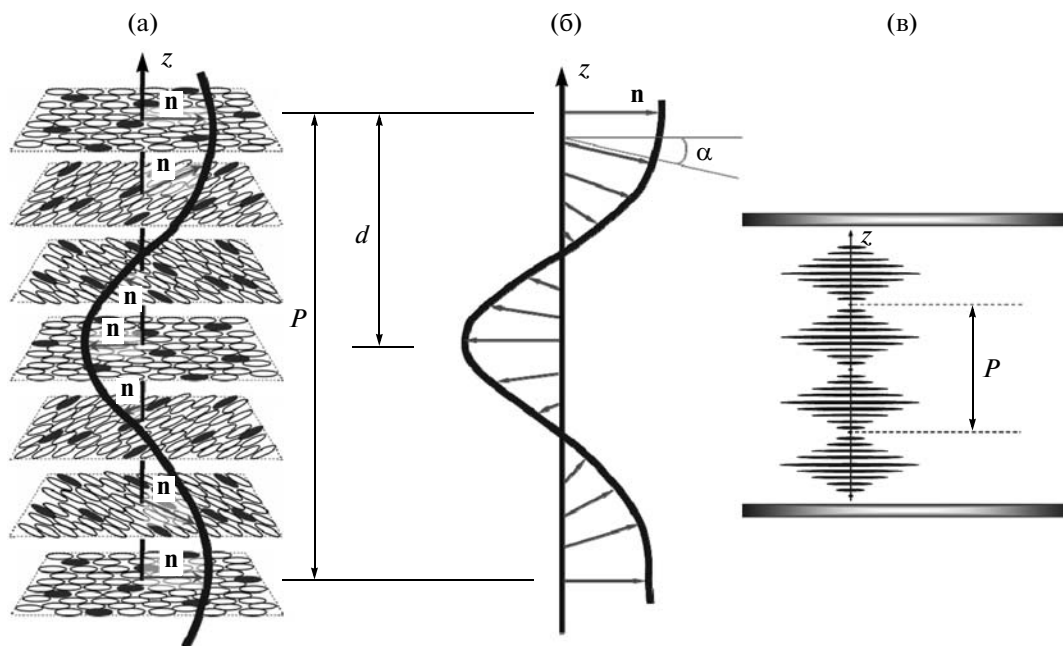


Рис. 7. Схема расположения молекул в холестерической мезофазе (а); спиральное расположение директора  $\mathbf{n}$  (б); в — планарная текстура холестерика между опорными поверхностями ячейки.  $P$  — шаг спирали,  $Z$  — ось спирали.

пендикулярном ( $R_{\perp}$ ) директору, равны следующим величинам для полимера IV:  $a = R_{\perp}/R_{\parallel} = 4.1$ ; для полимера V:  $a = 2-4$  [68]. В то же время в нематической фазе наблюдается значительно меньшая анизотропия формы цепи:  $a = 1.26$  и  $1.1$  для полимеров IV и V соответственно.

Вопрос о конформации основной цепи в ЖК-полимерах с мезогенными группами в боковой и основных цепях для разных типов мезофаз окончательно не решен, и несомненно, что данная проблема имеет первостепенное значение для построения адекватной модели упаковки всех структурных элементов таких соединений с целью “оптимизации” молекулярного дизайна и синтеза ЖК-полимеров с требуемыми оптическими и другими физико-химическими свойствами.

Существенный вклад в понимание этих вопросов могут внести теоретические и экспериментальные работы по изучению конформационного строения макромолекул ЖК-полимеров. Начатые в середине 80-х годов XX века работы Т.М. Бирштейн, А.Р. Хохлова, М. Warner, Д.А. Светогорского и других исследователей [69–74] в настоящее время активно развиваются в работах их учеников [75–77]. Дальнейшие исследования должны быть направлены на построение адекватной модели упаковки всех структурных элементов гребнеобразных макромолекул с учетом длины, гибкости и конформации основной цепи, длины спейсера, а также геометрической формы и анизотрии мезогенных фрагментов. В этом

отношении значительная роль должна отводиться сопоставлению развиваемых теоретических положений, модельных расчетов и существующих экспериментальных данных.

#### Хиральные ЖК-полимеры

Полимеры с холестеринсодержащими боковыми группами были первыми представителями ЖК-полимеров, впервые синтезированными нами в 1974–1975 гг. [14–16]. Хорошо известно, что необходимым условием формирования холестерической мезофазы  $Chol^*$  в жидких кристаллах (или, точнее, хиральной нематической фазы  $N^*$ ) является наличие хирального центра, химически связанного с мезогенной молекулой, или присутствие оптической активной добавки (хирального допанта) в нематической фазе.

Холестерический тип мезофазы характеризуется супрамолекулярной структурой с шагом спирали  $P$ , который соответствует повороту директора на угол  $2\pi$ , а период изменения оптических свойств равен  $d = P/2$  (рис. 7а, 7б). Отсюда

$$P = 2\pi d/\alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — угол закручивания спирали. Схематическое изображение расположения мезогенных групп и основных цепей в полимерном холестерике было показано на рис. 2.

Спиральная супрамолекулярная организация холестерической мезофазы определяет уникальные оптические свойства холестериков. Помимо аномально высокого удельного вращения плос-

кости поляризации света, достигающего величин порядка  $10^3$ – $10^4$  град/мм (что в сотни раз превышает оптическую активность, обусловленную только хиральностью молекул), периодическая холестерическая структура отражает падающий на нее свет как обычная дифракционная решетка.

С точки зрения проявления уникальных оптических свойств наибольший интерес представляет так называемая планарная текстура, где направление директора параллельно плоскости слоя, а направление оси спирали перпендикулярно этой плоскости (рис. 7в). Направление закрутки спирали может быть как по часовой стрелке (правая спираль), так и против нее (левая спираль). При нормальном падении света на образец холестерика длина волны селективно отраженного света  $\lambda_{\text{макс}}$  выражается простым соотношением

$$\lambda_{\text{макс}} = 2\bar{n}d \quad (2)$$

или

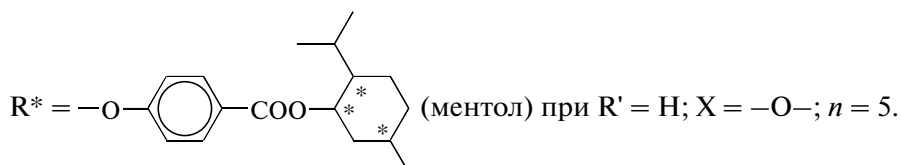
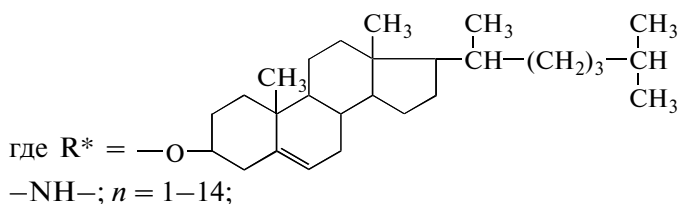
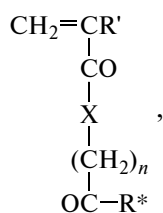
$$\lambda_{\text{макс}} = \bar{n}P \quad (3)$$

Значения среднего показателя преломления  $\bar{n}$  для низкомолекулярных и полимерных жидких кри-

сталлов обычно близки и равны  $\sim 1.5$ . Отсюда следует, что величина шага спирали в основном определяется длиной волны области селективного отражения света и обычно лежит в интервале  $300$ – $10^5$  нм в зависимости от химической природы полимера или состава смеси.

В пределах области селективного отражения одна циркулярная компонента естественного света, совпадающая по знаку со знаком спиральной (правой или левой) структуры холестерика, отражается, а другая проходит сквозь слой образца, не взаимодействуя с ним. Таким образом, полимерная пленка, имеющая холестерическую структуру, по существу может служить селективным циркулярным поляризатором, что является большим преимуществом полимерных жидких кристаллов для их практического применения.

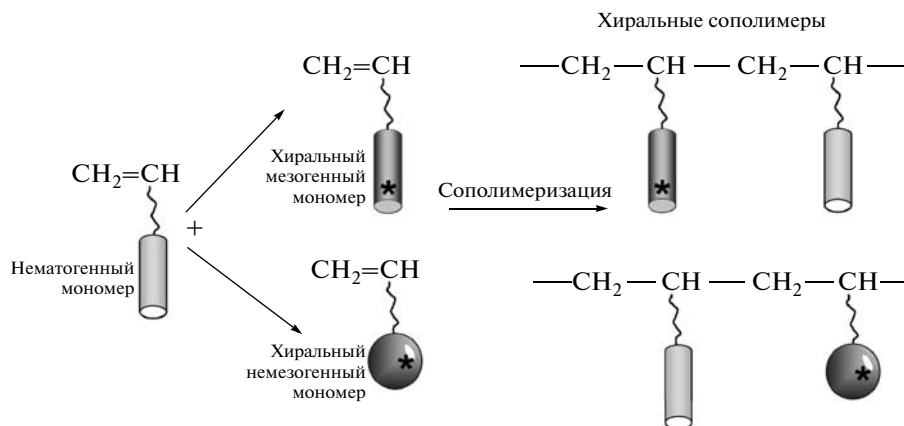
Нами был осуществлен синтез широкого круга хиральных акриловых и метакриловых полимеров, содержащих в качестве оптически активных фрагментов такие производные, как холестерин, ментол и многие другие хиральные группы.



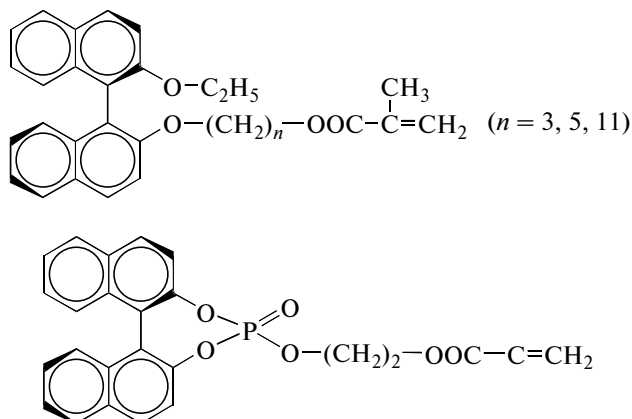
Результаты исследования структуры и оптических свойств такого рода полимеров детально описаны в наших обзорах с Я.С. Фрейдзоном [78, 79] и Н.И. Бойко [80]. Как показали детальные структурные и оптические исследования, проведенные нами и другими авторами, большинство из полученных гомополимеров либо совсем не образуют ЖК-фаз, либо температурный интервал существования холестерической мезофазы (для производных холестерина) ограничен лишь не-

сколькими градусами и проявляется обычно выше плавления смектической мезофазы, которая предшествует холестерической мезофазе и наиболее стабильна для такого рода гомополимеров.

**Более широкие возможности для получения холестерических полимеров открывает сополимеризация нематогенных мономеров с хиральными мезогенными и немезогенными мономерами (хиральные группы помечены звездочкой):**



Помимо “классических” хиральных мономерных соединений, содержащих асимметрические атомы в составе мономерных молекул, мы также использовали атропоизомеры производных бинафтола. Хиральность этих соединений связана с наличием ряда конформационных изомеров, возникающих за счет заторможенного вращения вокруг связей С–С стерически объемных нафталиновых групп:



Сведения об атропоизомерных хиральных сополимерах, синтезированных в наших работах совместно с датскими учеными, можно найти в [81, 82].

Использование сополимеризации открыло, по существу, новый метод получения холестерических полимеров, позволяющий, меняя концентрацию хиральных звеньев, варьировать не только интервал существования холестерической мезофазы, но и область селективного отражения света, которая может охватывать очень широкий интервал спектрального диапазона, покрывающего УФ-, видимую и ИК-области. При этом необходимая область спектрального диапазона может быть приблизительно оценена из результатов анализа данных по расчету так называемой **закру-**

**чивающей силы хиральных фрагментов**, входящих в состав сополимера (или хиральной добавки в смеси жидких кристаллов), также часто называемой “силой индукции спирали”  $\beta$ :

$$\beta = dP^{-1}/dx_{ch} \text{ при } x_{ch} \ll 1, \quad (4)$$

где  $x_{ch}$  — мольная доля хиральных мономерных звеньев в сополимере. Учитывая уравнение (3) и считая  $\bar{n} = \text{const}$ , выражение для  $\beta$  можно записать следующим образом:

$$\beta = \bar{n} \left( d\lambda_{\text{макс}}^{-1}/dx_{ch} \right), \quad (5)$$

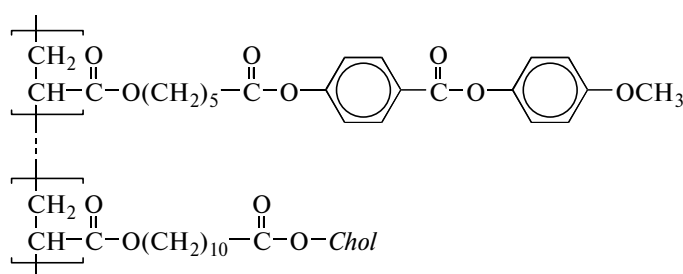
т.е. сила индукции спирали определяется тангенсом угла наклона линейного участка зависимости  $\lambda_{\text{макс}}^{-1}$  от  $x_{ch}$ .

Таким образом, сила индукции спирали  $\beta$  характеризует как способность нематической матрицы закручиваться в спираль под действием хиральной добавки (или хиральных мономерных звеньев сополимера), так и собственно закручивающую силу хиральной молекулы.

Теоретические подходы по оценке величины закручивающей силы хиральных допантов разного типа (включая низкомолекулярные и полимерные атропоизомеры производных бинафтола), основанные на рассмотрении и расчете их геометрии, были проведены нами совместно с группой итальянских ученых из Падуанского университета, руководимой проф. Р. Nordio [83]. Для большинства исследованных холестерических ЖК-сополимеров сила индукции хиральных звеньев  $\beta$  варьирует в интервале 8–20 мкм<sup>-1</sup>, в то время как для сильно анизометричных низкомолекулярных молекул эта величина значительно больше (например,  $\beta = 80\text{--}100$  мкм<sup>-1</sup> для низкомолекулярных полярных производных бинафтола).

В 80–90-е годы, нами и большим числом зарубежных исследователей путем сополимеризации было получено огромное количество хиральных сополимеров разного химического строения и состава, синтез и свойства которых уже были предметом рассмотрения наших обзорных работ [78–80]. Анализ этих и последующих публикаций в данном направлении ясно показывает суще-

ственный практический интерес исследователей к холестерическим полимерам, связанный с возможностью создания тонких полимерных пленок, которые могли бы быть использованы в качестве поляризационных и спектрально-селективных светофильтров, отражателей и покрытий с необычными свойствами.



VI

Несколько типичных кривых селективного пропускания света для планарно-ориентированных пленок ряда хиральных ЖК-сополимеров VI показаны на рис. 8. Как правило, ширина пика  $\Delta n$  на полувысоте кривых для указанных полимерных пленок лежит в интервале 50–100 нм в соответствии с уравнением

$$\Delta n = \lambda_{\text{макс}} \Delta n / \bar{n}, \quad (6)$$

где  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  ( $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  – показатели преломления, измеренные вдоль и перпендикулярно длин-

ным осям мезогенных фрагментов). Из рис. 8 следует, что интервал спектральной области селективного отражения практически может охватывать всю видимую область, покрывая в некоторых случаях (при малых значениях  $\beta$ ) и инфракрасную часть спектрального диапазона. Сложение или наложение нескольких полимерных пленок позволяет создавать светофильтры, обладающие практически любым требуемым спектром селективного отражения и соответственно пропускания. Одновременно такой светофильтр является циркулярным поляризатором для проходящего или отраженного света для длины волн в пределах полосы селективного отражения.

Возможно создание и комбинированных трехслойных светофильтров с поляризацией света 100%. Такой поляризатор состоит из двух одинаковых лево- или правовращающих холестерических пленок, между которыми расположена фазовая пластина в полволны ( $\lambda/2$ ), сделанная также из полимерной нематической пленки. Роль последней заключается в изменении знака циркулярной поляризации света, выходящего после первого слоя холестерика. Схема строения такого сэндвича и соответствующие спектры пропускания показаны на рис. 9 [80].

Голландскими ученым фирмы “Philips” удалось получить широкополосные фильтры, покрывающие всю область видимого спектра [84]. Расширение спектральной области селективного отражения света осуществляется за счет фотополимеризации смеси хирального диакрилата

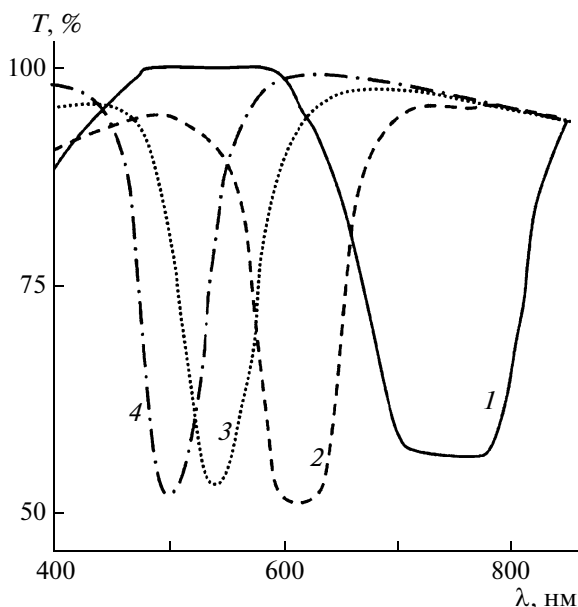
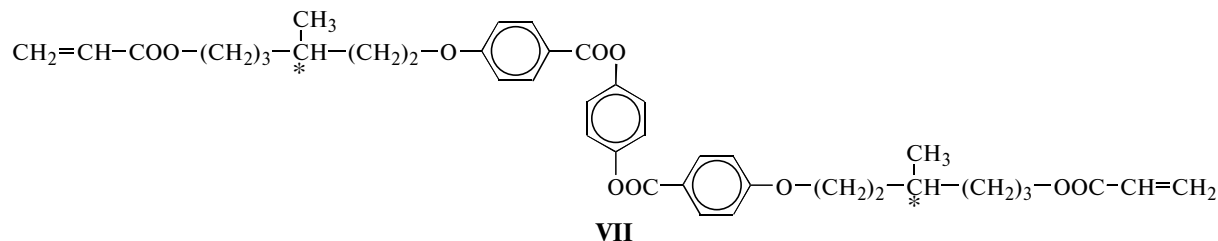
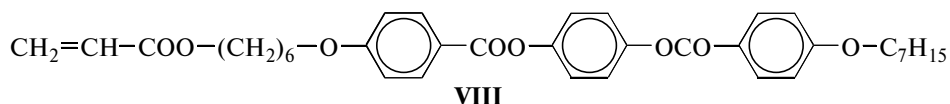


Рис. 8. Типичные кривые селективного пропускания света для пленок ЖК-сополимеров VI, содержащих 15 (1), 24 (2), 31 (3) и 34 (4) мол. % холестеринных звеньев.



с нематогенным акриловым мономером



Тонкий слой смеси этих мономеров подвергали воздействию УФ-облучения, и вследствие медленной диффузии мономеров вдоль толщины пленки возникает градиент шага спирали, который стабилизируется за счет формирования полимерной сетки. Как видно на рис. 10, в поверхностном слое формируется супрамолекулярная спираль с наименьшим шагом спирали ( $\lambda_{\text{макс}}$  соответствует голубой области спектра), средняя часть пленки соответствует зеленому цвету и, наконец, нижняя часть пленки имеет максимальный шаг спирали, т.е. селективно отражает

красный свет. Другими словами, в отличие от мономерной смеси, характеризующейся  $\lambda_{\text{макс}} \approx 500-550$  нм, сшитая полимерная пленка представляет собой широкополосный фильтр, охватывающий всю спектральную область от 350 до 700 нм. (Подробнее проблемы получения сшитых ЖК-полимеров рассмотрены в разделе “Фотополимеризующиеся холестерические ЖК-смеси”.)

В этом отношении хотелось бы особо отметить нашу обзорную статью совместно с С.В. Беляе-

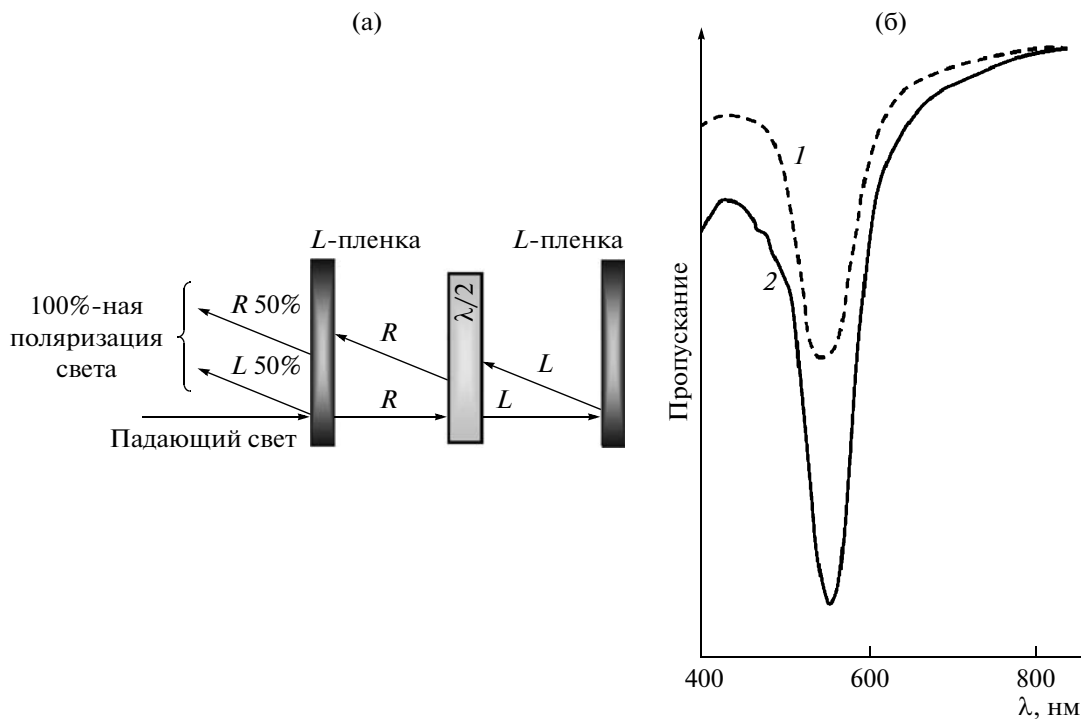


Рис. 9. Схема строения двуслойного светофильтра со 100%-ной поляризацией света (а) и спектры пропускания (б) сополимера VI, содержащего 31 мол. % холестериновых звеньев, без полуволновой пластинки (1) и с полуволновой пластинкой (2). L – лево- и R – правополяризованный свет; L – полимерная пленка с “левой” спиралью.

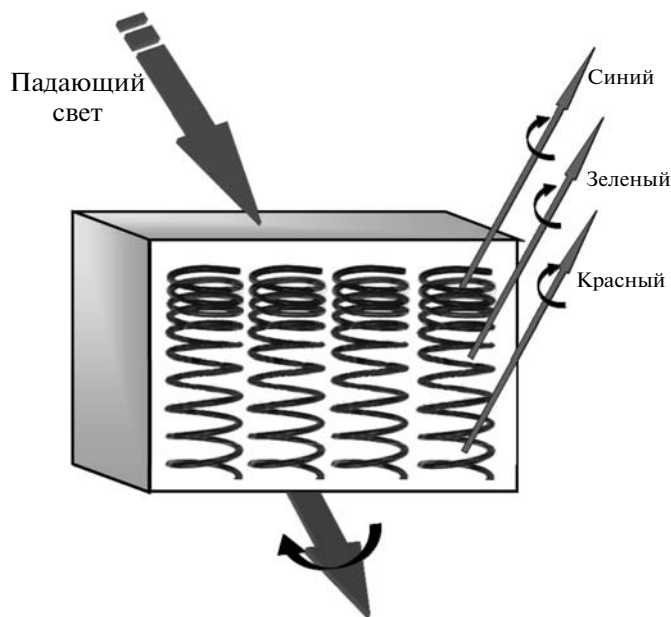
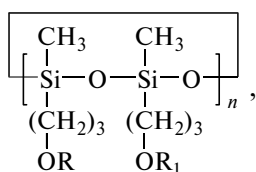


Рис. 10. Схема пропускания лучей разного спектрального диапазона для полимерной пленки с градиентом шага спирали; шаг спиральной структуры увеличивается сверху вниз (широкополосный фильтр). Полуокруглые стрелки показывают направление правого (справа) и левого циркулярно поляризованного света (внизу).

вым “Перспективы применения жидкокристаллических функциональных полимеров и композитов” [85], опубликованную еще в 1990 г., в которой особое внимание было уделено холестерическим ЖК-полимерам и основным принципам их применения. Как показали дальнейшие исследования, возможность получения застеклованных ЖК-полимеров с уникальной спиральной супрамолекулярной структурой, специально отмеченная в этой статье, положила начало серии исследований по разработке необычных областей применения холестерических полимеров [86–92].

Особого внимания заслуживают работы Ф. Крегера с сотрудниками (фирма “Silicon Wacker”, Германия) [93], разработавших метод получения олигомерных холестерических силоксанов циклического строения, содержащих холестериновые и разнообразные мезогенные фрагменты:



где R =

R<sub>1</sub> =

; n = 2–4.

Приведенные олигомерные соединения были использованы для получения светофильтров для разных областей спектра и записи голографических изображений [89].

Более того, фирма “Wacker”, а впоследствии и “Celex Technologies” (США) (дочерняя фирма “Reveo”, США) на основе фотополимеризующихся мезогенных мономеров наладили производство шитых, достаточно стабильных ЖК-полимеров в форме холестерических хлопьев с широким диапазоном всей цветовой гаммы видимой спектральной области. Кроме того, фирма “Celex Technologies” на основе указанных выше соединений разработала методы получения отражательных интерференционных холестерических ЖК-пигментов (диапазон размера частиц 30–50 мкм, толщина 1–5 мкм) для самых разнообразных областей применения. Такие пигменты отражают свет разной длины волны и при наблюдении под разными углами характеризуются различной интерферирующей окраской, ярким цветом и, в некотором отношении, подобны перламутру [8]. В частности, заслуживает внимание использование этих пигментов для получения декорирующих светоотражательных покрытий, окраски различных бытовых изделий (мобильных телефонов и даже автомобилей). Полученные впервые на их основе прозрачные краски и чернила сохраняют все циркулярнополяризационные свойства холестериков (однако они не видны невооруженным глазом), что позволяет применять их для скрытой (латентной) записи изображений и маркировки секретных документов, а считывание записанной информации осуществляется с использованием противоположных по знаку циркулярнополяризационных фильтров [94].

Таким образом, уже имеющиеся к настоящему времени полимерные холестерики и пигменты открывают широкие возможности для создания

новых типов оптических материалов, на основе которых могут быть получены:

– цветные фильтры и отражатели циркулярно-поляризованного света с узким (30–50 нм) и широким интервалом (100–700 нм) спектрального диапазона в области 350–2000 нм и более;

– отражатели и фильтры как лево-, так и правополярно-поляризованного света;

– прозрачные растворы и гели холестерических ЖК-пигментов могут быть использованы для печати изображений, не видимых невооруженным глазом и легко считываемых с помощью поляризационных фильтров. Возможно создание эффективных средств защиты документов, банкнот, ценных бумаг и других секретных документов;

– комбинации узкополосных отражательных фильтров, а также широкополосных поляризаторов могут быть эффективно интегрированы в современную технологию получения ЖК-дисплеев, позволяя существенно повысить их яркость и удешевить производство.

## ФОТОХРОМНЫЕ ЖК-ПОЛИМЕРЫ

### *Светоиндуцированные процессы и фотоориентация*

Среди научных направлений, развиваемых в последнее время в области ЖК-полимеров, доминируют исследования, направленные на создание и изучение фотоактивных ЖК-полимеров и их смесей с низкомолекулярными хиральными и фотохромными допантами.

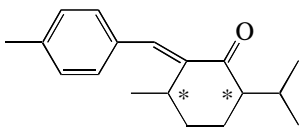
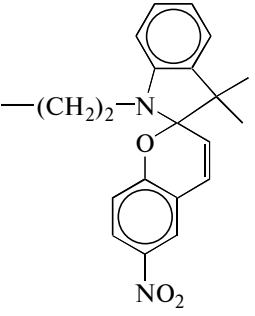
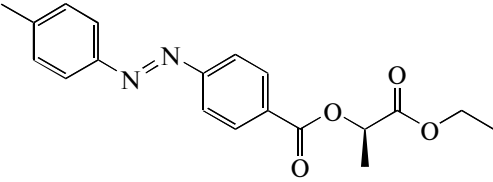
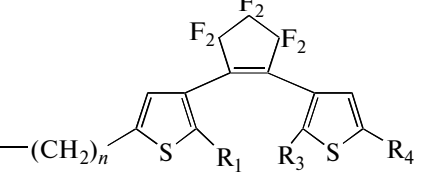
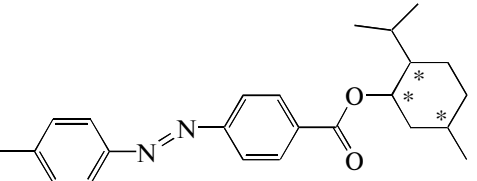
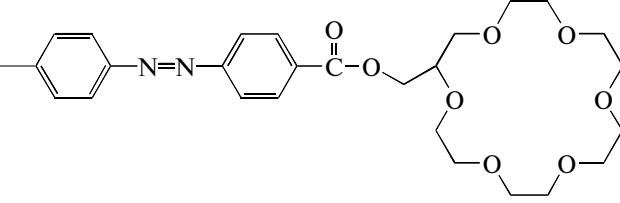
Принцип создания таких систем основан на введении в состав макромолекул ЖК-полимеров фотоактивных молекул красителей (хромофоров), подвергающихся обратимым или необратимым химическим превращениям под действием света. Это могут быть реакции *E-Z* (*транс-*

*цис*)-изомеризации, циклизации, димеризации, реакции сшивания и полимеризации.

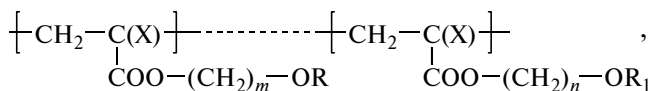
Свет инициирует химические реакции в фотоактивных группах, которые выполняют роль “молекулярных включателей” (switches или triggers), запуская цикл дальнейших структурно-химических превращений. При этом, естественно, возникает вопрос о том, как фотоиндуцированные химические процессы и структурные превращения могут быть использованы для манипулирования оптическими свойствами ЖК-полимеров? Возможно ли создание “умных” фотоактивных материалов, “откликающихся” на внешнее воздействие света? Фактически речь идет о разработке и создании светоуправляемых фотоактивных ЖК-полимеров с фоторегулируемой супрамолекулярной структурой и оптическими свойствами. Такие полимеры могли бы быть использованы как новые перспективные фотоактивные среды для обратимой (или необратимой), черно-белой и цветной записи и хранения информации, для самых разнообразных систем с оптической памятью, в дисплейной технологии, в оптоэлектронике, голографии, системах телекоммуникации и т.д.

В качестве фотоактивных фрагментов мы широко применяем различные производные азобензола, спиропирана, диарилэтиленов, циннаматов, а также кумаринсодержащие производные. Кроме того, для получения хирально-фотохромных и фотохромно-ионофорных сополимеров была использована серия комбинированных фрагментов для их включения в состав сополимеров в качестве боковых групп. Ниже показаны наиболее характерные представители этих групп.

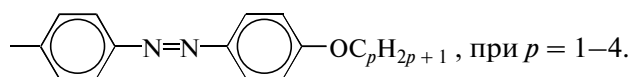
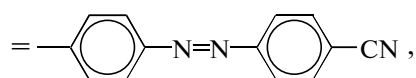
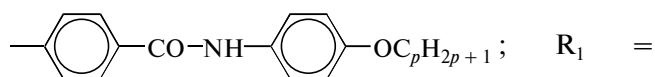
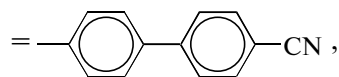


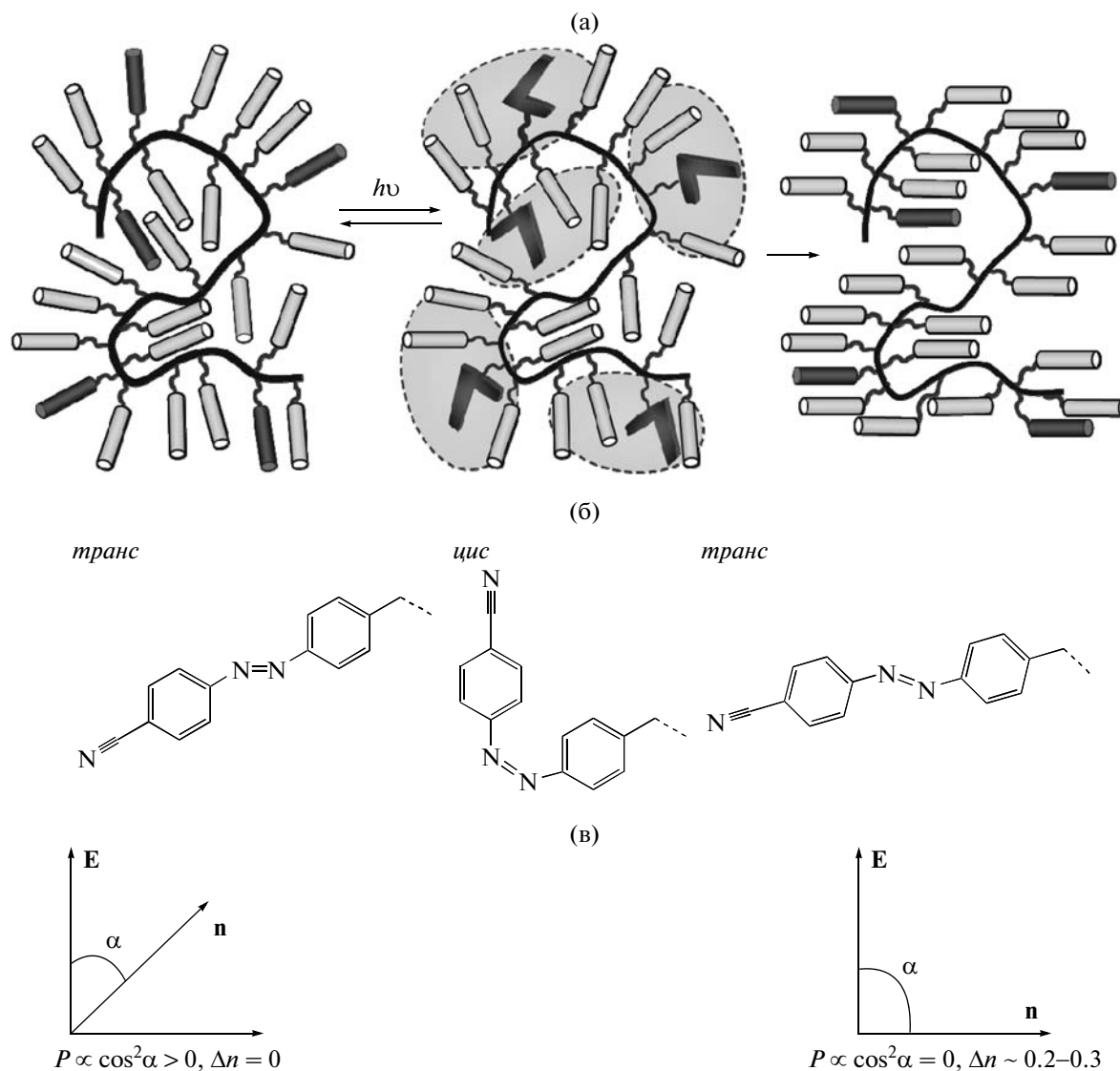
Фотохромные группы	Комбинированные хирально-фотохромные и другие фрагменты
<p>азобенольные</p> $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---O---} \langle \text{бензол} \rangle \text{---N=N---} \langle \text{бензол} \rangle \text{---R}$ <p>при <math>n = 2-11</math>, где <math>R = \text{CN}, \text{NO}_2, \text{OC}_m\text{H}_{2m+1}</math></p>	<p>бензилиден-ментановые</p> 
<p>спиропирановые</p> 	<p>хиральные азопроизводные</p> 
<p>диарилэтиленовые</p> 	
<p>циннамоильные</p> $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---OOC---CH=CH---} \langle \text{бензол} \rangle \text{---R}_2$ <p>где <math>R_1, R_2 = \text{---} \langle \text{бензол} \rangle \text{---OCH}_3, \text{---} \langle \text{бензол} \rangle \text{---OCH}_3</math> и т.д.</p>	<p>азо-краун-эфирсодержащие</p> 
<p>кумариновые</p> $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---} \langle \text{кумарин} \rangle$ <p>при <math>n = 2, 6</math></p>	

Фотохромные ЖК-полимеры обычно синтезируют сополимеризацией мезогенных (нематогенных или смектогенных) мономеров с фотохромными мезогенными или немезогенными мономерами, концентрацию которых обычно варьируют от 10 до 60 мол. %. Общая структурная формула некоторых из азобензолсодержащих сополимеров представлена ниже.



где  $X = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $m = 3-8$ ;  $n = 2-10$ ;  $R =$





**Рис. 11.** Схема возникновения фотоиндуцированной анизотропии в пленках азобензолсодержащих полимеров, приводящей к ориентации фотохромных и мезогенных групп (а); транс-цис-транс-изомеризация азобензольных групп (б); в – изменения направления директора **n** относительно электрического вектора световой волны **E** в процессе фотоориентации.

Свет прежде всего индуцирует транс-цис (E-Z)-изомеризацию азобензолсодержащих звеньев, что сопровождается изменением конфигурации и конформации боковых групп макромолекул. Химические превращения, происходящие в мономерных звеньях, в этом случае выполняют своеобразную роль молекулярных “включателей”, которые запускают дальнейший цикл структурных превращений. Характер перестройки полимерной матрицы определяется, в первую очередь, ее молекулярной и супрамолекулярной структурой. Это комплексный и многоступенчатый процесс, как правило, часто имеющий кооперативный характер, включающий помимо ориентации соседних немезогенных боковых групп движение сегментов основной цепи, что в

конечном итоге приводит к кардинальному изменению супрамолекулярной структуры полимера.

В первых немецких [95–97] и последующих работах наших и других исследователей [98–109] в качестве фотохромных групп использовали азобензолсодержащие фрагменты, являющиеся одновременно мезогенными и фотоактивными боковыми группами гребнеобразных полимеров. Результаты наших исследований уже были широко представлены в литературе [6, 102–108] и обобщены в обзоре [53], поэтому мы очень кратко суммируем только основные данные, которые нам потребуются для последующего рассмотрения.

Рисунки 11а и 11б показывают, что под действием облучения поляризованным светом в образцах

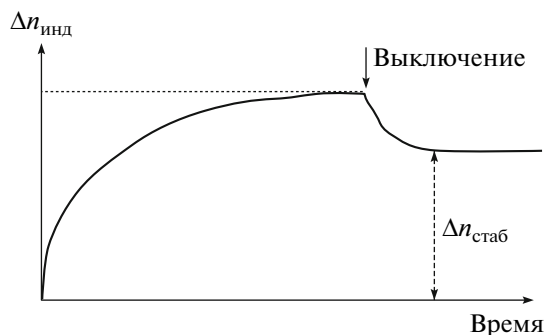


Рис. 12. Типичная кривая роста двулучепреломления  $\Delta n_{\text{инд}}$  во время облучения полимерной пленки лазерным лучом и релаксация  $\Delta n_{\text{инд}}$ , приводящая к сохранению постоянного значения  $\Delta n_{\text{стаб}}$  после выключения облучения.

нематических или аморфных азобензолсодержащих полимеров наблюдается процесс *транс-цис* (*E-Z*)-изомеризации фотохромных групп. При этом, поскольку вероятность поглощения фотона  $P$  азобензольными группами прямо пропорциональна квадрату косинуса угла  $\alpha$  между направлением электрического вектора падающего света  $\mathbf{E}$  и направлением директора  $\mathbf{n}$  полимерного образца, наблюдается так называемый процесс фотоселекции (рис. 11в). Другими словами, азофрагменты, длинные оси которых перпендикулярны плоскости поляризации света, не изомеризуются, а изомеризирующиеся азофрагменты переходят в *цис(E)*-форму, имеющую “скрученную” (свернутую) конформацию, существенно отличную от стержнеобразного азобензольного заместителя. Так как *E*-форма нестабильна, последующие этапы прямой и обратной реакции изомеризации приводят к ориентации или переориентации мезогенных групп в зависимости от того, в каком фазовом состоянии (аморфизованном или жидкокристаллическом) находился исходный полимер.

Результатом этих процессов является полная перестройка матрицы, в которую вовлекаются соседние не хромофорные группы, и длинные оси фотохромных и мезогенных групп ориентируются перпендикулярно электрическому вектору световой волны (рис. 11а).

Процесс фотоориентации неизбежно вызывает появление наведенного двулучепреломления  $\Delta n_{\text{инд}}$ . На рис. 12 представлена типичная кинетическая кривая роста  $\Delta n_{\text{инд}}$  во время облучения полимерной пленки лазерным лучом; выключение облучения (показано стрелкой) сопровождается небольшим падением  $\Delta n_{\text{инд}}$ , но  $\Delta n_{\text{стаб}}$  сохраняется в течение многих лет хранения. Это дает возможность использовать различие в значениях  $\Delta n$  исходных и облученных образцов для записи скры-

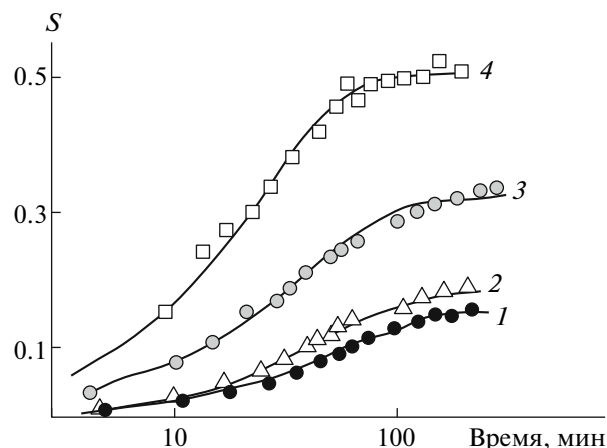


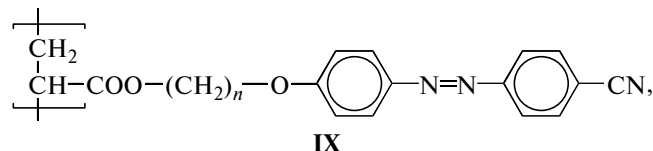
Рис. 13. Рост параметра порядка  $S$  для образцов азобензолсодержащих полимеров серии IX с длиной развязки  $n = 2$  (1), 3 (2), 4 (3) и 8 (4) в зависимости от времени облучения, ( $\lambda = 488$  нм; плотность мощности  $P = 1$  мВт/см<sup>2</sup>).

той информации и изображений, не видимых при обычных условиях невооруженным глазом, но легко “считываемых” в поляризованном свете.

Скорость и степень ориентации боковых групп фотохромных полимеров под действием облучения существенно зависят от подвижности мезогенных групп, которая, в частности, определяется длиной спейсера (рис. 13). Как видно из рисунка, максимальное значение параметра порядка

$$S = 1/2(3\cos^2\Theta - 1) \quad (6)$$

в ряду образцов азобензолсодержащих гомополимеров



подвергнутых облучению, наблюдается для наиболее длинного спейсера с  $n = 8$ .

Особый интерес представляет обнаруженная нами возможность значительного увеличения  $\Delta n_{\text{инд}}$  в случае использования аморфизованных азобензолсодержащих ЖК-полимеров. Так, например, нагревание выше  $T_c$  предварительно облученной пленки “закаленного” ЖК-полимера с  $\Delta n = 0.20$  позволяет увеличить  $\Delta n$  до 0.30 (!). Это означает, что предварительно фотостимулированная ориентация мезогенных групп, заданная в исходной аморфизованной пленке при комнатной температуре, существенно улучшается за счет совершенствования (самоорганизации) ориентированной ЖК-структуры после нагревания образца выше  $T_c$ .

Наименее упорядоченные аморфизованные пленки ЖК-полимеров, отожженные выше  $T_c$  характеризуются максимальными значениями  $\Delta n_{\text{инд}}$ , лежащими в пределах 0.25–0.30, в то время как нематические полимеры с планарной ориентацией имеют  $\Delta n_{\text{инд}} = 0.15–0.20$ ; такая ситуация обусловлена, по-видимому, большим свободным объемом аморфизованных образцов, допускающим значительную “конформационную свободу” для совершенствования ЖК-структуры.

Отличительной особенностью всех азобензолсодержащих ЖК-полимеров является возможность плавного регулирования значений  $\Delta n_{\text{инд}}$ , что при записи изображений позволяет реализовать всю шкалу серости, а также не только записывать, но и стирать записанное изображение за счет изменения направления плоскости поляризации “пишущего” и “стирающего” лучей [109].

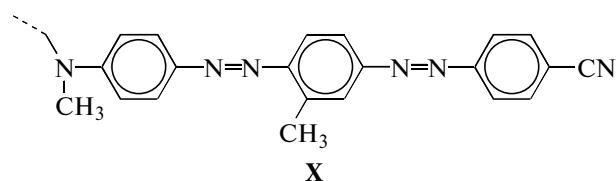
Некоторые оптические характеристики гребнеобразных ЖК-полимеров с цианифенильными и азобензольными группами, используемые для фотооптической записи, приведены ниже.

Плотность мощности лазерного луча, Вт/см <sup>2</sup>	$10^{-1}–10^{-2}$
Разрешение, линий/мм	800–1000
Емкость записи, бит/см <sup>2</sup>	$10^9$
Число циклов запись–стирание	до $4 \times 10^2$

Высокая стабильность и способность этих материалов к циклическим процессам записи, тем не менее, сочетаются с достаточно большими временами, требуемыми для записи информации, которые, естественно, несоизмеримо выше у ЖК-полимеров, чем у их низкомолекулярных аналогов. Однако этот недостаток полностью компенсируется возможностью их использования в качестве материалов для долговременного хранения информации, что чрезвычайно важно для разнообразных систем с оптической памятью (диски, голограммы, smart-cards) и архивной записи (микрокартография, микрофиши). Примеры записи различных изображений можно найти в наших публикациях [107, 110].

Представленные выше цифры могут быть значительно улучшены путем соответствующего подбора мезогенных групп и сомономерных звеньев за счет включения различных заместителей в состав боковых фрагментов, существенно увеличивающих, например, анизотропию диэлектрической поляризуемости мезогенных звеньев.

Так, например, рост длины бокового заместителя и введение в их состав трех фенильных колец с двумя азобензольными группами (полимер X)



позволяют существенно повысить значение<sup>5</sup>  $\Delta n_{\text{инд}}$  до 0.3–0.4.

В настоящее время работы по изучению фотоактивных свойств азосодержащих полимеров активно продолжаются в различных направлениях, таких как создание командных поверхностей для ориентации низкомолекулярных жидких кристаллов [112, 113] и получения заданного наноразмерного поверхностного рельефа за счет облучения тонких полимерных пленок с помощью интерферирующих лазерных пучков [114–116]. Именно азополимеры оказались исключительно удобными моделями для создания механофотохимических устройств, позволяющих получать “самодвижущиеся” пленки за счет светостимулированных реакций *транс-цис*-изомеризации [117–120].

Мы рассмотрели примеры фотооптической записи на азобензолсодержащих полимерах, в основе которой лежали реакции *цис-транс-цис*-изомеризации азобензольных фрагментов, химически связанных с полимерной цепью.

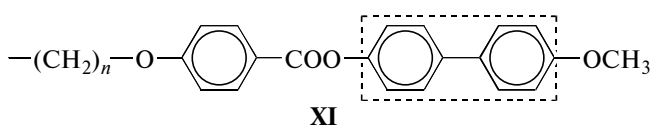
Другой пример относится к фотоориентации ЖК-полимеров с использованием реакций сшивания для создания оптических элементов и фотоуправляемых покрытий для дисплейной технологии. Для этого нами были синтезированы гомо- и сополимеры, содержащие мезогенные группы с фрагментами сшивающихся красителей, которыми служили циннамоильные и кумариновые производные с разной длиной алифатического спейсера, связывающего мезогенные и хромофорные группы<sup>6</sup>:

<sup>5</sup> Очень интересные примеры новых азосодержащих сополимеров с экстремально-большими значениями  $\Delta n_{\text{инд}} = 0.4–0.5$  приведены в статье [111] одного из “первооткрывателей” азосодержащих полимеров С.Г. Костромина (в соавторстве с R. Hagen), долгое время проработавшего в МГУ совместно с автором настоящего обзора.

<sup>6</sup> Синтез ряда хромофорных и ЖК-мономеров проведен сотрудниками химических факультетов университетов Хале (Германия) и Копенгагена (Дания) в рамках совместного с нами Европейского проекта INCELL, которым мы выражаем искреннюю признательность.

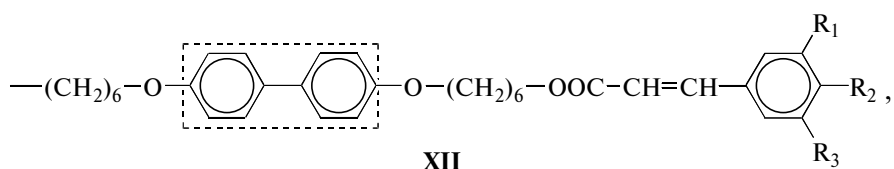


В качестве основного мезогенного блока мы использовали бифенильный фрагмент, который включался в состав сополимера в виде индивидуального мономерного звена или совместно с фотохромной группой (здесь и далее он выделен пунктиром):

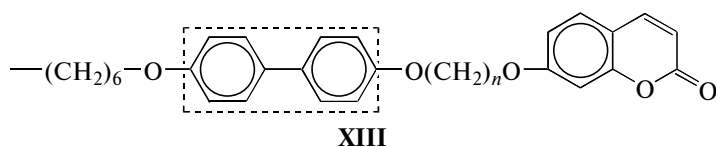


где  $n = 2, 6$ .

Совмещение бифенильного блока XI с фотохромным фрагментом давало возможность синтезировать гомополимеры, содержащие совмещенную мезогенно-фотохромную группу (так называемый мезогенный фотохром), с циннамоильными XII или кумариновыми XIII заместителями:



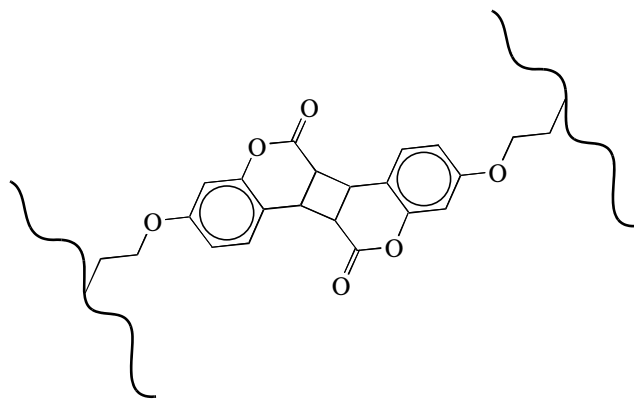
где  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  – алкокси- и алкилфенильные группы,



( $n = 2, 6, 11$ ).

Важно подчеркнуть, что бифенильный блок обеспечивает высокую температуру изотропизации ( $\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$ ), а варьирование различных заместителей циннамоильного блока позволяет получать сополимеры, образующие не смектическую (как гомополимер XI), а нематические фазы (рис. 14). Облучение исходных пленок (приготовленных методом spin-coating) УФ-поляризованным светом, вызывая образование межмолекулярных циклов, стабилизирует формирование анизотропных сеток. Фраг-

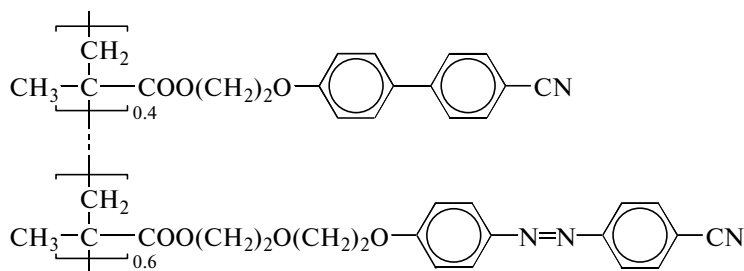
мент шивки для кумариновых фрагментов представлен ниже.



Такие пленки характеризуются высокими дихроизмом ( $D = 0.7-0.8$ ) и термостабильностью (до  $230-250^\circ\text{C}$ ), что дает возможность использовать их для получения оптических (фазовых) пластинок, ориентирующих покрытий и пикселированных пленок для оптоэлектроники.

#### Голографическая запись информации

Существенное внимание также уделяется голографическим методам записи информации с



XIV

Записывающим источником служил YAG:Nd-лазер, а считывание проводили с помощью гелий-неонового лазера, длина волны которого лежала вне полосы поглощения азокрасителя, что давало возможность в режиме реального времени следить за формированием голографической решетки.

На рис. 15а показана динамика дифракционной эффективности  $\eta$  при записи и последующей релаксации для полимера XIV при разной температуре. Как видно, дифракционная эффективность исключительно высока, достигая значений  $\eta_{\text{макс}} \sim 80\%$ ; при этом голографическая чувствительность на пространственной частоте  $\nu = 1900 \text{ мм}^{-1}$  при  $45^\circ\text{C}$  составляла около  $1 \text{ см}^2/\text{Дж}$  [124]. Большой динамический диапазон фотоиндуцированного двулучепреломления полимера XIV дал возможность осуществить многоканальную голографическую запись с мультиплексированием по углу, что многократно превышает предельную информационную емкость образца. На рис. 15б приведен пример мультиплексной голографической записи 15 голограмм в одной области полимерной пленки (толщиной 50 мкм) под разными углами. Как видно, максимум каждого дифракционного пика мало зависит от его порядкового номера, что свидетельствует о пренебрежимо малом взаимном влиянии соседних мультиплексных голограмм. Использование поляризованной многоканальной записи в комбинации с возможностью мультиплексирования по углу позволяет значительно увеличить информационную емкость полимерной пленки, что представляет значитель-

использованием азосодержащих полимеров. Проведенные нами исследования показали, что наиболее подходящими объектами для голографической записи являются либо аморфизованные ЖК-полимеры, либо аморфные образцы, содержащие азобензольные фрагменты. Так, с использованием сополимеров XIV разного состава была осуществлена поляризационная голографическая запись на полимерных пленках различной толщины (15–50 мкм) [121–124]:

ный интерес для задач высокоплотной записи и долговременного хранения информации.

Весьма неожиданный эффект наблюдался при голографической записи на пленке того же сополимера XIV с помощью циркулярно поляризованного света [124, 125]. В исходной аморфной пленке этого не хирального сополимера наводится “светоиндуцированная хиральность”, проявляющаяся в возникновении оптической активности и появлении селективного отражения циркулярно поляризованного света определенного знака, что характерно для холестерических жид-

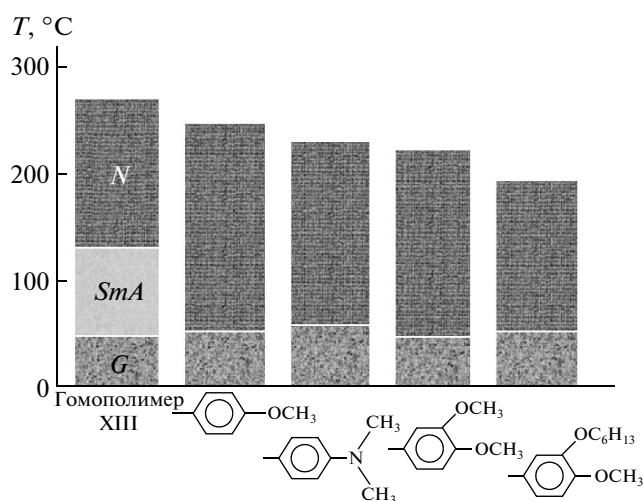


Рис. 14. Фазовые переходы для серии сополимеров, содержащих бифенильные звенья XI и циннамоильные фотохромные группы XII с разными концевыми заместителями при  $n = 6$ .

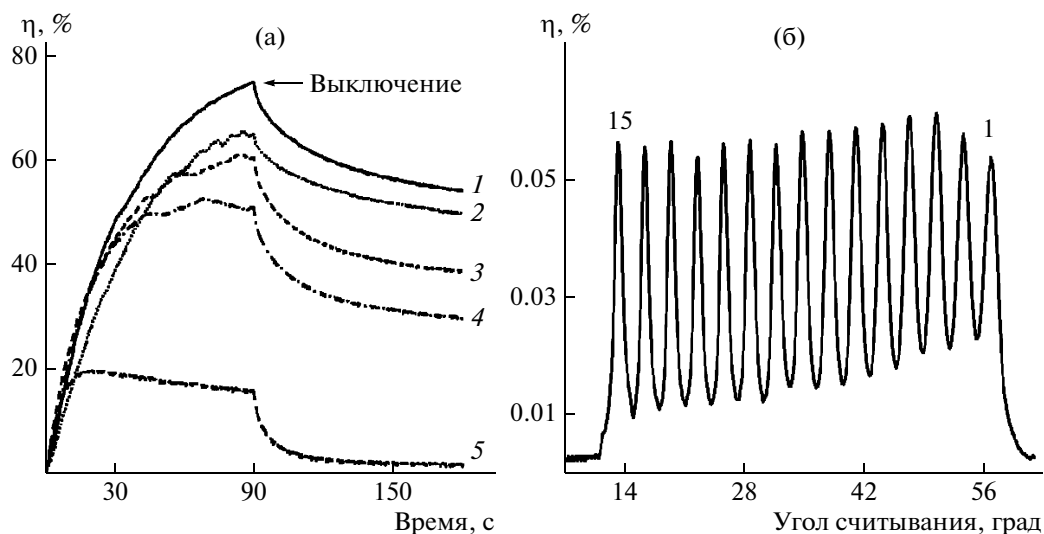


Рис. 15. Временная зависимость дифракционной эффективности  $\eta$  для  $T = 44$  (1), 38 (2), 48 (3), 50 (4) и 54°C (5) при записи голограммы (а) и мультиплексная запись 15 многоканальных голограмм в пленке полимера XIV (б).

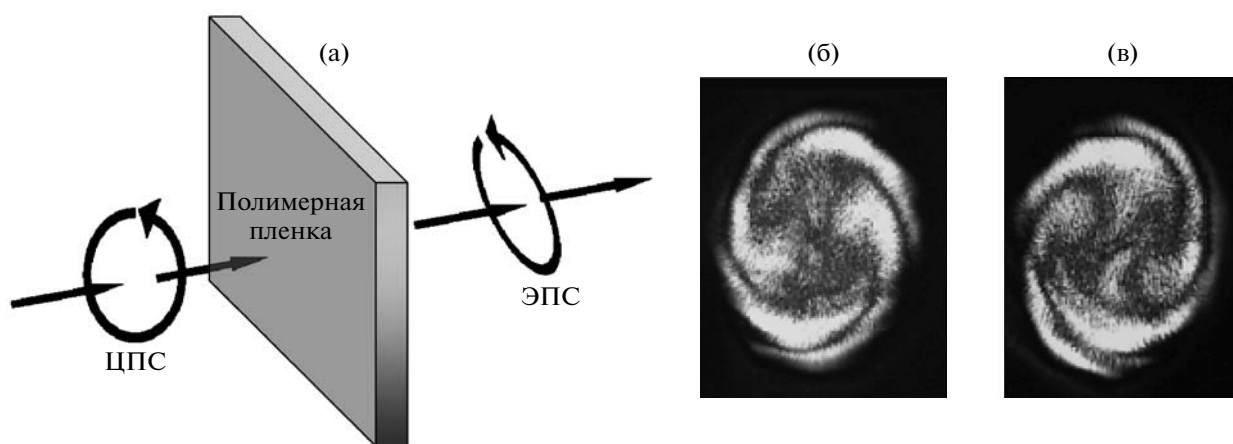


Рис. 16. Схема, демонстрирующая превращение левого циркулярно поляризованного света (ЦПС) в эллиптически поляризованный свет (ЭПС) после облучения ( $\lambda = 514.5$  нм) полимерной пленки сополимера XIV (а), а также микрофотографии полученных изображений спиральной структуры после облучения левым (б) и правым (в) циркулярно поляризованным светом в течение нескольких минут ( $I = 100$  мВт/см<sup>2</sup>).

ких кристаллов. Возникающая фотоиндуцированная структура существенно влияет на поляризацию света, проходящего через полимерную пленку (рис. 16а). Направление оптического вращения (по или против часовой стрелки) легко контролируется знаком (направлением) исходного циркулярно поляризованного света. Наблюдаемые оптические картины в поляризованном свете (в скрещенных поляроидах) представляют собой систему спирально расположенных светлых и темных колец, которые образуются в пленке в течение нескольких секунд после воздействия циркулярно поляризованного света (рис. 16б, 16в).

Анализ оптических картин, образующихся в пленке при воздействии правого и левого циркулярно поляризованного света, и динамики их поведения для различных углов поворота скрещенных поляроидов позволил высказать предположение о формировании локальных светоиндуцированных спирально расположенных оптических осей. Образование такого рода оптических структур можно рассматривать как результат анизотропного взаимодействия азохромофоров (переходящих из *транс*- в *цис*-форму под действием света) с соседними мезогенными цианобифенильными группами. Несмотря на то, что механизм этого явления недостаточно изучен (хотя такие процессы также наблюдали в некоторых не-

давних работах [126, 127]), нам представляется, что обнаруженная необычная возможность создания новых хиральных сред и манипулирование поляризацией света имеют не только значительный научный интерес, но могут быть использованы для разработки новых светоправляемых устройств.

Интерес к голографической записи информации, несомненно напрямую связан с практикой. По оценкам научного вестника "Research" немецкой компании "Baye" запись трехмерного изображения на голографическом компакт-диске, изготовленном с использованием азополимеров, может составлять 1000 гигабайт. В данном случае на одном кубическом миллиметре такого материала можно разместить  $1024 \times 1024$  пикселей, что соответствует  $\sim 1000$  страницам стандартного размера. При этом стоимость одного бита информации при фотооптической записи в  $\sim 50$  раз меньше, чем в случае магнитно-оптической записи [128].

Материалы подобного типа, основанные на таких и других фотохромных полимерах, активно разрабатываются на фирмах "Philips", IBM, "Baye", "Merck" и других. Можно не сомневаться, что по мере оптимизации фотооптических свойств материалов они постепенно будут появляться на рынке, завоевывая различные области применения.

*Фотохромные ЖК-полимеры как эффективные допанты, индуцирующие ориентационную оптическую нелинейность в нематических жидких кристаллах*

Известно, что жидкие кристаллы обладают высокой восприимчивостью к воздействию светового поля, что вызывает переориентацию директора за счет воздействия световой волны на диполи молекул жидких кристаллов, индуцированных этим же полем. Поворот директора жидкого кристалла изменяет показатель преломления необыкновенной волны. Возникающая "гигантская" ориентационная оптическая нелинейность примерно на девять порядков превышает керровскую нелинейность обычных жидкостей. В нематических жидких кристаллах директор всегда поворачивается параллельно световому полю и показатель преломления возрастает. Введение в нематическую матрицу небольшого количества красителей ( $\sim 1$  мас. %) значительно повышает эффективность ориентационного воздействия на жидкий кристалл. При этом директор может поворачиваться как параллельно, так и перпендикулярно световому полю; в последнем случае показатель преломления уменьшается. Ориентационные нелинейности жидких кристаллов позволяют наблюдать и исследовать разнообразные нелинейно-оптические эффекты, такие как абerra-

ционное самовоздействие световых пучков, нелинейное полное внутреннее отражение, формирование оптических солитонов и т.д.

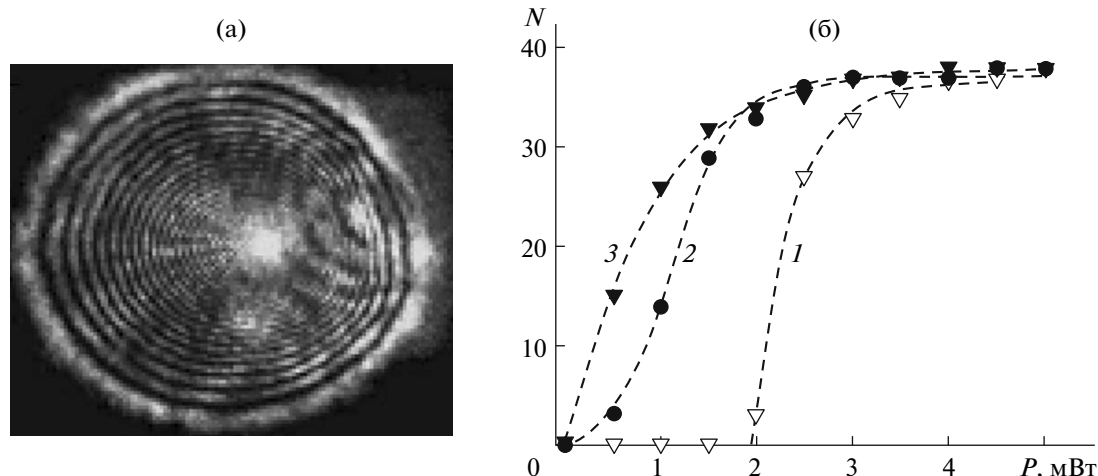
В наших совместных исследованиях с сотрудниками Физического института им. П.Н. Лебедева РАН [129–131] впервые исследовано взаимодействие света с нематическими жидкими кристаллами, содержащими небольшие добавки (0.1–0.5 мас. %) гребнеобразного полимера XIV, содержащего боковые азобензольные группы. Воздействие света на такие образцы вызывает переориентацию директора перпендикулярно направлению электрического поля. При освещении планарно ориентированных образцов световым пучком в его поперечном сечении возникает абберационная картина, характеризующаяся определенным числом абберационных колец (рис. 17а). Как при нормальном, так и при наклонном падении света на образец время формирования картины составляет от 20 с до 1 мин (в зависимости от мощности лазерного излучения и угла падения светового пучка на образец). Характерное время релаксации светоиндуцированного показателя преломления составляет  $\sim 15$  с.

На рис. 17б показаны зависимости установившегося числа абберационных колец  $N$  от мощности светового пучка  $P$  для различных углов падения света  $\gamma$  на образец жидкого кристалла, содержащего 0.5 мас. % сополимера XIV. Как видно, при  $\gamma = 0^\circ$  (нормальное падение) переориентация директора носит пороговый характер (кривая 1), для наклонного падения порог отсутствует (кривые 2, 3). При увеличении мощности пучка света число абберационных колец достигает определенного предела, что соответствует почти полному повороту директора перпендикулярно световому полю. Наблюдаемые закономерности (пороговый характер переориентации директора и "насыщение переориентации") свидетельствуют о реализации светоиндуцированного перехода Фредерикса.

Сравнение этих результатов с нелинейно-оптическими свойствами того же жидкого кристалла, содержащего азобензолсодержащий мономер (аналогичный по строению боковому азосодержащему фрагменту), обнаружило на порядок меньшее число абберационных колец насыщения ( $N = 3$ ). Более того, при определенной геометрии взаимодействия света с образцом величина нелинейности, индуцируемая в последнем случае, имеет другой знак.

Сопоставление нелинейно-оптических характеристик ряда красителей, введенных в жидкие кристаллы с аналогичными параметрами, для гребнеобразного фотохромного сополимера XIV показывает, что **отрицательная нелинейность, индуцируемая сополимером, почти на порядок превышает максимальную нелинейность исследованных до сих пор известных красителей.** Несомненно,





**Рис. 17.** Картина абберационных колец (а), возникающих при прохождении лазерного луча ( $\lambda = 476$  нм) через планарно ориентированный образец жидкого кристалла ЖКМ-1277, содержащего сополимер XIV (0.5 мас. %), и зависимость числа абберационных колец самодефокусировки  $N$  в поперечном сечении светового пучка от его мощности  $P$  (б) при различных углах падения пучка  $\gamma = 0^\circ$  (1),  $20^\circ$  (2) и  $40^\circ$  (3).

важная роль в увеличении “нелинейности” изученных образцов принадлежит “цепочечному” строению полимера, приводящему, по-видимому, к кооперативному внутримолекулярному взаимодействию азофрагментов. В настоящее время разрабатываются теоретические модели, объясняющие наблюдаемые закономерности нелинейно оптических свойств жидких кристаллов, содержащих фотохромные полимеры [131].

#### ФОТОХРОМНЫЕ ИОНОФОРНЫЕ ЖК-ПОЛИМЕРЫ

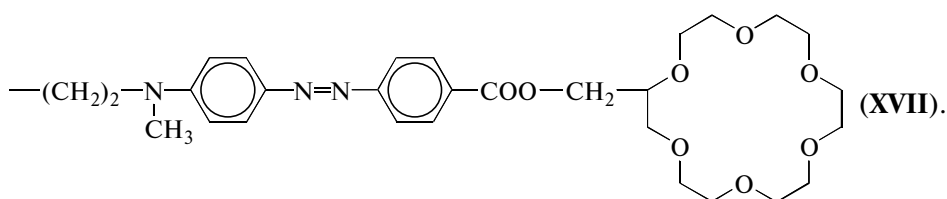
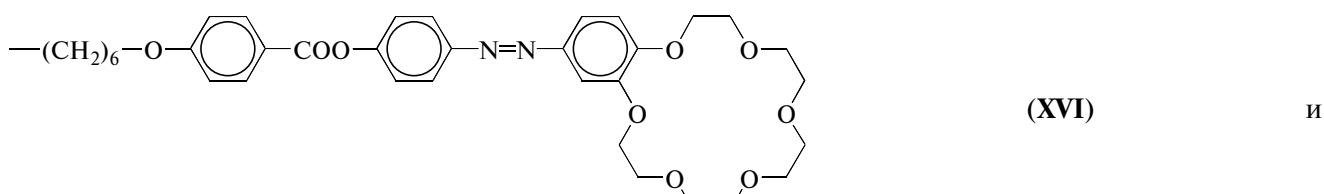
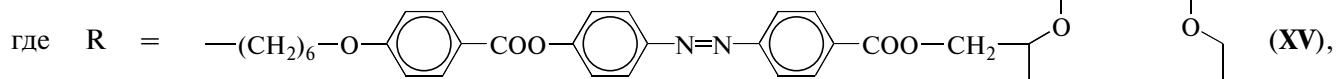
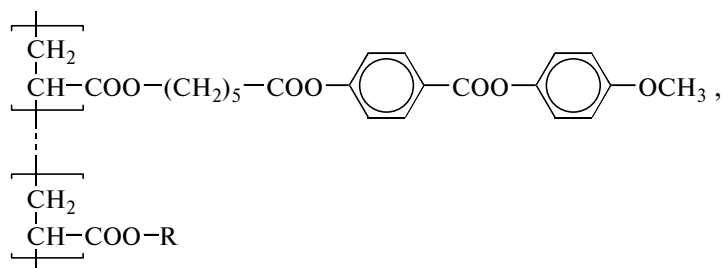
К настоящему времени исследователями разных стран синтезировано и изучено громадное количество фотохромных ЖК-полимеров и сополимеров, содержащих самые разнообразные типы фотохромов и красителей [6, 53, 110, 132]. Возможность управления их молекулярной и супрамолекулярной структурой с помощью света выдвигает такие системы на одно из первых мест среди “умных” материалов. Известно, что фоточувствительные и свету управляемые системы играют не только значительную роль в живой природе (например, в процессах фотосинтеза), но уже давно стали неотъемлемой частью разнообразных технических и бытовых приборов и устройств. Однако возможности их использования могут быть значительно расширены за счет включения в состав фотохромных макромолекул ЖК-полимеров дополнительных функциональных фрагментов, способных участвовать в специфических химических реакциях, индуцированных светом (за счет перестройки их молекулярной структуры), или, наоборот, способных

вызывать определенные изменения в электронных спектрах поглощения макромолекул, что сказывается на их реакционной способности. Другими словами, речь идет о возможности создания на основе ЖК-полимеров свету управляемых селективных сенсорных устройств.

Первые попытки молекулярного дизайна такого рода систем были недавно предприняты нами путем синтеза бинарных сополимеров, состоящих из мезогенных звеньев и комбинированных фотохромных азобензол- и краун-эфирсодержащих фрагментов [10, 45].

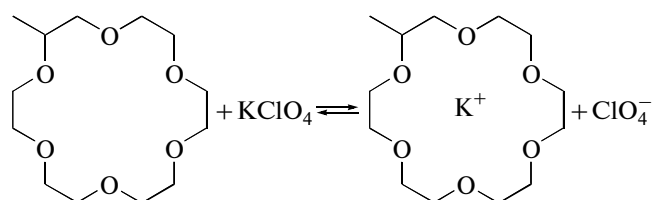
Известно, что низкомолекулярные краунсодержащие соединения, химически связанные с фоточувствительными и флуоресцентными фрагментами, исследуются с целью создания сложных супрамолекулярных химических и металлоорганических сенсоров, которые, как правило, тем или иным способом включают в состав полимерной матрицы для удобства их практического использования [133].

В работах [10, 45] мы решили соединить в одном мономерном звене фотохромные функции азобензольных фрагментов с комплексообразующими свойствами краунэфиров, химически “включив” их в состав ЖК-полимера. Таким образом было получено несколько серий фотохромных краунсодержащих ЖК-сополимеров разного состава, способных к *E-Z*-изомеризации под действием света и комплексообразованию с ионами щелочных и щелочноземельных металлов.



Исследование фазового поведения сополимеров XV–XVII показало, что несмотря на значительный размер и высокую концентрацию краун-эфирсодержащих групп, вплоть до 40–50 мол. %, эти ЖК-полимеры образуют нематический тип мезофаз, свойственный гомополимеру второго фенилбензоатного мономера. В зависимости от строения и состава температура изотропизации составляет не менее 60–80°C; однако дальнейшее увеличение содержания объемных боковых групп приводит к полной аморфизации образцов.

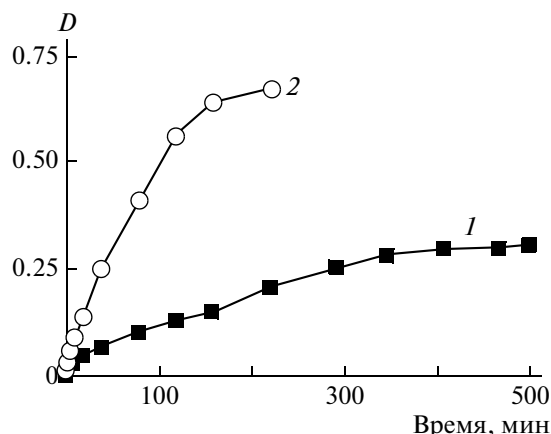
Все краунсодержащие сополимеры легко образуют устойчивые комплексы с перхлоратом калия, характеризующиеся высокими константами связывания:



Комплексообразование мало сказывается на скорости *E-Z*-изомеризации азобензольных групп, однако скорость обратной термической *Z-E*-изомеризации комплексов с перхлоратом калия в

~2 раза ниже, чем скорость изомеризации исходных “незакомплексованных” образцов. Изучение фотооптических процессов обнаружило, что присутствие концевых краунсодержащих групп в составе макромолекул сополимеров XV–XVII не препятствует процессам кооперативной фотоориентации боковых заместителей под действием облучения, так как это наблюдалось для азобензолсодержащих сополимеров, не содержащих краунсодержащих групп. Рисунок 18 показывает кинетику роста фотоиндуцированного дихроизма *D* для одного из исследованных нами сополимеров XV. Видно, что чем больше концентрация фотохромных групп, тем быстрее достигается фотоstationарное состояние и тем выше значения дихроизма *D*<sub>ст</sub>.

Однако комплексообразование с KClO<sub>4</sub> приводит к существенному подавлению процесса кооперативной фотоориентации боковых групп пленок сополимеров, что связано со снижением тенденции к ЖК-упорядочению их комплексов. Причем значения фотоиндуцированного дихроизма уменьшаются более чем в 2 раза. Так, значения дихроизма для пленок сополимеров, показанных на рис. 18, после комплексообразования равны 0.13 и 0.24 для сополимеров XV, содержа-



**Рис. 18.** Кинетика роста дихроизма в процессе УФ-облучения пленок сополимера XV, содержащего 28 (1) и 57 мол. % фотохромных групп (2).  $D_{ст} = 0.31$  (1) и 0.67 (2).

щих 28 и 57 мол. % азо-краунсодержащих групп соответственно.

Предварительные результаты, полученные на основе новых фотохромно-ионофорных ЖК-полимеров, открывают интересные перспективы создания молекулярных сенсорных устройств, сочетающих функции связывания катионов металлов, их оптического детектирования с возмож-

ностью фотоуправления процессом комплексообразования.

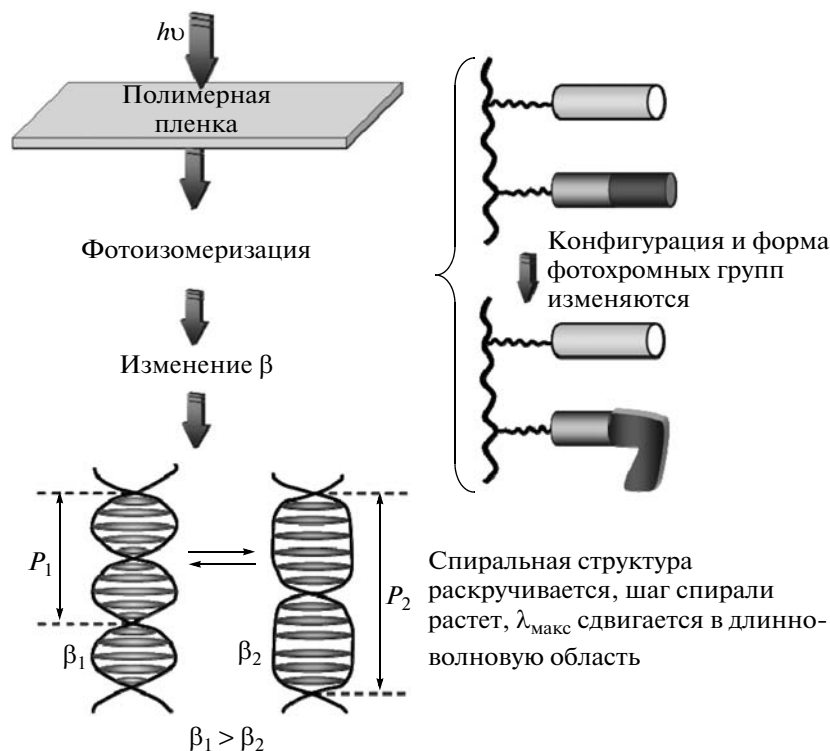
## ХИРАЛЬНО-ФОТОХРОМНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЖК-СИСТЕМЫ

### Общие принципы фоторегулирования оптических свойств

В предыдущих разделах были рассмотрены принципы фоторегулирования оптических свойств нематических и аморфизованных ЖК-полимеров, которые позволяют создавать фотоактивные материалы для черно-белой записи и хранения оптической информации. Однако значительно большие возможности открывает использование ЖК-полимеров, проявляющих холестерический тип мезофазы. **В этом случае оказывается возможным получать световые и электроуправляемые материалы и создавать полимерные пленки для записи цветного изображения.**

Основная концепция получения таких материалов заключается в синтезе хирально-фотохромных сополимеров или получении холестерических смесей на основе нематических полимеров с низкомолекулярными хиральными и фотохромными допантами.

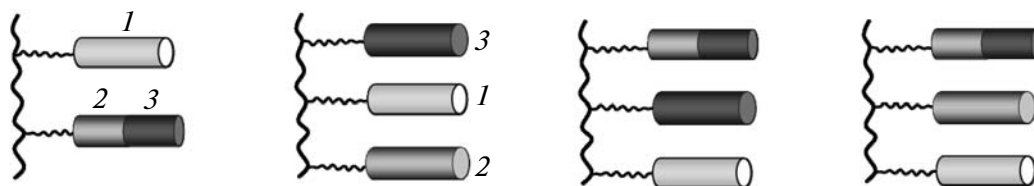
Помимо двойных и тройных сополимеров мы использовали смеси некоторых из представлен-



**Рис. 19.** Раскрутка холестерической спирали в пленке ЖК-сополимера, содержащего хирально-фотохромные звенья, под действием УФ-облучения.

ных ниже сополимеров с низкомолекулярными хиральными и фотохромными допантами, а так-

же бинарные смеси хиральных и фотохромных сополимеров [134–153]:



Все представленные здесь полимерные системы содержали мезогенные (1), хиральные (2) и фотохромные группы (3), что при их определенных соотношениях обеспечивало формирование холестерической мезофазы. Примеры некоторых соединений, использованных нами в качестве указанных выше групп, были рассмотрены в разделе “Фотохромные ЖК-полимеры”.

На рис. 19 схематически показан принцип регулирования спиральной структуры холестерического полимера под действием света для сополимера, содержащего комбинированную хирально-фотохромную группу.

Облучение полимерной пленки вызывает фотохимическую *E-Z*-изомеризацию фотохромных групп, которые, будучи непосредственно связаны с хиральными фрагментами, меняют не только

конфигурацию, но и форму боковой группы. Последнее в свою очередь вызывает понижение закручивающей силы  $\beta$  ( $\beta_2 < \beta_1$ ) хиральной добавки за счет уменьшения ее анизотрии (рис. 19). В соответствии с уравнением (5) уменьшение величины  $\beta$  ведет к раскрутке холестерической спирали  $P_2 > P_1$ , что сопровождается сдвигом пика селективного отражения света в длинноволновую спектральную область. К аналогичному результату (раскрутке спирали) приводит облучение смеси нематических сополимеров, содержащих изомеризующиеся хирально-фотохромные допантами.

Некоторые значения величин закручивающей силы  $\beta$  для синтезированных нами хирально-фотохромных допантов приведены ниже.

Строение хирально-фотохромного допанта	$\beta$ , мкм <sup>-1</sup>
<p>Циннамоильные производные изосорбида</p>	40
<p>Ментолсодержащие производные</p>	12
	10
<p>Азо-бензилиденментаноновый допант</p>	9

Как видно, чем больше жесткость и анизотропия молекул, тем больше величина  $\beta$ .

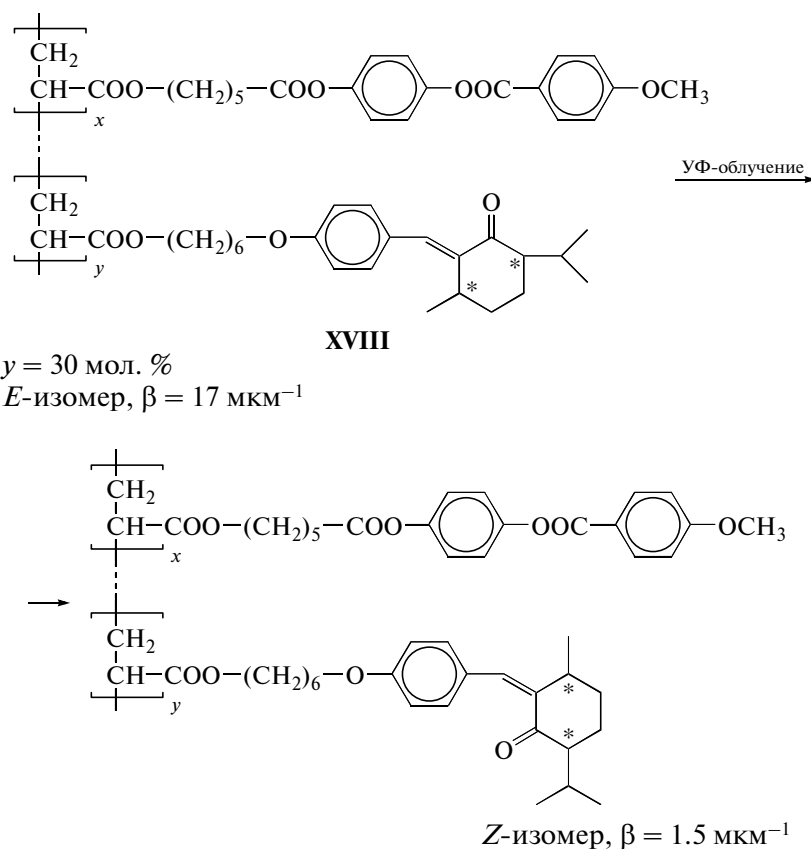
Таким образом, используя свет в качестве внешнего управляющего поля, можно эффективно регулировать оптические свойства полимерных пленок, локально меняя их супрамолекулярную структуру и оптические свойства при широком варьировании цветовой гаммы полимерных пленок.

*Бинарные ЖК-сополимеры,  
содержащие комбинированные хирально-  
фотохромные фрагменты*

Прежде всего рассмотрим наиболее простые бинарные холестерические сополимеры с хирально-фотохромными фрагментами, входящими в состав одного мономерного звена. Планарно ориентированные пленки этих сополимеров характеризуются селективным отражением циркулярно

поляризованного света. При этом длина волны максимума селективного отражения  $\lambda_{\text{макс}}$  зависит от содержания хиральных боковых групп и температуры.

Как следует из рис. 20, величина  $\lambda_{\text{макс}}$  пленок сополимеров может широко варьироваться при изменении концентрации хиральных групп. Чем выше концентрация хиральных звеньев, тем сильнее скручена спираль и меньше величина шага спирали и длина волны селективного отражения. Таким образом, меняя концентрацию хиральных групп, можно получить стабильные полимерные пленки с величиной  $\lambda_{\text{макс}}$ , покрывающей очень широкую спектральную область от 400 до 1600 нм. Ниже в качестве примера показана фотохимическая *E-Z*-изомеризация бензилиден-ментаноновых групп одного из синтезированных нами сополимеров.



Как видно, значение  $\beta$  для *Z*-изомера после облучения на порядок меньше, чем исходного *E*-изомера, что и вызывает сдвиг  $\lambda_{\text{макс}}$  в ИК-область. Кинетика раскрутки спирали для разных температур показана на рис. 21. Чем выше температура,

при которой происходит облучение, тем интенсивнее протекает процесс изомеризации. Важно отметить, что для получения пленки заранее заданного цвета и с требуемыми оптическими свойствами достаточно прекратить облучение в соот-

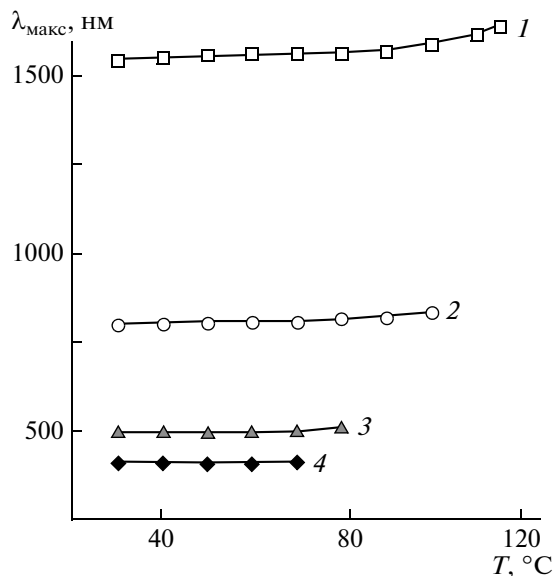


Рис. 20. Температурные зависимости длины волны максимума селективного отражения света для сополимеров XVIII, содержащих 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 мол. % (4) хирально-фотохромных звеньев.

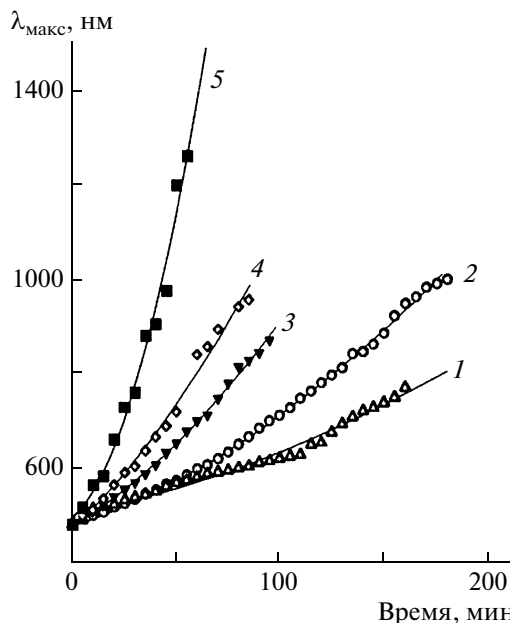


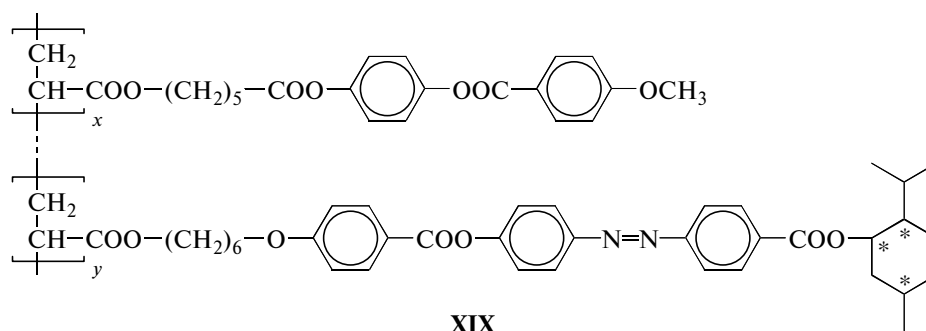
Рис. 21. Кинетика раскрутки спирали для хирально-фотохромного сополимера XVIII при 25 (1), 60 (2), 80 (3), 100 (4) и 115°C (5).

ветствующий момент времени; так как рассмотренный процесс изомеризации является необратимым, цвет полимерной пленки будет полностью сохранен и не изменится при хранении в течение многих лет.

Цветные полимерные пленки могут быть с успехом использованы для записи и хранения информации. УФ-облучение такой пленки через специальный шаблон вызывает раскрутку спирали в локально облученных местах, и  $\lambda_{\text{макс}}$  сдвигается в длинноволновую спектральную область, что позволяет записывать цветное изображение на цветном фоне. Однако, поскольку реакция *E*-

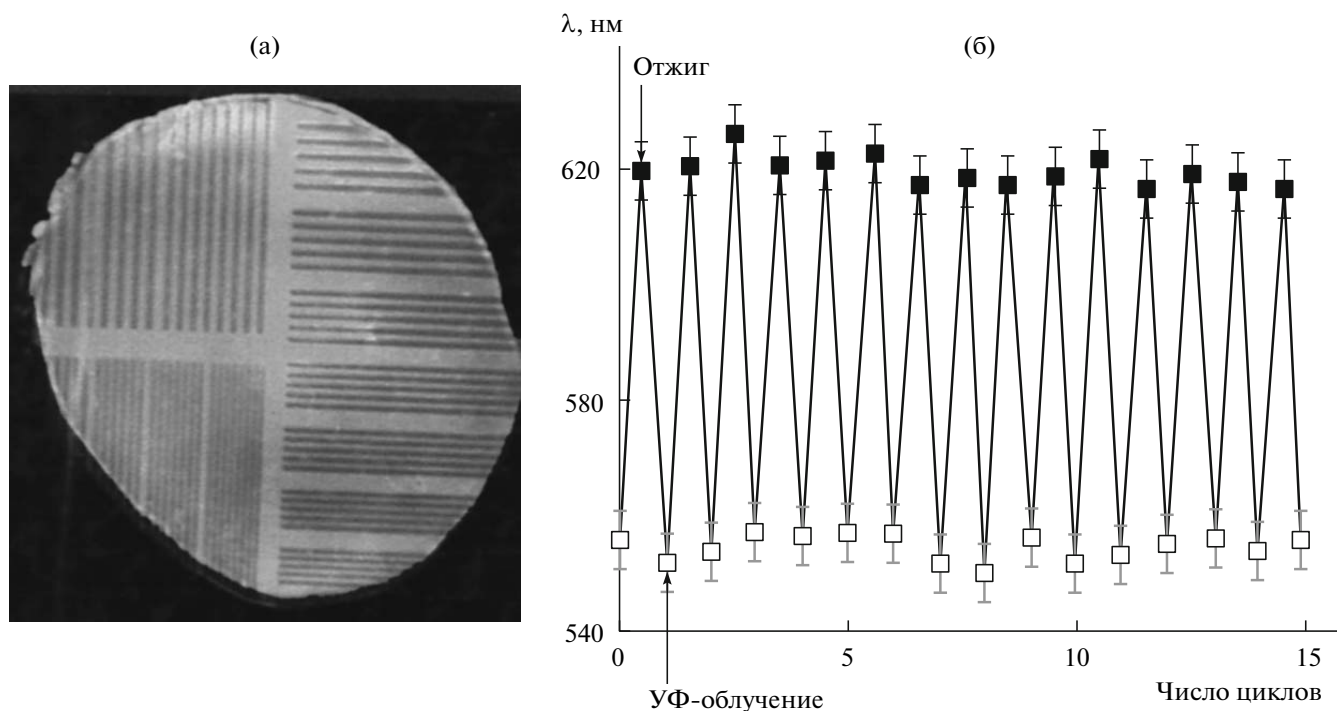
*Z*-изомеризации бензилиденментаноновых фрагментов необратима, запись является одноразовой, что в определенной степени ограничивает использование подобных материалов. Примеры цветной записи изображений можно найти в наших работах [137, 144].

Для получения **реверсивных ЖК-материалов** были использованы ЖК-сополимеры, содержащие наряду с хиральными ментаноновыми группами уже хорошо исследованные нами азобензольные фрагменты, *E*-*Z*-изомеризация которых является обратимой [138, 152, 153]:



Сополимер XIX, содержащий 20 мол. % азобензольных звеньев, в широком температурном интервале образует холестерический тип мезофазы ( $T_c = 25^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{изотр}} = 115^\circ\text{C}$ ). Пленка сополимера

селективно отражает свет в зеленой области ( $\lambda_{\text{макс}} = 540 \text{ нм}$ ); УФ-облучение сдвигает этот пик в длинноволновую красную область спектра — 620 нм, а последующий нагрев пленки за счет об-



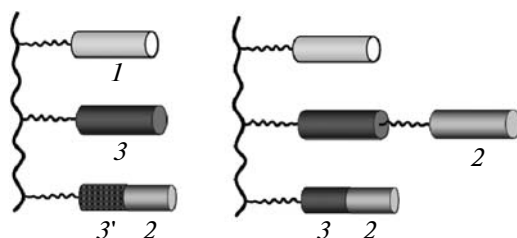
**Рис. 22.** Пример записанной информации в виде тест-решетки (а) и обратимость записи (б) для сополимера XIX. В каждом цикле пленку сополимера облучали УФ-светом при  $90^{\circ}\text{C}$  и затем отжигали 20 мин при той же температуре.

ратной *Z-E*-изомеризации стимулирует закрутку спиральной структуры.

На рис. 22 приведен пример обратимо записи. Исходная пленка зеленого цвета после УФ-облучения приобретает красный цвет и после отжига возвращается в исходное состояние. Важной особенностью полученных нами пленок является их высокая стабильность, что проявляется в возможности многократной записи и стирания оптической информации без существенных потерь цветовых характеристик [142, 144].

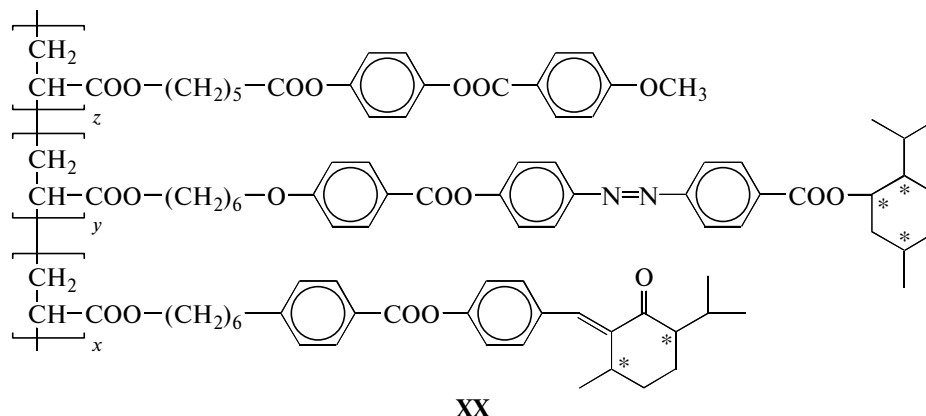
#### *Тройные ЖК-сополимеры, проявляющие двойной фотохромизм*

Несомненный интерес вызывают более сложные многофункциональные сополимеры, состоящие из трех типов звеньев, содержащих мезогенные (1), различные по строению фотохромные (3, 3'), хиральные (2) и хирально-фотохромные (3 и 2, 3' и 2) группы, по-разному связанные друг с другом [147, 148]:



Наличие двух различных фотохромных (3 и 3') фрагментов в одной макромолекуле позволяет индуцировать их отдельную изомеризацию, используя разную длину волн све-

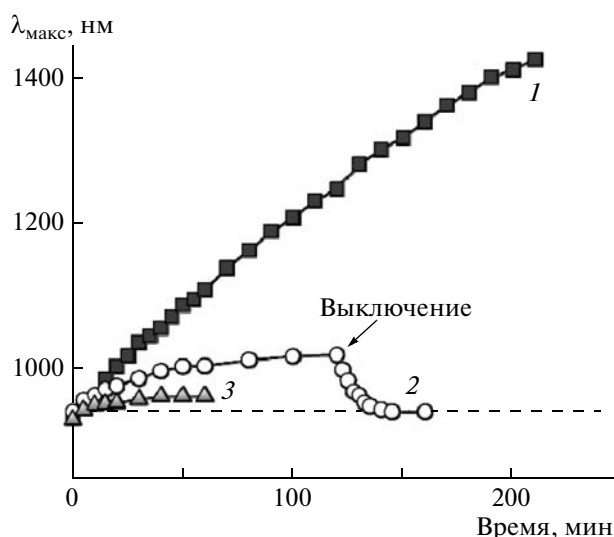
тового облучения. Пример одного из таких сополимеров XX демонстрирует возможность проявления двойного фотохромизма (рис. 23):



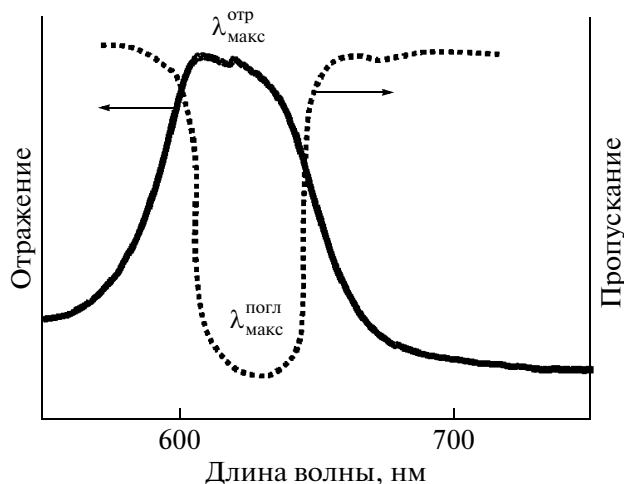
При УФ-облучении (365 нм) пленок этого сополимера преимущественно происходит *E-Z*-изомеризация ментановых групп и наблюдается необратимая раскрутка спирали (рис. 23, кривая 1). После прекращения облучения для разных промежутков времени оптические свойства пленки необратимо фиксируются. Облучение поляризованным видимым светом (450, 550 нм) ведет к обратимой *транс-цис*-изомеризации азобензольных групп, что также сопровождается раскруткой

спирали, но в значительно меньшей степени (рис. 23, кривые 2 и 3). Однако отжиг полимерных пленок позволяет вернуться к исходному значению  $\lambda_{\text{макс}}$  (рис. 23, кривая 2).

Такие тройные сополимеры характеризуются различным "откликом" на воздействие света с варьируемой длиной волны и могут быть использованы как для обратимой, так и необратимой записи оптической информации. Двойной фотохромизм тройных сополимеров позволяет осуществлять в одном и том же образце запись оптической ин-



**Рис. 23.** Влияние УФ- и видимого света на величину  $\lambda_{\text{макс}}$  для сополимера XX в процессе его облучения.  $\lambda_{\text{обл}} = 550$  (1),  $>450$  (2) и 365 нм (3).



**Рис. 24.** Принцип записи информации, основаны на совпадении пиков отражения и поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{отр}} \approx \lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$ ).



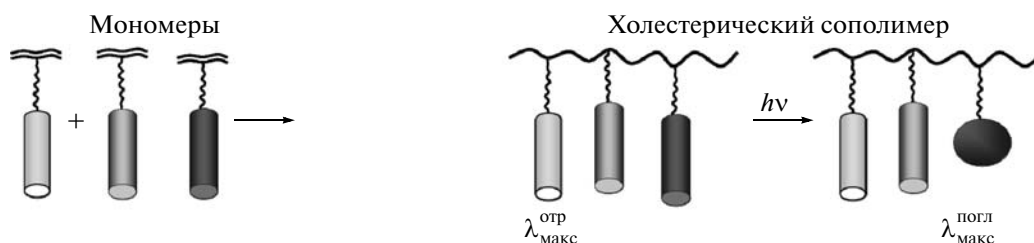
формации “двух типов”: во-первых, при помощи варьирования шага спирали (и  $\lambda_{\text{макс}}$ ) (за счет коротковолнового света, например, 365 нм – необратимая запись), а во-вторых – за счет фотоиндуцированного двулучепреломления (при помощи поляризованного света с  $\lambda \geq 550$  нм – обратимая запись).

*Тройные сополимеры – сочетание фотохромизма с оптическими свойствами холестерической мезофазы*

**С использованием тройных сополимеров нами разработан подход к созданию нового класса**

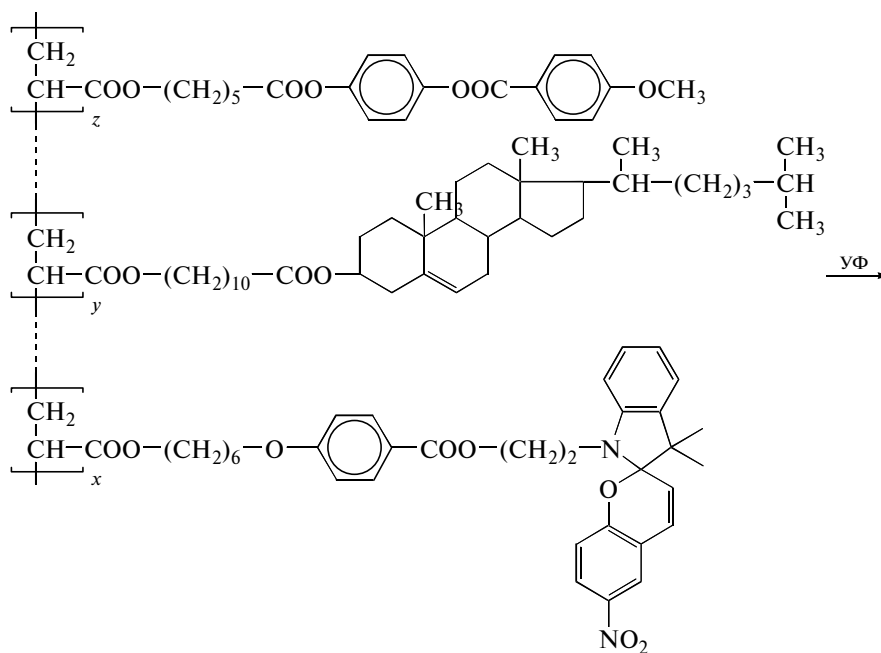
**материалов с регулируемыми фотооптическими свойствами, основанный на совпадении пиков селективного отражения с пиком поглощения.**

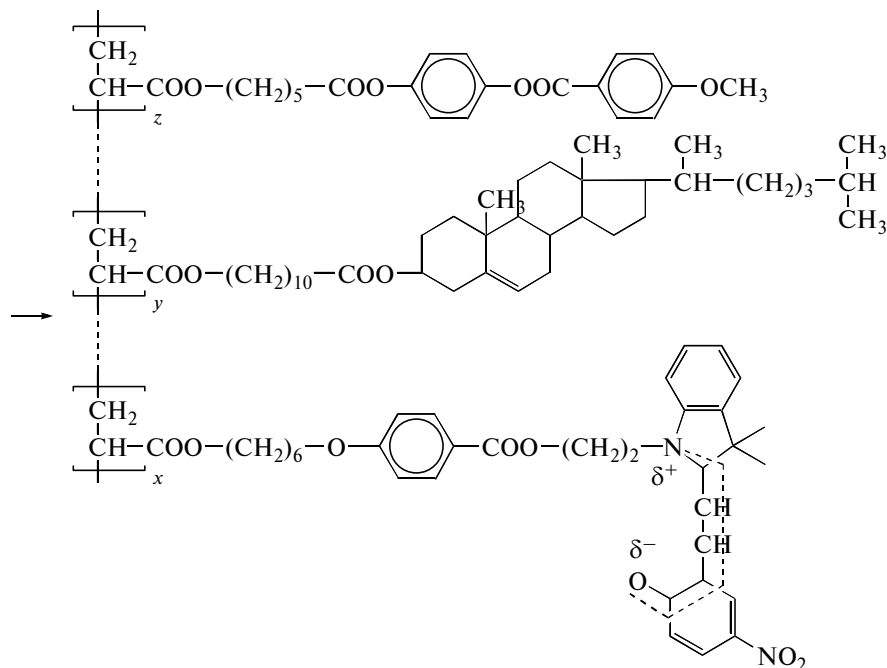
Для этого необходимо синтезировать хирально-фотохромный тройной сополимер, состав которого подбирается таким образом, чтобы максимум селективного отражения света  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{отр}}$  совпадал с максимумом поглощения  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}}$  изомера фотохромного фрагмента, образующегося в процессе облучения (рис. 24) [138, 139]:



Данная концепция была реализована нами путем синтеза тройного сополимера, содержащего нематогенные фенолбензоатные ( $z =$

$= 70$  мол. %), хиральные холестериновые ( $y = 20$  мол. %) и фотохромные спиропирановые звенья ( $x = 10$  мол. %):





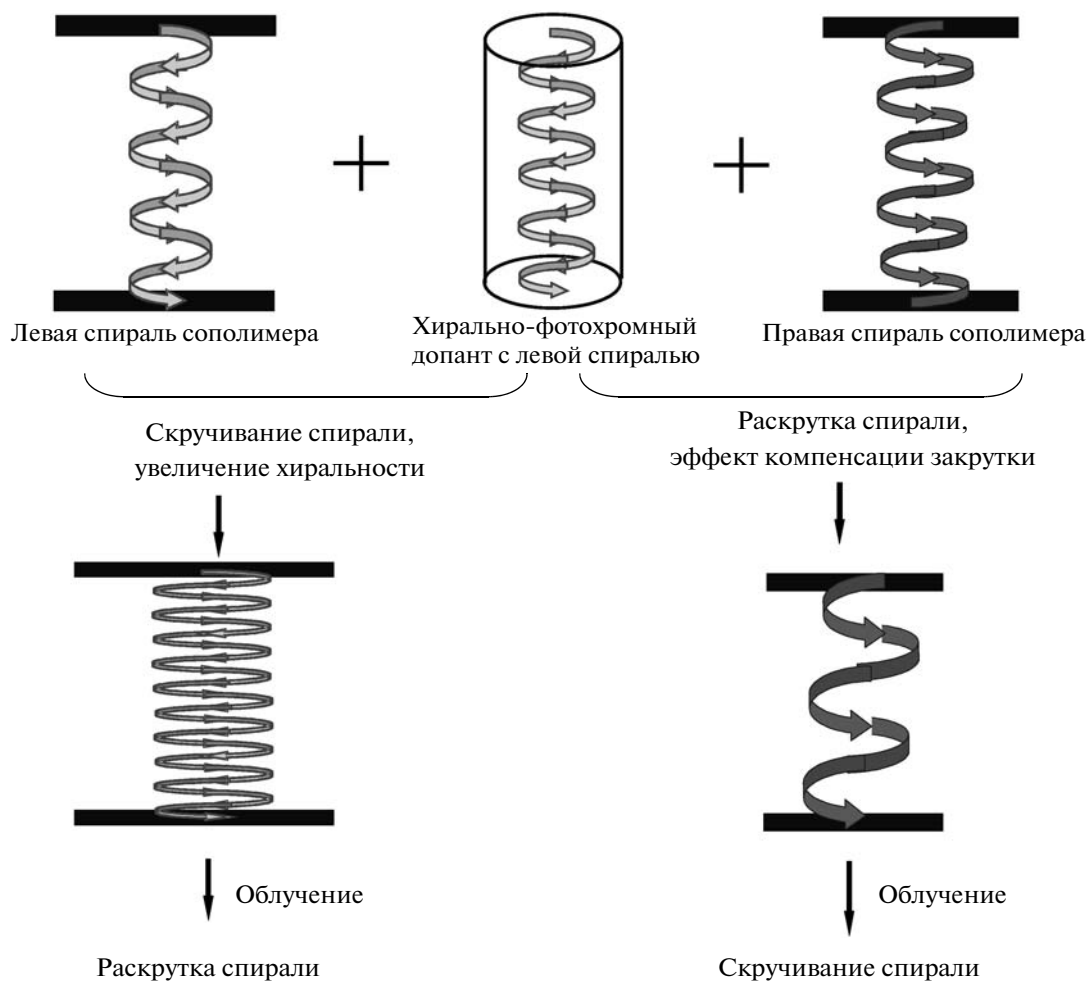
Влияние УФ-облучения на планарно-ориентированную пленку сополимера приводит к существенным изменениям спектра пропускания (рис. 25а, кривые 1–3). В области селективного отражения света ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{отр}} = 550\text{--}575\text{ нм}$ ) появляется хорошо выраженный пик поглощения мероцианиновой формы спиропирана ( $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}} = 575\text{ нм}$ ), образующейся в ходе фото процесса (рис. 25а, кривая 3). По достижении стационарного состояния пропускание образца становится равным нулю (рис. 25а). Параллельно с этим существенно меняются и спектры кругового дихроизма (КД) (рис. 25б, кривые 1–3). Исходные пленки сополимера характеризуются селективным отражением левоциркулярно поляризованного света — в спектрах КД наблюдается интенсивный пик, максимум которого совпадает с  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{отр}}$  (рис. 23б). Однако в процессе УФ-облучения пленки пик КД практически полностью вырождается (рис. 25б, кривые 2 и 3).

Таким образом, селективное отражение в локально облученных местах пленки заменяется поглощением, что дает возможность использовать подобные полимеры для записи информации. На рис. 25в приведена микрофотография пленки со-

полимера, облученного через маску. Светлые области соответствуют необлученным областям, темные линии — облученным участкам образца, содержащим мероцианиновую форму спиропирана. Подобные результаты были также получены нами с фотохромными ЖК-полимерами, содержащими диарилэтиленовые фрагменты [149].

*Смеси низкомолекулярных хирально-фотохромных допантов с ЖК-сополимерами, имеющие разные направления закрутки спиральной структуры*

Получение и исследование таких смесей открывает новые интересные возможности для создания ЖК-материалов с контролируемыми оптическими свойствами и возможностью управления шагом периодической структуры, позволяя **не только раскручивать** (как было показано выше), но и **скручивать холестерическую спираль**. Приведенная схема показывает принцип регулирования шага и направления закрутки холестерической спирали для ЖК сополимера с левой и правой спиралью при введении небольшого количества (5–10 мол. %) “левого” хирально-фотохромного допанта до и после УФ-облучения таких смесей.



Введение левовращающего хирально-фотохромного допанта в ЖК-сополимер с левой спиралью способствует увеличению хиральности и дополнительной закрутке спиральной структуры (шаг спирали уменьшается). В то же время введение того же левовращающего допанта в ЖК-сополимер с правой спиралью вызывает раскрутку спирали ЖК-сополимера за счет частичной компенсации ее положительного знака (шаг спирали увеличивается).

Дальнейшее УФ-облучение указанных выше систем приводит к абсолютно противоположным эффектам. В первом случае в силу понижения закручивающей силы допанта  $\beta$  спираль ЖК-сополимера раскручивается. Во втором случае после облучения холестерическая спираль сополимера закручивается, поскольку компенсационный эффект допанта (имеющего

противоположный знак спирали по отношению к сополимеру) подавляется из-за понижения величины  $\beta$ .

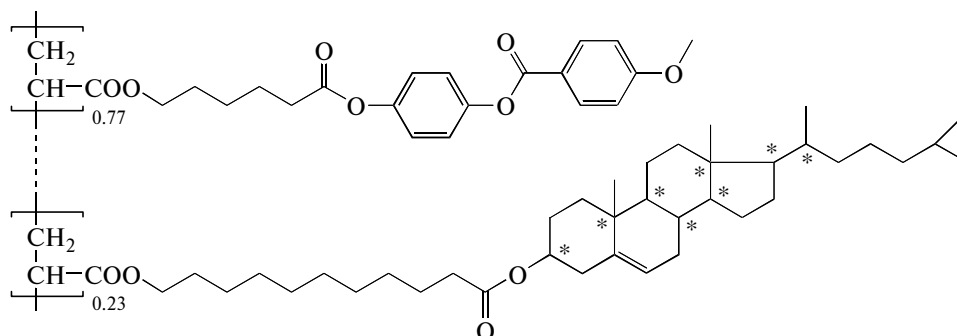
Представленная здесь концепция получила прекрасное экспериментальное подтверждение в наших работах на примере хиральных сополимеров, содержащих холестериновые и ментольные фрагменты [142, 154].

#### Смеси

##### двух холестерических сополимеров

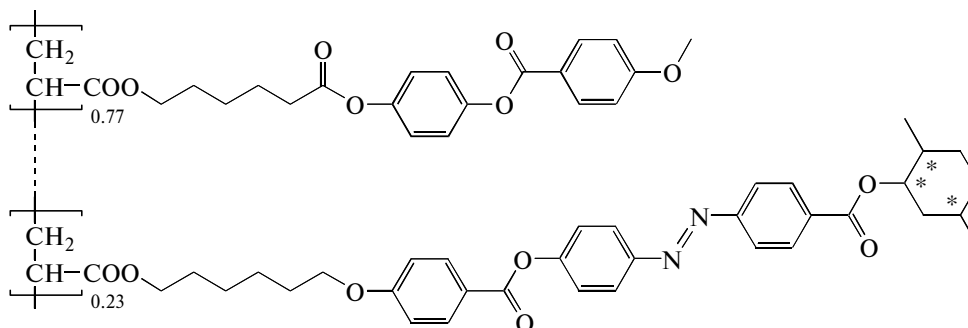
Особый интерес представляет изучение бинарных смесей холестерических сополимеров, демонстрирующих формирование в одном образце двух отдельно сосуществующих спиральных структур, характеризующихся индивидуальными оптическими свойствами. На основе синтезированных нами двух холестерических сополимеров XXII и XXIII, имеющих близкие, но не очень вы-

сокие значения ММ и сильно различающихся областей селективного отражения света ( $\lambda_{\text{макс}}^1$  и  $\lambda_{\text{макс}}^2$ ), были приготовлены смеси, взятые в соотношении 1 : 1.



$$M_n = 1.3 \times 10^4; M_w/M_n = 2.6; \lambda_{\text{макс}}^1 = 670 \text{ нм}$$

XXII



$$M_n = 1.8 \times 10^4; M_w/M_n = 2.8; \lambda_{\text{макс}}^2 = 1300 \text{ нм}$$

XXIII

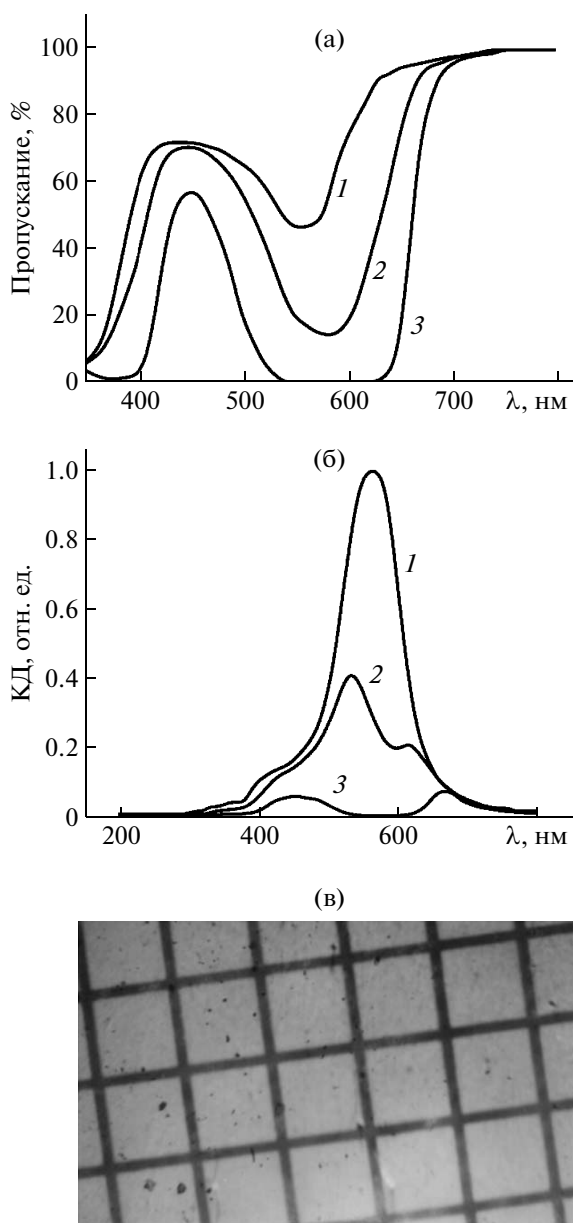
Исследования их фазового состояния и оптических свойств показали, что компоненты смеси не смешиваются между собой, и смесь характеризуется двумя пиками селективного отражения  $\lambda_{\text{макс}}^1$  и  $\lambda_{\text{макс}}^2$ , соответствующими исходным компонентам (рис. 26а). На рис. 26б показаны температурные зависимости пиков селективного отражения света для исходных сополимеров XXII и XXIII и их смесей. Как видно, они действительно практически совпадают. УФ-облучение смеси вызывает изомеризацию азобензольных фрагментов сополимера XXII, что сопровождается понижением  $\beta$  и сдвигом  $\lambda_{\text{макс}}^2$  в длинноволновую область (~1600 нм). Однако этот сдвиг полностью обратим, и отжиг образца возвращает  $\lambda_{\text{макс}}^2$  к исходному значению (~1300 нм) (рис. 26в). В то же время положение пика в видимой области спектра не меняется при облучении [155].

Таким образом, полимерные холестерические смеси представляют собой уникальные матери-

лы, характеризующиеся двумя пиками селективного отражения; положение одного может обратимо регулироваться под действием света, при сохранении неизменным положения первого пика.

#### *Холестерические смеси с фотонастраиваемой поляризованной флуоресценцией*

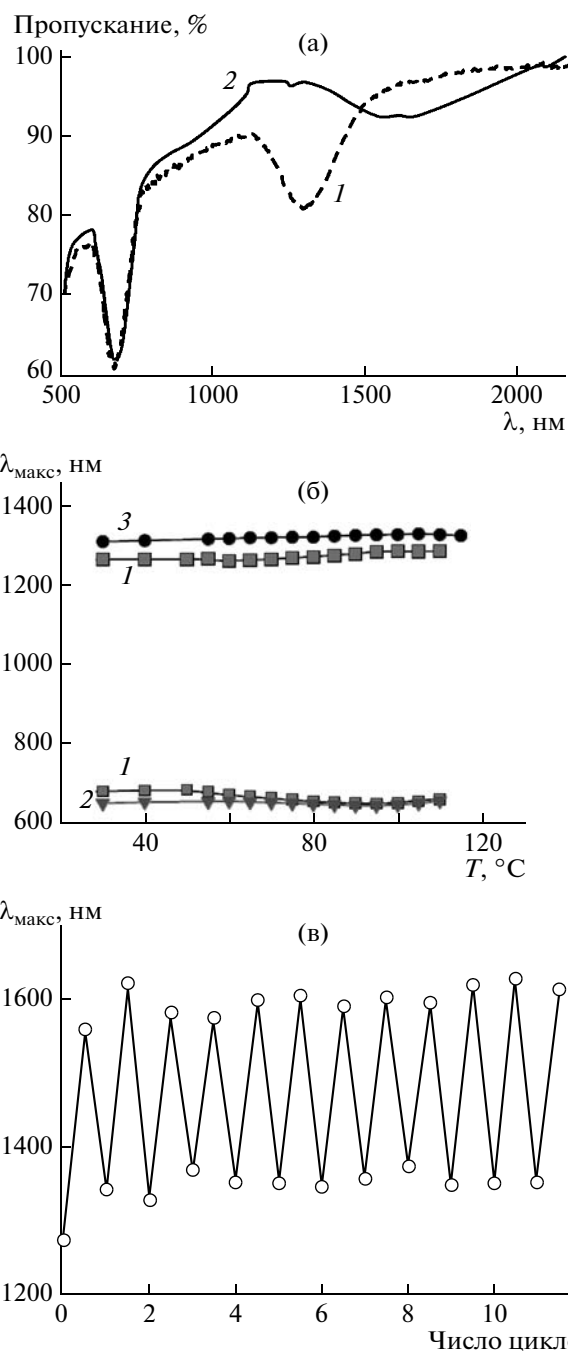
Супрамолекулярная спиральная структура холестерических полимеров может быть с успехом использована как матрица, выполняющая роль “хозяина”, контролирующего поведение введенных в нее гостевых молекул флуоресцентных, люминесцентных или лазерных красителей. Возбуждение молекул “гостя” под действием света приводит к фотонной эмиссии, при которой спиральная периодическая структура холестерического полимера контролирует характер “распространения” этой эмиссии (рис. 27). Более того, полимерная матрица, а точнее, спиральная структура матрицы, если в ее состав введен фотохром-



**Рис. 25.** Спектры пропускания (а) и кругового дихроизма (КД) (б) во время УФ-облучения (337 нм) тройного сополимера XXI (1 – до облучения, 2 – после 30 с облучения и 3 – после достижения стационарного состояния); в – оптическая микрофотография пленки сополимера после УФ-облучения через маску.

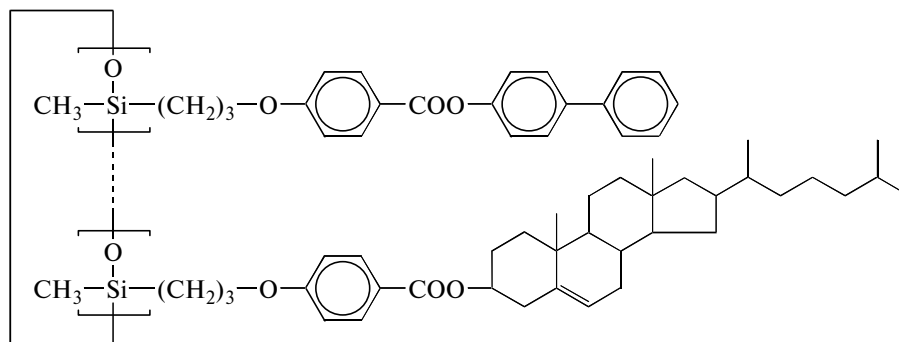
ный фрагмент, может сама “регулироваться” при воздействии облучения с длиной волны, отличной от длины волны, “возбуждающей” “гостевые” молекулы [42, 145, 156, 157].

**Таким образом, раскручивая или скручивая спираль и меняя при этом ее шаг под действием светового излучения, можно одновременно влиять на длину волны фотонной эмиссии, получая тем самым уникальные фотонастраиваемые оптические устройства.**

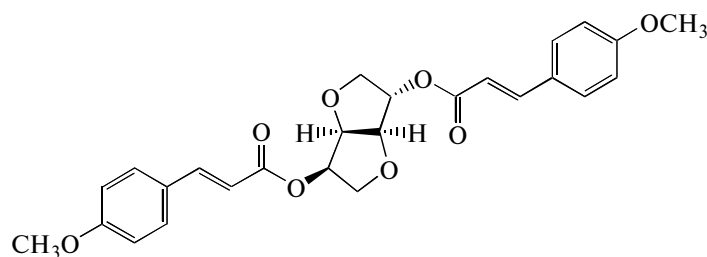


**Рис. 26.** Оптические и фотооптические свойства смесей холестерических сополимеров XXII и XXIII. а – Спектры пропускания смесей (а) до (1) и после облучения (2); б – температурная зависимость  $\lambda_{\text{макс}}$  для смеси (1) и исходных сополимеров XXII (2) и XXIII (3); в – изменение селективного отражения света  $\lambda_{\text{макс}}$  во время УФ-облучения и отжига смеси.

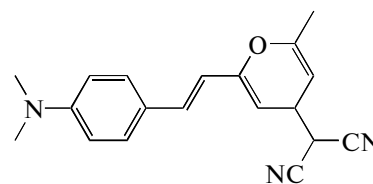
Примером такой фотонастраиваемой системы с циркулярно поляризованной люминесценцией может служить разработанная нами холестерическая ЖК-композиция XXIV, состоящая из трех компонентов [143]:



Левовращающий олигомер циклосилоксана



Правовращающий хирально-фотохромный допант (4 мас. %) (Sorb)



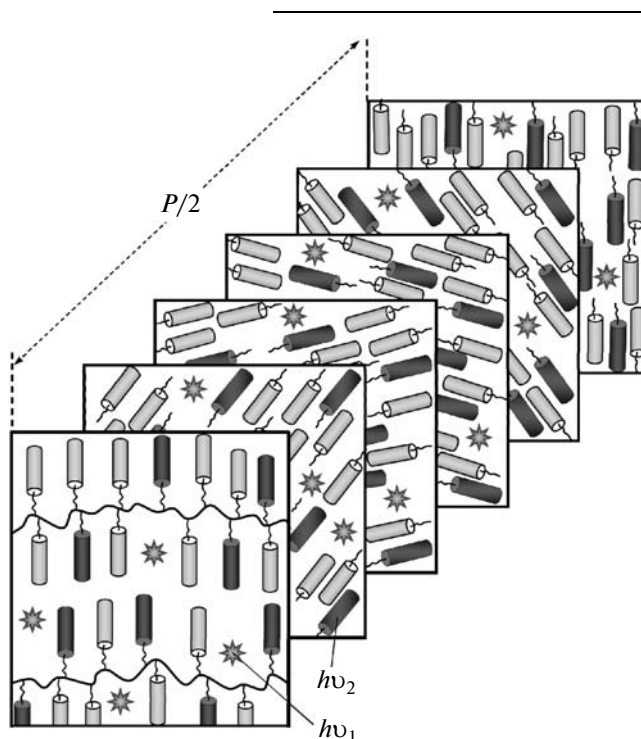
Флуоресцентный допант ДСМ (0.2 мас. %)

## XXIV

Планарно ориентированные пленки левовращающего олигомера циклосилоксана образуют холестерический тип мезофазы и селективно отражают свет при  $\lambda = 450$  нм (рис. 28, кривая 1). Добавление небольшого количества сильно вращающего правого хирально-фотохромного допанта – производного изосорбида (Sorb) раскручивает спираль и смещает область селективного отражения света в длинноволновую область ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 700$  нм) (рис. 28, кривая 2).

Однако последующее УФ-облучение (365 нм) смеси, вызывая *E-Z*-изомеризацию допанта, резко понижает его закручивающую силу, подавляя тем самым раскрутку холестерической спирали олигомера циклосилоксана. Результатом этого является скручивание спирали, и, как это хорошо видно из рис. 28, пик селективного отражения света сдвигается в коротковолновую область, демонстрируя влияние времени облучения на положение его максимума (рис. 28, кривые 3–6).

Однако наиболее интересно, что “голубой сдвиг”  $\lambda_{\text{макс}}$  сопровождается модуляцией спектра флуоресценции ДСМ (рис. 29, кривые 1, 2). При этом интенсивность и положение правоциркулярно поляризованного света после облучения не меняются, в то время как положение и интенсивность левоциркулярно поляризованного света (кривая 4), знак которого совпадает со знаком “левого холестерика”, претерпевают значительное изменение. Спектр флуоресценции превращается в дублет (кривая 2), максимум пика кото-



**Рис. 27.** Схема холестерической спиральной структуры фотохромного ЖК-сополимера, содержащего молекулы “гостя” (показано звездочкой), возбуждаемые светом  $h\nu_1$  и генерирующие эмиссию. Шаг спирали холестерической структуры фоторегулируется с помощью другой длины волны облучения  $h\nu_2$ , воздействующего на фотохромные группы сополимера (показаны темным цветом).

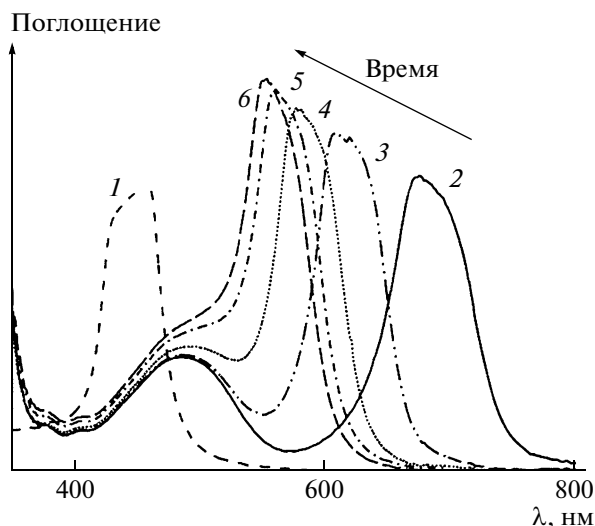


Рис. 28. Спектры поглощения исходного олигомера циклосилоксана до (1) и после введения допанта (2), а также ЖК-смеси XXIV после УФ-облучения в течение 0 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5) и 40 мин (6).

рого строго соответствует границам запрещенной зоны stop band (показано стрелками) в соответствии с теорией.

Таким образом, флуоресцентные свойства холестерических материалов (или холестерических смесей) могут эффективно изменяться путем фотохимической настройки шага холестерической спирали, что открывает новые возможности для двумерной и трехмерной записи и хранения информации. Примеры цветных изображений, записанных на флуоресцентных образцах смеси XXIV, подвергнутых облучению в различные промежутки времени, представлены в нашей работе [143].

#### ФОТОПОЛИМЕРИЗУЕМЫЕ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ ЖК-СМЕСИ

Новые стабильные полимерные ЖК-материалы могут быть созданы на основе различных ЖК-смесей, одним из компонентов которых является реакционноспособный мезогенный бифункциональный мономер, при определенных условиях (облучение, температура) полимеризующийся с образованием сетчатой структуры [158–162].

Широкие возможности создания холестерических ЖК-сеток с фоторегулируемыми свойствами мы продемонстрируем на примере получения холестерических лазеров [163, 164] и комбинированных электро- и фотоуправляемых полимер-стабилизированных холестерических материалов [165].

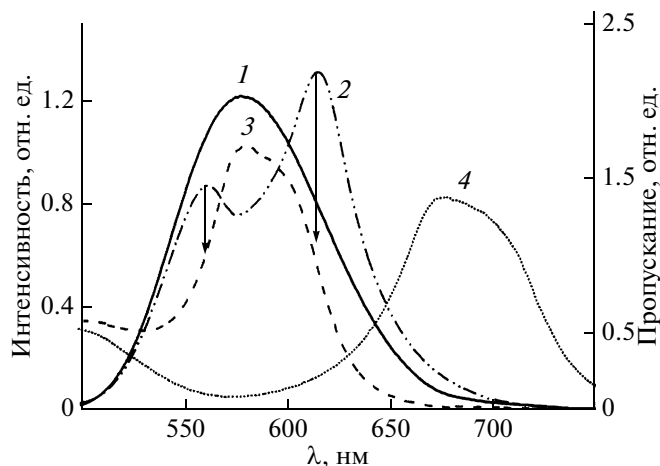


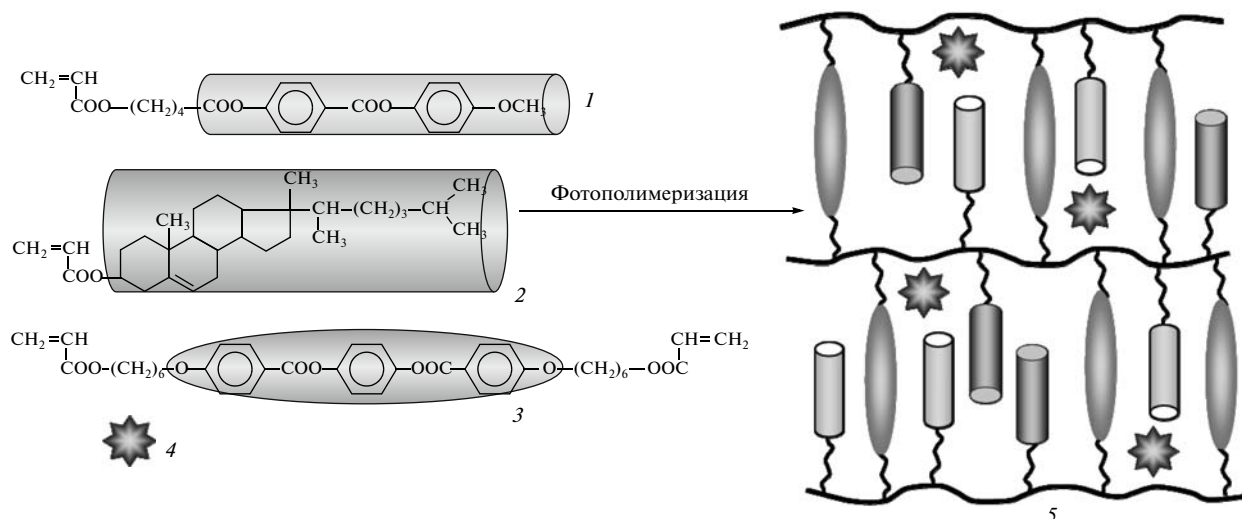
Рис. 29. Спектры циркулярно поляризованной флуоресценции (1, 2) и пропускания (3, 4) для смеси XXIV до (1, 3) и после 20 мин УФ-облучения (2, 4) соответственно.

#### Лазеры на основе холестерических сеток

Помимо создания фотонастраиваемых флуоресцентных материалов на основе холестерических полимеров, описанных в предыдущем разделе, не меньший интерес привлекают полимерные холестерики, которые могут быть использованы для создания новых типов лазерных материалов. Спиральная холестерическая структура характеризуется периодической модуляцией показателя преломления и, по существу, ее можно рассматривать как одномерный фотонный кристалл с запрещенной зоной для всех поляризаций и направлений распространения света внутри определенного интервала частот, соответствующих области селективного отражения света. Полимерные холестерики являются самоорганизующимися системами, легко образующими монодоменные пленки, характеризующиеся селективным отражением света в различных областях видимого и ИК-спектрального диапазонов.

Использование таких систем для генерации лазерного излучения основано на введении в холестерическую структуру малых добавок лазерных красителей, которые под действием внешней лазерной накачки (“внешнего” лазера) сами начинают генерировать лазерное излучение. В этом случае генерация и распространение фотонной эмиссии запрещены в области полосы селективного отражения (запрещенная зона); лазерная генерация проявляется в области длины волн, соответствующих “краю” фотонной запрещенной зоны, т.е. на “границе” полосы селективного отражения  $\lambda_{\text{макс}}$  (или пропускания).

Впервые данное явление было обнаружено и изучено на примере низкомолекулярных холесте-

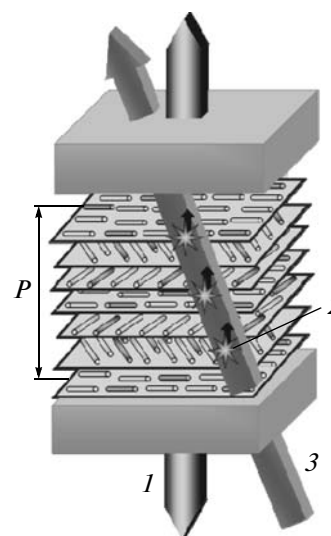


**Рис. 30.** Структурные формулы и схемы строения нематического (1), хирального (2) и бифункционального (3) мономеров в смеси с лазерным красителем (4) (смесь А), полимеризующейся под действием УФ-облучения с образованием ориентированной полимерной сетки (5).

рических жидких кристаллов, содержащих в качестве допанта лазерный краситель [166, 167]. Дальнейшие исследования, проведенные в этом направлении, продемонстрировали все возрастающий интерес как к низкомолекулярным, так и к полимерным холестерикам [163, 168–174]. Продолжая исследования, мы сконцентрировали наше внимание на создании и изучении холестерических сеток, образующихся путем фотополимеризации мономерных смесей с внедренным в них лазерным красителем (рис. 30) [163, 164]. В качестве лазерного красителя использовали краситель пирометен 597 (не более 1 мас. %), поглощающий при 526 нм и имеющий эмиссию при 575 нм; кроме того, в систему вводили фотоинициатор. Все компоненты смешивали в толуоле, после чего медленно испаряли растворитель и готовили сэндвичевую стеклянную ячейку, создавая планарную текстуру холестерического образца. В процессе полимеризации такой смеси (смесь А), которую инициировали УФ-светом, образуется полимерная сетка, сохраняющая исходно заданную мономерную структуру холестерика. Параллельно с полимерным образцом для сравнения готовили ячейку со смесью низкомолекулярного жидкого кристалла – пентилцианобифенила и хирального допанта ЦБ-15 (“Merck”) (смесь Б).

Полученные ячейки с планарной текстурой холестерика подвергали накачке с помощью внешнего YAG:Nd-лазера, одновременно записывая спектры индуцированной эмиссии (лазерного излучения) и спектры селективного отражения. Ниже дано схематическое изображение структуры холестерика со спирально расположенными мезогенами и показано направление эмиссии 1, генерируемой молекулами лазерного

красителя (отмечены звездочками 2), возбуждаемыми накачкой внешним лазером 3.



Вид спектра селективного отражения (пропускания) низкомолекулярной смеси Б (рис. 31) характеризуется наличием многочисленных четких брэгговских осцилляций, располагающихся на “крыльях” пика селективного отражения света, что свидетельствует о высоком уровне совершенства мономерной холестерической структуры. Хорошо видно, что генерируемый пик эмиссии лазерного излучения располагается в длинноволновой области “крыла” полосы селективного отражения света, совпадая с первой модой брэгговских осцилляций. Таким образом, лазерное излучение, генерируемое облучением с помощью внешнего лазера, проявляется в спектре в виде очень узкой полосы (рис. 31а, кривая 2). Порог



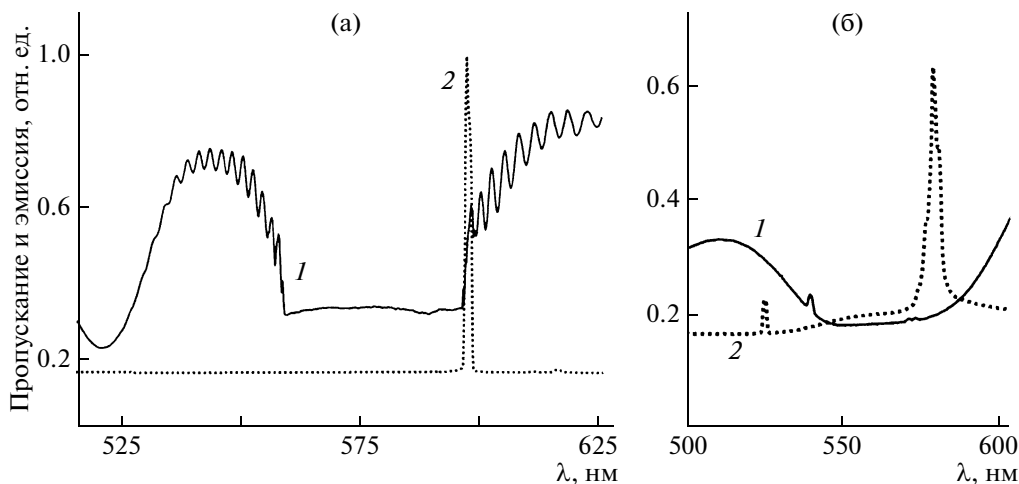


Рис. 31. Спектры селективного пропускания света (1) и лазерная эмиссия (2) от низкомолекулярной смеси Б (а) и от полимерной пленки, полученной фотополимеризацией смеси мономеров (рис. 30) (б) (толщина образцов 25 мкм).

лазерной генерации достаточно низок и составляет величину порядка  $10^3$  Вт/мм<sup>2</sup>.

В случае полимерного образца пик селективного отражения света несколько шире по сравнению с низкомолекулярной смесью Б, что связано, по-видимому, с большей дефектностью монодоменной сетчатой структуры, вызванной процессом полимеризации. Тем не менее хорошо виден узкий пик эмиссии (~5 нм), который также наблюдается на краю широкой полосы селективного отражения (~575 нм). В то же время пороговые значения энергии генерации составляют ~  $10^4$  Вт/мм<sup>2</sup>, что существенно превышает аналогичную величину для низкомолекулярной смеси.

Анализ проведенных нами исследований по изучению влияния толщины полимерных пленок холестерического полимера, энергии накачки и характера текстуры, образующейся при полимеризации, на пороговые характеристики энергии лазерного излучения выявил основные оптимальные параметры, которые могут быть реализованы для понижения порогового напряжения накачки полимерных холестериков.

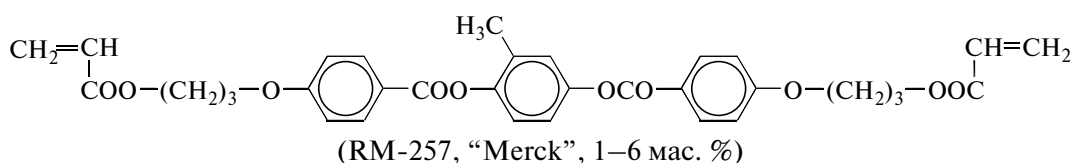
Большой интерес к получению новых лазерных материалов на основе холестериков связан не только с очевидным преимуществом создания удобных и портативных пленочных вариантов лазерных устройств, но и с возможностью получения фотоперестраиваемых лазерных элементов. Как и в случае продемонстрированной нами фотонастраиваемой поляризационной флуоресцен-

ции, описанной в предыдущем разделе, возможно фотоуправление и лазерной эмиссией со сдвигом полосы селективного отражения (и соответствующей полосы лазерной генерации). Принципиальная возможность получения таких материалов уже была описана нами [164, 174], а также в работах [172, 173].

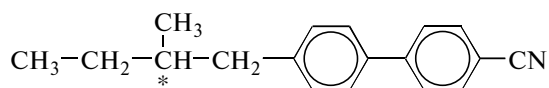
#### *Комбинированные фотонастраиваемые и электроуправляемые холестерические материалы*

Создание фотоуправляемых полимерных хирально-фотохромных ЖК-полимеров послужило основой для разработки более сложных комбинированных полимерных систем, позволяющих осуществлять как свето-, так и электрорегулирование их оптических свойств. Наиболее яркий пример — получение так называемых полимерстабилизированных холестерических ЖК-сеток, принцип действия которых основан на реализации двух отдельно протекающих процессов — фотоизомеризации и фотополимеризации, каждый из которых индуцируется светом только определенной длины волны [162, 165, 175].

С целью создания такого рода полимерных систем в работе [165] мы использовали смесевые композиции (смесь В), содержащие коммерческую нематическую смесь жидких кристаллов (Е-48, "Merck", 50–60 мас. %), различные концентрации нематогенного бифункционального диакрилата

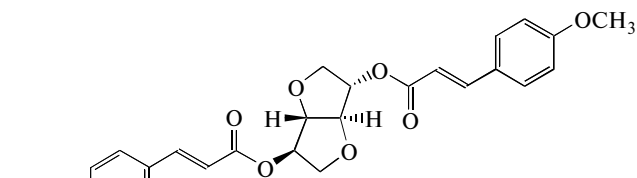


и правовращающего хирального соединения



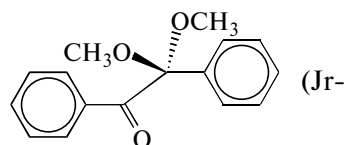
(CB-15, “Merck”, 25 мас. %).

Кроме того, такая смесь В включала синтезированное нами хирально-фотохромное циннамольное производное изосорбида



(Sorb, 4 мас. %,  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}} \sim 315$  нм),

содержащее двойные связи, которые легко изомеризуются под действием УФ-облучения; к этой смеси добавляли также небольшую концентрацию фотоинициатора



цию фотоинициатора

(Jrg-

gacure 651,  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{погл}} \sim 335$  нм). Все полученные смеси типа В характеризуются высокой стабильностью и образуют только холестерический тип мезофазы вплоть до 55°C; их планарная структура селективно отражает свет в синей области ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 450$  нм).

Поскольку хиральный допант Sorb и фотоинициатор Jrgacure имеют максимумы поглощения в различных спектральных областях (315 и 335 нм соответственно), облучение через маску исходной смеси в виде холестерической планарной текстуры вызывает локальную раскрутку спирали только в облученных участках пленки (за счет *E-Z*-изомеризации молекул сорбида) и, как результат,  $P_2 > P_1$  (рис. 32а, 32б). Последующее облучение длинноволновым УФ-светом (365 нм) всей ячейки индуцирует фотополимеризацию диакрилата RM-257, и образующаяся сетка фиксирует как исходную планарную, так и “раскрученную структуру” (рис. 32в).

Раскрутка спирали, наблюдаемая на первой стадии УФ-облучения, позволяет значительно и за сравнительно короткое время сдвигать максимум селективного отражения света в длинноволновую область спектра (рис. 33). При этом амплитуда максимума сдвига селективного отражения света мало зависит от концентрации диакрилата.

Другая ситуация наблюдается при облучении смеси В светом с длиной волны 365 нм и сшивании мономерной смеси, содержащей разное количество сшивателя. УФ-облучение смеси с низ-

кой концентрацией сшивателя (<3 мас. %) вызывает значительную раскрутку спирали и сдвиг  $\lambda_{\text{макс}}$  в длинноволновую область спектра (рис. 34а). Это означает, что несмотря, на казалось бы, значительное различие максимума поглощения сорбида (315 нм) и длины волны УФ-облучения (365 нм) *E-Z*-изомеризация допанта Sorb все-таки происходит. Однако увеличение

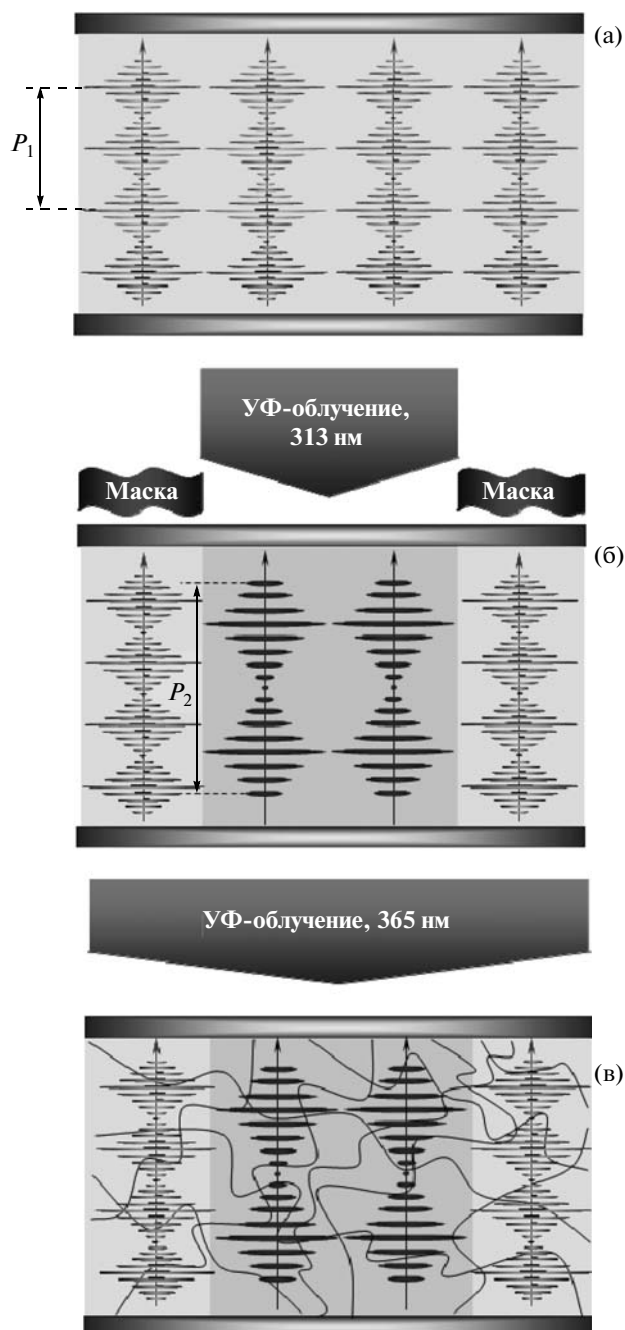


Рис. 32. Схема фотоиндуцированных процессов в пленках холестерической фотополимеризуемой смеси В: а – исходная планарная холестерическая текстура; б – раскрутка спирали в облученных участках; шаг спирали  $P_2 > P_1$ ; в – образование сетки.

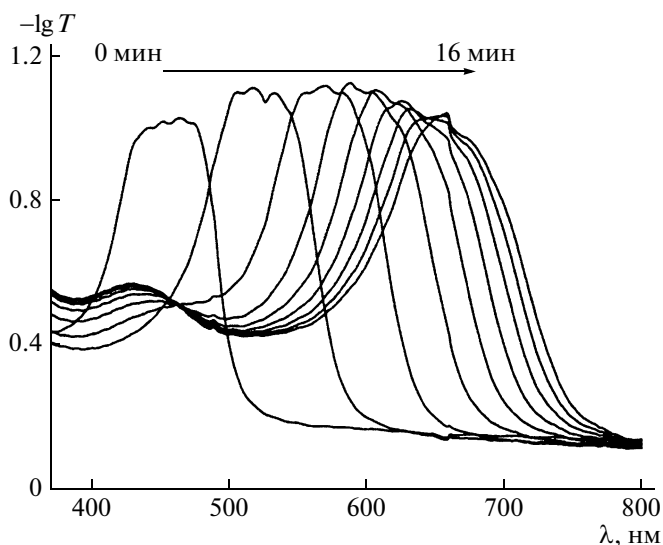


Рис. 33. Спектры пропускания правоциркулярно поляризованного света для холестерической смеси В во время ее УФ-облучения (313 нм, 0.13 мВт/см<sup>2</sup>). Спектры регистрировали через каждые 2 мин облучения.

концентрации допанта подавляет процесс раскрутки спирали (рис. 34б). Амплитуда  $\lambda_{\text{макс}}$  быстро понижается от 300 нм до величины, близкой к нулю при концентрации сшивателя около 6 мас. % (рис. 34б). Иными словами, образование трех-

мерной сетки значительно подавляет процесс фотоизомеризации.

Таким образом, в зависимости от выбора длины волны УФ-облучения можно либо реализовать процесс *E-Z*-фотоизомеризации хирально-фотохромного допанта с раскруткой спирали (УФ-свет с  $\lambda = 313$  нм), или инициировать фотополимеризацию сшивателя — диакрилата ( $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм), с фиксацией планарной холестерической структуры с желаемой спектральной областью селективного отражения света.

Образцы, полученные в виде сандвичевых ячеек с тонкопроводящим покрытием, были с успехом использованы нами для получения фотонастраиваемых и одновременно электроуправляемых электрооптических ячеек. Хорошо известно, что при приложении небольшого электрического поля прозрачная планарная структура низкомолекулярных [176] и полимерных ЖК-соединений легко разрушается, образуя конфокальную структуру, где оси спиральной структуры *Z* холестерика располагаются беспорядочно. Такая полидисперсная конфокальная структура сильно рассеивает свет, что сопровождается так называемым “голубым сдвигом” полосы селективного отражения и рассеяния. При дальнейшем увеличении напряженности электрического поля спиральная структура полностью раскручивается и формируется прозрачная нематическая гомеотропная структура.

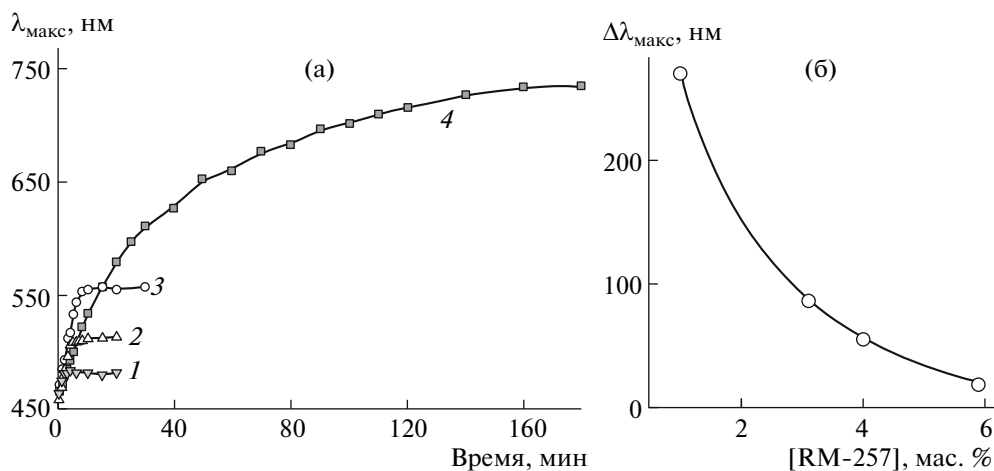
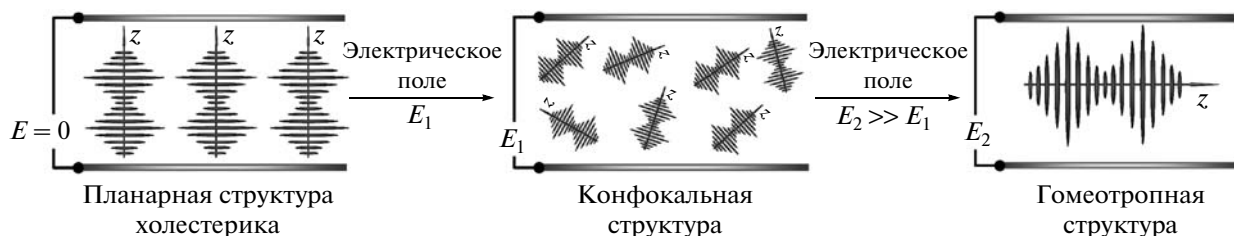
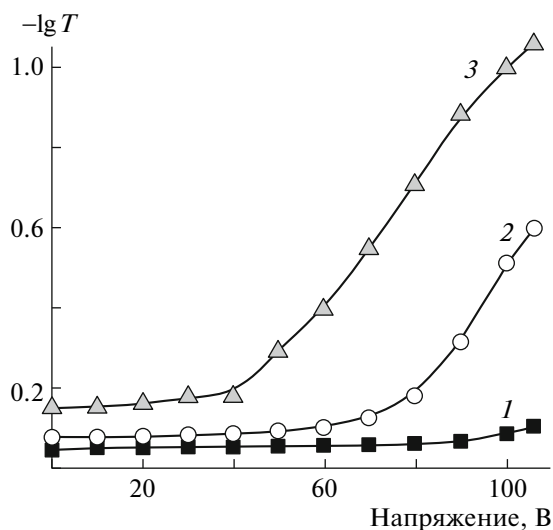


Рис. 34. а — Кинетика сдвига пика селективного отражения  $\lambda_{\text{макс}}$  в процессе УФ-облучения (365 нм, 0.3 мВ/см<sup>2</sup>) смеси В, содержащей 5.9 (1), 4.0 (2), 3.1 (3) и 1.0 мас. % диакрилата (4); б — зависимость амплитуды сдвига пика  $\Delta\lambda_{\text{макс}}$  от концентрации диакрилата.



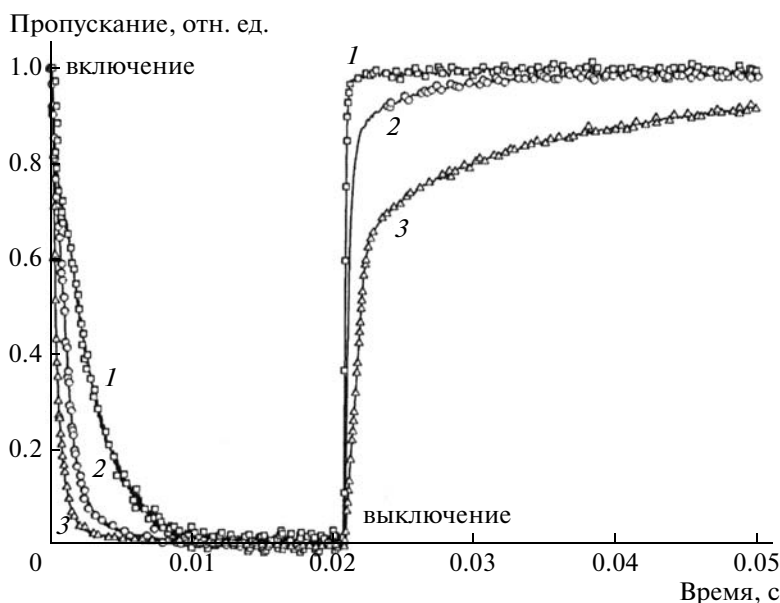
**Рис. 35.** Зависимость пропускания для правоциркулярно поляризованного света (при 800 нм) от приложенного напряжения (1 кГц) для сшитой пленки, содержащей 6 мас. % диакрилата. 1 – исходный образец – синий; 2, 3 – образцы облучены  $\lambda = 313$  нм в течение 20 (зеленый) и 40 мин (красный) соответственно. Толщина ячейки 10 мкм.

Рассматриваемый принцип перестройки планарной текстуры холестериков под действием электрического поля был применен нами для получения цветных электроуправляемых ячеек на основе описанных выше сшитых полимер-стабилизированных холестерических сеток [165]. Для этой цели были использованы не облученные и предварительно облученные (313 нм) в течение

разного промежутка времени ЖК-смеси с последующим сшиванием за счет фотополимеризации диакрилата (365 нм). В дальнейшем изложении эти образцы в соответствии с их областью селективного отражения света будем обозначать как синие, зеленые и красные.

Как видно на рис. 35, приложение электрического поля по-разному сказывается на оптических характеристиках всех трех образцов. Наиболее низкое пороговое напряжение, соответствующее появлению сильно рассеивающей конфокальной структуры, характерно для сшитых образцов с большим шагом спирали (“зеленые” и “красные” образцы). Важной характеристикой такого рода ячеек являются относительно низкие времена включения  $\tau_{\text{вкл}}$ , соответствующие появлению конфокальных доменов и картины рассеяния (рис. 36).

Из рис. 36 следует, что значения  $\tau_{\text{вкл}}$  лежат в интервале 5–10 мс и несколько зависят от цвета пленки, т.е. от величины шага спиральной структуры. Однако время релаксации (время выключения  $\tau_{\text{выкл}}$ ) гораздо сильнее, чем  $\tau_{\text{вкл}}$ , зависит от величины шага спирали и, как видно на рисунке, “синие” образцы релаксируют, т.е. возвращаются в прозрачную планарную текстуру в течение 1 мс; по сравнению с этим образцом ячейки “зеленого” и “красного” цвета характеризуются существенно большими значениями времени релаксации  $\tau_{\text{выкл}}$  (более 50 мс). Это означает, что сильно закрученная холестерическая спираль с меньшим шагом, стабилизированная полимерной сеткой, способствует более быстрой структурной перестройке конфокальной структуры в планарную, что, веро-



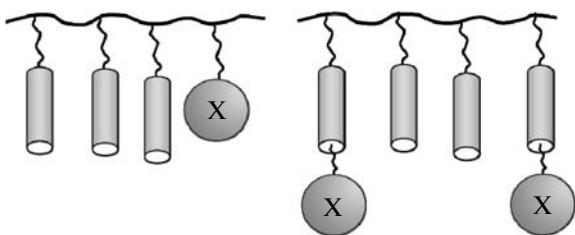
**Рис. 36.** Кинетика электрооптического отклика (время включения и время выключения) при приложении импульса электрического поля (90 В, 20 мс) к образцам синего (1), зеленого (2), красного цвета (3).

ятно определяется своеобразным “эффектом памяти” полимерной сетки.

Приведенные принципы и примеры управления оптическими свойствами сшитых ЖК-смесей были реализованы нами в виде создания электрооптических трехцветных ячеек, позволяющих осуществлять эффекты многократного переключения их светопропускания в миллисекундном диапазоне времени. Цветные фотографии, наглядно демонстрирующие эти ячейки, представлены в нашей статье в “Journal of Materials Chemistry” [165], а принципы их получения показаны на цветной фотографии внутренней части обложки этого журнала. **Получение подобных полимер-стабилизированных холестерических сеток, безусловно, представляет значительный научный и практический интерес для разработки новых фото- и электроактивных материалов для фотоники, электрооптики и дисплейной техники (electra and photopatterning).**

### ИОНОГЕННЫЕ ЖК-ПОЛИМЕРЫ

ЖК-полимеры, содержащие наряду с мезогенными фрагментами функциональные группы, представляют собой особый интерес в связи с наиболее ярко выраженной гибридной структурой этих полимеров и их двойственными свойствами. Наличие мезогенных фрагментов, определяющих формирование упорядоченных самоорганизованных структур, в сочетании с функциональными или заряженными группами позволяет значительно расширить возможности создания новых ЖК-материалов. Наиболее простые схемы строения двух типов, синтезированных нами гребнеобразных ионогенных сополимеров, различающихся расположением функциональных групп, показаны ниже (X – функциональная группа: COOH, OH, NH<sub>2</sub> и т.д.)



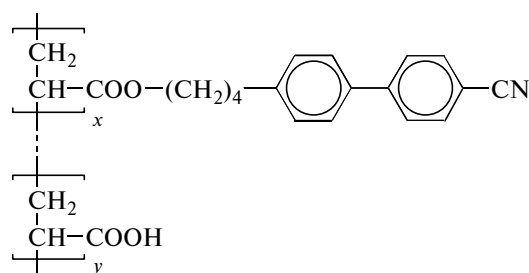
Помимо самостоятельного интереса изучения подобных соединений, структурная организация которых должна в определенной степени зависеть как от концентрации, так и химической природы введенных функциональных групп, подобные полимеры представляют огромный интерес как реакционноспособные ЖК-матрицы.

Наличие функциональных групп позволяет использовать их не только для проведения химических реакций, но и для нековалентного связывания с разнообразными низкомолекулярными

реагентами (допантами), такими как хиральные соединения, красители, биологически активные фрагменты и даже молекулы жидких кристаллов. Такое “связывание” можно осуществлять как за счет ионного взаимодействия соответствующих комплементарных пар, так и за счет формирования водородных связей между взаимодействующими компонентами [180–188]. И, наконец, функциональные группы ЖК-сополимеров в соответствующих условиях могут быть частично или полностью трансформированы в заряженную форму путем замещения протонов функциональных групп на ионы различных металлов. Подобные металлосодержащие ЖК-иономеры представляют собой особый класс мезоморфных (полимерных) систем, изучение которых практически только начинается.

Основные подходы к получению такого рода систем и обсуждение основных закономерностей их физико-химического поведения с анализом собственных и литературных данных были предметом нашего рассмотрения в большой обзорной статье “Жидкокристаллические иономеры – новый класс мезоморфных полимерных систем” [43]. Поэтому здесь хотелось бы отметить лишь несколько важных моментов, относящихся к данным системам.

На примере большого числа синтезированных акриловых ионогенсодержащих сополимеров акриловой кислоты и разных мезогенных мономеров было убедительно показано, что введение определенного количества функциональных карбоксильных групп в нематический полимер способствует формированию смектического типа мезофазы [177–179].



XXVI

На рис. 37 показана фазовая диаграмма сополимера XXVI, демонстрирующая переход нематической фазы в смектическую при превышении некоторой критической концентрации звеньев акриловой кислоты.

Замещение протонов карбоксильных групп ионами одновалентных металлов (Na, Rb), т.е. переход к иономерам, сопровождается ростом температуры просветления (расширяя тем самым интервал существования ЖК-фазы) и приводит к изменению фазового состояния полимера. Как видно на рис. 37, для того же сополимера XXVI, содержащего 18 мол. % карбоксильных групп, на-

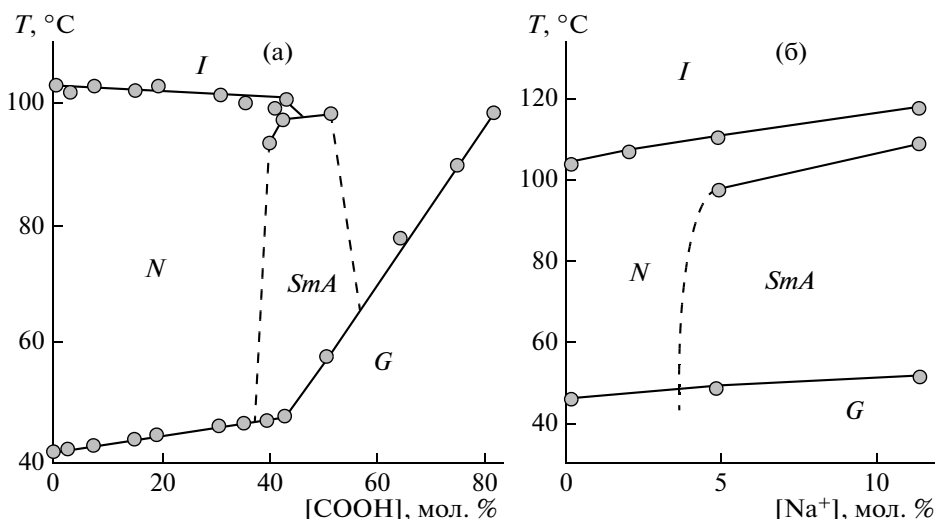


Рис. 37. Фазовая диаграмма сополимера XXVI с разной концентрацией звеньев акриловой кислоты (а) и иономеров этого сополимера, содержащего 18 мол. % карбоксильных групп, протонированных натрием (б).

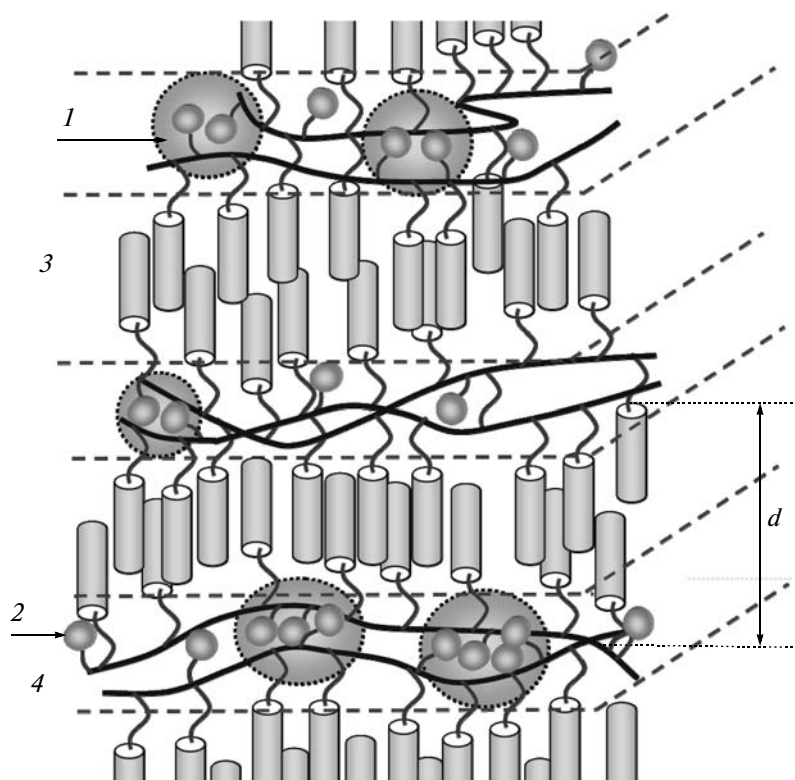


Рис. 38. Модель строения смектического ЖК-иономера: 1 – мультиплеты, 2 – отдельные ионсодержащие группы, 3 – область агрегирования мезогенных групп в смектическом слое ( $d$  – толщина слоя), 4 – область агрегирования полимерных цепей, ионогенных групп и мультиплетов в межслоевом пространстве.

чая с 4 мол. % ионов натрия помимо нематической появляется  $SmA$ -фаза.

Хорошо известно, что формирование смектической фазы в гребнеобразных полимерах рассматривается как результат межфазового разделения полимерных цепей и боковых мезогенных

фрагментов. В случае ионогенных систем (и особенно иономеров) тенденция к образованию смектической мезофазы усиливается за счет образования водородных связей между карбоксильными группами и формирования так называемых мультиплетов (квадруплетов), состоящих из ион-

ных пар. Фиксация двух полимерных цепей вследствие их образования приводит к уменьшению энтропии макромолекулы и облегчает взаимодействие следующих ионных пар (или водородных связей), выполняющих своеобразную роль межмолекулярных (или внутримолекулярных) сшивок.

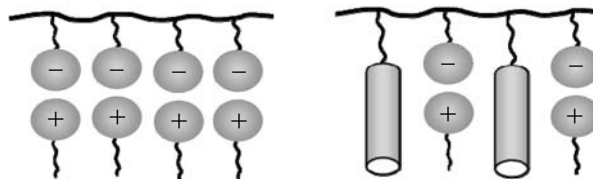
На рис. 38 представлена схема молекулярной организации ЖК-иономеров в смектической мезофазе. Видно, что упаковка макромолекул имеет сэндвичевый характер с чередованием слоев, образованными неполярными (гидрофобными) мезогенными группами и основными полимерными цепями, несущими ионные пары и функциональные карбоксильные группы. Повышение полярности полимерных цепей в результате наличия карбоксильных и появление заряженных групп стабилизируют слоистую структуру и способствуют расширению температурного интервала ее существования.

Образование подобной сэндвичевой структуры смектической фазы ЖК-полимера было использовано для получения иономеров с двухвалентными ионами переходных металлов, таких как кобальт, никель и медь. Изучение магнитных свойств подобного рода ионогенных систем представляет существенный интерес не только для получения дополнительной информации о влиянии атомов двухвалентных металлов на структурную организацию полимерной матрицы, но и для разработки подходов к созданию новых типов ЖК-материалов с анизотропными магнитными и электрическими свойствами.

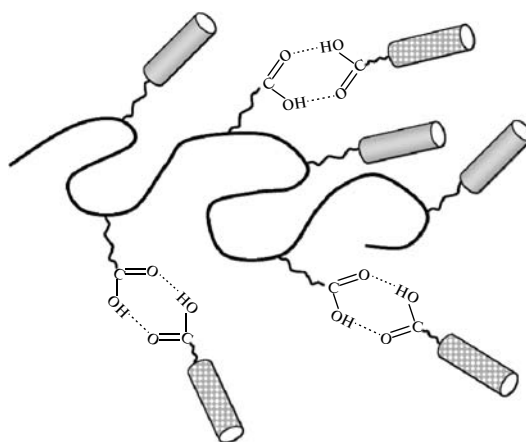
Предварительный анализ полученных нами экспериментальных результатов показал, что ЖК-иомеры на основе акриловых сополимеров, содержащие медь в количестве 2–10 мол. %, являются антиферромагнетиками с высокой константой обменного взаимодействия. Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости таких систем показало правомочность использования одномерной цепной модели Гейзенберга, что указывает на существование ионов меди в ЖК-иономеров в виде сложных агрегатов, вероятно, подобных мультиплетам, обнаруженным нами в исследованных ЖК-иономеров.

Создание ЖК-систем, построенных по принципу поликомплексов, в которых в качестве матрицы выступают положительно или отрицательно заряженные макромолекулы полиэлектролитов (полиакриловая или полималоновая кислота) или их сополимеры, а в качестве противоионов — низкомолекулярное соединение с концевой заряженной группой (например, алифатический амин), открывает очень широкие возможности для получения новых типов ЖК-соединений. Такие ЖК-комплексы, впервые полученные в работах японских исследователей [182–184], в настоя-

щее время являются предметом активного исследования как российскими, так и зарубежными учеными [185–188].



Аналогичный подход может быть с успехом реализован для гребнеобразных ЖК-гомополимеров и ЖК-сополимеров с функциональными группами за счет образования межмолекулярных водородных связей (в случае гомополимеров) или между полимерной цепью и соответствующими допантами.



Эти исследования были проведены российскими учеными как в МГУ [177–180, 186], так и в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН под руководством Н.А. Платэ и Р.В. Тальрозе [185–192]. Наряду с водородно-связанными комплексами, содержащими мезогенные группы, Н.А. Платэ и его сотрудниками были получены мезогенсодержащие полимерные сетки, стабилизированные водородными связями [188–192]. Сетки проявляют анизотропию механических свойств; в этом случае модуль упругости и предел текучести полимера зависят от направления деформации; при этом процессы механической деформации в сетках обусловлены разрывом и восстановлением водородных связей [190]. Целый ряд низкомолекулярных допантов, несущих определенную функциональную нагрузку и способных к образованию водородных связей с полимером, позволяют достаточно легко модифицировать полимер, тип его мезофазы и температурную область ее существования. Достоинством таких смесевых композиций являются удобство и простота их приготовления, позволяющие варьировать состав материала и тем самым направленно изменять чувствительность ЖК-сеток к внешнему механическому воздействию и электромагнитным полям [190, 192].

Не меньший интерес представляет изучение разбавленных растворов и гелей ЖК-иономеров. Выше мы отметили двойственную природу этих макромолекул, которая связана с наличием гидрофобных мезогенных фрагментов, обеспечивающих формирование ЖК-фазы, и гидрофильных функциональных групп, склонных к образованию ионных мультиплетов. Дифильный характер макромолекул предопределяет повышенную склонность полимера к микросегрегации, что приводит к сложной иерархии ЖК-структур в конденсированной фазе. В растворах ЖК-иономеров можно управлять конформационным состоянием макромолекул, подбирая определенные соотношения растворителя и осадителя для селективной сольватации функциональных групп. Конформацию, заданную в растворе за счет подобной тонкой регулировки гидрофобно-гидрофильного баланса, можно затем попытаться зафиксировать в конденсированном состоянии полимера путем постепенного удаления либо медленного вытеснения одного из растворителей. Такой подход, вероятно, позволит в существенной степени влиять и на характер упаковки, и на размеры образующихся ЖК-наноструктур.

**Несомненно, что широкие возможности молекулярного конструирования сложных систем, различающихся характером "связывания" мезогенных групп с полимерной матрицей, еще далеко не исчерпаны.**

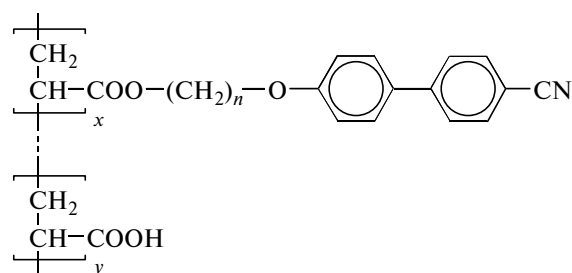
#### ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ЖК-ПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ

Отдавая дань современным тенденциям развития исследований в области нанохимии и нанотехнологии, ученые разных стран, работающие в области физикохимии жидких кристаллов, включили их также в число объектов, на основе которых могут быть получены гибридные системы с наночастицами разнообразных неорганических соединений, таких как, например, золото, серебро, железо, сульфиды металлов и т.д. [193–198].

В то же время термотропные ЖК-полимеры пока сравнительно редко используют для получения полимерных ЖК-композитов, содержащих наночастицы. Такие гибридные системы на основе органических ЖК-полимеров, способных к формированию упорядоченных анизотропных структур с неорганическими наночастицами, представляют не только научный интерес, связанный с пониманием закономерностей межфазового поведения и адсорбционных свойств обоих компонентов на границе раздела фаз. Синтез и изучение полимерных ЖК-композитов с наночастицами открывает новые возможности для разработки анизотропных перспективных материа-

лов с целью получения электропроводящих и полупроводниковых материалов, а также наноразмерных элементов электроники, например квантовых точек и одноэлектродных транзисторов и т.п.

В наших исследованиях, направленных на разработку методов введения наночастиц серебра и сульфида кадмия в полимерную ЖК-матрицу, мы использовали гребнеобразные гомополимеры и ионогенные гребнеобразные ЖК-сополимеры, содержащие мезогенные полимерные цианбифенильные группы с разной длиной развязки ( $n = 4, 10$ ) и звенья акриловой кислоты, взятые в различных соотношениях [199, 200].



XXVII

где  $n = 4, 10$ , а  $x$  изменяется от 40 до 100 мол. %

В зависимости от длины спейсера и концентрации звеньев акриловой кислоты исходные сополимеры образуют нематический или смектический тип мезофазы. Введение наночастиц серебра проводили путем восстановления соли 1,5-циклооктадиен-гексафторацетилацетоната серебра непосредственно в растворе сополимеров в тетрагидрофуране. Наночастицы серебра имели сферическую форму, их размер в зависимости от условия получения варьировали от 5 до 54 нм.

На рис. 39 показано влияние концентрации наночастиц серебра на температуры перехода гомополимеров, имеющих нематическую или смектическую структуру. Как видно, повышение содержания наночастиц серебра до 10–15 мас. % в обоих случаях сопровождается лишь незначительным понижением температуры изотропизации ЖК-фазы (особенно это заметно для нематического полимера) и некоторым ростом температуры стеклования. В то же время введение даже небольшого количества наночастиц серебра (3–5 мас. %) в состав ЖК-сополимеров (содержащих от 10 до 40 мол. % звеньев акриловой кислоты) приводит к резкому на 30–40°C падению температуры изотропизации, а дальнейшее увеличение доли наночастиц в образцах ведет к их полной аморфизации. Детальный анализ полученных результатов на основе данных ИК-спектроскопии позволил предложить схему различных вариантов взаимодействия макромолекул ЖК-полимера с поверхностью наночастиц серебра, приведенную на рис. 40.



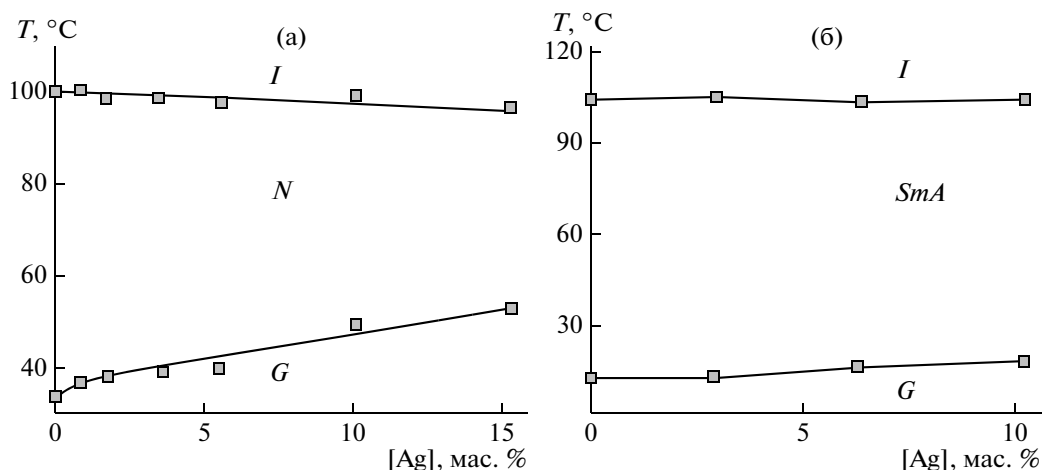


Рис. 39. Фазовое поведение ЖК-нанокмпозитов серебра на основе цианобифенилсодержащих гомополимеров XXVII при  $n = 4$ ,  $X = 100$  мол. % (а) и при  $n = 10$ ,  $X = 100$  мол. % (б).

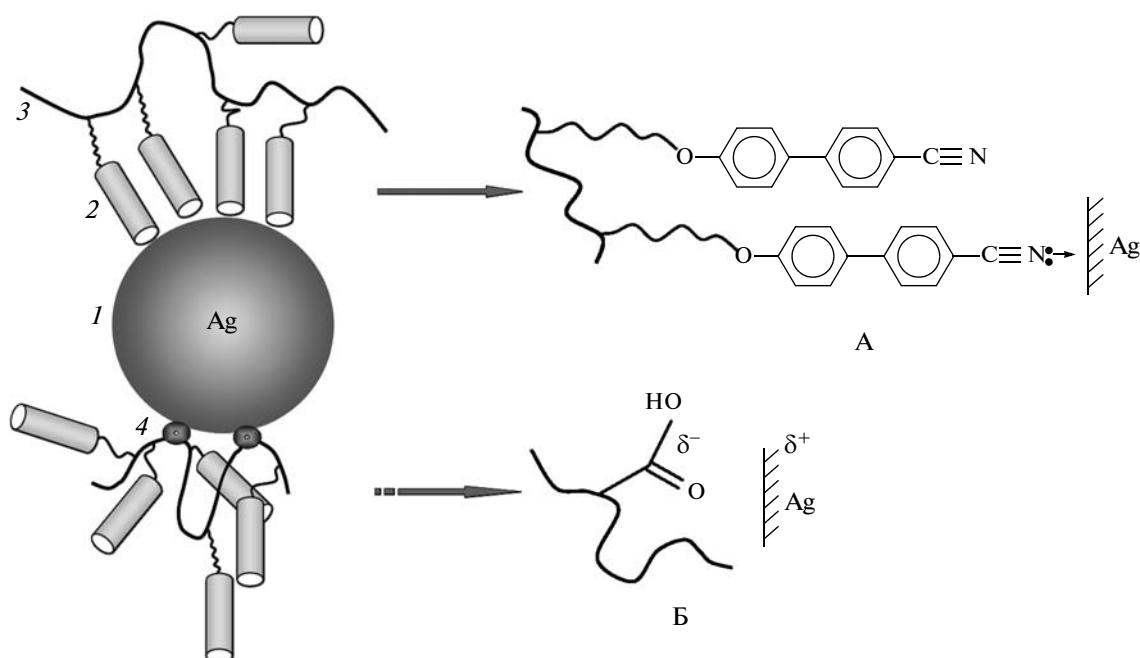


Рис. 40. Схематическое изображение различных вариантов взаимодействия макромолекул ЖК-полимера с поверхностью наночастиц серебра. А – образование  $\sigma$ -комплекса, Б – диполь-дипольное взаимодействие: 1 – наночастица серебра, 2 – мезогенная группа, 3 – полимерная цепь, 4 – карбоксильная группа.

Наличие сферических наночастиц в нематических и смектических гомополимерах (рис. 39 и 40) мало сказывается на формировании мезофазы, и образование  $\sigma$ -комплекса между поверхностью наночастицы и нитрильными группами практически не нарушает структуру мезофазы (случай А).

Однако для ЖК-сополимеров, где полимерная цепь уже “разбавлена” немезогенными карбоксильными группами, возникает вероятность реализации диполь-дипольных взаимодействий между наночастицами серебра и карбоксильным

фрагментом. В результате подобного взаимодействия возможна фиксация некоторых конформаций макромолекул, неблагоприятных с точки зрения упорядочения мезогенных групп, что сказывается на значительном падении температуры изотропизации.

Сопоставление электрической проводимости  $\sigma$  исходных сополимеров и ЖК-нанокмпозитов на основе сополимеров XXVII с разным количеством наночастиц Ag показало существенное возрастание  $\sigma$  с повышением концентрации серебра

от 0.6 до 6 мас. % (измерения проводили выше температур стеклования сополимеров). Значение  $\sigma$  увеличивается на два порядка (от  $10^{-9}$  до  $10^{-7}$  См/см) по сравнению с исходным сополимером, не содержащим наночастиц. Однако даже при максимальной концентрации наночастиц серебра (~6 мас. %) значения  $\sigma$  остаются низкими и типичными для полимерных диэлектриков. Это означает, что наночастицы серебра в нанокompозитах окружены полимерной матрицей, и “перескок” носителей заряда между наночастицами невозможен. Перколяционные мостики между наночастицами серебра не образуются, поскольку в противном случае это привело бы к резкому (на несколько порядков) росту проводимости.

Более детальную информацию о получении и некоторых свойствах ЖК-полимеров с наночастицами можно найти в небольшом обзоре “Организация наночастиц в матрицах ЖК-полимерах” [201].

### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучению ЖК-композитов посвящено огромное количество публикаций и монографий (см., например, работы [161, 202, 203]). Принцип их получения основан на приготовлении смесей низкомолекулярных жидких кристаллов с различными полимерными матрицами (поливиниловый спирт, поливинилацетат, акриловые сополимеры и другие), которые наиболее часто называют полимер-диспергированными жидкими кристаллами или ЖК-композитами (в дальнейшем изложении мы будем пользоваться последним термином). Такие соединения обычно используют в виде сэндвичевых ячеек, помещая композиции полимеров с жидкими кристаллами (или смеси реакционноспособных мономеров с жидкими кристаллами с последующей полимеризацией) между токопроводящими стеклянными или полимерными пленками. Важной особенностью таких электрооптических ячеек является правильный подбор показателей преломления матрицы (полимера) и смеси жидких кристаллов, так что при приложении электрического поля исходная непрозрачная смесь становится оптически прозрачной или наоборот. В плане практического применения преимущества таких смесей очевидны — они не требуют наличия поляризаторов (что весьма существенно с точки зрения миниатюризации электрооптических устройств), удачно сочетают свойства полимеров с их способностью к образованию гибких пленок и покрытий, а также уникальные свойства жидких кристаллов, способных к ориентационным перестройкам под действием слабых внешних полей и изменениям

оптических характеристик (прозрачность, светорассеяние, изменение цвета и др.).

В наших работах был предложен совершенно иной принцип создания полимерных ЖК-композитов, основанный на использовании высокоориентированной пористой пленки такого широко распространенного полимера, как ПЭ, в поры которого вводили жидкие кристаллы, допированные красителями или фотохромными соединениями [204–208]. Подходы и принципы получения пористых пленок ПЭ с варьируемым размером пор с высокой проницаемостью и определенным характером распределения пор по размерам в зависимости от условий их получения, включающих несколько стадий (экструзию, вытяжку, термообработку), детально описаны в работах сотрудников ИВС РАН, проводимых под руководством Г.К. Ельяшевич [209, 210].

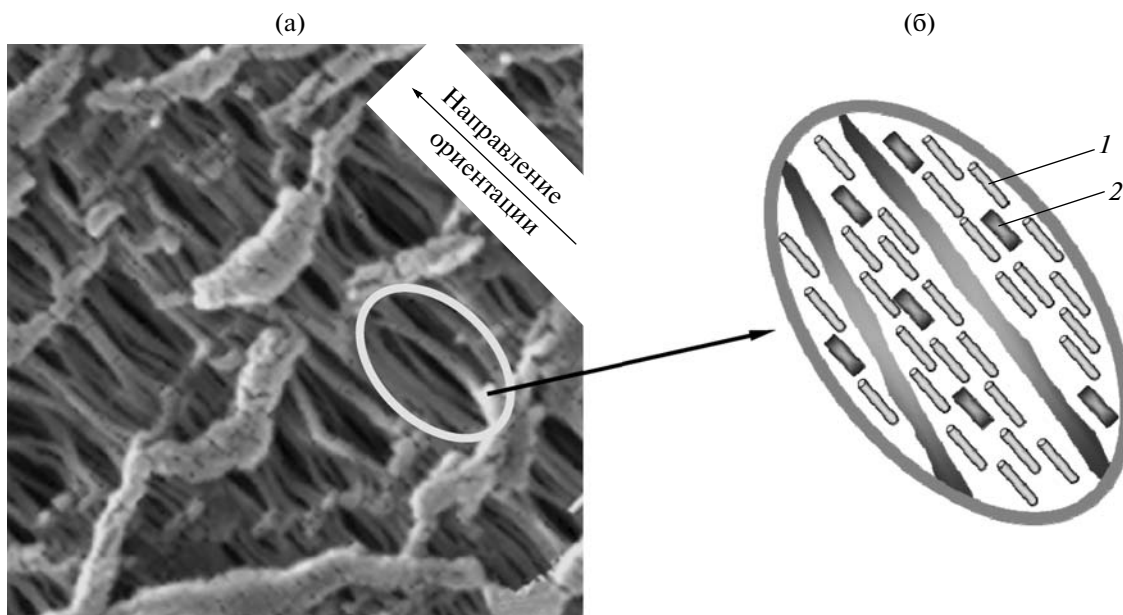
В данном разделе лишь кратко продемонстрированы некоторые результаты наиболее интересных исследований фотохромных ЖК-композитов ПЭ, полученных путем введения в пористые пленки ПЭ различных коммерчески доступных низкомолекулярных жидких кристаллов, допированных рядом красителей и фотохромными соединениями.

Введение жидких кристаллов в структуру полимера осуществляли за счет самопроизвольной односторонней диффузии молекул жидкого кристалла в пористую пленку ПЭ, либо путем нанесения жидких кристаллов на поверхность пленки, либо путем специально сконструированного механического устройства, позволяющего под небольшим давлением вводить ЖК-смеси в пленку ПЭ и удалять избыток жидкого кристалла с ее поверхности. Мы использовали микропористые пленки ПЭ толщиной 10–15 мкм с общей пористостью 40–50% при варьировании размеров пор от 100 до 1000 нм.

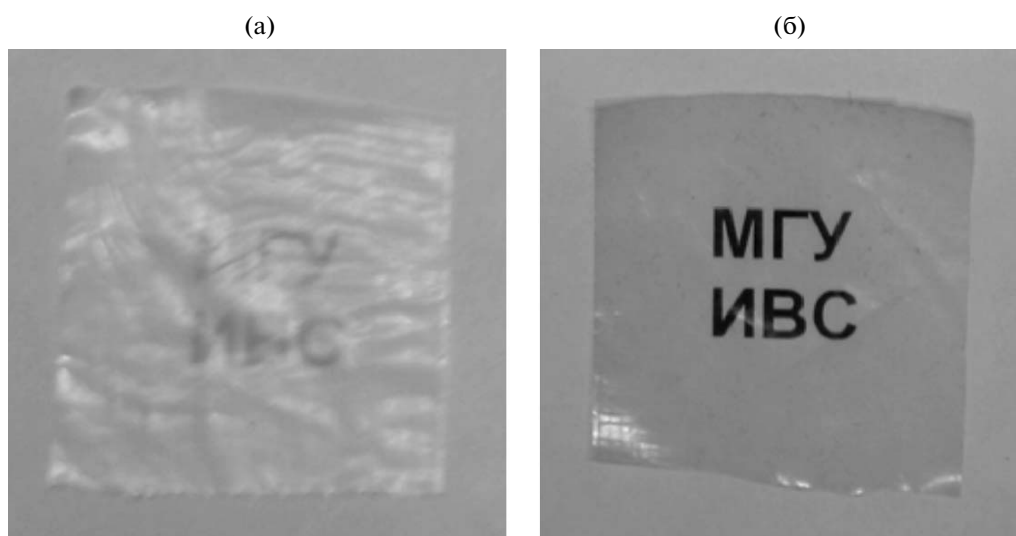
На рис. 41а приведена микрофотография пленки ПЭ, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рисунке хорошо виден сильно развитый рельеф поверхности и тяжи внутри образца, ориентированные в объеме и располагающиеся вдоль направления растяжения пленки. Внешне такая пленка выглядит молочно-белой и непрозрачной, а ее наложение на изображение букв делает их практически невидимыми (рис. 42а).

Введение в эту пленку жидкого кристалла ZLI-1695 (“Merck”), имеющего показатель преломления, совпадающий с показателем преломления образца ПЭ, превращает непрозрачную мутную пленку в полностью прозрачный образец, что хорошо видно на рис. 42б.

Более того, стенки асимметричных пор ПЭ-пленки, ограниченные ориентированными тяжами (рис. 41б), выполняют роль ориентанта,



**Рис. 41.** Микрофотография растянутой пористой пленки ПЭ (а) и схема расположения молекул жидкого кристалла (1) и фотохромов (2) вдоль направления ориентированных тяжей этой пленки (б).



**Рис. 42.** Фотографии пленок ПЭ, наложенных на изображение букв до (а) и после введения в них жидких кристаллов (б).

заставляя молекулы жидкого кристалла ориентироваться в полимерной матрице. Это дало возможность использовать такую пористую пленку ПЭ в качестве своеобразного “микроресурса”, наполненного ориентированным жидким кристаллом для дополнительного введения и ориентации фотоактивных дихроичных красителей и фотохромных соединений (называемых далее фотохромными допантами), взятых в количестве не более 1–2 мас. % (рис. 41б).

Нами было апробировано около десятка разнообразных фотохромных допантов для их введения в пористые пленки ПЭ [208] и убедительно показано, что молекулы допантов ориентируются вдоль направления растяжения полимерной пленки, а величина дихроизма  $D$  существенно зависит от формы молекул допанта — чем выше анизотропия молекулы красителя, тем больше величина  $D$ .

На рис. 43а приведен спектр поглощения ЖК-композиата ПЭ и, для сравнения, угловое рас-

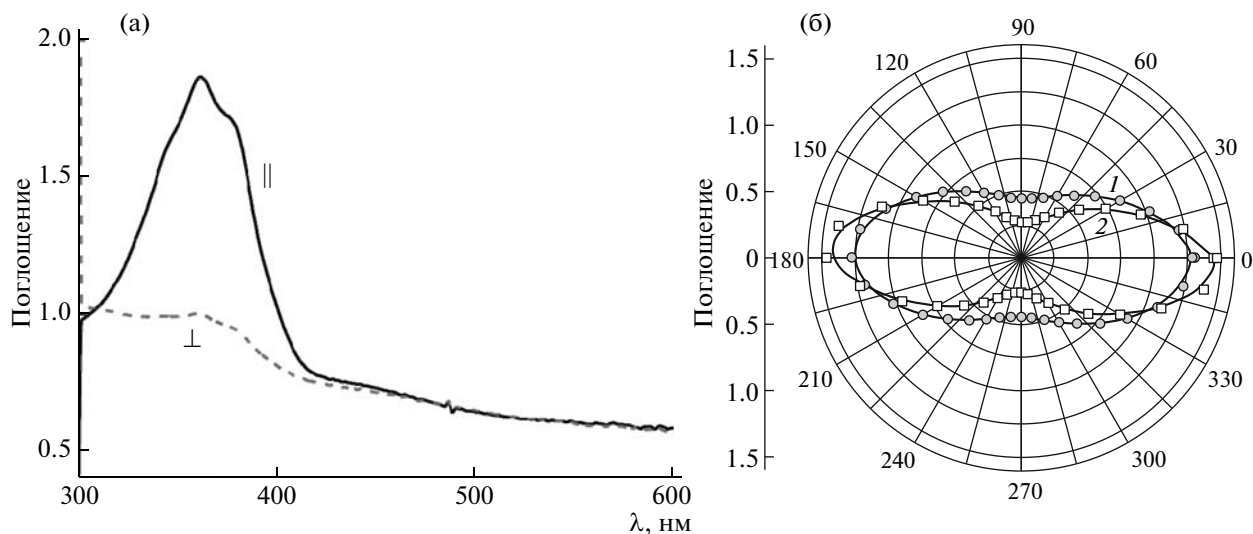
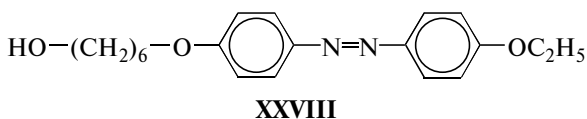


Рис. 43. Спектр поглощения ЖК-композиата ПЭ, содержащего азобензольный краситель (1 мас. %) (а), а также угловое распределение поглощения для ЖК-композиата (1) и стеклянной ячейки, заполненной той же ЖК-смесью с красителем (б).

пределение поглощения (рис. 43б) в области, соответствующей π–π\*-переходу азобензольного красителя XXVIII (360 нм) для ЖК-композиата (кривая 1) и для стеклянной ячейки, заполненной той же ЖК-смесью с тем же красителем (кривая 2).

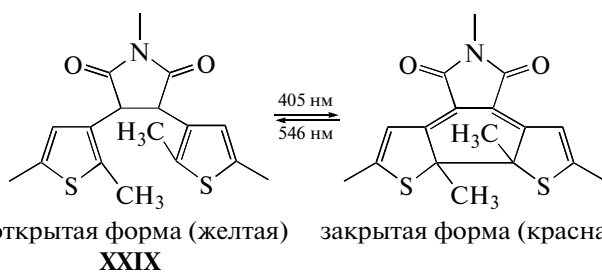


Рассчитанное значение дихроизма для ЖК-композиата и стеклянной ячейки составляло 0.50 и 0.60 соответственно, что свидетельствует о возможности использования пористых полимерных пленок в качестве эффективных ориентантов жидких кристаллов, допированных красителями. Более того, наличие молекул фотохромных допантов, ориентированных жидкими кристаллами в пористых пленках ПЭ, позволяет получать фотоуправляемые ЖК-композиаты. Проиллюстрируем это на примере одной из изученных нами систем, содержащей фотохромное производное азобензола [206].

Схематическое расположение молекул жидких кристаллов и фотохромных молекул, ориентированных вдоль направления тяжей в порах пленки ПЭ, до и после облучения изображено на рис. 42б. УФ-облучение таких пленок вызывает *транс-цис*-изомеризацию азобензольных групп, что сопровождается падением дихроизма практически до нуля (рис. 44а). Однако последующее облучение пленок ПЭ видимым светом (465 нм) вновь возвращает пленки в исходное состояние. Данные рис. 45 ясно демонстрируют обратимость такого процесса, что свидетельствует об устойчивости

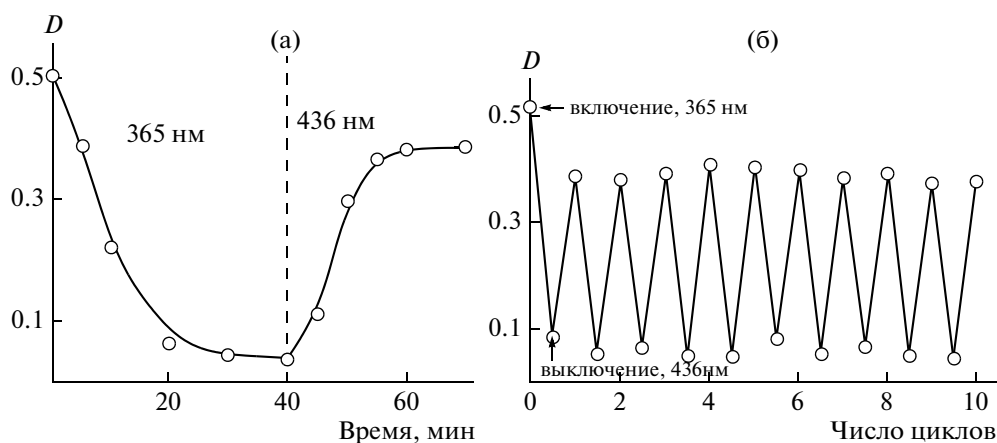
ЖК-композиата к многократно повторяющимся циклам облучения с разной длиной волны, а это равносильно “записи и стиранию” записанной информации.

Большие возможности создания цветопереключаемых ЖК-композиатов на основе ПЭ открывает использование фотохромных соединений, подвергающихся обратимой фотоизомеризации с образованием изомеров, характеризующихся полосами поглощения в разных спектральных диапазонах. Одним из таких соединений является сложное тиопроизводное диарилэтена XXIX, открытая форма которого, окрашенная в желтый цвет, при облучении (405 нм) переходит в закрытую форму красного цвета.

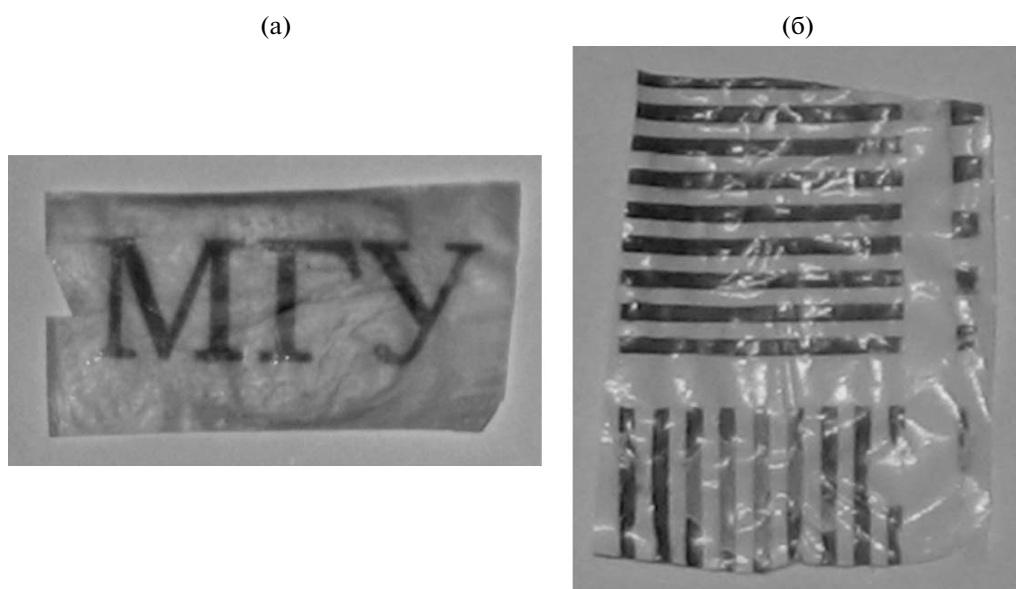


открытая форма (желтая)      закрытая форма (красная)

Однако такой переход полностью обратим, и обратимый переход красный–желтый осуществляется при облучении светом с λ = 546 нм. Введение этого и других производных диарилэтиленов, а также производных спиропирана (в количестве не более 1–2 мас. %) в ПЭ-пленки, содержащие помимо жидких кристаллов бифункциональные фотополимеризуемые акриловые производные, позволяет создавать стабильные цветопереключаемые пленки ПЭ, сохраняющие высокие механические свойства исходной полимерной матрицы



**Рис. 44.** Кинетика изменения (а) и риверсивность дихроизма  $D$  (б) для ЖК-композитов ПЭ с азобензольным красителем XXVIII при облучении УФ- (365 нм) и видимым светом (436 нм).



**Рис. 45.** Примеры записи изображений для ЖК-композитов ПЭ, содержащих диарилэтиленовый XXIX (а) и спиропирановый краситель (б). а – красные буквы на желтом фоне, б – синие полосы на прозрачной бесцветной пленке.

цы [206–208]. На рис. 45 показаны примеры записи некоторых цветных символов и изображений на пленках ПЭ, допированных жидкими кристаллами с разными фотохромными соединениями. Записанная на таких пленках информация может быть надолго сохранена путем введения в исходные пористые пленки смесей жидких кристаллов, фотохромных допантов и бифункциональных мезогенных мономеров с их последующей полимеризацией и образованием пространственной сетки, способствующей “закреплению” записанной информации. Дальнейшие исследования в этом направлении планируются распространить на хиральные фото-, электроактивные и флуоресцентные смеси, включая сегнетоэлектрические жид-

кие кристаллы. Такие материалы могут быть получены не только на основе ПЭ, но, видимо, и на основе других пористых полимерных пленок, которые при сохранении хороших механических характеристик можно рассматривать в качестве новых термо-, фото- и электрически управляемых материалов для дисплейных и информационных устройств широкого назначения.

#### ЖК-ДЕНДРИМЕРЫ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ

Среди большого многообразия анизометричных молекул, вводимых в состав макромолекул и определяющих, по существу, их способность к

формированию различного типа мезофаз, практически (до появления дендримеров) отсутствовали молекулы, имеющие сферическую или близкую к ней форму, которые могли бы образовывать ЖК-фазу. Синтез и изучение дендримеров стимулировали интерес исследователей, работающих в области жидких кристаллов, к поиску возможностей создания ЖК-систем, сочетающих сферическую форму молекул с анизотропией стержнеобразных молекул. Это привело к созданию нового класса жидких кристаллов, молекулы которых имеют дендритную матрицу, химически связанную с мезогенными группами, располагающимися как внутри суперразветвленной структуры, так и в виде концевых фрагментов дендритной матрицы. Большинство исследований посвящено именно последнему типу ЖК-дендримеров, содержащих концевые мезогенные группы. В данном случае “работает” тот же принцип “автономии мезогенных групп”, который был впервые использован нами для получения гребнеобразных ЖК-полимеров, т.е. присоединение мезогенных групп к дендритной матрице с помощью алифатических спейсеров.

На сегодняшний день уже осуществлен синтез нескольких сотен разнообразных ЖК-дендримеров; их строение может быть представлено в виде сочетания трех основных структурных элементов — полимерной матрицы, спейсера и мезогенных фрагментов, располагающихся на периферии сферических дендритных молекул. В качестве исходной полимерной матрицы наиболее часто используют полипропилениминовые, полиамидоаминовые, силоксановые, карбосилановые и другие производные. Спейсерами обычно служат алифатические цепочки различной длины, а мезогенными фрагментами — весь арсенал классических низкомолекулярных жидких кристаллов. Мы ограничимся здесь лишь представлением молекулярного строения ЖК-дендримеров, которые были синтезированы нами с использованием карбосилановых матриц первой—пятой генераций (G-1—G-5), полученных в Институте синтетических полимерных материалов РАН (Е.А. Ребров, А.М. Музафаров).

В качестве мезогенных групп были взяты классические ахиральные, хиральные и фотохромные мезогенные группы, а также линейные алкильные развязки (спейсеры) и функциональные гидроксильные группы (рис. 46). Кроме того, помимо гомодендримеров были синтезированы статистические и блок-сополимеры, содержащие алифатические и мезогенные фотохромные азобензольные группы (см. “Введение”). Такие “гибридные молекулы” позволяют комбинировать в составе дендримера функциональные и ЖК-свойства составляющих их фрагментов — гидрофильных и гидрофобных, мезогенных и немезогенных, фотохромных и хиральных, что открыва-

ет необычайно интересные и широкие возможности для создания наноструктурированных сегнетоэлектрических и амфифильных материалов, коллоидных и мицеллообразующих систем, а также пленок Ленгмюра—Блодже.

Детальные данные о синтезе, структуре и других физических свойствах этих систем достаточно полно представлены в наших обзорах [51, 53], в докторской диссертации Н.И. Бойко [61] и в главе 10 “Жидкокристаллические кремнийсодержащие дендримеры с концевыми мезогенными группами”, опубликованной в новой книге “Кремнийсодержащие дендримеры” [52], что освобождает нас от необходимости рассмотрения их свойств в настоящей статье.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы попытались кратко рассмотреть эволюцию научных исследований и представлений о термотропных ЖК-полимерах со времени появления первых публикаций в этой области с середины 70-х годов XX века и более подробно обобщить собственные результаты, полученные в последнее время в области физикохимии полимерных ЖК-систем, родоначальником которой был Николай Альфредович Платэ. Основные достижения и перспективы развития этой быстро развивающейся области были представлены в соответствующих разделах данного обзора, тем не менее в заключительной части статьи нам хотелось бы подвести некий итог всего рассмотренного выше, показать перспективу и наметить основные пути дальнейших исследований.

Настоящий период характеризуется бурным развитием научных исследований в области создания наноструктурированных материалов с управляемыми под внешним воздействием физико-химическими свойствами [211, 212]. И в этом отношении многофункциональные **гребнеобразные ЖК-полимеры**, рассмотренные в обзоре, представляют собой яркий пример **самоорганизованных термо-, фото- и электроуправляемых наноструктурных field responsive smart материалов**, которые могут быть использованы в самых разнообразных областях — оптике, оптоэлектронике, фотонике, дисплейной технологии, устройствах с оптической памятью, системах телекоммуникаций и т.п.

Среди подобных материалов наиболее актуально на сегодняшний день создание **светоуправляемых высокочувствительных полимерных систем**. Управление оптическими свойствами полимерных материалов с помощью светового воздействия (при наличии уже достаточно разнообразной и мощной базы лазерных источников с различной длиной волн) имеет значительные преимущества по сравнению с использованием (для тех же целей) электрических и магнитных

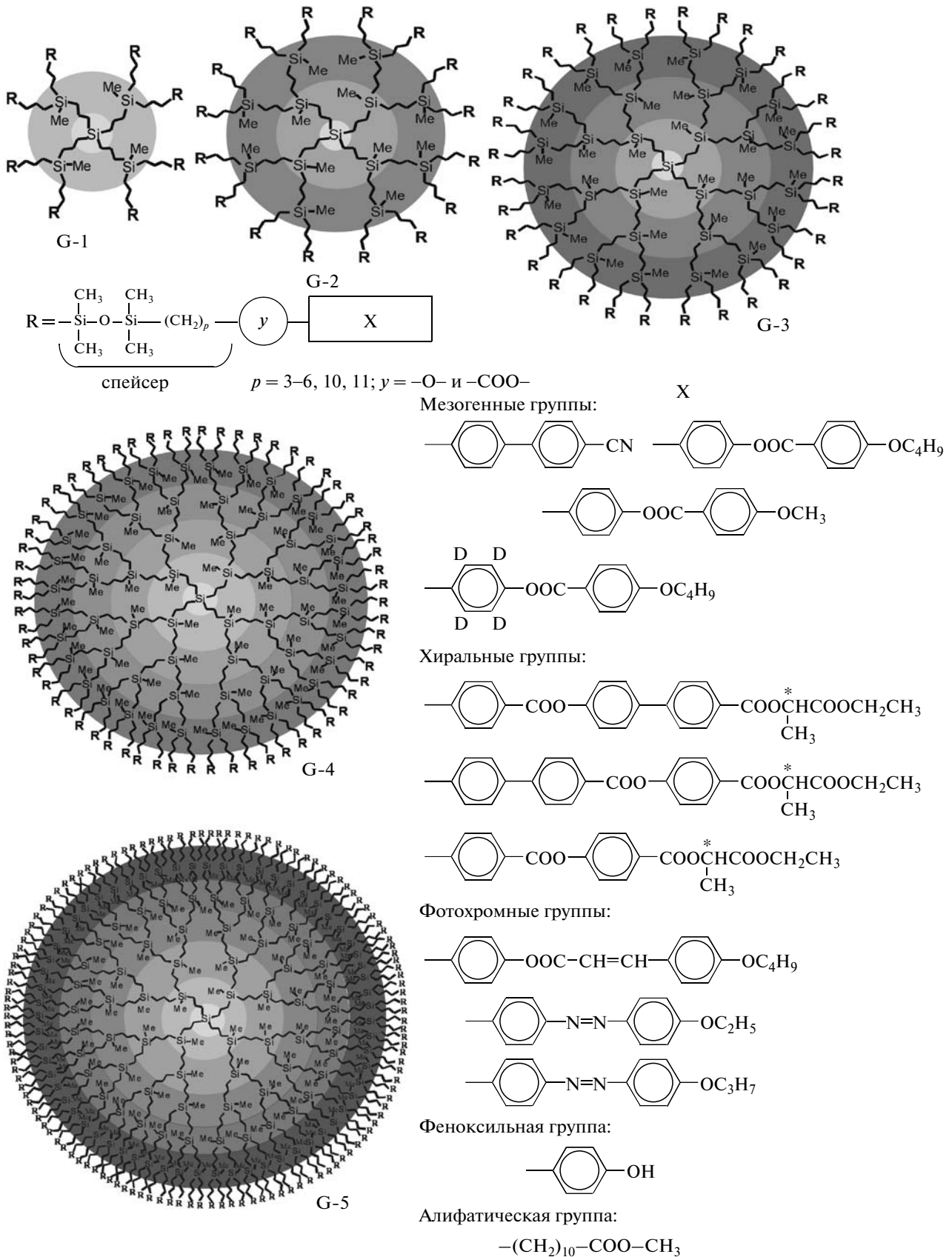


Рис. 46. Общие структурные формулы синтезированных нами ЖК-дендримеров пяти поколений с различными мезогенными и немезогенными группами.

полей ввиду бóльшей простоты и удобства записывающих и считывающих устройств, легкости переработки полимеров и приготовления тонких полимерных пленок.

Среди важнейших особенностей светоуправляемых материалов, рассмотренных в обзоре, – их многофункциональность, подразумевающая интеграцию в единой макромолекуле фоточувствительных, хиральных (оптически-активных) и мезогенных фрагментов, обеспечивающих одновременно необходимый комплекс свойств, присущих полимерной матрице (пленке) с заданной фазовой структурой, требуемой фотоселективностью и фиксированной супрамолекулярной структурой (см. Введение).

Воздействие света на такую сложную систему прежде всего “включает в работу” фотоактивные боковые группы (фотохимический процесс), которые, меняя свою конфигурацию и форму, оказывают влияние на соседние группы, “заставляя” их перестраиваться в соответствии с характером исходной молекулярной и супрамолекулярной структуры. Перестройка матрицы – комплексный и многоступенчатый процесс, который, как правило, носит кооперативный характер: помимо движения боковых групп наблюдается движение сегментов основной цепи макромолекул, что приводит к кардинальному изменению супрамолекулярной структуры – ориентации образца в аморфной и нематической матрице и изменению шага спирали в хирально-нематической фазе. Изучение динамики, механизма и закономерностей структурной перестройки ЖК-матрицы представляется на сегодня одной из наименее изученных проблем, но в то же время и наиболее актуальной задачей ближайших исследований. Использование для этих целей дейтерированных образцов ЖК-полимеров, меченных дейтерием в различных положениях микромолекул, как это было начато в наших совместных работах с британскими учеными [50, 68, 213], представляется нам наиболее актуальной, хотя и достаточно сложной задачей.

Возможность фиксации видоизмененной молекулярной и супрамолекулярной структуры в локальных местах полимерной пленки, подвергнутой воздействию света, открывает широкие перспективы **создания новых типов полимерных материалов с модулированной супрамолекулярной структурой и локально-различными оптическими свойствами** (двулучепреломление, показатель преломления, селективное отражение света, цветовые характеристики). Это непосредственно направлено на получение новых полимерных систем для записи информации как в черно-белом, так и цветном вариантах для оптоэлектроники и голографии.

Интерес к голографической записи обусловлен возможностью резкого увеличения объема за-

писываемой информации на полимерных ЖК-носителях, которые активно разрабатываются за рубежом (см. работы [214, 215] и ссылки в них). Кроме того, **использование интерферирующих лазерных пучков позволяет создавать заданный наноразмерный поверхностный рельеф** на поверхности полимерных ЖК-пленок, содержащих ковалентно- и водородно-связанные молекулы красителей и фотохромных соединений; это дает возможность не только модифицировать поверхностные свойства материала, но и осуществлять голографическую запись информации с высокой дифракционной эффективностью (до 60–70%).

Широкие возможности открываются при **использовании фотохромных ЖК-полимеров в фотонике – для создания “самоориентирующихся” покрытий под действием света (дисплейные технологии) [215], для получения лазерных сред на основе полимерных холестериков [216], “командных” поверхностей, обеспечивающих ориентацию низкомолекулярных жидких кристаллов [214, 215], для создания молекулярных моторов и других фотоуправляемых супрамолекулярных структур [217, 218]**. Кроме того, рассмотренные в работе фоточувствительные полимеры, обратимо меняющие свои оптические свойства, – это путь к созданию **фотоуправляемых реверсивных систем, светочувствительных датчиков и сенсорных устройств**, которые могут найти широкие области практического использования. Все эти направления непосредственно связаны с развитием исследований в области фотоники, телекоммуникационных и информационных технологий. По-видимому, не случайно первая крупная научная программа инвестиций “The Obama Stimulus Package” в объеме 30 миллиардов долларов, предложенная новым президентом США, будет направлена именно на развитие указанных исследований; такая же сумма выделяется дополнительно на дальнейшую поддержку программы, названной TRIP (Telecommunications, Photonics, and Information Technologies) [219].

Широкие перспективы, особенно с точки зрения прикладной науки, открывает исследование полимерных композитов из низкомолекулярных жидких кристаллов, стабилизированных полимерными сетками. Эти соединения в англоязычной литературе известны как “Liquid Crystal Dispersed Polymers”, “Polymer Network Liquid Crystals” или “Polymer Stabilized Liquid Crystals”. Такие материалы представляют собой смесевые композиции, получаемые, как правило, фотополимеризацией бифункциональных мономеров (в том числе и ЖК-мономеров) в среде жидких кристаллов. В зависимости от степени сшивания эти системы образуют либо гели (низкая плотность сшивки), либо твердые полимерные пленки (высокая плотность сшивания), сохраняющие заданную перед полимеризацией ЖК-структуру. По-



добно уже давно известным Polymer Dispersed Liquid Crystals [161, 202] такие **ЖК-системы используют для создания устройств с электроуправляемым светорассеянием и прозрачностью**. Достоинствами указанных систем являются достаточно низкие управляющие напряжения (всего несколько вольт). Они уже реально используются для построения оптических линз, фокусным расстоянием которых можно управлять с помощью электрического напряжения [220–222].

В последние годы большое внимание в зарубежных исследованиях уделяется созданию и изучению **ЖК-эластомеров** и **ЖК-гелей**, используемых в качестве актюаторов, а также для **получения роботов и различных биомиметических систем**, выполняющих механическую работу за счет изменения их супрамолекулярной структуры под действием света. Среди этих работ выделяются исследования, проводимые под руководством Т. Ikeda, продемонстрировавшим индуцируемое светом перемещение полимерных ЖК-образцов [223, 224].

Начатые в последние годы **работы по созданию ЖК-полимеров, связанных с наночастицами**, безусловно, открывают новую страницу в изучении таких гибридных ЖК-систем [199–201, 225]. Пока основное внимание исследователей направлено на разработку способов введения наночастиц неорганических соединений в полимерные ЖК-пленки, формирование наночастиц непосредственно на стадии получения полимерных образцов из их растворов или расплавов либо путем химического связывания наночастиц с различными органическими лигандами с последующим введением таких органофилизированных частиц в полимеры. К сожалению, в большинстве подобного рода работ использованы наночастицы сферической формы, что, как правило, ведет к появлению дефектов в полимерной ЖК-матрице и, как следствие, приводит к уменьшению температурного интервала образующейся ЖК-фазы, даже при сравнительно небольшой концентрации наночастиц (до 5–10 мас. %).

Дальнейшие исследования, безусловно, должны быть связаны с применением **частиц анизометричной формы**, что, вероятно, позволит в значительной степени устранить “неприятные последствия” воздействия сферических частиц на свойства мезофазы. Более того, принимая во внимание недавние работы [226], в которых использованы анизометричные магнитные наностержни, вводимые в низкомолекулярные жидкие кристаллы, и в которых обнаружена совместная ориентация наночастиц и молекул жидких кристаллов под действием электрического поля, можно надеяться на **создание новых типов полимерных ЖК-композитов с анизотропными магнитно- и электроуправляемыми свойствами**. Авторы [226] прогнозируют широкое применение устройств с таким принципом работы для хране-

ния информации, а также в качестве аттенюаторов и сенсорных датчиков.

Значительный интерес в связи с этим вызывают работы по регулируемому синтезу и изучению **ЖК-блок-сополимеров** – типичных наносегрегированных полимерных систем, размер и число разнородных блоков которых можно регулировать с помощью уже хорошо разработанных методов “живой” радикальной полимеризации. Получение двойных и тройных ЖК-блок-сополимеров, состоящих из аморфных и ЖК-блоков, синтез градиентных ЖК-сополимеров и ЖК-блок-сополимеров, составленных из разнородных по типу мезофаз блоков, позволят в существенной степени не только регулировать ЖК-свойства, но и получать полимерные пленки с высокими физико-механическими характеристиками, присущими макромолекулярным соединениям. **Исследования в этой области открывают практически неограниченные возможности молекулярного дизайна полимерных ЖК-кентавров** со сложной иерархией супрамолекулярной структуры нанометрового и большого масштаба, определяющей необычные физико-химические свойства [227–230].

Некоторые направления научных исследований, активно развиваемых в настоящее время, и примеры наиболее интересных уже полученных ЖК-материалов перечислены ниже.

– Оптические элементы – поляризаторы, фазовые пластинки, спектрально-зональные фильтры и отражатели, оптические линзы с регулируемым фокусным расстоянием.

– Фотоориентируемые и ориентирующие покрытия. Командные поверхности с заданным наноразмерным рельефом.

– Материалы для обратимой и необратимой записи черно-белой и цветной информации.

– Фотоактивные молекулярные переключатели и светомодуляторы.

– Цветные светоотражающие холестерические пигменты.

– Электроуправляемые гели на основе сшитых ЖК-полимеров.

– Металлосодержащие ЖК-полимеры.

– Гибридные системы – ЖК-полимеры с наночастицами.

– Фотохромные ЖК-композиты на основе пористых полимерных пленок. ЖК-наноконтейнеры.

– Фотоперенастраиваемые лазеры и флуоресцентные полимеры на основе холестерических жидких кристаллов.

– Фотохромные ЖК-полимеры – допанты для индукции оптической нелинейности в жидких кристаллах.

– Наноструктурированные ЖК-блок-сополимеры.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит своих коллег по работе, особенно А.Ю. Бобровского, Н.И. Бойко, С.Г. Костромина, Е.Б. Барматова, а также аспирантов и студентов, совместные публикации с которыми легли в основу этого обзора. Искренняя признательность С.А. Амелехиной за компьютерное оформление текста и рисунков.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
2. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by V.P. Shibaev, Lui Lam. New York: Springer-Verlag, 1994.
3. Donald A.M., Windle A.M., Hanna S. Liquid Crystalline Polymers. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2006.
4. Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications / Ed. by A.A. Collyer. London; New York: Elsevier, 1992.
5. Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers / Ed. by D. Acierno, A.A. Collyer. Glasgow: Chapman and Hall, 1996.
6. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by V.P. Shibaev. Berlin-Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1996.
7. Xiu-Jiu Wang, Qi-Feng Zhou. Liquid Crystalline Polymers. Singapore: World Scientific, 2004.
8. Trajkovska Petroska A. // Polymer Cholesteric Liquid Crystal Flaks. Saarbruchen: VDM Verlag, 2008.
9. Shibaev V.P., Freidzon Ya.S., Kostromin S.G. // Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by V. Shibaev, Lui Lam. New York: Springer-Verlag, 1994. P. 77.
10. Шibaев В.П., Медведев А.С., Бобровский А.Ю. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 12. С. 2332.
11. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М. Роко, Р. Уильямса, П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002.
12. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004.
13. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531.
14. Шibaев В.П. Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
15. Фрейдзон Я.С., Шibaев В.П., Платэ Н.А. // Тр. Всесоюз. конф. по жидким кристаллам. Иваново, 1974. С. 214.
16. Шibaев В.П., Фрейдзон Я.С., Платэ Н.А. // Тр. II Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1975. Т. 2. С. 164.
17. Plate N.A., Shibaev V.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1974. V. 8. P. 117.
18. Шibaев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 923.
19. Платэ Н.А., Шibaев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
20. Plate N.A., Shibaev V.P. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum Press, 1987.
21. Платэ Н.А., Шibaев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 410.
22. Shibaev V.P., Plate N.A., Kargin V.A. // Proc. Third European Regional Conference on Electron Microscopy. Prague, 1964. P. 415.
23. Шibaев В.П., Петрухин Б.С., Зубов Ю.А., Платэ Н.А., Каргин В.А. // Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов. Новосибирск: Наука, 1969. С. 150.
24. Шibaев В.П., Петрухин Б.С., Платэ Н.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 140.
25. Несын Г.В., Манжай В.Н., Шibaев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 714.
26. Несын Г.В., Шаховская Л.И., Шibaев В.П. А.с. 2726615 СССР // Б.И. 1983.
27. Несын Г.В. Дис. ... д-ра. хим. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 2007.
28. De Gennes P.G. // Macromolecules. 1980. V. 15. № 5. P. 1069.
29. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрасова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
30. Birshstein T.M., Mercurievs A.A., Pryamitsyn V.A., Politzkii A.A. // Macromol. Theory. Simul. 1996. V. 5. P. 215.
31. Amoskov V.M., Birshstein T.M. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 15. P. 5331.
32. Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by A. Blumstein. New York: Acad. Press, 1978.
33. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
34. Roviello A., Sirigu A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1975. V. 13. № 4. P. 455.
35. Шibaев В.П., Фрейдзон Я.С., Платэ Н.А. А.с. 525709 СССР // Б.И. 1976.
36. Finkelmann H., Ringsdorf H., Wensdorff J. // Makromol. Chem. 1978. V. 179. № 3. S. 273.
37. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Знание, 1977.
38. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
39. Tsvetkov V.N., Rjuntsev E.I., Shtennikova I.N. // Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by A. Blumstein. New York: Acad. Press, 1978. P. 44.
40. Textile World News; <http://www.textileworld.com>. 2008.
41. JCN Newswires – Sumitomo, Chemical Co. Ltd, 2007; <http://www.thefreelibrary.com>
42. Шibaев В.П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 3(17). С. 12.
43. Пибалк Д.А., Барматов Е.Б., Шibaев В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 610.
44. Percec V., Johansson G., Rodenhouse R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2563.
45. Shibaev V.P., Medvedev A.S., Bobrovsky A.Yu. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2008. V. 46. № 19. P. 6532.

46. Kaufhold W., Finkelmann H., Brand H. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 11. S. 2555.
47. Wermter H., Finkelmann H. // e-Polymer. 2001. V. 13. C. 1. <http://e-polymers.org>
48. Warner M., Terentjev E.M. // Liquid Crystal Elastomers. Oxford: Oxford Univ. Press, 2007.
49. Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.A., Muzafarov A.M., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
50. Агина Е.В., Бойко Н.И., Ричардсон Р.М., Островский Б.И., Шибает В.П., Ребров Е.А., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 639.
51. Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибает В.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601.
52. Shibaev V.P., Boiko N.I. // Silicon-containing Dendritic Polymers / Ed. by P. Dvornik, M. Owen. London: Springer, 2009.
53. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I. // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 5. P. 729.
54. Pham Anh Tuan, Kostromin S.G., Shibaev V.P. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 1. P. 49.
55. Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 201.
56. Костромин С.Г., Шибает В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 11. С. 1854.
57. Шибает В.П. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 190.
58. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Plate N.A. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 3. P. 651.
59. Shibaev V.P., Plate N.A. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60–61. P. 173.
60. Shibaev V.P., Plate N.A. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 11. P. 1689.
61. Бойко Н.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2008.
62. Ostrovskii B.I., Sulyanov S.N., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 2. P. 153.
63. Boiko N.I., Shibaev V.P., Kozlovskiy M. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 2352.
64. Ostrovskii B.I., Sulyanov S.N., Boiko N.I., Shibaev V.P., de Jen W.H. // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 6. № 4. P. 277.
65. Boiko N.I., Shibaev V.P., Ostrovskii B.I., Sulyanov S., Wolff D., Springer J. // Makromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 297.
66. Freidzon Ya. S., Talroze R.V., Boiko N.I., Kostromin S.G., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1988. V. 3. № 1. P. 127.
67. Noirez L., Poths H., Zentel R., Strazielle C. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 1. P. 123.
68. Шибает В.П., Барматов Е.Б., Тао Юнцзе, Richardson R. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1680.
69. Бирштейн Т.М., Колегов Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2519.
70. Vasilenko S.V., Khokhlov A.R., Shibaev V.P. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2270, 2275.
71. Василенко С.В., Хохлов А.Р., Шибает В.П. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1133.
72. Reiger J. // J. Phys. France. 1988. V. 49. P. 1615.
73. Wang X., Warner M. // J. Phys. A. 1987. V. 20. P. 713.
74. Kunchenko A.B., Svetogorsky D.A. // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 5. P. 617.
75. Potemkin I.I. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 4. P. 1238.
76. Palyulin V.V., Potemkin I.I. // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. № 12. P. 124903.
77. Tupitsyna A.I., Darinskii A.A., Birstein T.M., Amoskov V.M., Emri I. // Makromol. Theor. Simul. 2004. V. 13. № 9. P. 771.
78. Shibaev V.P., Freidzon Ya.S. // Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by C. McArdle. Glasgow; London: Blackie, 1989. P. 260.
79. Фрейдзон Я.С., Шибает В.П. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 245.
80. Boiko N.I., Shibaev V.P. // Int. J. Polym. Mater. 2000. V. 45. P. 533.
81. Шибает В.П., Синани В.А., Шибает П.В., Плаксин И.Ю., Бойко Н.И., Deussen H.J. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1734.
82. Deussen H., Shibaev P.V., Vinokur R.A., Schaumburg K., Bjornholm T., Bechgaard K., Shibaev V.P. // Liquid Crystals for Advanced Technologies, Pittsburgh: Mater. Res. Soc., 1996. P. 55.
83. Ferrarini A., Nordio P.L., Shibaev P.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 24. № 2. P. 219.
84. Harris K., Bastiaansen M., Lub J., Broer D. // Nano Lett. 2005. V. 5. P. 1857.
85. Шибает В.П., Беляев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2266.
86. Boiko N.I., Kitaev V.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 6. P. 705.
87. Van der Zande, Steenbakkens, Lub J., Leewis C., Broer D. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 123519.
88. Mitov M., Portet C., Bourgerette C., Snoeck E., Verlest M. // Nature Mater. 2002. V. 1. P. 229.
89. Mitov M., Nouvet E., Dessaud N. // Eur. Phys. J. E. 2004. V. 15. P. 413.
90. Davis R., Nallia V., Das S., Tamaoki N. // Adv. Funct. Mater. 2004. V. 14. P. 743.
91. Yoshioka T., Ogata T., Nonaka T., Moritsugu M., Kim S., Kurihara // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 1226.
92. Broer D.J., van Haaen J.A., van de Witte P., Bastiaansen C. // Macromol. Symp. 2000. V. 154. P. 1.
93. Kreuzer F.H., Brauchle Ch., Meller A., Petri A. // Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by V.P. Shibaev. New York: Springer-Verlag, 1996. P. 111.
94. Jiang Y., Wilson B., Hochbaum A., Carter J. // Proc. of SPIE. 2002. San Jose, USA. V. 4677. P. 238
95. Eich M., Reck B., Ringsdorf H., Wendorff J. // Proc. SPIE-Int. Opt. Eng. 1986. V. 682. P. 93.
96. Eich M., Wendorff J., Reck B., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. № 1. P. 59.
97. Wendorff J., Eich M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 133.
98. Natansohn A., Rochon O., Gosselin J., Xie S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 2268.

99. *Raumussen P.H., Ramanujam P.S., Hvilsted S., Berg R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 12. № 20. P. 4738.
100. *Jchimura K.* // *Polymers as Electrooptical and Photo-optical Active Media* / Ed. by V.P. Shibaev. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. P. 138.
101. *Ikeda T., Horiuchi S., Karanjit D.B., Kurihara S., Tazuke S.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 1. P. 42.
102. *Шибает В.П., Яковлев И.В., Костромин С.Г., Иванов С.А., Зверкова Т.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 7. С. 1552.
103. *Shibaev V.P.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994. V. 243. P. 201.
104. *Lasker L., Fisher T., Stumpe I., Kostromin S.G., Ivanov S.A., Shibaev V.P., Ruhmann R.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994. V. 246. P. 347.
105. *Ivanov S.A., Yakovlev I.V., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Lasker L., Stumpe J., Kreysig D.* // *Macromol Chem., Rapid Commun.* 1991. V. 12. № 12. P. 709.
106. *Шибает В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 1. С. 43.
107. *Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A.* // *Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media* / Ed. by V.P. Shibaev. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. P. 37.
108. *Shibaev V.P.* // *Int. J. Polym. Mater.* 2000. V. 45. № 1. P. 307.
109. *Ikeda T., Tsutsumi O.* // *Science.* 1995. V. 268. P. 1873.
110. *Шибает В.П., Бобровский А.Ю., Бойко Н.И.* // *Высокомолек. соед. С.* 2000. Т. 42. № 12. С. 2205.
111. *Kostromin S.G., Hagen R.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2006. Вып. 4(18). С. 41.
112. *Zettsu N., Ubukata T., Seki T., Ichimura K.* // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. № 22. P. 1693.
113. *Ichimura K.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 5. P. 1847.
114. *Natanson A., Rochon P.* // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 11. P. 4139.
115. *Kawatsuki N., Uchida E., Yamamoto T.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 4. P. 584.
116. *Sapich B., Vix A., Rabe J., Stumpe J.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 25. P. 10480.
117. *Yerushani R., Scherz A., Van der Boom M., Kraatz H.* // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 15. P. 4480.
118. *Jiang H., Kelch S., Lendlein A.* // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 11. P. 1471.
119. *Ikeda T., Nakano M., Yu.Y. Tsutsumi O., Kanazawa A.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. № 3. P. 201.
120. *Tanchak O., Barrett Ch.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 25. P. 10566.
121. *Симонов А.Н., Ураев Д.В., Шибает В.П., Костромин С.Г.* // *Квантовая электроника.* 2002. Т. 32. С. 143.
122. *Ураев Д.В., Шмальгаузен В.И., Шибает В.П.* // *Тр. Второго междунар. форума "Голография-экспо-2005".* М. С. 75.
123. *Симонов А.Н., Ларичев А.В., Шибает В.П., Стаханов А.И.* // *Оптика и спектроскопия.* 2002. Т. 92. № 4. С. 575.
124. *Ураев Д.В.* Дис. ... канд. физ-мат. наук. М.: МГУ, 2005.
125. *Cipparrone G., Pagliusi P., Provenzano C., Shibaev V.P.* // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 16. P. 5992.
126. *Fukuda T., Kim J., Barada D., Yase K.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2006. V. 183. № 3. P. 273.
127. *Millaruelo M., Oriol L., Serrano J., Alcalá R., Rodriguez F., Villacampa B.* // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. № 17. P. 1674.
128. *Research.* The Bayer AG Scientific Magazine. 1998. № 10. P. 36.
129. *Будаговский И.А., Золотко А.С., Люханов Н.И., Очкин В.Н., Смаев М.П., Бобровский А.Ю., Шибает В.П., Барник М.И.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2006. Вып. 4(18). С. 22.
130. *Будаговский И.А., Золотко А.С., Очкин В.Н., Смаев М.П., Бобровский А.Ю., Шибает В.П., Барник М.И.* // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 2008. Т. 131. № 1. С. 204.
131. *Budagovsky I.A., Ochkin V.N., Smayev M.P., Zolot'ko A.S., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Lysachkov A.I., Shibaev V.P., Barnik M.I.* // *Liq. Cryst.* 2009. V. 36. № 1. P. 101.
132. *Applied Photochromic Polymer Systems* / Ed. by C.B. McArdle. Glasgow; London: Blackie, 1992.
133. *Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2003. V. 158. № 2–3. С. 183.
134. *Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // *Liq. Cryst.* 1998. V. 25. № 3. P. 393.
135. *Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // *Liq. Cryst.* 1999. V. 26. № 12. P. 1749.
136. *Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I.* // *Advances in Liquid Crystalline Materials and Technologies* / Ed. by P. Mather, D. Broer, T. Bunning, D. Walba, R. Zentel. Warrendale, Pennsylvania: Mater. Res. Soc., 2002. P. 79.
137. *Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2003. V. 155. № 1. P. 3.
138. *Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // *Adv. Mater.* 1999. V. 11. № 12. P. 1025.
139. *Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 2. P. 219.
140. *Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Schaumburg K.* // *Polym. Int.* 2000. V. 49. № 9. P. 931.
141. *Bobrovsky A.Yu., Shibaev V.P.* // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. № 5. P. 1284.
142. *Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I.* // *Makromol. Symp.* 2001. V. 174. № 1. P. 319.
143. *Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu.* *Abstrs IX Eur. Conf. on Liquid Crystals.* Lisbon, Portugal, 2008. KL8.
144. *Bobrovsky A.Yu., Shibaev V.P.* // *Adv. Funct. Mater.* 2002. V. 12. № 5. P. 367.
145. *Medvedeva D.A., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P., Zavarzin I.V., Kalik M.A., Krayushkin M.M.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2005. V. 26. № 3. P. 177.
146. *Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2005. V. 172. № 2. P. 140.

147. *Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 5. P. 1075.
148. *Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // J. Mater. Chem. 2001. V. 13. № 6. P. 1998.
149. *Семенова Д.А., Бобровский А.Ю., Бойко Н.И., Шибает В.П., Заварзин И.В., Калик М.А., Краюшкин М.М.* // Жидкие кристаллы и их практическое применение. 2002. Вып. 1. С. 7.
150. *Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 6. P. 679.
151. *Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P., Wendorff J.* // Liq. Cryst. 2005. V. 32. № 6. P. 691.
152. *Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 363. P. 35.
153. *Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P.* // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 10. P. 1381.
154. *Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P., Schaumburg K.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 22. № 14. P. 2895.
155. *Bobrovsky A. Yu., Shibaev V.P.* // Polymer. 2006. V. 47. № 12. P. 4310.
156. *Shibaev V.P., Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I.* // Abstrs. VII Eur. Conf. on Liquid Crystals. Jaca, Spain, 2003. 115.
157. *Bobrovsky A. Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P., Wendorff J.* // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 4. P. 282.
158. *Broer D.J., van Haaren J.A., van de Witte P., Bastiaansen C.* // Macromol. Symp. 2000. V. 154. № 1. P. 1.
159. *Guo J., Sun J., Li K., Cao H., Yang H.* // Liq. Cryst. 2008. V. 35. № 1. P. 87.
160. *Beckel E.R., Natarijan L.V., Tondiglia V.P., Sutherland R.L., Bunning T.J.* // Liq. Cryst. 2007. V. 34. № 10. P. 1151.
161. *Сонин А.С., Чурочкина Н.А.* // Высокомолек. соед. 2009 (в печати).
162. *Dadivanyan N.A., Bobrovsky A. Yu., Shibaev V.P.* // Colloid Polym. Sci. 2007. V. 285. № 6. P. 681.
163. *Шибает В.П., Бойко Н.И., Бобровский А.Ю., Шибает В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 961.
164. *Shibaev P.V., Lea Sanford R., Chiappetta D., Milner V., Genack A., Bobrovsky A. Yu.* // Opt. Lett. 2005. V. 30. № 7. P. 2358.
165. *Bobrovsky A. Yu., Shibaev V.P.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 3. P. 366.
166. *Kopp V.I., Fan B., Vithana H., Genack A.* // Opt. Lett. 1998. V. 23. № 21. P. 1707.
167. *Kopp V.I., Genack A., Zhang Z.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. № 9. P. 1753.
168. *Shibaev P.V., Genack A.* // Liq. Cryst. 2003. V. 30. № 11. P. 1365
169. *Shibaev P.V., Kopp V.I., Genack A.Z., Hanelt E.* // Liq. Cryst. 2003. V. 30. № 12. P. 1391.
170. *Matsui T., Ozaki R., Funamoto K., Ozaki M., Yoshino K.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 20. P. 3741.
171. *Shibaev P.V., Kopp V.I., Genack A.Z.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 29. P. 6961.
172. *Chanishvili A., Chilaya G., Petriashvili G., Bazberi R., Bartolino R., Cipparrone G., Mazulla A.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 85. № 16. P. 3378.
173. *Chanishvili A., Chilaya G., Petriashvili G., Bazberi R., Bartolino R., Cipparrone G., Mazulla A., Gimener R., Oriol L., Pinol M.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 5. P. 051107.
174. *Шибает В.П., Бойко Н.И., Бобровский А.Ю., Штыков Н.М.* Пат. 2006133954 Россия. 2006.
175. *Дадиванян Н.А., Бобровский А.Ю., Шибает В.П.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 4(18). С. 60.
176. *Blinov L.M., Chigrinov V.G.* Electrooptical Effects in Liquid Crystal Materials. Berlin: Springer, 1996.
177. *Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V.* // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. № 8. P. 662.
178. *Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гроховская Т.Е., Шибает В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
179. *Барматов Е.Б., Пebaлк Д.А., Барматова М.В., Шибает В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 53.
180. *Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P.* // Makromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 369.
181. *Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 22. P. 3953.
182. *Ujiie S., Imura K.* // Chem. Lett. 1990. V. 19. № 6. P. 995.
183. *Ujiie S., Imura K.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3174.
184. *Ujiie S., Imura K.* // Polym. J. 1993. V. 25. № 4. P. 347.
185. *Мерекалова Н.Д., Мерекалов А.С., Отмахова О.А., Тальрозе Р.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 103.
186. *Тальрозе Р.В., Моргун И.М., Шибает В.П., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 765.
187. *Tal'roze R.V., Kuptsov S.A., Sycheva T.I., Bezborodov C.S., Plate N.A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 25. P. 8689.
188. *Tal'roze R.V., Zubarev E.R., Kuptsov S.A., Merekalov A.S., Yuaranova T.I., Plate N.A., Finkelman H.* // React. Funct. Polymers. 1999. V. 41. № 1. P. 1.
189. *Шандрюк Г.А., Коваль М.А., Куццов С.А., Сасновский Г.М., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 434.
190. *Shandryuk G.A., Kuptsov S.A., Shatalova A.M., Plate N.A., Talroze R.V.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 9. P. 3417.
191. *Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бондаренко Г.Н., Куццов С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 245.
192. *Merekalov A.S., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Bezborodov V.S., Terentjev E.M.* // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 4. P. 495.
193. *Huang C.Y., Pan H.C.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 056101.

194. Lagerwall J.P., Scalia G. // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 2890.
195. Dierking I., Biddulph G., Mattheews K. // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 73. № 1. P. 011702.
196. Chambers M., Zalar B., Remskar M., Kovac J., Finkelmann H., Zumer S. // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. № 41. P. 415705.
197. Kanayama N., Tsutsumi O., Kanazawa A., Ikeda T. // *Chem. Commun.* 2001. № 24. P. 2640.
198. Cseh L., Mehl G. // *Abstrs 20 Int. Liquid Crystalline Conference.* Ljubljana, Slovenia, 2004. Col-P056.
199. Барматов Е.Б., Медведев А.С., Пebaлк Д.А., Барматова М.В., Медведев А.В., Шибает В.П. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2006. Вып. 4(18). С. 118.
200. Барматов Е.Б., Медведев А.С., Пebaлк Д.А., Барматова М.В., Никонорова Н.А., Зезин С.Б., Шибает В.П. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 7. С. 1045.
201. Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Шаталова А.М., Отмахова О.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 2009. Т. 51. № 3. С. 489.
202. Жаркова Г.М., Сонин А.С. *Жидкокристаллические композиты.* Новосибирск: Наука, 1994.
203. *Liquid Crystals in Complex Geometries* / Ed. by G. Crawford, S. Zumer. London: Taylor and Francis Publ. Ltd., 1996.
204. Шибает В.П., Бобровский А.Ю., Ельашевич Г.К. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование.* 2006. Вып. 4(18). С. 107.
205. Bobrovsky A.Yu., Shibaev V.P., Elyashevitch G.K. // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. № 6. P. 691.
206. Bobrovsky A.Yu., Shibaev V.P., Elyashevitch G.K., Rosova E.Yu., Shimkin A., Shirinyan V.Z., Bubnov A., Kaspar M., Hamplova, Glogarova M. // *Liq. Cryst.* 2008. V. 35. № 5. P. 533.
207. Bobrovsky A.Yu., Shibaev V.P., Elyashevitch G.K., Shimkin A., Shirinyan V.Z. // *Liq. Cryst.* 2007. V. 34. № 7. P. 791.
208. Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G., Rosova E., Shimkin A., Shirinyan V., Cheng K.L. // *Polym. Adv. Technol.* 2009. V. 20. № 6.
209. Elyashevich G.K., Karpov E., Kozlov A. // *Macromol. Symp.* 1999. V. 147. P. 91.
210. Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu. // *Polym. Adv. Technol.* 2002. V. 13. № 10–12. P. 725.
211. Белая книга по нанотехнологиям. Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации. М.: Изд-во ЛКИ, 2007.
212. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // *Вестн. РАН.* 2009. Т. 79. № 1. С. 3.
213. Richardson R.M., Agina E.V., Boiko N.I., Shibaev V.P., Grillo I. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. № 51. P. 16346.
214. Chigrinov V., Kozenkov V., Kwok H.S. *Photoalignment of Liquid Crystalline Materials: Physics and Applications.* Chichester: Wiley, 2008.
215. *Smart Light-Responsive Materials. Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals* / Ed. by Y. Zhao, N. Ikeda. Hoboken, New Jersey: Inc. Wiley, 2009.
216. Huang Y., Zhou Y., Wu S. // *Opt. Express.* 2007. V. 15. № 10. P. 6414.
217. Feringa B.L. // *Soft Matter.* 2008. V. 4. № 7. P. 1349.
218. Алфимов М.В., Бондаренко В.В., Варланова Е.А., Ведерников А.И., Громов С.П., Зайцев С.Ю., Лобова Н.А., Тимохин А.Н., Царькова М.С. // *Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. № 3. С. 65.
219. *Telecom and Photonics Opportunities in the Obama Stimulus Plan.* Washington DC. April 23, 2009. <http://www.telecombriefings.com>
220. Lin P.T., Liang X., Ren H., Wu S.T. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 7. P. 1131.
221. Ren H., Fan Y.H., Wu S.T. // *Opt. Lett.* 2004. V. 29. № 14. P. 1608.
222. Presnyakov V.V., Galstian T.V. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. № 10. P. 103101.
223. Van Oosten S., Corbett D., Davies D., Warner M., Bastiaansen M., Broer D. // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 22. P. 8582
224. Yanada M., Kondo M., Mamiya J., Kinoshita M., Barrett C., Ikeda T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 27. P. 4986.
225. Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasil'ev R.B., Rebrov A., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Gas'kov A.M., Talroze R.V. // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 6. P. 2178.
226. Lin T.J., Chen C.C., Lee W., Cheng S., Chen Y.F. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. № 1. P. 013108.
227. Wang D., Ren H., Wang X., Wang X. // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 23. P. 9382.
228. Yu. H., Naka Y., Shishida A., Ikeda T. // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 21. P. 7959.
229. Gimeno S., Forsen P., Oriol L., Pinol M., Sancher C., Rodriguez F., Alcada R., Jankova K., Hvilsted S. // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. № 1. P. 262.
230. Шибает В.П., Иванов М.Г., Бойко Н.И., Черникова Е.В. // *Докл. РАН.* 2009. Т. 427. № 4.

УДК 541.64:539.2

## ОРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

© 2009 г. Р. В. Тальрозе, Г. А. Шандрюк, А. С. Мерекалов,  
А. М. Шаталова, О. А. Отмахова

*Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

Дан краткий обзор современного состояния работ, направленных на создание композитов, в которых наночастицы полупроводников распределяются в полимерной матрице. Особое внимание уделено исследованию нанокompозитов на основе блок-сополимеров, а также продемонстрированы возможности жидкокристаллических полимерных матриц в качестве управляющих сред для локализации и организации наночастиц.

### ВВЕДЕНИЕ

Статья посвящена памяти нашего учителя, академика Н.А. Платэ, который большую часть своей жизни отдал науке о полимерах. Он был одним из основателей целой области, именуемой сейчас ЖК-полимерами. Именно он поддержал наш проект, направленный на разработку новых композиционных материалов на основе ЖК-полимеров и наночастиц, и с огромным интересом обсуждал первые результаты.

Хорошо известно, что синтез наноразмерных кластеров и частиц для электронных и оптических материалов является основной многих фундаментальных работ в современной химии и материаловедении, поскольку наноразмеры — это та область, где электронные и структурные свойства твердого тела радикально меняются, что наблюдалось для многих полупроводниковых материалов. В частицах размером 1–20 нм сильная пространственная локализация валентных электронов приводит к появлению свойств, отличающихся от свойств как твердого тела, так и изолированных молекул. Синтез наночастиц размером 1–10 нм представляет собой наиболее перспективное приложение для получения квантово-размерных эффектов [1–6].

Если первый важный шаг в использовании уникальных свойств наночастиц — формирование однородных некоагулирующих твердых частиц с диаметром, меньшим, чем радиус Бора экситона объемного материала, то решающей является вторая стадия, связанная с получением функциональных материалов на основе наночастиц. Один из путей к созданию таких материалов заключается в приготовлении композитов, в которых наночастицы распределены в объеме полимерной матрицы. В настоящее время большое количество исследований нацелено на разработку

полимерных композиций, где в качестве наполнителей используются наночастицы металлов и полупроводников.

Как и в случае любых полимерных композитов, одной из основных проблем здесь является создание устойчивых смесей, в которых неорганические наночастицы хорошо диспергированы в объеме полимерной матрицы. Большинство подходов к снижению эффекта фазового разделения основано на разработке методов синтеза наночастиц в объеме полимерной матрицы [7–10], модификации поверхности наночастиц молекулами мономеров или катализаторов с последующей полимеризацией мономера на поверхности наночастицы [11–25] и, наконец, смешении модифицированных наночастиц с полимерами и получении полимерных пленок экструзией из расплава или поливом из раствора [26–28]. Оптимизация свойств наночастицы в существенной степени определяет то, каким образом полимерная матрица способствует стабилизации наночастиц, т.е. препятствует их коагуляции с последующим фазовым расслоением.

Один из ключевых моментов для решения многих прикладных проблем состоит в нахождении путей контролируемой и точной организации массивов наночастиц. Упорядоченные массивы, образованные наночастицами металлов, полупроводниковыми островками или квантовыми точками, позволяют использовать их при разработке новых оптических устройств, наносенсоров, компьютеров, систем памяти, а также других систем обработки и хранения информации. Решению этой проблемы были посвящены исследования Мургау с сотрудниками [29–31], показавшими возможность самоорганизации наночастиц селенида кадмия с формированием суперрешеток.

Основное внимание в настоящей статье уделено системам, в которых полимерный компонент

E-mail: shatalova@ips.ac.ru (Шаталова Алина Михайловна).

выступает в качестве “организатора” наночастиц, не только стабилизируя наночастицы, но и контролируя их локализацию. Речь пойдет об основных тенденциях развития работ в данном направлении, включая наши исследования, посвященные созданию нанокомпозитов типа ЖК-полимер–квантовые точки.

### ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ИХ РОЛЬ В ОРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ

Одним из важных направлений, получивших развитие в последние годы, является иммобилизация наночастиц блок-сополимерами [32–39]. Например, используя в качестве неорганической фазы наночастицы золота, серебра, индия и свинца, были реализованы условия, при которых в блок-сополимере ПС–ПММА формируется ламеллярная структура, причем наночастицы (в частности, золота) локализуются в основных доменах ПС за счет его предпочтительного взаимодействия с наночастицами. При введении 30% наночастиц золота домены ПС становятся электропроводящими, превращаясь тем самым в нанопровода. Тот же диблок-сополимер, но в области составов, соответствующих формированию цилиндрической мицеллярной фазы, когда блоки ПММА образуют цилиндры диаметром 15–20 нм, использовали в качестве шаблона для организации наночастиц селенида кадмия (CdSe). При помещении пленки сополимера в разбавленный раствор наночастиц CdSe последние затягивались внутрь цилиндрических структур за счет капиллярных сил. С помощью электронной микроскопии было показано, что около 70% цилиндров наполнены наночастицами, сохраняющими способность к люминесценции в условиях организации с последующим кислотным травлением субстрата. По мнению авторов, интенсивность люминесценции может контролироваться путем изменения концентрации наночастиц в растворе.

За счет функционализации наночастиц золота лигандами, несущими в своем составе группы, способные к молекулярному узнаванию, Rotello с сотрудниками [40–42] смогли осуществить процесс формирования каркасных упорядоченных полимерных структур и организованных ими наночастиц. Параллельно с экспериментальными исследованиями в области композитов блок-сополимеров и наночастиц Balazs и другими [43–45] была разработана теория о влиянии наночастиц на фазовое расслоение в диблок-сополимерах. Расчеты показали, что в зависимости от выбранных ключевых параметров, а именно, размера наночастицы, длины цепей блоков и параметров взаимодействия между наночастицами и различными блоками и блоками между собой, наноча-

стицы могут располагаться либо в центре, либо на краях ламеллярных или сферических доменов.

### ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦ, КОНТРОЛИРУЮЩИХ СТРУКТУРНЫЙ ПОРЯДОК В РАСПОЛОЖЕНИИ НАНОЧАСТИЦ

На фундаментальном уровне фактически ничего не известно о влиянии анизотропного окружения на физические свойства наночастиц и не существует подходящей молекулярной теории, описывающей оптические свойства наночастиц в анизотропной среде, что является необходимым для разработки новых материалов и исследования новых эффектов. Тем не менее теоретическое рассмотрение взаимодействия немагнитной и магнитной наночастиц с ЖК-директором, данное в работе [46], показало, что, поскольку поле ЖК-директора в значительной степени зависит от граничных условий, характер химического связывания ЖК-молекул с поверхностью наночастиц определяет ориентацию этих молекул. При рассмотрении двух наночастиц, помещенных в ЖК-среду, обнаруживается дальнедействующее взаимодействие между ними. Причиной этого является нарушение поля директора, индуцируемое одной частицей, которое влияет на поле директора другой частицы. Это и вызывает специфическое взаимодействие между наночастицами на расстояниях, равных нескольким диаметрам наночастицы. Спинорный характер эффективных зарядов наночастиц в ЖК-среде определяет энергетически наиболее выгодную их ориентацию.

Первые экспериментальные исследования совместимости наночастиц и лиотропных жидких кристаллов [47–50] показали, что анизотропная матрица вызывает усредненную ориентацию магнитных наночастиц, которая присутствует даже при нулевом магнитном поле. Магнитные моменты частиц были в основном сориентированы в плоскости ферросмектических слоев для ламеллярной фазы и вдоль осей феррогексагонов в цилиндрической фазе. Таким образом, лиотропные жидкие кристаллы продемонстрировали не только возможность закрепления позиции частиц, но и возможность влияния на ориентацию их магнитных моментов.

Химическое связывание молекул термотропного жидкого кристалла с наночастицами золота за счет формирования связи Au–S и сохранение ЖК-свойств таких композиционных материалов было описано в работах [51–53]. Одновременно установлено, что введение наночастиц благородных металлов в электрооптическую ЖК-матрицу позволяет контролировать светорассеяние и, как следствие, вызывать сдвиг полосы плазменного резонанса на поверхности наночастицы при включении электрического поля [54]. Более того,

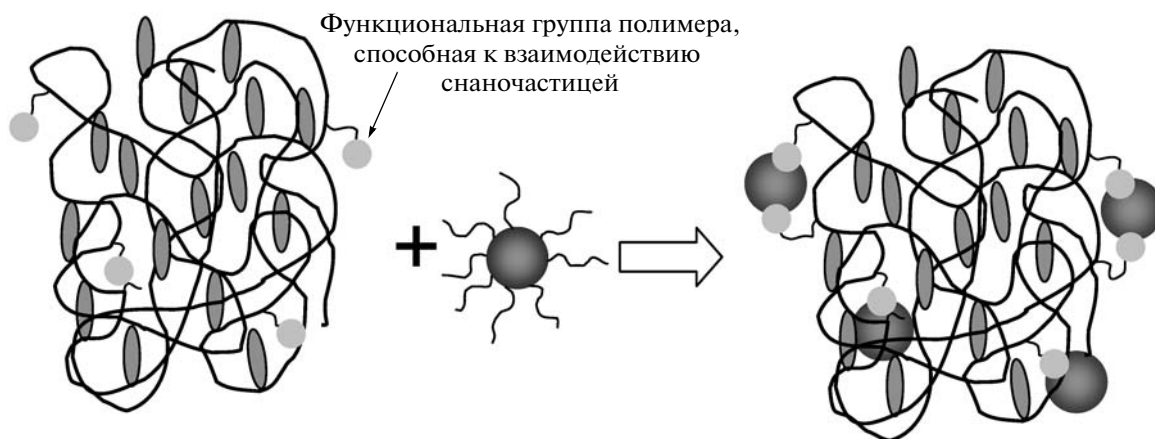


эксперименты по светорассеянию показали, что сферические наночастицы, помещенные в анизотропную среду жидкого кристалла, начинают проявлять оптические свойства эллипсоидов вращения.

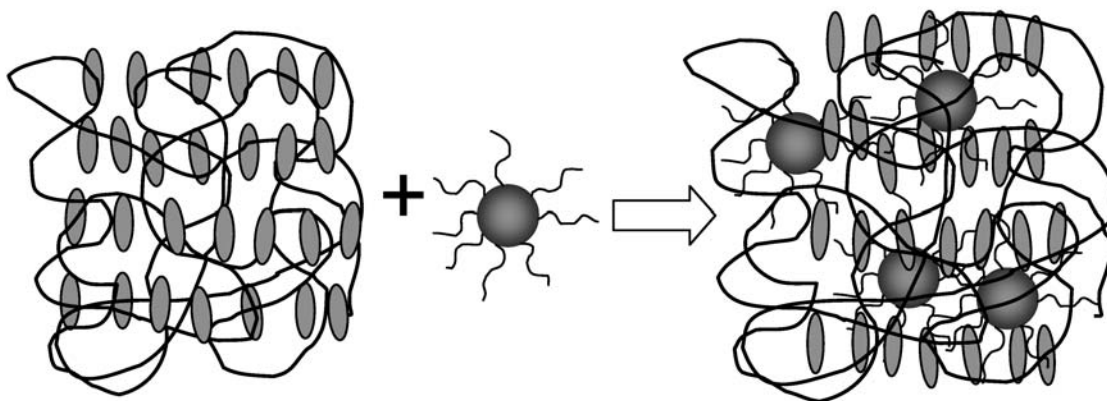
Учитывая совокупность особенностей, вносимых анизотропной средой жидких кристаллов в ориентацию наночастиц, и связанные с ней особенности их оптических свойств, совершенно естественно воспринимается переход от низкомолекулярных жидких кристаллов к ЖК-полимерам, которые могли бы оказаться оптимальными для такого рода матриц, контролирующих не только стабильность, локализацию, но и организацию наночастиц в объеме материала. О предпочтительной ориентации углеродных нанотрубок в нематическом ЖК-полимере сообщалось в работе [55], а в работах [56–58] речь шла о синтезе наночастиц серебра и сульфида кадмия в ЖК-сополимерах и формировании нанокompозита. Отметим, что авторы указанных выше работ отмечали существенное падение температуры изотропного перехода при достаточно низком содержании наночастиц (<10 мас. %).

### РОЛЬ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ЖК-ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССАХ ОРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ

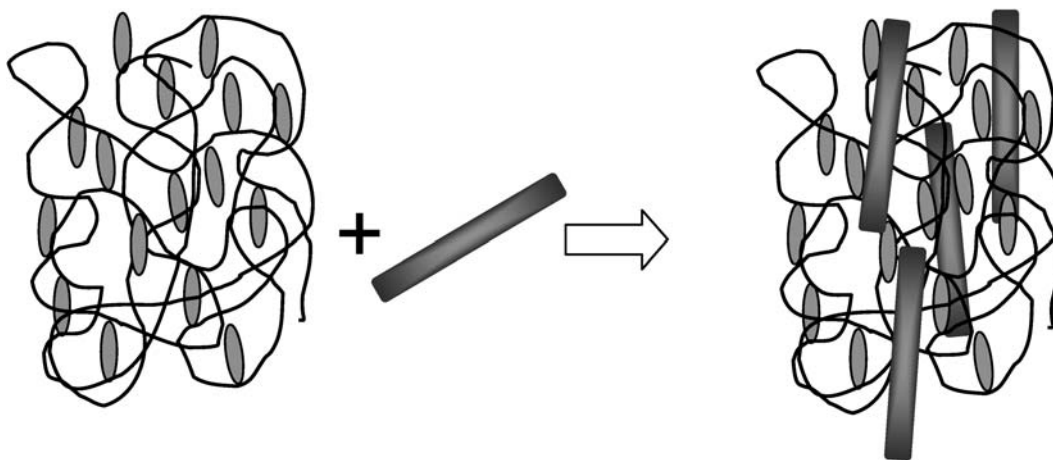
Идея использования ЖК-полимеров в качестве матриц для укладки наночастиц, реализуемая в наших работах, основана на двух основных подходах, один из которых был апробирован нами в работе [59]. Этот подход исходит из того, что стабилизация наночастиц в процессе синтеза, детально описанного в работе [60], осуществляется, например, с помощью олеиновой кислоты, адсорбированной на их поверхности, что позволяет получить достаточно стабильные растворы (золи) наночастиц в неполярных растворителях. Правильный подбор полимера, который учитывает тип взаимодействия молекул стабилизатора с поверхностью наночастицы и макромолекулами полимера, может обеспечить направленное внедрение наночастиц в полимерную матрицу. В одном случае в результате взаимодействия функциональных групп, присутствующих в полимере, с поверхностью наночастиц будет происходить замещение молекул стабилизатора соответствующими макромолекулами полимера:



Если же молекулы стабилизатора способны к взаимодействию с полимерной матрицей, то частицы, независимо от их формы, вместе с оболочкой стабилизатора могут целиком встроиться в полимерную матрицу:



Другой подход основан на использовании анизотропии формы наночастиц. В данном случае речь идет о взаимодействии анизотропных наночастиц с полем директора жидкого кристалла, которое определяет их ориентацию:

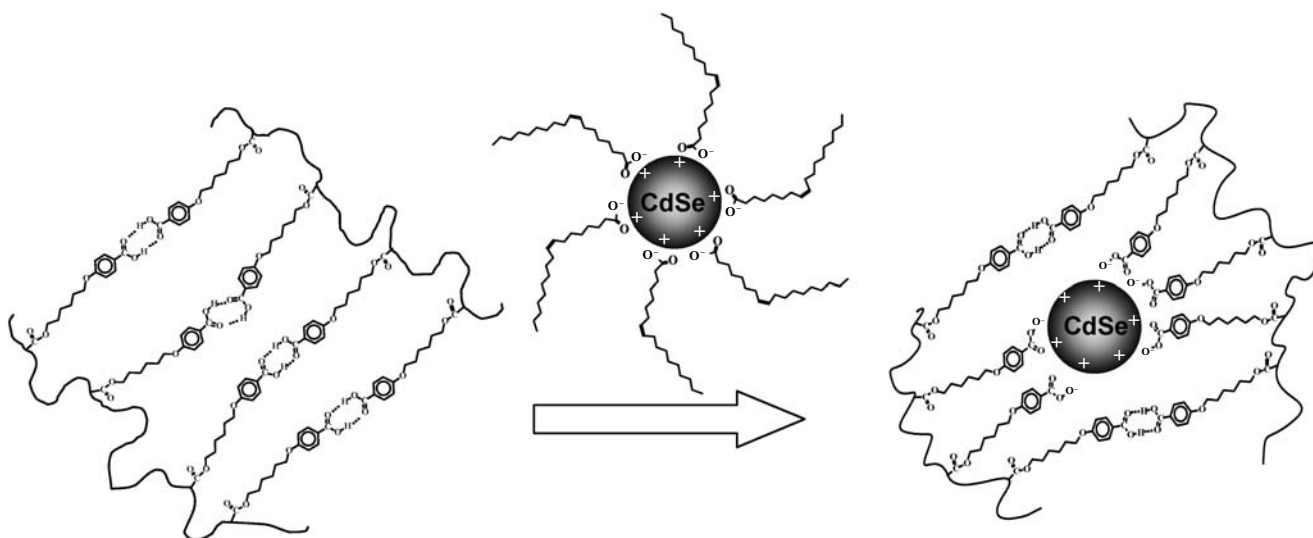


Начало этим работам было положено в применении к квантовым точкам — наночастицам полупроводника CdSe, имеющим сферическую форму. В рамках первого подхода было необходимо ответить на вопрос о том, какова природа связи между квантовыми точками и их органической оболочкой, состоящей, в соответствии с методикой синтеза наночастиц [60], из молекул олеиновой кислоты. ИК-Фурье спектральный анализ показал, что олеиновая кислота присутствует на поверхности синтезированных наночастиц в форме соли (карбоксилат-аниона) [61]. Одновременно с этим было установлено, что наряду с молекулами олеиновой кислоты на поверхности квантовых точек присутствуют молекулы триоктилфосфиноксида, находившиеся в реакционной смеси. Метод ТГА в совокупности с расчетами показал, что общее количество органических лигандов на поверхности одной квантовой точки диаметром 3 нм составляет величину порядка  $10^2$  [62].

Следующий шаг заключался в правильном выборе полимерной матрицы, которая, с одной стороны, обладала бы ЖК-свойствами, а с другой — имела бы

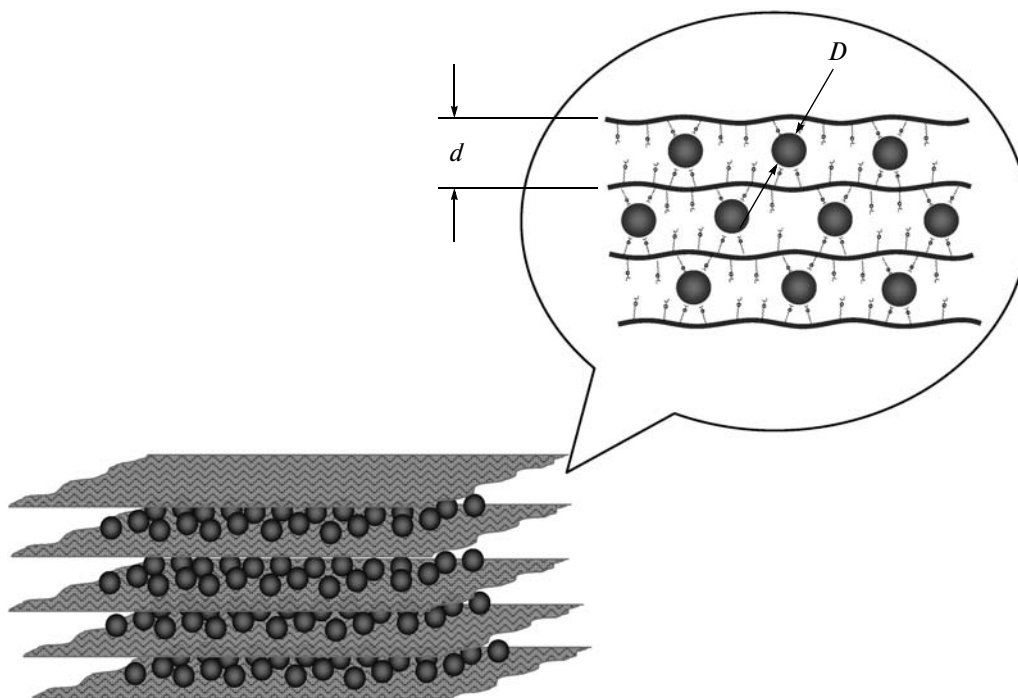
в своем составе группы, способные к взаимодействию с поверхностью наночастицы. Последнее предполагало замещение молекул олеиновой кислоты молекулами полимера. В качестве матрицы нами были выбраны полимеры ряда поли-4-( $\omega$ -акрилоилоксиалкокси)бензойных кислот (**БК- $n$ ПА**, где  $n$  — количество метиленовых звеньев в боковой цепи), структура и свойства которых были детально описаны в работах [63, 64]. Макромолекулы этих полимеров содержат карбоксильные группы в каждом мономерном звене, способные к формированию Н-связанных димеров, ответственных за образование ЖК-фазы. Процесс выделения нанокомпозитов из растворов позволил получить их в виде окрашенных порошков, которые используются в качестве материалов для создания пленок и волокон.

Очевидно, что процесс связывания карбоксильных групп полимеров с поверхностью наночастиц CdSe в условиях замещения молекул олеиновой кислоты должен сопровождаться разрушением циклических ассоциатов групп COOH



что было подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопии. Отметим также, что связь полимерной кислоты с поверхностью квантовой точки имеет ионный характер. При увеличении содержания квантовых точек по крайней мере до 20 мас. % температура перехода ЖК-фаза—изотропный расплав снижается лишь незначительно, в то время как  $T_c$  не меняется вовсе. Однако при концентрации квантовых точек 40 мас. % ЖК-фаза исчезает, а  $T_c$  существенно возрастает.

Совокупность данных ДСК и ИК-спектроскопии показала, что в результате замещения олеиновой кислоты макромолекулами ЖК-полимера Н-связанные фрагменты алкоксибензойных кислот в боковых группах макромолекул диссоциируют и карбоксильные группы взаимодействуют с CdSe. Учитывая тот факт, что Н-связанные группы локализованы внутри смектических слоев, естественно было предположить, что квантовые точки локализируются там же, как это схематически показано ниже

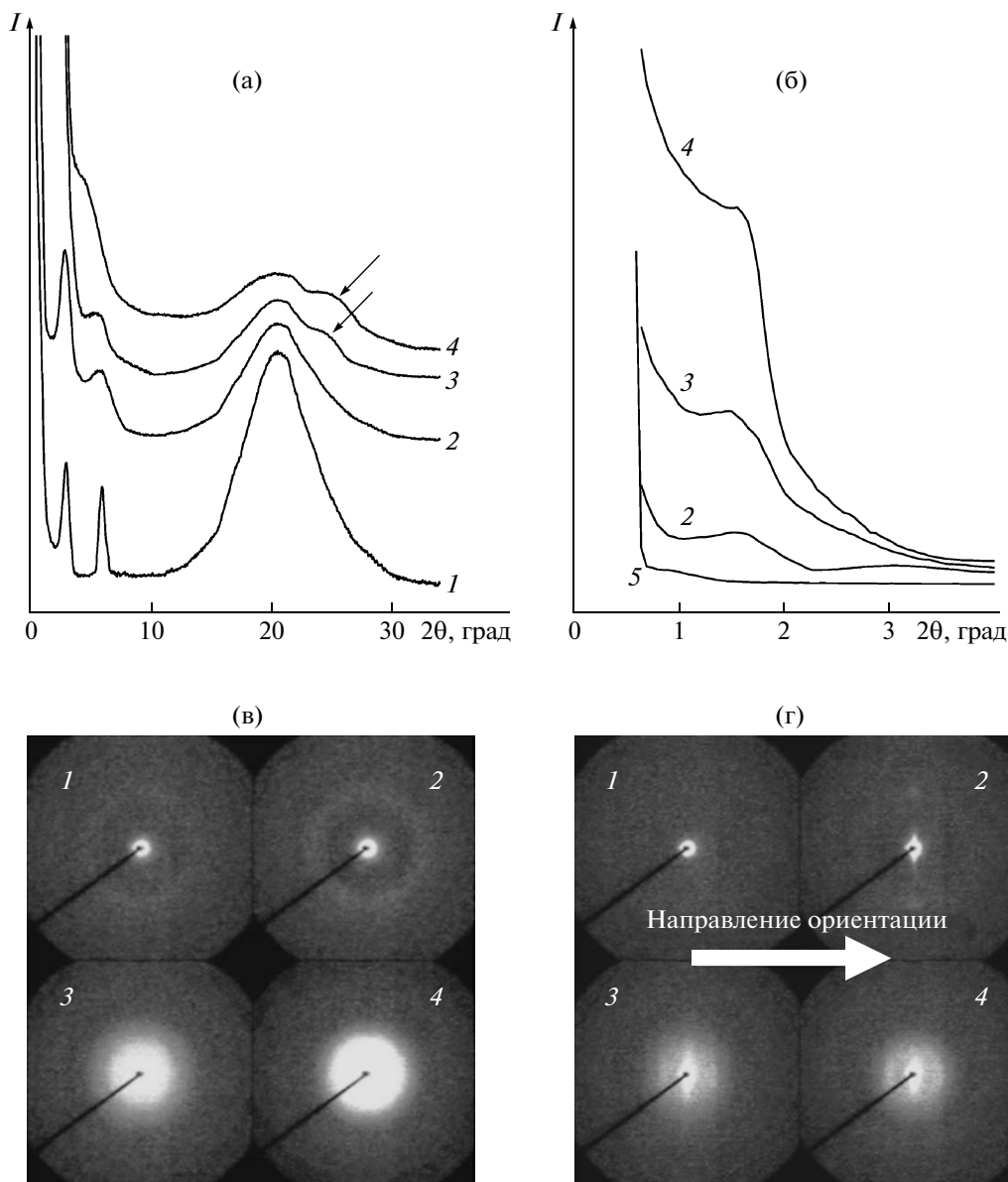


( $d$  — толщина смектического слоя,  $D$  — диаметр квантовой точки).

Вопрос о достоверности данного предположения решался исследованием структуры ЖК-компози́тов методами рентгеновской дифракции [62, 65]. На рис. 1 в качестве примера приведены кривые рентгеновской дифракции в больших и малых углах, а также текстуррентгенограммы неориентированного и ориентированного образцов наноквантовых точек на основе БК-6ПА и квантовых точек CdSe. Характерное для всех исследованных полимеров угловое положение дифракционного аморфного гало в области  $2\theta = 13^\circ - 30^\circ$ , отвечающего расстоянию между боковыми цепями макромолекул, не изменяется по мере введения квантовых точек. Однако на плече аморфного гало появляется вполне различимый, хотя и широкий ( $\Delta_{1/2} \sim 3.1^\circ$ ) дифракционный рефлекс при  $2\theta = 25.4^\circ$  (показан стрелками на рис. 1а). Данный рефлекс, по-видимому, соответствует рефлексу (111) кубической модификации кристал-

ла, ранее доказанному для наночастиц исследуемого типа.

Необходимо заметить, что расчет по формуле Шеррера показывает, что полуширина рефлекса находится в хорошем согласии с размером введенных наночастиц. Также хорошо виден существенный рост интенсивности малоуглового рассеяния на наноквантовых компози́тах по сравнению с исходной полимерной матрицей, который однозначно связан с наличием наночастиц. Азимутальное угловое положение дуг четырехточечного максимума, присутствующего на текстуррентгенограмме и отвечающего наклону Н-связанных цепей боковых групп макромолекул, не изменяется при увеличении содержания квантовых точек по крайней мере до 20 мас. %. Это указывает на сохранение наклонной смектической С-фазы (*SmC*) в композите вплоть до высокого содержания наночастиц CdSe. Что же касается рефлексов в малых углах, то оба малоугловых рефлекса, относящиеся к полимеру, сохраняют свои позиции и в наноквантовых компози́тах с содержанием квантовых то-

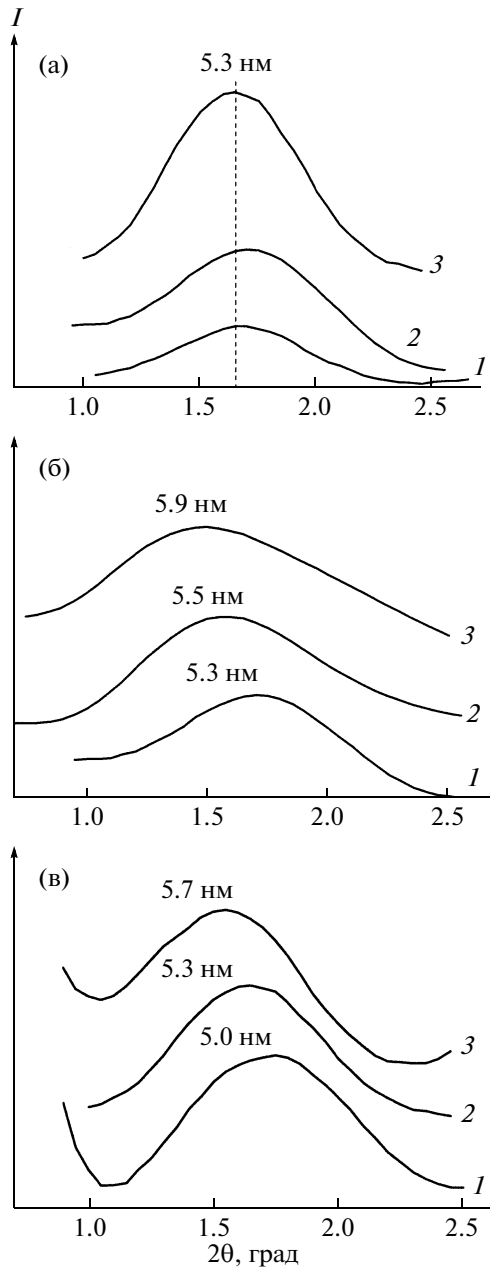


**Рис. 1.** Кривые рентгеновской дифракции в больших (а) и малых (б) углах и текстуррентгенограммы неориентированного (в) и ориентированного (г) нанокompозитов на основе БК-6ПА, содержащих наночастицы CdSe (2.6 нм) в количестве 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 вес. % (4). 5 – кривая фона. Пояснения в тексте.

чек 5%. Однако относительная интенсивность указанных максимумов изменяется, и интенсивность первого рефлекса у композита становится выше, чем у полимера. С повышением содержания квантовых точек первый максимум экранируется интенсивным малоугловым рефлексом, а второй сохраняется, хотя и сдвигается в область меньших углов.

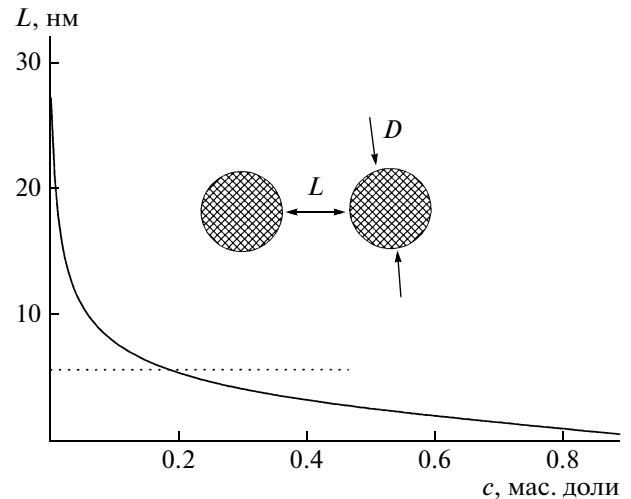
Анализ малоугловых рефлексов, проведенный в работе [62], показал, что положение рефлекса не меняется по мере роста содержания наночастиц в матрице полимера (рис. 2а). Одновременно с этим изменение размера наночастиц приводит к изменению положения малоуглового рефлекса

таким образом, что увеличение диаметра сопровождается смещением максимума в область меньших углов (рис. 2б). Например, если малоугловой рефлекс соответствует межслоевому расстоянию  $d = 2.6$  нм в полимере БК-7ПА, то при введении наночастиц диаметром 2.4, 2.7 и 3.2 нм межслоевое расстояние возрастает до 5.3, 5.5 и 5.9 нм соответственно. Тот же эффект проявляется, если размер наночастицы сохраняется, а длина алифатической развязки в полимере увеличивается (рис. 2в). Например, введение частиц CdSe размером 2.4 нм в полимеры БК-3ПА, БК-7ПА и БК-10ПА, имеющие межплоскостное расстояние 2.3, 2.6 и 3.3 нм, вызывает рост  $d$  до 5.0, 5.3 и 5.7 нм.



**Рис. 2.** Положение малоугловых рефлексов на дифрактограммах нанокомпозитов на основе БК-*n*ПА и CdSe: а – БК-7ПА, содержащий наночастицы размером 2.4 нм в концентрации 5 (1), 10 (2) и 20 вес. % (3); б – БК-7ПА, содержащий 10 вес. % наночастиц размером 2.4 (1), 2.7 (2) и 3.2 нм (3); в – полимеры с различной длиной развязки  $n = 3$  (1), 7 (2), 10 (3), содержащие 20 вес. % наночастиц диаметром 2.4 нм.

Приведенная совокупность результатов служит подтверждением локализации квантовых точек внутри смектических слоев ЖК-полимеров, что приводит к увеличению их толщины по сравнению с исходными полимерами. Помимо этого, как видно на рис. 1в, 1г, форма малоуглового рассеяния изменяется при деформации пленок на-



**Рис. 3.** Расчетная зависимость среднего расстояния между наночастицами диаметром 2.7 нм от их концентрации в композитном материале, исходя из предположения о гомогенном распределении.

нокомпозитов: в отличие от сферической формы рассеяния на изотропном образце (рис. 1в) появляется эллипсоидная (рис. 1г), когда образец деформирован. При этом длинная ось эллипса направлена перпендикулярно оси ориентации. Очевидно, что в силу структурной твердости наночастиц, которые имеют сферическую форму, не следует ожидать, что наблюдаемая анизотропия рассеяния связана с деформацией наночастиц. Принимая во внимание тот факт, что форма рассеяния в малых углах определяется формой рассеивающего объема, разумно предположить, что она связана с предпочтительной локализацией наночастиц внутри слоев, которые располагаются параллельно плоскости пленки в результате ее растяжения. Образуются структуры типа бусинок, нанизанных на нитку, которые выстраиваются в плоскости вдоль оси растяжения, хотя никакого порядка в расположении центров наночастиц внутри самих плоскостей в направлении, перпендикулярном растяжению, быть не должно в силу характера наблюдаемой дифракции.

Таким образом, организация наночастиц в слоях происходит в соответствии со структурой полимерной матрицы, внутри которой наночастицы локализуются за счет нековалентного (ионного) взаимодействия с полимером. Последнее контролирует предпочтительную организацию и ориентацию последовательности наночастиц в результате ориентации материала как целого. Данное заключение следует и из того факта, что с повышением содержания квантовых точек существенно увеличивается интенсивность малоугловых рефлексов, указывая на рассеяние от индивидуальных частиц. Иными словами, даже при содержании 10–20 мас. % квантовые частицы

должны располагаться близко к друг другу. Чтобы подтвердить это, был проведен расчет среднего расстояния  $L$  между локализованными частицами по формуле, приведенной ниже, исходя из предположения о гомогенном распределении квантовых точек в объеме полимерной матрицы [62]:

$$L = D \left( 1 + \alpha \frac{1 - c_{\text{КТ}}}{c_{\text{КТ}}} \right)^{1/3} - D,$$

где  $D$  – диаметр наночастиц;  $c_{\text{КТ}}$  – концентрация квантовых точек (мас. доли);  $\alpha = \rho_{\text{КТ}}/\rho_{\text{полимера}} = 5.8$ .

Расчет показал, что среднее расстояние между наночастицами резко снижается по мере роста их концентрации до 10 мас. %, а последующее уменьшение расстояния происходит гораздо медленнее при содержании частиц 10–20 мас. % (рис. 3). Принимая во внимание, что значения  $L$  получены для “гомогенного распределения”, можно ожидать, что в реальной смектической системе, когда частицы располагаются в слоях, расстояние между ними будет даже меньше расчетного. При этом межслоевые расстояния не зависят от концентрации и определяются исключительно диаметром наночастиц и структурой ЖК-полимера (рис. 2а).

И, наконец, не имея возможности в настоящем обзоре в деталях обсудить оптические свойства новых материалов, приведем лишь один из весьма наглядных примеров, связанных с люминесценцией квантовых точек CdSe, расположенных в матрице ЖК-полимера БК-6ПА. На рис. 4 представлены спектры люминесценции полимера (кривая 1), квантовых точек в растворе гексана (кривая 2) и композита полимер–квантовые точки с различным наполнением (кривые 3–5). Как видно, индивидуальный полимер люминесцирует, давая две очень широкие линии 400 и 510 нм с примерно одинаковой интенсивностью (практически “белое” свечение). При увеличении концентрации квантовых точек от 0.05 до 5 мас. % интенсивность люминесценции полимера монотонно уменьшается, а заметной люминесценции квантовых точек не наблюдается. Однако при концентрации выше 10 мас. % появляется узкая полоса, отвечающая люминесценции CdSe, и более широкая полоса в красной области с меньшей интенсивностью. Небольшой сдвиг основной полосы в красную область можно отнести к росту частиц при термообработке. При этом собственная люминесценция полимера полностью подавлена. Природа описанного свечения на сегодняшний день недостаточно хорошо изучена. Поэтому представляется чрезвычайно важным исследовать его природу как с точки зрения возможной люминесценции дефектов поверхности наночастиц, возникших в процессе замещения олеиновой кислоты молекулами полимера, так и

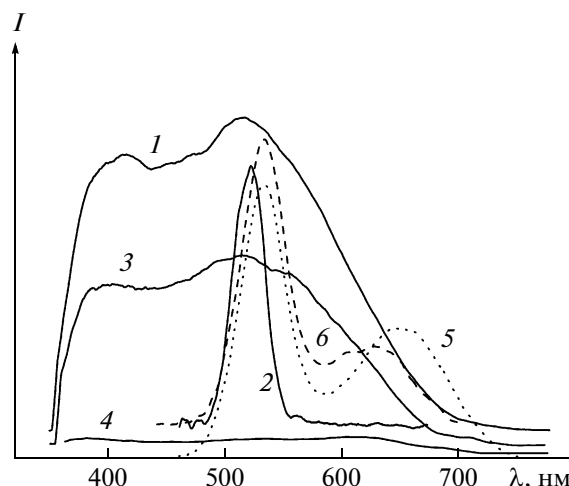


Рис. 4. Спектры люминесценции полимера (1), квантовых точек в растворе гексана (2) и композита полимер–квантовые точки с различным наполнением: 0.5 (3), 5 (4), 10 (5), 20 вес. % (6).

с позиций возможной реадсорбции или переноса возбуждения CdSe–полимер. Последнее особенно существенно при сравнении “организованных” и “неорганизованных” источников люминесценции, расположенных в матрице.

Суммируя сказанное выше, следует подчеркнуть, что, несмотря на имеющуюся на сегодняшний день экспериментальную информацию о наночастицах, внедренных в термотропную ЖК-среду, нет данных, которые имели бы предсказательную ценность, позволяющую ответить на вопросы о том, какая форма и химия для наночастиц необходима для смешиваемости, стабильности и ориентации неорганических наночастиц в органической среде, какая доля наночастиц в ЖК-фазе необходима для получения качественного изменения свойств материала и какие новые свойства будут демонстрировать подобные уникальные композиционные структуры. Решение этих задач имеет непосредственное значение для практического применения результатов данного исследования. Предлагаемые подходы могут открыть путь к созданию новых материалов для нанофотоники. Так, нанокompозиты, содержащие неорганические квантовые центры, организованные в полимерной ЖК-матрице, могут обеспечить рост эффективности фотоиндуцируемых процессов, подстройку фотоотклика в широком спектре длины волны, а также увеличение подвижности носителей, необходимое для решения различного рода оптоэлектронных задач. Дополнительная пространственная организация наночастиц, имеющих различное химическое строение и свойства, в анизотропной матрице при условии использования основных принципов упорядоченных структур ЖК-фаз может послу-

жить основой для создания многофункциональных оптических сред.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halperin W.P. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. № 3. P. 533.
2. Alisvatos A.P. // Science. 1996. V. 271. № 5251. P. 933.
3. Alisvatos A.P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 32. P. 13226.
4. Brus L. // Appl. Phys. A. 1991. V. 53. № 6. P. 465.
5. Henglein A. // Chem. Rev. 1989. V. 89. № 8. P. 1861.
6. Hagfeldt A., Gratzel M. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 49.
7. Porel S., Venkatram N., Narayana Rao D., Radhakrishnan T.P. // J. Nanosci. Nanotech. 2007. V. 7. № 6. P. 1887.
8. Firth A.V., Haggata S.W., Khanna P.K., Williams S.J., Allen J.W., Magennis S.W., Samuel I.D.W., Cole-Hamilton D.J. // J. Luminescence. 2004. V. 109. № 3–4. P. 163.
9. He J., Ji W., Ma G.H., Tang S.H., Kong E.S.W., Chow S.Y., Zhang X.H., Hua Z.L., Shi J.L. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 10. P. 4373.
10. Du H., Xu G.Q., Chin W.S., Huang L., Ji W. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 10. P. 4473.
11. von Werne T., Patten T.E. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 31. P. 7497.
12. Farmer S.C., Patten T.E. // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 11. P. 3920.
13. Perruchot C., Khan M.A., Armes S.P., von Werne T., Patten T.E. // Langmuir. 2001. V. 17. № 15. P. 4479.
14. Lee J., Sundar V.C., Heine J.R., Bawendi M.G., Jensen K.F. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 15. P. 1102.
15. Erskine L., Emrick T., Alivisatos A.P., Fréchet J. M. // Polym. Prep. 2000. V. 41. № 2. P. 593.
16. Skaff H., Emrick T. // Chem. Commun. 2003. № 1. P. 52.
17. Skaff H., Ilker M.F., Coughlin B.E., Emrick T. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 20. P. 5729.
18. Skaff H., Sill K., Emrick T. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 36. P. 11322.
19. Zhang H., Wang C., Li M., Ji X., Zhang J., Yang B. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 19. P. 4783.
20. Zhang H., Cui Z., Wang Y., Zhang K., Ji X., Lu C., Yang B., Gao M. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 10. P. 777.
21. Nakashima T., Sakakibara T., Kawai T. // Chem. Lett. 2005. V. 34. № 10. P. 1410.
22. Sudeep P.K., Early K.T., McCarthy K.D., Odoi M.Y., Barnes M.D., Emrick T. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 8. P. 2384.
23. Sill K., Yoo S., Emrick T. // Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by J. Schwarz, C.I. Contescu, K. Putyera. London: Tailor and Francis, 2004. P. 2999.
24. Hammer N.I., Emrick T., Barnes M.D. // Nanoscale Res. Lett. 2007. V. 2. № 6. P. 282.
25. Rathnayake H.P., Emrick T. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 9. P. 2969.
26. Wung C.J., Pang Y., Prasad P.N., Karasz F.E. // Polymer. 1991. V. 32. № 4. P. 605.
27. Dirix Y., Bastiaansen C., Caseri W., Smith P. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 3. P. 223.
28. Dirix Y., Bastiaansen C., Caseri W., Smith P. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 16. P. 3859.
29. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. // Science. 1995. V. 270. № 5240. P. 1335.
30. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. // Annual Rev. Mater. 2000. V. 30. № 1. P. 545.
31. Shevchenko E.V., Talapin D.V., Murray C.B., O'Brien S. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 11. P. 3620.
32. Fogg D.E., Radzilowski L.H., Blanski R.R., Schrock R.R., Thomas E.L. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 2. P. 417.
33. Lopes W.A., Jaeger H.M. // Nature. 2001. V. 414. № 6865. P. 735.
34. Lopes W.A. // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. № 3. P. 031606.
35. Misner M.J., Skaff H., Emrick T., Russell T.P. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 3. P. 221.
36. Thurn-Albrecht T., Steiner R., DeRouchey J., Stafford C.V., Huang E., Bal M., Tuominen M., Russell T.P. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 11. P. 787.
37. Boker A., He J., Emrick T., Russell T.P. // Soft Matter. 2007. V. 3. № 10. P. 1231.
38. Li Q.F., He J.B., Glogowski E., Li X.F., Wang J., Emrick T., Russell T.P. // Adv. Mater. 2008. V. 20. № 8. P. 1462.
39. Zhang Q., Gupta S., Emrick T., Russell T.P. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 12. P. 3898.
40. Norsten T.B., Sanyal A., Shenhar R., Rotello V.M. // Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by J. Schwarz, C.I. Contescu, K. Putyera. London: Tailor and Francis, 2004. P. 2986.
41. Phillips R.L., Miranda O.R., Mortenson D.E., Subramani C., Rotello V.M., Bunz U.H.F. // Soft Matter. 2009. V. 5. № 3. P. 607.
42. Xu H., Hong R., Wang X., Arvizo R., You C.-C., Samanta B., Patra D., Tuominen M.T., Rotello V.M. // Adv. Mat. 2007. V. 19. № 10. P. 1383.
43. Thompson K.B., Ginzburg V.V., Matsen M.W., Balazs A.C. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 3. P. 1060.
44. Gupta S., Zhang Q., Emrick T., Balazs A.C., Russell T.P. // Nature Mater. 2006. V. 5. № 3. P. 229.
45. Lin Y., Böker A., Sill K., Xiang H., Abetz C., Li X., Wang J., Emrick T., Balazs A.C., Russell T.P. // Nature. 2005. V. 434. № 1. P. 55.
46. Poulin P. // Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 1999. V. 4. № 1. P. 66.
47. Ramos L., Fabre P., Ober R. // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 1. № 2. P. 319.
48. Poulin P., Stark H., Lubensky T.C., Weitz D.A. // Science. 1997. V. 275. № 5307. P. 1770.
49. Spoliansky D., Ponsinet V., Ferre' J., Jamet J.-P. // Eur. Phys. J. E. 2000. V. 1. № 2–3. P. 227.
50. Ramos L., Fabre P., Fruchter L. // Eur. Phys. J. B. 1999. V. 8. № 1. P. 67.

51. Kanayama N., Tsutsumi O., Kanazawa A., Ikeda T. // Chem. Commun. 2001. № 24. P. 2640.
52. Mitov M., Portet C., Bourgerette Ch., Snoeck E., Verelest M. // Nature Mater. 2002. V. 1. № 2. P. 229.
53. Hu J., Li L.-S., Yang W., Manna L., Wang L.-W., Alivisatos A.P. // Science. 2001. V. 292. № 5024. P. 2060.
54. Mueller J., Soennichsen C., von Poshinger H., von Plessen H., Klar T.A., Feldmann M. // J. Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 171.
55. Bliznyuk V.N., Singamaneni S., Sanford R.L., Chiappetta D., Crooker, B., Shibaev P.V. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. V. 5. № 10. P. 1651.
56. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V. // Langmuir. 2004. V. 20. № 25. P. 10868.
57. Барматов Е.Б., Медведев А.С., Пebaлк Д.А., Барматова М.В., Никанорова Н.И., Зезин С.Б., ШИбаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1045.
58. Барматов Е.Б., Пebaлк Д.А., Барматова М.В. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 377.
59. Шандрюк Г.А., Ребров А.В., Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Мерекалов А.С., Гаськов А.М., Тальрозе Р.В. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1879.
60. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsova T.A. // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. № 4. P. 169.
61. Shandryuk G., Merekalov A., Bykov V., Bondarenko G., Vasiliev R., Gaskov A., Talroze R. // Polym. Prep. 2007. V. 48. № 2. P. 795.
62. Shandryuk G.A., Matukhina E.V., Vasil'ev R.B., Rebrov A., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Gas'kov A.M., Talroze R.V. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 6. P. 2178.
63. Merekalov A.S., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A., Bezborodov V.S., Terentjev E.M., Talroze R.V. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 4. P. 495.
64. Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бондаренко Г.Н., Купцов С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 245.
65. Talroze R., Shandryuk G., Matukhina E., Merekalov A., Vasiliev R., Gaskov A. // Polym. Prep. 2007. V. 48. № 2. P. 775.



УДК 541.64:532.72

## ТЕРМОРЕГУЛИРУЕМЫЙ НАПРАВЛЕННЫЙ ТРАНСПОРТ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>1</sup>

© 2009 г. Л. И. Валуев, И. Л. Валуев, Н. А. Платэ

Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

В обзоре проанализированы возможности использования конформационного перехода макромолекул при достижении НКТС для направленного транспорта связанных с этими макромолекулами физиологически активных соединений. Рассмотрены методы регулирования значения НКТС полимера-носителя и зависимости биологической активности транспортируемых соединений от их строения и строения носителя, а также подходы, обеспечивающие сохранение биологической активности в результате многократного перехода через НКТС и обеспечивающие выведение всех компонентов системы из организма.

К одному из наиболее значимых направлений исследований Н.А. Платэ в области полимеров медицинского назначения несомненно относится изучение возможности использования так называемых “умных” полимеров для решения проблемы контролируемого выделения и направленного транспорта лекарственных препаратов в живом организме. К “умным” относят полимеры, макромолекулы которых претерпевают вполне предсказуемые конформационные переходы при изменении некоторых параметров окружающей среды, например ее химического состава, рН или температуры [1–4]. Наиболее интенсивно изучаемыми в настоящее время классами таких полимеров являются полимеры с НКТС. Эти полимеры растворимы в водных средах при температуре ниже НКТС, а при температуре выше НКТС претерпевают конформационный переход и выпадают в осадок.

Работы, посвященные изучению возможности использования полимеров с НКТС для терморегулирования активности биологических катализаторов, были начаты нами в начале 90-х годов XX века по инициативе и при непосредственном участии Н.А. Платэ, и к настоящему времени накоплен достаточно большой экспериментальный материал, который требует систематизации с оценкой применимости разработанных подходов для решения некоторых задач медицинской и биологической химии. Именно этому и посвящен настоящий обзор.

В работах [5, 6] нами впервые было предложено использовать конформационный переход макромолекул при достижении НКТС для направленного транспорта связанных с такими макромолекулами белков и других физиологически активных соединений. Здесь уместно вспомнить, что впервые попытки трансформировать энергию конформационных переходов в механическую энергию были предприняты еще в 40-х годах XX века при создании искусственной мышцы [7]. Волокна из сшитой полиакриловой кислоты увеличивали свои размеры в области щелочных значений рН и уменьшали размеры при подкислении.

Использование конформационных переходов в полимерах при изменении температуры как движущей силы процесса транспорта связанных с полимером соединений представлялось достаточно перспективным, поскольку повышение температуры обычно является сигналом о появлении зон воспалений или новообразований, что должно было обеспечивать самопроизвольное накопление полимера именно в этих участках. Кроме того, почти всегда существует возможность локального нагревания органа-мишени и принудительного транспорта в него лекарства.

Естественно, что использование конформационных переходов в полимерах при изменении температуры в качестве движущей силы транспорта возможно только в том случае, когда разработаны методы регулирования значения НКТС применительно к конкретной области; очерчен круг соединений, пригодных для подобного транспорта; изучена зависимость биологической активности транспортируемого соединения от способа его иммобилизации на полимере-носителе и от строения этого полимера; разработаны подходы, обеспечивающие сохранение активно-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00030-а и 08-03-12017-офи), программы Президиума РАН “Фундаментальные науки – медицине” и Фонда содействия отечественной науке.

E-mail: valuev@ips.ac.ru (Валуев Лев Иванович).

сти в результате многократного перехода через НКТС, а также предусмотрено выведение всех компонентов системы из организма после окончания сроков ее действия.

Наиболее просто решается проблема регулирования значения НКТС носителя. Сейчас широкое применение в качестве такого рода носителей нашли полимерные производные N-замещенных акриламидов, НКТС которых находится в области 5–90°C [4, 8]. Регулирование значения НКТС таких полимеров достигается сополимеризацией N-замещенного акриламида с гидрофильным или гидрофобным мономером [9]. Сополимеризация с первыми мономерами приводит к повышению НКТС, а сополимеризация со вторыми – к ее понижению.

Определенный интерес представляют полимерные носители, конформация которых чувствительна к изменению не только температуры, но и pH окружающей среды. Это обусловлено тем, что любая воспалительная реакция сопровождается локальным повышением температуры, а в поврежденных областях организма, в частности в области ран и ожогов, наблюдается подкисление окружающих тканей [10]. Следовательно, при введении лекарственных препаратов, иммобилизованных на полимерах, способных претерпевать фазовый переход при повышении температуры и понижении pH, возможна избирательная самопроизвольная концентрация всего лекарства в очаге поражения.

На рис. 1 приведены зависимости НКТС сополимеров N,N-диэтилакриламида (ДЭАА) и акриловой кислоты [11] от pH. Для сравнения там же представлена аналогичная зависимость для гомополимера ДЭАА. Видно, что в кислой области, в которой подавлена диссоциация звеньев акриловой кислоты, сополимеры имеют пониженное значение НКТС. По мере перехода к щелочным значениям pH звенья акриловой кислоты диссоциируют, увеличивая тем самым растворимость сополимера в воде и повышая значение НКТС.

Вопрос об универсальности предложенного подхода по отношению к различным белкам возникает вследствие того, что переход носителя через НКТС сопровождается изменением нативной структуры белка, что может привести к изменению его активности. Это было проверено на примере двух ферментов: трипсина и более чувствительной к гидрофобной инактивации пероксидазы хрена [6]. При изучении зависимости от температуры ферментативной активности этих ферментов, иммобилизованных на сополимере N-изопропилакриламида и N-акрилоилфталимида, было обнаружено, что при повышении температуры до значения НКТС измеряемая активность обоих ферментов увеличивается, а при температуре выше НКТС активность трипсина остается постоянной, в то время как активность

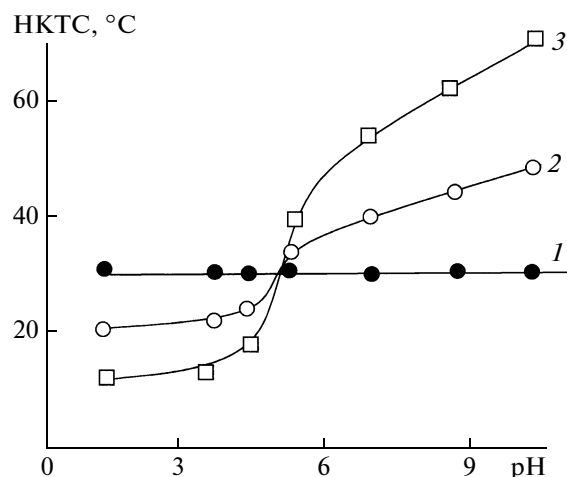
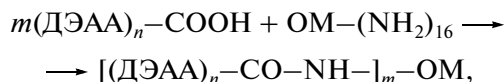


Рис. 1. Зависимость НКТС сополимеров ДЭАА и акриловой кислоты от pH. Содержание акриловой кислоты 0 (1), 19.5 (2) и 41 мол. % (3).

пероксидазы уменьшается на 90–95%. Иными словами, действительно, конформационные изменения в макромолекуле полимера-носителя при температуре выше НКТС вызывают необратимую инактивацию пероксидазы, что может существенно ограничить круг белков, пригодных для термоактивируемого направленного транспорта.

Изучение зависимости транспортных функций полимера-носителя от строения его производных с белком было проведено на примере ПДЭАА с различной ММ и овомукоида – гидрофильного белка с  $M = 3.1 \times 10^4$ , основная функция которого заключается во взаимодействии с протеолитическими ферментами с ингибированием их активности [12]. Для получения таких производных сначала полимеризацией ДЭАА в присутствии передатчика цепи (меркаптоуксусной кислоты) были синтезированы гомополимеры ДЭАА со степенью полимеризации 13–470, содержащие концевую карбоксильную группу, затем реакцией синтезированных сополимеров с овомукоидом были получены производные белка, содержащие от 1 до 16 полимерных цепей разной длины. Реакция протекала по следующей схеме:



где ОМ – овомукоид,  $m = 1-16$ .

Было показано, что иммобилизация макромолекулы белка на полимере увеличивает гидрофильность исходных карбоксилсодержащих полимеров, повышая тем самым их НКТС (табл. 1). Чем больше цепей полимера одинаковой длины связано с макромолекулой белка, тем меньше влияние этой макромолекулы на растворимость полимера и тем ниже значение НКТС. Наиболее

**Таблица 1.** Значения НКТС поли-N,N-диэтилакриламида и продуктов его взаимодействия с овомукоидом

$n$	НКТС, °С	$m$	$n$	НКТС, °С
(ДЭАА) $_n$ -СООН		[(ДЭАА) $_n$ -СО-NH-] $_m$ -ОМ		
13–15	38–40	16	13–15	Нет
18–20	37–38	16	18–20	Нет
80	31–32	6	80	33–34
80	31–32	3	80	41–42
120	29–30	4	120	33–34
120	29–30	2	120	34–35
120	29–30	1	120	36–37
470	29–30	1	470	33–34

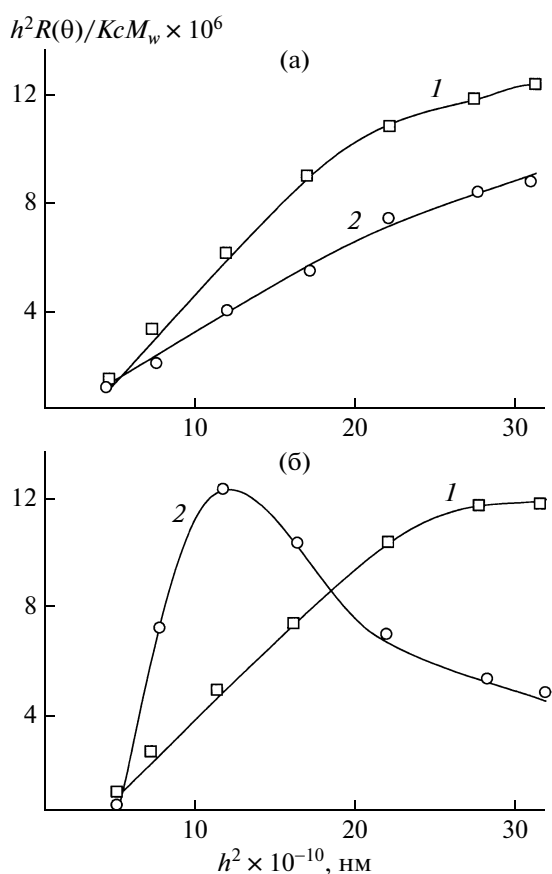
важное наблюдение заключалось в том, что массовое соотношение полимер-носитель : белок не всегда является определяющим в проявлении НКТС. Так, если связывание макромолекулы овомукоида с 16 цепями ПДЭАА со степенью полимеризации 13–20 не приводит к появлению

НКТС у образующегося производного, то связывание овомукоида всего с одной молекулой ПДЭАА со степенью полимеризации выше 120 уже обеспечивает формирование производного, имеющего НКТС, хотя при этом массовое соотношение между полимером-носителем и овомукоидом у обоих производных одинаково.

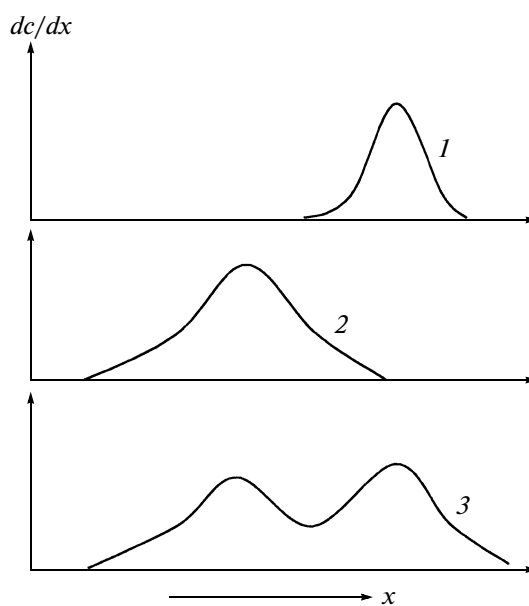
Пространственная организация конъюгатов белка с полимерами была изучена методами светорассеяния и ультрацентрифугирования.

Характер кривых светорассеяния, построенных в координатах Кратки–Порода [13] (рис. 2а), показал, что все конъюгаты при температуре ниже НКТС обладают конформацией статистического клубка, состоящего из пространственно разделенных, хотя и химически связанных блоков белка и синтетического полимера. Последнее следует из результатов исследования водных растворов овомукоида, ПДЭАА и их смеси методом ультрацентрифугирования. Седиментация белка и полимера в растворе их механической смеси происходила так же, как и в растворах индивидуальных веществ, т.е. сродство макромолекул полимера и глобул белка к воде существенно выше, чем друг к другу (рис. 3).

При повышении температуры сополимеры с короткими цепями привитого ПДЭАА ( $n < 20$ ) по-прежнему оставались в растворе и сохраняли конформацию статистического клубка (рис. 2б). Сополимеры с более высокомолекулярными цепями привитого ПДЭАА были склонны к образованию осадка при температуре вблизи НКТС и, судя по экстремальному характеру кривых светорассе-



**Рис. 2.** Кривые светорассеяния сополимеров овомукоида и N,N-диэтилакриламида [(ДЭАА) $_n$ -СО-NH-] $_m$ -ОМ в координатах Кратки–Порода при 22 (а) и 33°С (б).  $m = 16$  (1) и 2 (2),  $n = 13–15$  (1) и 120 (2).



**Рис. 3.** Седиментограммы, измеренные при 60000 об/мин, овомукоида (1), ПДЭАА (2) и их смеси (3).

яния в координатах Кратки–Порода, обладали разветвленной структурой с достаточно плотной упаковкой сегментов.

Пространственное разделение химически связанных блоков белка и полимера-носителя – основная причина высокой активности иммобилизованного соединения (рис. 4) [14]. Цепи полимера-носителя не создавали серьезных пространственных затруднений для взаимодействия овомукоида с  $\alpha$ -химотрипсином, и активность иммобилизованного овомукоида практически не отличалась от активности нативного белка. Антириптическая активность иммобилизованного овомукоида уменьшалась пропорционально количеству полимерных цепей, связанных с молекулой белка. Причиной этого является химическая модификация свободных аминокрупп овомукоида, две из которых входят в состав реактивного центра ингибитора [15].

Практически важные результаты были получены при изучении возможности использования иммобилизованных белков при многократном повторении перехода через НКТС [16]. Были исследованы четыре типа полимерных производных трипсина: I – трипсин, иммобилизованный на молекуле гомополимера ДЭАА со степенью полимеризации 100–500; II – трипсин, иммобилизованный на молекуле статистического сополимера ДЭАА и акриламида; III – трипсин, иммобилизованный на блоке ПДЭАА в диблок-сополимере ПДЭАА–полиакриламид (ПАА); IV – трипсин, иммобилизованный на блоке ПАА в том же диблок-сополимере.

Во-первых, была обнаружена зависимость НКТС от характера распределения звеньев в сополимере. Так, если при статистическом распределении 50 звеньев акриламида среди 320 звеньев ДЭАА значение НКТС сополимера было равно  $\sim 45^\circ\text{C}$ , то в случае диблок-сополимера такое же значение НКТС достигалось при присоединении к блоку ПДЭАА, состоящему из 300 звеньев, блока ПАА, построенного из 300 звеньев.

Во-вторых, для гомополимера и статистического сополимера ферментативная активность иммобилизованного трипсина практически не зависела от молекулярных характеристик носителя, в то время как присоединение трипсина к более гидрофильному блоку ПАА в диблок-сополимере приводило к образованию продукта с более высокой активностью по сравнению с диблок-сополимером, в котором трипсин присоединен к блоку ПДЭАА.

В-третьих, было показано, что степень сохранения трипсином активности после повторения процедуры растворение–осаждение определяется строением полимера-носителя. Был проведен следующий эксперимент. Сначала измеряли скорость гидролиза субстрата, *n*-нитроанилида *N*, $\alpha$ -бензоил-*L*-аргинина, иммобилизованным трип-

Активность, % от исходной

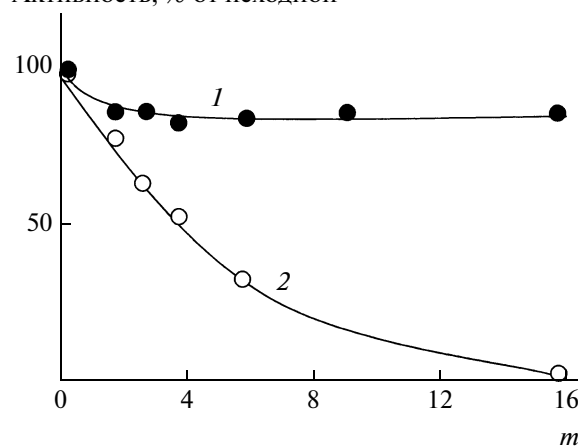


Рис. 4. Зависимость антихимотриптической (1) и антириптической (2) активности овомукоида в составе его конъюгата с поли-*N,N*-диэтилакриламидом  $[(\text{ДЭАА})_n\text{--CO--NH--}]_m\text{--OM}$  от количества привитых цепей полимера *m*.

сином (при  $29^\circ\text{C}$  в течение 20 мин), затем раствор нагревали выше НКТС ( $43^\circ\text{C}$ ). При этом полимер осаждался на стенках сосуда. Раствор субстрата декантировали, а осадок выдерживали при  $43^\circ\text{C}$  в течение 10–180 мин. После этого в реактор добавляли новый раствор, содержащий субстрат в концентрации, равной исходной, раствор охлаждали до  $29^\circ\text{C}$  и измеряли активность трипсина. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Видно, что носители I и II с равномерным распределением звеньев по цепи не обеспечивали сохранность активности трипсина при температуре выше НКТС, в то время как носители блочного строения эффективно защищали от инактивации молекулу фермента, особенно когда трипсин был присоединен к блоку ПДЭАА.

Методом светорассеяния было показано, что в области НКТС все изученные полимеры претерпевали конформационный переход из конформации статистического клубка в глобулярную структуру, который сопровождался постепенным увеличением измеряемых ММ с последующим расслоением системы и образованием новой фазы. Существенное отличие поведения гомополимера ДЭАА и статистического сополимера ДЭАА с акриламидом от поведения диблок-сополимеров заключалось в различной степени ассоциации макромолекул перед расслоением системы. В первом случае отсутствовали препятствия, ограничивающие степень ассоциации макромолекул, которая перед расслаиванием достигала значения 9–11; во втором высокомолекулярные блоки ПДЭАА также претерпевали конформационный переход при НКТС, что приводило к их ассоциации. Но при этом блоки ПАА сохраняли высокое сродство к воде и предотвращали

**Таблица 2.** Активность иммобилизованного трипсина при различных временах выдерживания осадка при 43°C с последующим растворением при 29°C

Носитель	Содержание звеньев ( $\pm 10$ )		Активность трипсина (% от активности нативного трипсина, $\pm 6\%$ ) при времени выдерживания осадка, мин							
	ДЭАА	акриламид	0	10	30	60	90	120	150	180
I	300	0	75	68	41	15	~0	—	—	—
II	280	40	90	79	50	23	~0	—	—	—
III	300	100	72	70	65	60	54	52	48	45
IV	300	100	85	80	54	31	17	9	~0	—

дальнейшую ассоциацию полимерных молекул с конформационно измененными фрагментами ПДЭАА за счет эффекта солюбилизации. Для изученной системы видимое расслоение раствора сополимеров происходит при образовании ассоциатов из трех-четырёх макромолекул.

Поскольку сразу после образования осадка активность фермента во времени не изменялась, было предположено, что одной из причин наблюдаемого уменьшения активности трипсина, иммобилизованного на носителях I и II, является концентрирование фермента при температурах, близких к НКТС, с последующим его автокаталитическим разрушением [17]. Для блок-сополимеров степень ассоциации перед расслоением системы была меньше, что минимизирует число контактов молекул фермента и снижает вероятность протекания автолиза. Косвенное подтверждение этого предположения – различия в поведении трипсина, связанного с блоком ПДЭАА или блоком ПАА, при температуре выше НКТС. В первом случае трипсин находится в гидрофобном окружении, где его активность существенно подавлена и он не подвержен автолизу, а во втором фермент иммобилизован на гидрофильном блоке ПАА и экспонирован в раствор, что и приводит к экспериментально наблюдаемому уменьшению его активности.

Практическое применение разработанного подхода к направленному транспорту белков было невозможно без решения проблемы выведения всех компонентов системы из организма после окончания времени их функционирования. Известно, что из организма естественным путем могут выводиться только полимеры с  $M < 3 \times 10^4$  [18], и обычно задача выведения решалась путем включения в основную цепь полимера-носителя звеньев, способных расщепляться под действием ферментных систем организма, например сложнэфирных, уретановых, полисахаридных или полипептидных фрагментов, с последующей им-

мобилизацией биологически активного вещества на таком носителе [18, 19]. Нами для получения биodeградируемых полимерных производных белков предложено проводить реакцию иммобилизации “наоборот”, т.е. не молекулу белка иммобилизовывать на полимерном носителе, а на самой молекуле белка иммобилизовывать относительно короткие цепи синтетического полимера, имеющего НКТС [20]. В результате такой реакции образуются производные звездообразного строения, в центре которого находится макромолекула белка, а лучами являются молекулы полимера. После введения в организм эти производные могут быть сконцентрированы в соответствующем месте организма, где они будут проявлять свою физиологическую активность и постепенно гидролизуются протеолитическими ферментами крови до получения низкомолекулярных продуктов, состоящих из молекулы полимера и фрагмента гидролизованного белка.

Исследуемые продукты получали с использованием уже описанного подхода полимеризацией ДЭАА в присутствии меркаптоуксусной кислоты и реакцией образующегося карбоксилсодержащего полимера с белком, в качестве которого был использован сывороточный альбумин (СА) с  $M \sim 7 \times 10^4$ . Биологическая активность иммобилизованного СА, оцененная по степени его взаимодействия с физиологическим субстратом – билирубином, практически не зависела от количества привитых цепей, и значение константы связывания билирубина для всех изученных производных находилось на уровне ее значений для нативного СА  $(0.53 \pm 0.21) \times 10^8$  л/моль.

Исследование биodeградации синтезированных производных проводили путем измерения методом высокоэффективной хроматографии количества фрагментов с  $M < 3 \times 10^4$  в продуктах инкубирования полимерных производных СА с раствором  $\alpha$ -химотрипсина (табл. 3).

**Таблица 3.** Зависимость количества фрагментов с  $M < 3 \times 10^4$  в продуктах инкубирования полимерных производных СА с  $\alpha$ -химотрипсином от строения этих производных и времени реакции

$m$ ( $n$ ) в формуле [(ДЭАА) $_n$ -CO-NH-] $_m$ -CA-(NH $_2$ ) $_{18-m}$	Содержание фрагментов гидролиза (мас. %) после гидролиза в течение			
	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
17 (30)	~0	~0	6–10	10–12
8 (30)	2–5	7–12	16–21	22–27
16 (83)	~0	1–3	9–14	13–17
5 (83)	2–5	9–13	15–19	22–26
16 (110)	~0	~0	2–5	10–16
4 (110)	1–3	5–8	10–15	17–20
Нативный СА	13–15	39–42	61–65	65–70

Как и ожидалось, иммобилизация молекул синтетического полимера на макромолекуле белка приводила к повышению его устойчивости к действию протеолитических ферментов. Существенно, что скорость накопления низкомолекулярных продуктов гидролиза практически не зависела от ММ полимера-носителя, а определялась в основном количеством полимерных цепей, связанных с макромолекулой белка. Чем больше таких цепей было связано с макромолекулой белка, тем выше оказывалась измеряемая устойчивость данных макромолекул к ферментативному гидролизу. Причиной этого, скорее всего, являются создаваемые синтетическим полимером стерические препятствия для взаимодействия СА с молекулой достаточно высокомолекулярного фермента.

Таким образом, иммобилизация на молекуле белка низкомолекулярных полимеров с  $M = (4-14) \times 10^3$ , обладающих НКТС, позволяла получать производные, пригодные для термоактивируемого направленного транспорта, и обеспечивала не только возможность регулирования продолжительности проявления этим белком физиологической активности, но и безопасное выведение производных в виде низкомолекулярных продуктов гидролиза.

Обобщая рассмотренные результаты, следует признать, что предложенный подход к направленному транспорту лекарств, основанный на конформационном переходе макромолекул полимера при НКТС, достаточно перспективен и позволяет надеяться на его практическую реализацию. В основе данного утверждения лежат экспериментальные результаты, доказывающие возможность решения практически всех проблем,

связанных с применением этого подхода: существуют методы регулирования значения НКТС; выявлены ограничения для соединений, пригодных для подобного транспорта; определены зависимости биологической активности транспортируемого соединения от способа его иммобилизации на полимере и от его строения; разработаны подходы, обеспечивающие сохранение активности в результате многократного перехода через НКТС, а также обеспечивающие выведение всех компонентов системы из организма.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeong B., Gutowska A. // Trends Biotechnol. 2002. V. 20. № 7. P. 305.
2. Hoffman A.S. // Clin. Chem. 2000. V. 46. № 9. P. 1478.
3. Галаев И.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
4. Ito S., Hirasa O., Yamauchi A. // Kobunshi Ronbunshi. 1989. V. 46. P. 427.
5. Валуев Л.И., Зефирова О.Н., Обыденнова И.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 83.
6. Valuev L.I., Zefirova O.N., Obydennova I.V., Plate N.A. // J. Bioactive Compatible Polymers. 1994. V. 9. № 1. P. 55.
7. Katchalsky A. // Experientia. 1949. V. 5. № 9. P. 319.
8. Bae Y.H., Okano T., Kim S.W. // Pharm. Res. 1991. V. 8. № 5. P. 624.
9. Yoshida R., Sakai K., Okano T., Sakurai Y. // J. Biomater. Sci. 1994. V. 6. № 6. P. 585.
10. Чазов Е.И., Смирнов В.Н., Торчилин В.П. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. С. 485.

11. *Валуев И.Л., Обыденнова И.В., Сытов Г.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2005. Т. 47. № 4. С. 716.
12. *Валуев И.Л., Шаназарова И.М., Пан А.В., Розенфельд М.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2003. Т. 45. № 9. С. 1586.
13. *Kratky O., Porod G.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1949. V. 4. P. 35.
14. *Валуев Л.И., Валуев И.Л., Шаназарова И.М.* // *Прикл. биохимия и микробиология.* 2006. Т. 42. № 1. С. 33.
15. *Шульгин М.Н., Валуева Т.А., Кестере А.Я., Мосолов В.В.* // *Биохимия.* 1981. Т. 46. № 3. С. 473.
16. *Валуев И.Л., Пан А.В., Розенфельд М.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // *Прикл. биохимия и микробиология.* 2003. Т. 39. № 3. С. 359.
17. *Мосолов В.В.* Протеолитические ферменты. М.: Наука, 1971.
18. *Платэ Н.А., Васильев А.Е.* Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
19. *Rejmanova P., Obereigner V., Korcesek P.* // *J. Macromol. Chem.* 1981. V. 182. № 7. P. 1899.
20. *Валуев Л.И., Сытов Г.А., Шаназарова И.М., Валуев И.Л., Платэ Н.А.* // *Прикл. биохимия и микробиология.* 2008. Т. 44. № 2. С. 246.

УДК 541.64:542.952:539.2

## POLYMER MICELLES FROM TADPOLE-SHAPED AMPHIPHILIC BLOCK-GRAFT COPOLYMERS PREPARED BY “GRAFTING-THROUGH” ATRP<sup>1</sup>

© 2009 г. Shigeki Ohno<sup>a</sup>, Alper Nese<sup>b</sup>, Brian Cusick<sup>b</sup>, Tomasz Kowalewski<sup>b</sup>, and Krzysztof Matyjaszewski<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Present address: Kaneka Corporation, 5-1-1 Torikai-nishi, Settsu, Osaka, Japan

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, USA

e-mail: km3b@andrew.cmu.edu

**Abstract**—A series of tadpole-shaped block-graft amphiphilic copolymers, i.e., block copolymers consisting of a cylindrical hydrophilic brush block and a coiled hydrophobic block were synthesized using “grafting-through” atom transfer radical polymerization. A tadpole-shaped block-graft copolymer from polystyrene bromide and a methacryloyl-terminated poly(*tert*-butyl acrylate) was prepared first. Then, hydrolysis of the poly(*tert*-butyl acrylate) side chains to polyacrylic acid side chains provided tadpole-shaped block-graft amphiphilic copolymers, which formed pH responsive micelles in water, the latter being confirmed by dynamic light scattering and atomic force microscopy.

### INTRODUCTION

There is a growing interest in (co)polymers with well-defined structures [1, 2]. Copolymers with unique composition and topology, such as block, graft, brush, star, and hyperbranched structure are already used for a variety of applications such as impact-resistant plastics, supersoft elastomers, compatibilizers, surface modifying agents, high aspect ratio nanowires, and ionic conductors [3–19]. Amphiphilic block copolymers have exceptional solution and associative properties [20–24]. Micelle formed from amphiphilic block copolymers in block-selective solvents can be applied as nano-reservoirs for drug delivery and phase transfer catalysis [25]. Tadpole-shaped block-graft copolymers or gradient copolymers consisting of a cylindrical brush block and a coiled block, on a surface, adopt an extended conformation with a high directional persistence [26, 27]. Such block-graft copolymers can be synthesized by three methods: “grafting-onto” (attachment of side chains to the backbone) [28], “grafting-from” (grafting side chains from the backbone) [29], and “grafting-through” (polymerization of macromonomers) [30, 31].

Controlled/“living” polymerization [32], and especially atom transfer radical polymerization (ATRP) [4, 33–35], has provided a powerful tool for macromolecular design. ATRP was previously used to prepare tadpole-shaped copolymers by using grafting-from procedure [26, 27, 36]. Similar structures were

also prepared by anionic ring opening polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane followed by “grafting-through” ATRP of oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate macromonomer [37].

In this study, the tadpole-shaped block-graft copolymers were prepared by extending polystyrene macroinitiator via “grafting-through” ATRP of methacrylate macromonomers with poly(*tert*-butyl acrylate) side chains, which were then hydrolyzed to poly(acrylic acid) moieties [38, 39]. The behavior of amphiphilic tadpole copolymers with a hydrophobic tail and a hydrophilic head in aqueous solutions at various pH was studied by dynamic light scattering.

### EXPERIMENTAL PART

**Materials.** *tert*-Butyl acrylate (BA, 99%, Aldrich) and styrene (99%, Aldrich) were purified by passing the monomers through a column filled with basic alumina to remove the inhibitor. Copper(I) bromide (CuBr, 98%, Acros) was purified via washing with acetic acid followed by filtration, and stored under nitrogen before use. All other reagents: methyl 2-bromopropionate (MBP, Aldrich, 98%), ethyl 2-bromoisobutyrate (EBiB, Aldrich, 98%), *N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, 99%, Aldrich), copper(II) bromide (CuBr<sub>2</sub>, 99%, Aldrich), methacrylic acid (Aldrich, 99%), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU, Aldrich, 98%), trifluoroacetic acid (99%, Aldrich), and solvents were used as received without further purification. Tris[(2-(dime-

<sup>1</sup> Dedicated to the memory of Prof. N.A. Plate, our great friend and an extraordinary polymer scientist.



thylamino)ethyl]amine ( $\text{Me}_6\text{TREN}$ ) was prepared as previously described [40, 41].

**Characterization.** Monomer conversions were determined by a Shimadzu GC-14A gas chromatograph (GC), equipped with a capillary column (DB-Wax,  $30\text{ m} \times 0.54\text{ mm} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$ , J&W Scientific), using acetone as an internal standard. The polymer samples were analyzed by GPC equipped with Polymer Standards Services (PSS) columns (guard,  $10^5$ ,  $10^3$ , and  $10^2\text{ }\text{\AA}$ ) and differential refractive index (RI) detector (Waters, 2410) in THF eluent at  $35^\circ\text{C}$ , flow rate  $1.0\text{ ml/min}$  using calibration based on PS standards and WinGPC 6.0 software from PSS. The absolute molecular weights ( $M_w$ ) were measured by using a triple detector system containing RI detector (Wyatt Technology, Optilab REX), viscometer detector (Wyatt Technology, ViscoStar) and a multi-angle laser light scattering detector (Wyatt Technology, DAWN EOS) with the light wavelength at  $690\text{ nm}$  using ASTRA software from Wyatt Technology.  $^1\text{H-NMR}$  spectra were recorded using a  $300\text{ MHz}$  Bruker spectrometer. The  $\text{CDCl}_3$  singlet at  $7.24\text{ ppm}$  and TDF- $d_8$  singlet at  $3.57\text{ ppm}$  were selected as the reference standards. Particle size and size distribution were measured by dynamic light scattering (DLS) on a High Performance Particle Sizer, Model HP5001 from Malvern Instruments, Ltd. Atomic force microscopy (AFM) studies were conducted using tapping mode under ambient conditions with the aid of a Nanoscope III (Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA) equipped with phase extender module, "vertical engage" J-scanner; imaging in air was carried out with silicon cantilever with a nominal spring constant of  $40\text{ N/m}$  (MikroMasch USA, Wilsonville, OR).

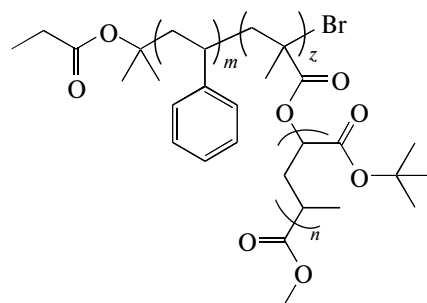
**Synthesis of the Methacryloyl-terminated Poly(*tert*-butyl acrylate) Macromonomer (PBA-MA).** In the first step PBA-Br was synthesized by ATRP in acetone at  $50^\circ\text{C}$  with the ratio of reagents  $[\text{BA}]_0 : [\text{MBP}]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{CuBr}_2]_0 : [\text{PMDETA}]_0 = 40 : 1 : 0.4 : 0.02 : 0.42$  [43]. BA ( $100\text{ ml}$ ,  $0.68\text{ mol}$ ), PMDETA ( $1.5\text{ ml}$ ,  $7.2\text{ mmol}$ ),  $\text{CuBr}_2$  ( $76\text{ mg}$ ,  $0.3\text{ mmol}$ ), and acetone ( $20\text{ ml}$ ) were added to a  $300\text{ mL}$  Schlenk flask. The resulting mixture was deoxygenated by five freeze-pump-thaw cycles. The reaction flask was filled with nitrogen and then  $\text{CuBr}$  ( $0.98\text{ g}$ ,  $6.8\text{ mmol}$ ) was added to the frozen solution. The flask was closed, and then evacuated with vacuum and backfilled with nitrogen three times. The mixture was thawed and then the  $\text{N}_2$ -bubbled initiator MBP ( $1.9\text{ ml}$ ,  $17\text{ mmol}$ ) was injected into the reaction system via a purged syringe. An initial sample was taken via syringe and then the flask was immersed in an oil bath preheated at  $50^\circ\text{C}$  to start the polymerization. Aliquots were withdrawn at different time intervals during the polymerization to monitor conversion by GC. The polymerization was stopped at 53% conversion. The resulting mixture was diluted with THF and filtered through a neutral alumina column to remove the copper catalyst. The sol-

vent and non-reacted monomer were removed under vacuum to yield PBA-Br; GPC:  $M_n = 3,300\text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.13$ ,  $^1\text{H-NMR}$ : the functionality of bromine end groups was 94%.

The PBA-Br ( $25\text{ g}$ ,  $7.6\text{ mmol}$ ) was dissolved in ethyl acetate ( $13\text{ mL}$ ), and methacrylic acid ( $6.5\text{ g}$ ,  $76\text{ mmol}$ ) was added under stirring followed by DBU ( $11\text{ g}$ ,  $76\text{ mmol}$ ). The resulting mixture was stirred for  $24\text{ h}$  at room temperature then diluted with ethyl acetate and filtered through a neutral alumina column. The solvents were removed at  $80^\circ\text{C}$  under reduced pressure to yield PtBA-MA; GPC:  $M_n = 3,400\text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.12$ ,  $^1\text{H-NMR}$ : the functionality of methacryloyl group was 94%.

**Synthesis of the Polystyrene Macroinitiator (PS-Br).** PS-Br was synthesized by conducting ATRP in toluene at  $80^\circ\text{C}$  with the ratio of reagents  $[\text{styrene}]_0 : [\text{EBiB}]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{CuBr}_2]_0 : [\text{PMDETA}]_0 = 300 : 1 : 1 : 0.05 : 1.05$ . St ( $100\text{ mL}$ ,  $0.87\text{ mol}$ ), PMDETA ( $0.64\text{ mL}$ ,  $3.0\text{ mmol}$ ),  $\text{CuBr}_2$  ( $32\text{ mg}$ ,  $0.1\text{ mmol}$ ), and toluene ( $10\text{ mL}$ ) were added to a  $300\text{ mL}$  Schlenk flask. The resulting mixture was deoxygenated by five freeze-pump-thaw cycles. The reaction flask was filled with nitrogen and then  $\text{CuBr}$  ( $0.42\text{ g}$ ,  $2.9\text{ mmol}$ ) was added to the frozen solution. The flask was closed, and then evacuated with vacuum and backfilled with nitrogen three times. The mixture was thawed and then the  $\text{N}_2$ -purged initiator EBiB ( $0.43\text{ mL}$ ,  $2.9\text{ mmol}$ ) was injected into the reaction system via a purged syringe. An initial sample was taken via syringe and then the flask was immersed in an oil bath preheated at  $80^\circ\text{C}$  to start the polymerization. Aliquots were withdrawn at different time intervals during the polymerization to monitor conversion by GC. The polymerization was stopped at 58% conversion. The resulting mixture was diluted with THF and filtered through a neutral alumina column to remove the copper catalyst. The solvent and non-reacted monomer were removed under vacuum to yield a PS-Br; GPC:  $M_n = 18,000\text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.09$ .

**Synthesis of the PS-*b*-P(PBA-MA) Block-Graft Copolymer.** PS-*b*-P(PBA-MA) (Scheme 1) block-graft copolymer was synthesized by conducting "grafting-through" ATRP of the PBA-MA macromonomer

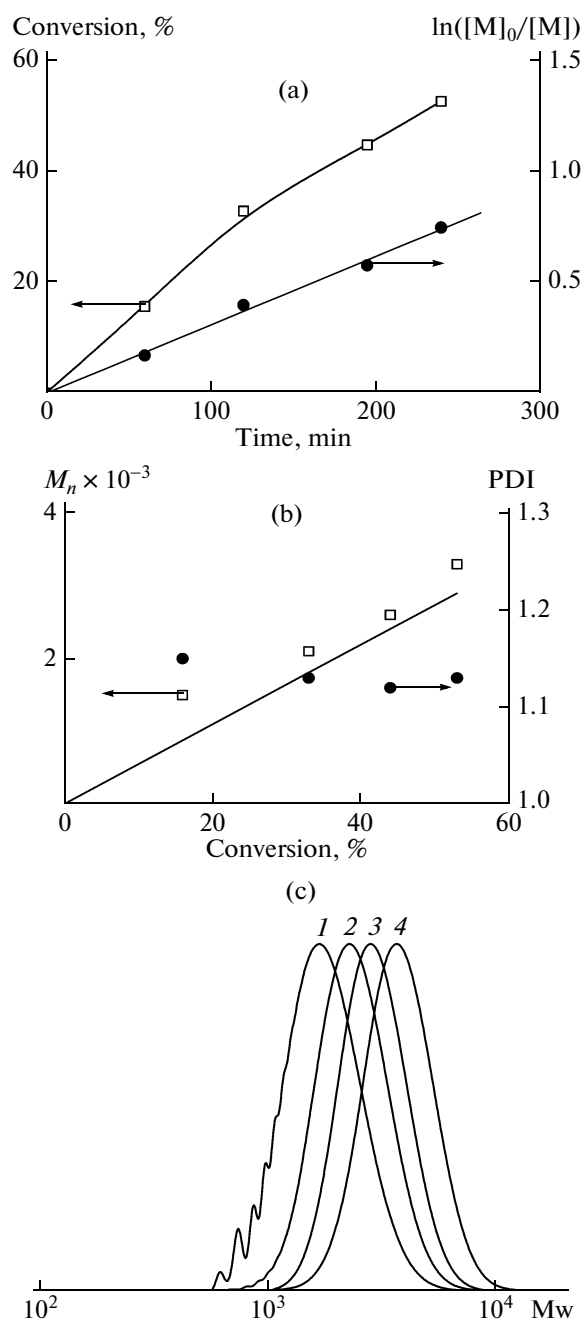


Scheme 1. Structure of PS-*b*-(PBA-MA).

using the PS-Br as the macroinitiator in anisole at 70°C with the ratio of reagents  $[PBA-MA]_0 : [PS-Br]_0 : [CuBr]_0 : [Me_6TREN]_0 = 50 : 1 : 4 : 4$ . The PBA-MA (2.54 g, 0.77 mmol), PS-Br (0.28 g, 15 mmol), Me<sub>6</sub>TREN (16 mL, 62 mmol) and anisole (2.5 mL) were added to a 25 mL Schlenk flask. The resulting mixture was deoxygenated by five freeze-pump-thaw cycles. The reaction flask was filled with nitrogen and then CuBr (8.8 mg, 62 mmol) was added to the frozen solution. The flask was sealed, and then evacuated with vacuum and backfilled with nitrogen three times. An initial sample was taken via syringe and the flask was then immersed in an oil bath preheated at 70°C to start the polymerization. Aliquots were withdrawn at different time intervals to monitor conversion by GPC. The polymerization was stopped after 18 h. The conversion of PBA-MA macromonomer was calculated by deconvolution of the GPC peaks with correction for refractive indexes increments of PS and PBA (0.195 ml/g and 0.0651 ml/g, respectively); it was equal to 33%. The resulting mixture was diluted with THF and then filtered through a neutral alumina column to remove the copper catalyst. The solvents were removed under vacuum. In order to remove the remaining non-reacted macromonomer, the mixture was purified by dissolving the solids in THF and reprecipitating into cold methanol. The resulting crude PS-*b*-P(PBA-MA) and non-reacted PS-Br were dried under vacuum to a constant mass. GPC-MALLS:  $M_w = 99,000$  g/mol.

**Hydrolysis of the PS-*b*-P(PBA-MA) Block-Graft Copolymer.** A dry 25 mL Schlenk flask equipped with a magnetic stirrer was charged with PS-*b*-P(PBA-MA) (47 mg) and THF (4 mL). Trifluoroacetic acid (2.0 ml, 26 mmol, a 100 time molar excess relative to the amount of BA repeat units in the copolymer) was added to the flask. The reaction mixture was stirred at 50°C for 48 h. The conversion of the hydrolysis reaction from examination of the <sup>1</sup>H-NMR spectra was 92%. To remove the non-reacted PS-Br, the reaction mixture was purified by dissolving the solids in THF and re-precipitating into hexane solution. The pure PS-*b*-P(PAA-MA) was dried under vacuum to a constant mass. GPC-MALLS:  $M_w = 66,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.09$ .

**PS-*b*-P(PAA-MA) Block-Graft Copolymer Micelles Formation.** Micelles were prepared by dropwise addition of a THF solution of PS-*b*-P(PAA-MA) (1mg/ml) to water, with vigorous stirring, until the final concentration of the block-graft copolymer was 0.01 mg/ml. The solution was stirred for 12 h at room temperature to allow evaporation of THF. The pH of the solution was adjusted by the addition of HCl and NaOH. Prior to DLS studies, the micellar solution was filtered through a membrane filter with a nominal pre size of 0.45 μm. For AFM studies, a drop of the solution was deposited on a freshly cleaved mica surface by spin casting.



**Fig. 1.** Kinetic plots (a), evolution of GPC molecular weight and molecular weight distribution vs. conversion (b) and GPC traces in THF (c) for polymerization of BA.  $[BA]_0 : [MBP]_0 : [CuBr]_0 : [PMDETA]_0 = 40 : 1 : 0.4 : 0.42$ , CuBr<sub>2</sub> 5 mol% (vs CuBr), acetone 20 vol%, 50°C. Polymerization time in Fig. 1c: 1 (1), 2 (2), 3 (3), and 4 h (4).

**Determination of the Critical Micelle Concentration (CMC).** A fluorescence technique using pyrene as probe was employed in order to determine the CMC. The onset of micellization, the CMC was determined by plotting the fluorescence peak intensity ratios ( $I_1/I_3$ ) of pyrene emission bands of  $\lambda_1 = 372$  nm and

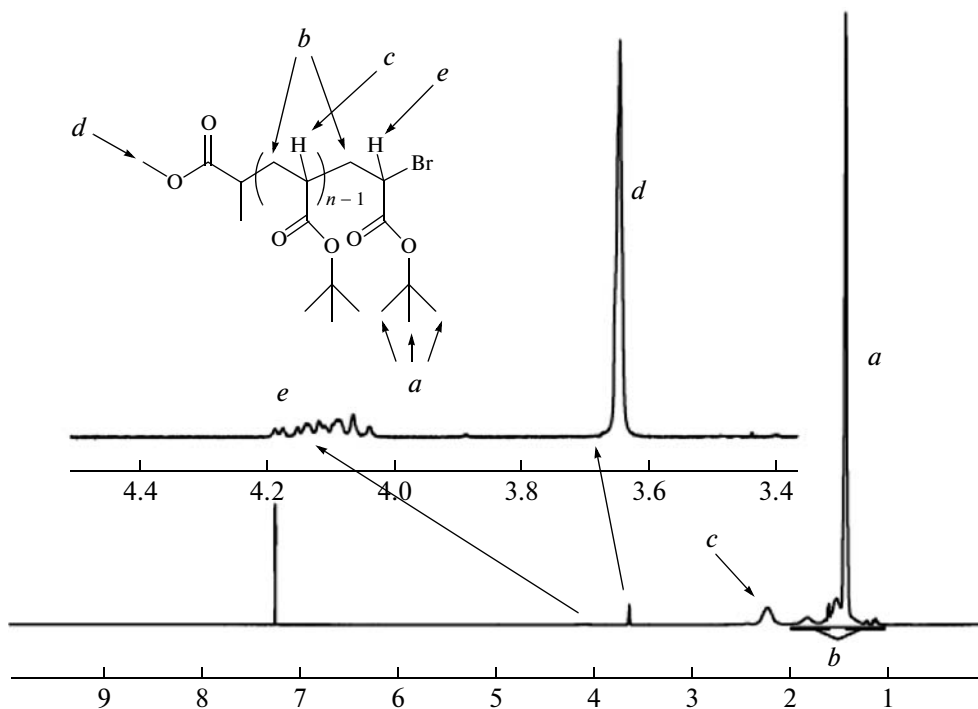


Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of PBA-Br, in  $\text{CDCl}_3$  ( $M_n = 3,300$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.13$ ).

$\lambda_3 = 382$  nm against the logarithm of polymer concentration. A solution of pyrene in acetone (6 mg/100 mL,  $2.97 \times 10^{-4}$  mol/L) was added to water until the concentration of pyrene reached  $5 \times 10^{-7}$  mol/L. Different amounts of a solution of the block-graft copolymer in THF (1 mg/mL) were added to the aqueous pyrene solution. All fluorescence spectra were measured at  $25^\circ\text{C}$ .

## RESULTS AND DISCUSSION

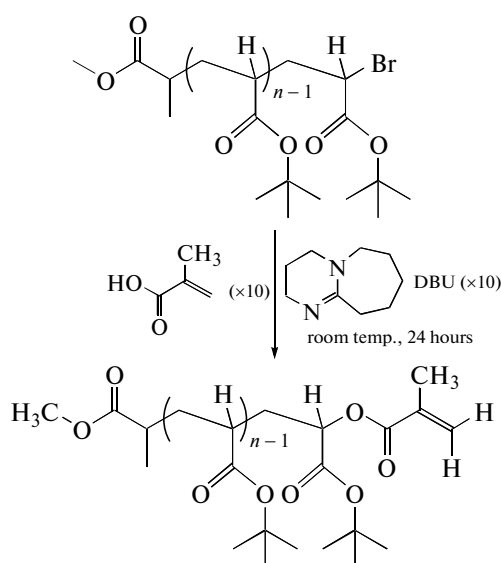
### Synthesis of PBA-MA Macromonomer

The first step in the preparation of amphiphilic tadpole-shaped block copolymers was the preparation of the precursor of the hydrophilic macromonomer PBA-MA. PBA-Br was synthesized by conducting ATRP as described in Experimental part. BA polymerization under chosen conditions is described by the first order reaction kinetics typical for ATRP; molecular weights determined by GPC are very close to the theoretical values, indicating good initiation, while PDI values are sufficiently low during the whole reaction showing a good control over molecular weight characteristics of the polymer. GPC curves of the polymers are unimodal and gradually shift to the high molecular weight region confirming "living" nature of the process (Fig. 1).

Bromine chain end functionality of the resulting polymer (53% monomer conversion,  $M_n = 3,300$ ,  $M_w/M_n = 1.13$ ) was calculated from the ratio of the

$\alpha$ -methine proton next to the bromine peak (peak *e* in Fig. 2) to the methyl group protons peak derived from the MBP initiator (peak *d* in Fig. 2). Br functionality was 94%.

The PBA-MA macromonomer was prepared from PBA-Br according to the procedure previously described in the literature [44] (Scheme 2). Similar transformations of ATRP chain ends were reported



Scheme 2. Synthesis of PBA-MA.

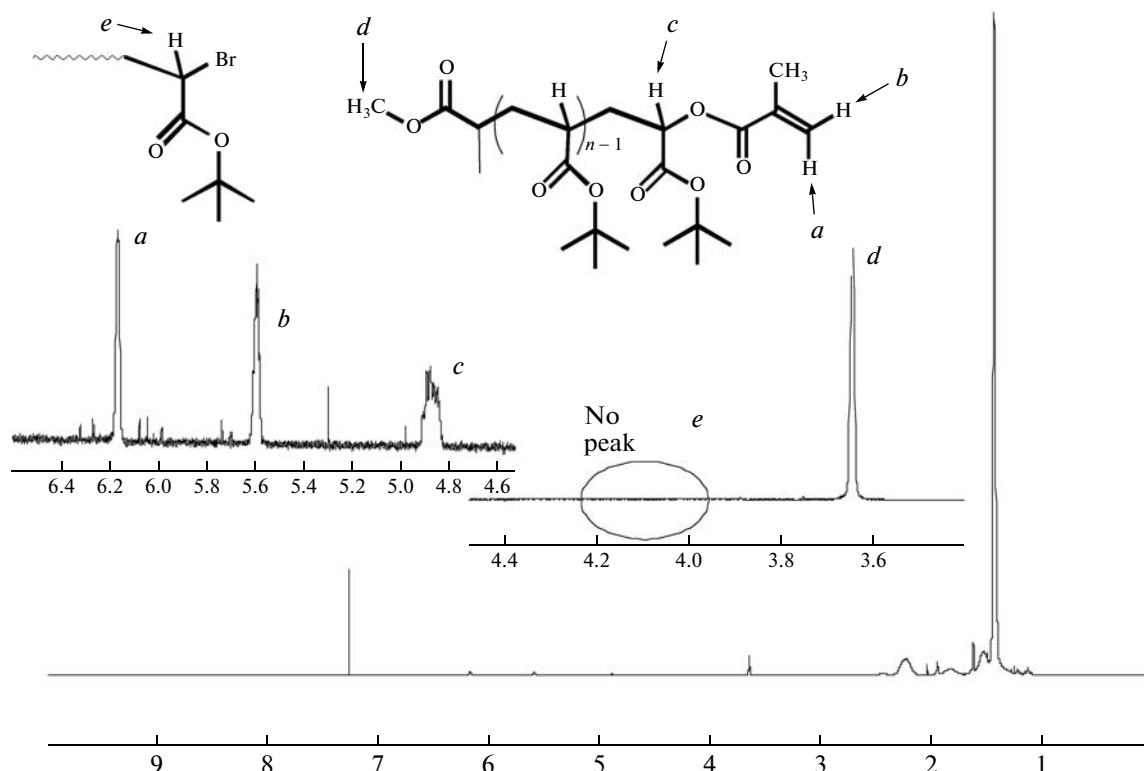


Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PBA-MA in  $\text{CDCl}_3$  ( $M_n = 3,400$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.12$ ).

previously [41, 45–52]. Reaction was well controlled resulting in a PBA-MA with  $M_n = 3,400$  and  $\text{PDI} = 1.12$ . Calculations from peaks a, b, c, d in  $^1\text{H}$  NMR spectrum showed that PBA-MA was formed with high methacryloyl functionality (94%) (Fig. 3).

#### Preparation of Tadpole-Shaped PS-*b*-P(PBA-MA) Block-Graft Copolymers via “Grafting-Through” ATRP

The precursor to the targeted amphiphilic tadpole-shaped block-graft copolymer was prepared by chain extension of PS-Br with PBA-MA. The macroinitiator was synthesized by conducting ATRP as described above, resulting in PS-Br ( $M_n = 18,000$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.09$ ).

A “grafting-through” ATRP was performed with the PBA-MA macromonomer forming tadpole-shaped block-graft copolymers. In the course of the polymerization the polymer with MW higher than initial polymers was formed, its molecular weight essentially did not change during the process. Moreover, after about 6 h the polymerization stopped due to steric congestion around the growing chain end (Fig. 4). The conversion of PBA-MA after 18 h was 33%. Initiation efficiency was calculated as 68% by comparing the normalized areas of the PS-Br macroinitiator at 0 and 18h.

The tadpole-shaped block-graft copolymers were separated from the residual non-reacted macromonomer via precipitation by addition of the reaction mixture to cold methanol; this procedure successfully removed PBA-MA (Fig. 5).

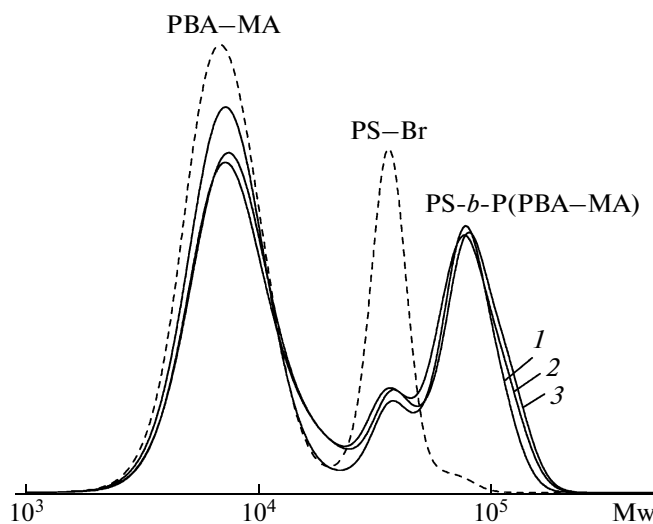


Fig. 4. GPC traces for polymerization of PBA-MA from PS-Br in anisole,  $70^\circ\text{C}$ .  $[\text{PBA-MA}]_0 : [\text{PS-Br}]_0 : [\text{CuBr}]_0 : [\text{Me}_6\text{TREN}]_0 = 50 : 1 : 4 : 4$ . Polymerization time: 1 (1), 6 (2), and 18 h (3).

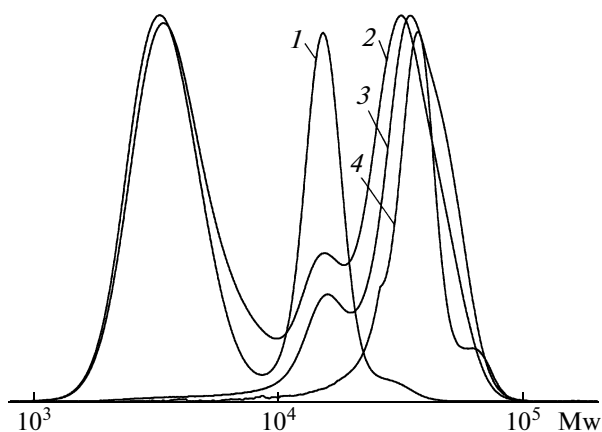


Fig. 5. GPC traces of macromonomer and macroinitiator (1), the crude polymerization product (2), purified product (3), and hydrolyzed PS-*b*-P(PBA-MA) (4).

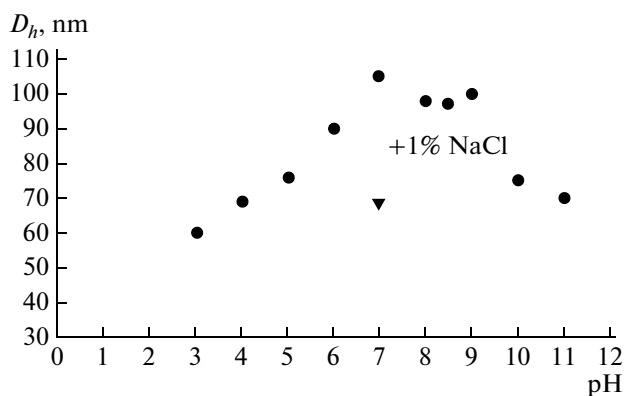


Fig. 6. The hydrodynamic diameter  $D_h$  of PS-*b*-P(PAA-MA) micelles as a function of pH at 20°C ( $5 \times 10^{-5}$  g/mL).

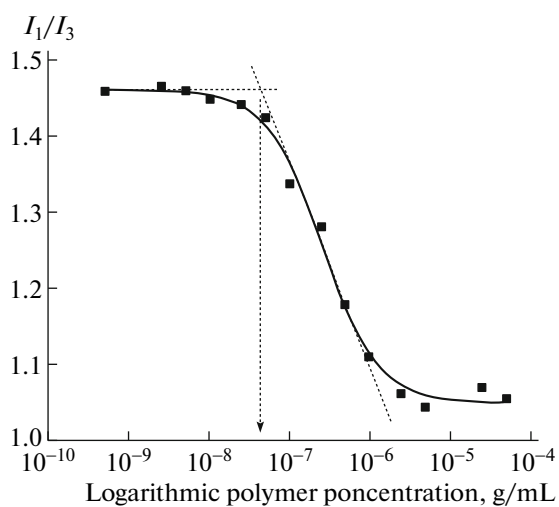


Fig. 7. Dependence of fluorescence intensity ratios of pyrene emission bands of  $\lambda_1 = 372$  nm and  $\lambda_3 = 382$  nm on logarithmic concentration of PS-*b*-P(PAA-MA).

#### Hydrolysis of PS-*b*-P(PBA-MA)

The PS-*b*-P(PBA-MA) copolymer was stirred with trifluoroacetic acid in THF at 50°C for 48 h to hydrolyze PBA side chains to PAA side chains in order to obtain the desired amphiphilic tadpole-shaped block-graft copolymer. The residual PS-Br was removed from the mixtures after hydrolysis by precipitation into hexane.

The absolute molecular weights measured by GPC-MALLS decreased from  $M_w = 99,000$  g/mol for initial block-graft copolymer to  $M_w = 68,000$  g/mol for hydrolyzed product, which is very close to theoretically expected molecular weight of  $M_w = 66,000$  g/mol; this result confirms the completeness of the hydrolysis (Fig. 5).

#### Dependence of the Hydrodynamic Diameter of PS-*b*-P(PAA-MA) Micelles on pH

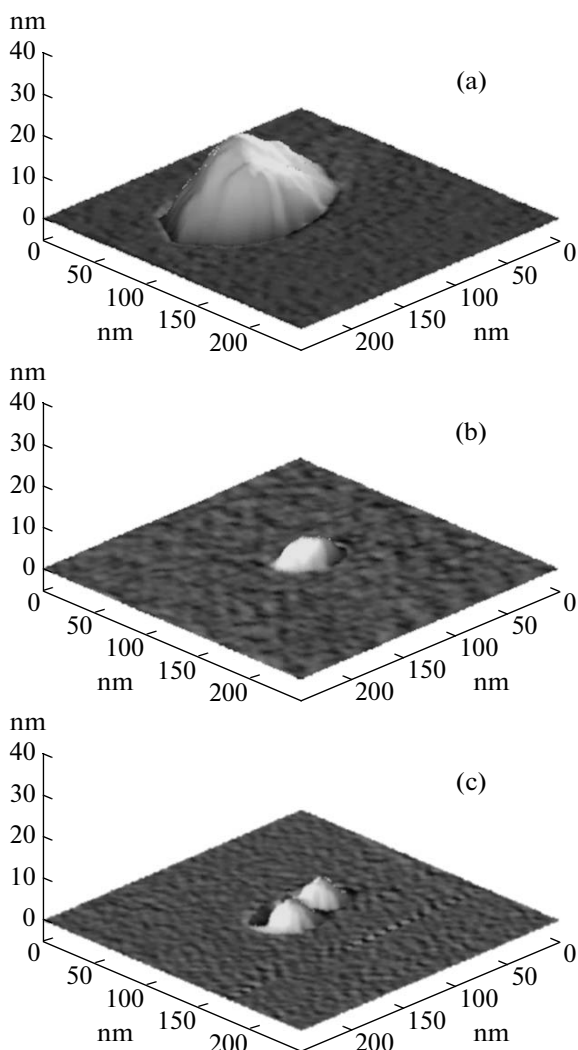
Amphiphilic nature of PS-*b*-P(PAA-MA) tadpole-shaped block-graft copolymers enabled the preparation of pH responsive micelles. The pH response of PS-*b*-P(PAA-MA) micelles in water was studied by DLS.

The results shown in Fig. 6 indicate that the hydrodynamic diameter of the micelles gradually increased when pH was changed from 3 to 7. This can be explained by the increased electrostatic repulsion of ionized carboxylic groups with increasing pH in this range. However, when the pH increased beyond this range, the size of micelles decreased. One plausible explanation is that the further increase of ionic strength at high pH, when maximum ionization of carboxylic groups is achieved, shrinks the individual block copolymers in the micelles by screening electrostatic repulsion [53]. To confirm this hypothesis, the effect of ionic strength was examined by the addition of 1% NaCl to the micellar solution at pH 7. It was found that the  $D_h$  of the micelles decreased from 105 to 69 nm, which was almost the size of the micelles at pH 11. This confirms that the increased ionic strength at higher pH was the major reason for the decrease in micelle size.

#### Determination of Critical Micelle Concentration

It is expected that amphiphilic tadpole-shaped block-graft copolymers should have a lower critical micelle concentration (CMC) than amphiphilic linear diblock copolymers.

The CMC of PS-*b*-P(PAA-MA) in aqueous solution was examined by fluorescence using pyrene as the probe. The onset of micellization, the CMC was determined by plotting the fluorescence peak intensity ratios ( $I_1/I_3$ ) against the logarithmic polymer concentration (Fig. 7). The CMC value was  $4.26 \times 10^{-8}$  g/mL which was much lower than traditional surfactants such as linear diblock copolymers and PAA-*b*-PS



**Fig. 8.** AFM images of micelles formed by the amphiphilic tadpole-shaped block copolymer PS-*b*-P(PAA-MA): (a) pH 3, (b) pH 7, (c) pH 11.

( $3.02 \times 10^{-7}$  g/mL) copolymers [54]. In the case of PS-*b*-P[(2-isobutyryloxy)ethyl methacrylate-*g*-PAA] prepared by “grafting-from” ATRP, no CMC could be detected by light scattering even at concentrations as low as  $c = 7 \times 10^{-6}$  g/mL [55].

#### *AFM Studies of PS-*b*-P(PAA-MA) at Different pH*

Imaging with tapping mode AFM showed many irregularly shaped globular objects, with representative samples shown in Fig. 8. The size change trend seen by DLS was consistent with what was seen in the AFM images, however further quantitative measurements were not done due to the irregular shapes and the delicate nature of the micelles. The PS core was not observed by AFM because the PS blocks were buried within PAA brush block shell.

## CONCLUSIONS

Tadpole-shaped amphiphilic block-graft copolymers were prepared successfully by consecutive ATRP: PS-Br was extended with PBA-MA giving the tadpole shaped PS-*b*-P(PBA-MA). Amphiphilicity was introduced to the copolymer by hydrolysis of the PBA side chains to PAA side chains. The amphiphilic block-graft copolymers formed pH responsible micelles; it was confirmed by DLS and AFM.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from NSF (CBET-06-09087) and the Kaneka Corporation is greatly appreciated.

## REFERENCES

1. K. A. Davis and K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **159**, 2 (2002).
2. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, and J. Mays, *Prog. Polym. Sci.* **31**, 1068 (2006).
3. K. Matyjaszewski and J. Spanswick, *Mater. Today* **8**, 26 (2005).
4. J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7901 (1995).
5. Z. M. O. Rzaev, S. Dincer, and E. Piskin, *Prog. Polym. Sci.* **32**, 534 (2007).
6. M. Ballauff, *Prog. Polym. Sci.* **32**, 1135 (2007).
7. G. C. Berry, S. Kahle, S. Ohno, K. Matyjaszewski, and T. Pakula, *Polymer* **49**, 3533 (2008).
8. M. F. Cunningham, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 365 (2008).
9. P. F. Holmes, M. Bohrer, and J. Kohn, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 787 (2008).
10. D. Neugebauer, Y. Zhang, T. Pakula, and K. Matyjaszewski, *Polymer* **44**, 6863 (2003).
11. S. Peleshanko and V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 523 (2008).
12. D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 479 (2008).
13. K. Matyjaszewski, *Polym. Int.* **52**, 1559 (2003).
14. J. K. Oh, R. Drumright, D. J. Siegwart, and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 448 (2008).
15. T. Pakula, Y. Zhang, K. Matyjaszewski, H.-I. Lee, H. Boerner, S. Qin, and G. C. Berry, *Polymer* **47**, 7198 (2006).
16. B. A. Rozenberg and R. Tenne, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 40 (2008).
17. S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 759 (2008).
18. Y. Zhang, N. Costantini, M. Mierzwa, T. Pakula, D. Neugebauer, and K. Matyjaszewski, *Polymer* **45**, 6333 (2004).
19. K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, and L. Leibler, *Macromolecular Engineering: From Precise Macromolecular Synthesis to Macroscopic Materials Properties and Applications* (Weinheim, 2007).
20. I. Dimitrov, B. Trzebicka, A. H. E. Mueller, A. Dworak, and C. B. Tsvetanov, *Prog. Polym. Sci.* **32**, 1275 (2007).

21. N. A. Lynd, A. J. Meuler, and M. A. Hillmyer, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 875 (2008).
22. S. B. Darling, *Prog. Polym. Sci.* **32**, 1152 (2007).
23. A. Kumar, A. Srivastava, I. Y. Galaev, and B. Mattiasson, *Prog. Polym. Sci.* **32**, 1205 (2007).
24. K. Matyjaszewski, K. L. Beers, A. Kern, and S. G. Gaynor, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **36**, 823 (1998).
25. H.-I. Lee, W. Wu, J. K. Oh, L. Mueller, G. Sherwood, L. Peteanu, T. Kowalewski, and K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2453 (2007).
26. H.-I. Lee, K. Matyjaszewski, S. Yu, and S. S. Sheiko, *Macromolecules* **38**, 8264 (2005).
27. S. J. Lord, S. S. Sheiko, I. LaRue, H.-I. Lee, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **37**, 4235 (2004).
28. H. Gao and K. Matyjaszewski, *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, 6633 (2007).
29. K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, and M. Moeller, *Macromolecules* **31**, 9413 (1998).
30. D. Neugebauer, Y. Zhang, T. Pakula, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **38**, 8687 (2005).
31. S. Ohno and K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **44**, 5454 (2006).
32. K. M. Various living polymerizations and their application to the synthesis of block copolymers are covered in the following review articles: K. Matyjaszewski and A. H. E. Mueller, *Progr. Polym. Sci.* **31**, 1039 (2006); J. Smid, M. Van Beylen, and T. E. Hogen-Esch, *Progr. Polym. Sci.* **31**, 1041 (2006); N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, and J. Mays, *Progr. Polym. Sci.* **31**, 1068 (2006); Y. Yagci and M. A. Tasdelen, *Progr. Polym. Sci.* **31**, 1133 (2006); C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, *Progr. Polym. Sci.* **32**, 1 (2007); G. J. Domski, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Bolig, and M. Brookhart, *Progr. Polym. Sci.* **32**, 30 (2007); W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, *Progr. Polym. Sci.* **32**, 93 (2007); T. Yokozawa and A. Yokoyama, *Progr. Polym. Sci.* **32**, 147 (2007); D. Baskaran and A. H. E. Mueller, *Progr. Polym. Sci.* **32**, 173 (2007); E. J. Goethals and F. Du Prez, *Progr. Polym. Sci.* **32**, 220 (2007); S. Penczek, M. Cypriak, A. Duda, P. Kubisa, and S. Slomkowski, *Progr. Polym. Sci.* **32**, 247 (2007).
33. N. V. Tsarevsky and K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **107**, 2270 (2007).
34. J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 5614 (1995).
35. K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.* **101**, 2921 (2001).
36. G. D. Fu, S. J. Phua, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *Macromolecules* **38**, 2612 (2005).
37. J. Kurjata, J. Chojnowski, C.-T. Yeoh, N. A. A. Rossi, and S. J. Holder, *Polymer* **45**, 6111 (2004).
38. K. A. Davis, B. Charleux, and K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **38**, 2274 (2000).
39. K. A. Davis and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **33**, 4039 (2000).
40. J. Xia, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **31**, 5958 (1998).
41. T. Pintauer and K. Matyjaszewski, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1155 (2005).
42. K. Min, H. Gao, and K. Matyjaszewski, *J. Amer. Chem. Soc.* **127**, 3825 (2005).
43. W. Jakubowski, B. Kirci-Denizli, R. R. Gil, and K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 32 (2008).
44. A. Muehlebach and F. Rime, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **41**, 3425 (2003).
45. S. Coca and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 2808 (1997).
46. S. Coca, H.-J. Paik, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 6513 (1997).
47. K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, and S. G. Gaynor, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 1057 (1997).
48. S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 4241 (1997).
49. H. Shinoda and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **34**, 6243 (2001).
50. H. Shinoda and K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1176 (2001).
51. H. Shinoda, K. Matyjaszewski, L. Okrasa, M. Mierzwa, and T. Pakula, *Macromolecules* **36**, 4772 (2003).
52. H. Shinoda, P. J. Miller, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **34**, 3186 (2001).
53. L. Gao, L. Shi, W. Zhang, Y. An, and X. Jiang, *Macromol. Chem. Phys.* **207**, 521 (2006).
54. D. Peng, X. Zhang, and X. Huang, *Polymer* **47**, 6072 (2006).
55. N. Khelfallah, N. Gunari, K. Fischer, G. Gkogkas, N. Hadjichristidis, and M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 1693 (2005).

УДК 541.64:535.5

## SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE POLYMERS USING P-CHIRAL BISPHOSPHINES AS ANIONIC INITIATORS<sup>1</sup>

© 2009 г. Y. Morisaki, K. Saito, H. Imoto, K. Suzuki, Y. Ouchi, and Y. Chujo

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

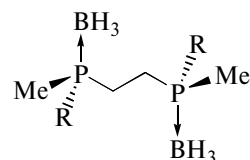
e-mail: ymo@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp, chujo@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp

**Abstract**—Anionic polymerization of triphenylmethyl methacrylate was performed by using P-chiral bisphosphine initiators. According to the optical rotation analysis and circular dichroism measurements, the polymer obtained by using the initiator (*S,S*)-1,2-bis(boranato(*tert*-butyl)methylphosphino) ethane exhibited one-handed helical conformation induced by the chirality of phosphorus atoms in the polymer terminal. The enantiomer (*R,R*)-1,2-bis(boranato(*tert*-butyl)methylphosphino) ethane gave the opposite one-handed helical polymer. Optically active bisphosphine (*S,S*)-1,2-bis(boranatomethylphenylphosphino) ethane was employed for the helix-sense-selective polymerization of triphenylmethyl methacrylate in order to obtain the polymer with the same helix sense as the polymer obtained from the initiator (*S,S*)-1,2-ethane bis(*t*-butylmethylphosphineborane). Further, removal of the coordinated boranes and complexation with platinum(II) on the chiral phosphorus atoms were carried out in order to yield the corresponding polymer–platinum(II) complex without loss of its chiral higher-ordered structure.

### INTRODUCTION

In polymer chemistry, helical conformation of polymers and macromolecules, such as the double helix of DNA [1] and  $\alpha$ -helix of natural polypeptides [2], is the most characteristic chirality derived from a second-ordered structure. The helical structures have been extensively studied since they have been discovered in the early 1950s [1–5]. The synthesis of optically active polymers and the construction of helical structures have attracted considerable attention due to their high functionality, molecular recognition, and potential application for asymmetric catalysis. Optically active polymers have been prepared either by the polymerization of a chiral monomer or the stereoselective polymerization of racemic or prochiral monomers by using specific chiral sources such as chiral initiators, catalysts, solvents, and ligands [6–14]. In addition, the helical induction and chiral amplification of optically inactive polymers by external stimuli or chiral additives have been investigated in detail [15–21]. Most of the chiralities of the optically active polymers have been attributed to chiral carbon atoms or chiral axes of binaphthyl structures. However, thus far, heteroatom chirality has rarely been incorporated into the polymer main chain for the construction of optically active polymers [22–35].

The phosphorus atom, similar to the carbon atom, can act as a chiral center because the inversion energy of tri- or pentavalent phosphorus compounds is generally much higher than that of the nitrogen analogues [36, 37]. The tri- and pentavalent phosphorus atoms are known to adopt the pyramidal structure, and thus, several P-chiral phosphine compounds have been reported so far [38–54]. Among such compounds, as an example of stable chiral phosphine compounds, (*S,S*)-1,2-bis(boranato(*tert*-butyl)methylphosphino) ethane (*S,S*)-**1** [55–57] was reported by Imamoto and co-workers as a chiral ligand precursor for asymmetric hydrogenation reactions; this compound can be easily prepared with high enantiomer excess (higher 99%). We have recently focused on (*S,S*)-**1** as a building block for new phosphorus compounds, and we have synthesized optically active homo-oligomers by means of a step-by-step oxidative coupling reaction of (*S,S*)-**1** [58–60]. In addition, we have reported the copolymers [33–35] and dendrimers [61] containing the (*S,S*)-**1** unit as a key component. All of them exhibited the chiral higher-ordered structure derived from the chirality of the phosphorus atoms in the main chain.



R = *t*Bu, (*S,S*)-**1**

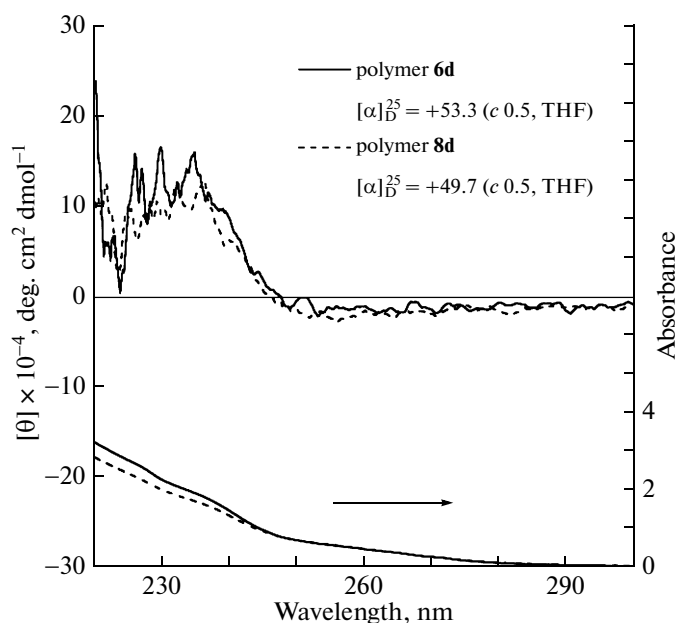
R = Ph, (*S,S*)-**5**

<sup>1</sup> This work was supported by Grant-in-Aid for Science Research on Priority Areas (No. 20036027, Synergy of Elements) from Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan. Y.O. appreciates Research Fellowships from the Japan Society for the Promotion of Science for Young Scientists.

E-mail: ymo@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp, chujo@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp

In this research, triphenylmethyl methacrylate (**TrMA**) was polymerized by anionic polymerization





**Fig. 1.** CD spectra of polymers **6d** and **8d** (THF solution,  $1.0 \times 10^{-5}$  M). The specific rotations of the polymers (THF,  $c$  0.5) are included.

using chiral phosphine compounds (*S,S*)-**1** [55] and (*S,S*)-1,2-bis(boranatomethylphenylphosphino) ethane (*S,S*)-**5** [62] as initiators in order to investigate the ability of the chiral phosphorus atoms as a driving force for induction of helical conformation.

Chiral sulfur atom was employed for a chiral source of asymmetric polymerization of unsaturated monomers such as 1,3-pentadiene [63]; however, there have been no report on chiral phosphorus atom-induced asymmetric polymerization. Poly(TrMA) is known to form a nearly complete isotactic configuration and one-handed helical conformation, which are stabilized by the steric repulsion of the bulky groups [6, 7, 64–68]. Such a one-handed helical conformation is achieved by using (–)-sparteine as a chiral ligand of lithium species. Chiral anionic initiator, lithium (*R*)-*N*-(1-phenylethyl)anilide, was also reported to be utilized to obtain one-handed helical poly(TrMA) [65]. Additionally, in the present study, the complexation behavior of the obtained poly(TrMA) with platinum(II) was observed by utilizing the coordination ability of phosphorus atoms at the initiation point.

## EXPERIMENTAL PART

Tetrahydrofuran and diethyl ether were purchased and purified by passage through purification column under Ar pressure [78]. Commercial anhydrous toluene and dichloromethane were used without purification. (–)-Sparteine was distilled over KOH under Ar atmosphere. The following reagents were prepared as described in the literature *tert*-butyldimethylphosphineborane and (*S,S*)-**1** [55], (*R,R*)-1,2-ethane

bis(*t*-butylmethylphosphineborane) (*R,R*)-**1** [70], optically inactive mixture of 1,2-ethane bis(*tert*-butylmethylphosphineborane) [60], and TrMA [79]. *s*-BuLi (1.0 M in cyclohexane and *n*-hexane solution), CuCl<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>·THF, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (**DABCO**), and *cis*-PtCl<sub>2</sub>(cod) were purchased and used without further purification. All reactions were performed under Ar atmosphere using standard Schlenk techniques.

<sup>1</sup>H (400 MHz) and <sup>13</sup>C (100 MHz) NMR spectra were recorded on a JEOL EX400 spectrometer, and samples were analyzed in CDCl<sub>3</sub> using tetramethylsilane as an internal standard. <sup>31</sup>P (161.9 MHz) NMR spectra were also recorded on a JEOL EX400 spectrometer, and samples were analyzed in CDCl<sub>3</sub> using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as an external standard. The following abbreviations are used; s – singlet, d – doublet, t – triplet, m – multiplet, and br – broad.

GPC was carried out on a UV-8020 and RI-8020 (TSK-GEL  $\alpha$ -3000,  $0.78 \times 30$  cm) using DMF containing 10 mM LiBr as an eluent after calibration with 12 standard polystyrene samples ( $M_n = 500$ – $1.09 \times 10^6$ ). Analysis of poly(MMA) was carried out using three polystyrene gel columns (Shodex K-805L,  $0.80 \times 30$  cm) using CHCl<sub>3</sub> as an eluent after calibration with 12 standard poly(MMA) samples ( $M_n = 630$ – $1.2 \times 10^6$ ). Optical rotation values were measured with a RUDOLPH RESEARCH Autopol IV polarimeter by using THF as a solvent. Circular dichroism (CD) spectra were recorded on a JASCO J-600 spectropolarimeter with THF as a solvent by using a cell with the path length of 1.0 cm. Chiral liquid chromatography was carried out on TOSOH UV-8020 equipped with Dacel Chiralcel OD-H column ( $0.46 \times 25$  cm) using 2-propanol/hexane ( $v/v = 10 : 90$ ) as an eluent. The removal of the remained PtCl<sub>2</sub>(cod) from the polymer was carried out on a recycling preparative HPLC (Japan Analytical Industry Co. Ltd., Model 918R) equipped with JAIGEL-1H and 2H columns (GPC) using CHCl<sub>3</sub> as an eluent.

### Synthesis |

#### of (*S,S*)-1,2-bis(boranatomethylphenylphosphino)

This compound was prepared according to the procedure of Evans and coworkers [62], and CuCl<sub>2</sub> was employed instead of Cu(OPiv)<sub>2</sub>. Enantiomerically pure (*S,S*)-**5** was obtained by repeat recrystallizations (at least four times) from toluene/hexane in 17% isolated yield with high enantiomer excess (higher 99%).

$[\alpha]_D^{21} +35.7$  ( $c$  0.5, THF). Spectral data were matched with the literature values [62].

#### The general procedure of polymer synthesis

A solution of the bisphosphine (0.40 mmol) in THF (10 ml) was cooled to  $-78^\circ\text{C}$  under Ar atmosphere. To the stirred solution, *s*-BuLi (0.40 mmol,

1.0 M in cyclohexane and *n*-hexane solution) was added, and the mixture was stirred at  $-78^{\circ}\text{C}$  over 3 h. To a solution of TrMA (1.3 g, 4.0 mmol) in THF (20 mL), the initiator solution was added at  $-78^{\circ}\text{C}$ . After 2 h, the reaction was quenched by addition of a few drops of MeOH. The reaction mixture was concentrated in vacuum to give the white solid, which was then dissolved in  $\text{CHCl}_3$ , filtrated, and poured into ca. 100 mL of hexane to reprecipitate the polymer twice. The white precipitate was collected by centrifugation and dried in vacuum.

The structures of the polymers **2–4** is given below, the yield was equal to 66% for **2a**, 87% for **2b**, 80% for **2c** and **3** 80%, and 76% for **4**.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $-0.05\dots 2.60$  (br,  $-\text{BH}_3$  and aliphatic protons), 6.00–7.95 (br, aromatic protons);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.3 (br,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 14.0–22.1 (br,  $\text{P}-\text{CH}_2-$  and  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 24.5–26.4 (br,  $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.60–29.5 (m,  $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{P}-\text{CH}_2-$ ), 40.0–48.6 (br,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCPh}_3)-$ ), 88.9–91.1 (br,  $-\text{CPh}_3$ ), 123.2–130.3 (br,  $-\text{CPh}_3$ ), 141.8–144.4 (br,  $-\text{CPh}_3$ ), 172.2–175.1 (br,  $-\text{C}(\text{=O})-\text{O}-$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $+28.4$ ,  $+34.7$  ppm.

The structure of the polymer **6** is given below; the yield was equal to 70% for **6a**, 74% for **6b**, 54% for **6c**, and 51% for **6d**.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $-0.25\dots 2.60$  (br,  $-\text{BH}_3$  and aliphatic protons), 6.35–8.06 (br, aromatic protons);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.8 (br,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 17.9–21.8 (br,  $\text{P}-\text{CH}_2-$  and  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 42.7–48.5 (br,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCPh}_3)-$ ), 88.1–90.8 (br,  $-\text{CPh}_3$ ), 123.9–130.1 (br,  $\text{P}-\text{Ph}$  and  $-\text{CPh}_3$ ), 131.0–133.1 (br,  $\text{P}-\text{Ph}$ ), 141.6–144.7 (br,  $-\text{CPh}_3$ ), 172.0–175.1 (br,  $-\text{C}(\text{=O})-\text{O}-$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $+11.5$ ,  $+19.2$  ppm.

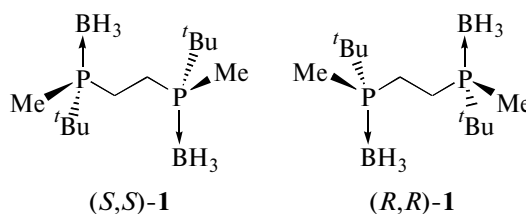
A solution of polymer **6d** (0.8 g, 0.24 mmol) and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (0.27 g, 2.4 mmol) in dry toluene (16 mL) was prepared under Ar atmosphere. The mixture was stirred at  $50^{\circ}\text{C}$  overnight. The reaction mixture was concentrated in vacuum and poured into 40 mL of diethyl ether under Ar atmosphere. The white precipitate was collected by centrifugation and dried in vacuum to give polymer **7d** (0.48 g, 0.15 mmol, 49%) as a white powder:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $-0.30$ – $3.10$  (br, aliphatic protons), 6.00–8.40 (br, aromatic protons);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $-32.8$ ,  $-19.6$  ppm.

A solution of polymer **7d** (430 mg, 0.13 mmol) and *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  (90 mg, 0.24 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (45 mL) was prepared under Ar atmosphere. The mixture was stirred at room temperature overnight. The solvent was removed in vacuum. Then to remove the remained platinum species the HPLC was used, and

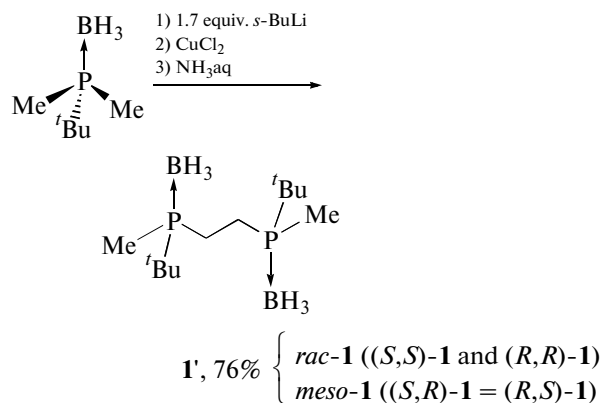
polymer **8d** was obtained as a white powder (228 mg, 0.08 mmol, 58%):  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $-0.10\dots 3.10$  (br, aliphatic protons), 5.95–8.15 (br, aromatic protons);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $+37.5$  (s with  $^{195}\text{Pt}$  satellites,  $J_{\text{Pt}-\text{P}} = 3564$  Hz),  $+45.1$  ppm (s with  $^{195}\text{Pt}$  satellites,  $J_{\text{Pt}-\text{P}} = 3623$  Hz).

## RESULTS AND DISCUSSION

P-Chiral bisphosphines of (*S,S*)-**1** can be synthesized by the oxidative homocoupling reaction of *tert*-butyldimethylphosphineborane by utilizing (–)-sparteine with high enantiomer excess [55]. However, optically active bisphosphine (*R,R*)-**1**, which is the enantiomer of (*S,S*)-**1**, cannot be synthesized by the same procedure as used for (*S,S*)-**1** because (+)-sparteine is not readily available [69].



Therefore, it was synthesized by employing another strategy reported in the literature [70]. In order to study the influence of the P-chirality on the higher-ordered structure of the polymers, optically inactive bisphosphine 1,2-ethane bis(*tert*-butylmethylphosphineborane) was synthesized by the treatment of *tert*-butyldimethylphosphineborane in the absence of (–)-sparteine, as shown in Scheme 1 [60], as a mixture of racemic bisphosphine ((*S,S*)-**1** and (*R,R*)-**1**) and *meso*-1 ((*S,R*)-**1** = (*R,S*)-**1**).



Scheme 1

**Table 1.** Results of polymerization and  $[\alpha]_D^{25}$  of the polymers

Run	Polymer	Initiator <sup>a</sup>	Feed ratio initiator/TrMA	Yield, %	$M_n$	$M_w/M_n$	DP <sup>b</sup>	$[\alpha]_D^{25}$
1	<b>2a</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1</b>	1/5	66	1500	1.3	3.5	+16.9
2	<b>2b</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1</b>	1/10	87	2700	1.3	7	+83.3
3	<b>2c</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1</b>	1/15	80	4200	1.3	11 (11.5) <sup>c</sup>	+109.6
4	<b>3</b>	( <i>R,R</i> )- <b>1</b>	1/10	80	2300	1.2	6	-74.8
5	<b>4</b>	<b>1'</b> <sup>d</sup>	1/10	76	2400	1.2	6	0

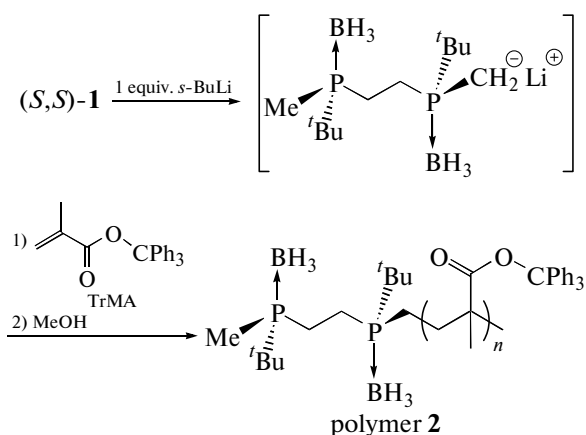
<sup>a</sup> One equivalent of *s*-BuLi.

<sup>b</sup> Degree of polymerization was calculated from the <sup>1</sup>H NMR integral ratio.

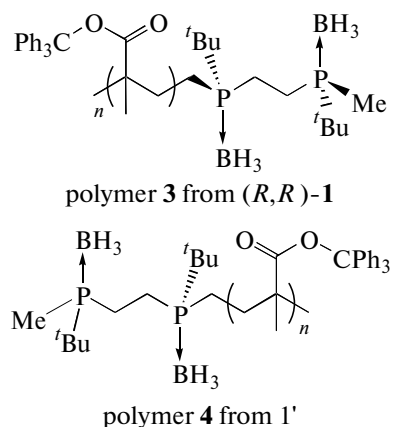
<sup>c</sup> Poly(TrMA) was converted to poly(MMA).

<sup>d</sup> Inactive initiator bisphosphine 1,2-ethane bis(*tert*-butylmethylphosphineborane).

The typical polymerization procedure of TrMA is shown in Scheme 2.

**Scheme 2.**

To a THF solution of optically active bisphosphine (*S,S*)-**1**, one equivalent of *s*-BuLi was added at  $-78^\circ\text{C}$ , and the reaction mixture was stirred for 3 h to generate a monoanion of (*S,S*)-**1**. This initiator solution was added into a THF solution of TrMA. After 2 h, a few drops of MeOH were added in order to quench the polymerization reaction, and the resulting polymer **2** was obtained by reprecipitation with hexane twice. Polymers **2a–c** were prepared by changing the feed ratio of the initiator and monomer. Polymers **3** and **4** were also synthesized from optically active bisphosphine (*R,R*)-**1** and optically inactive bisphosphine 1,2-ethane bis(*tert*-butylmethylphosphineborane), respectively.



The polymerization results are summarized in Table 1. Bisphosphine (*R,R*)-**1** certainly exhibited the same reactivity as that of the enantiomer (*S,S*)-**1**, and optically inactive bisphosphine, including *meso*-**1**, provided the polymer with almost the same molecular weight,  $M_n = 2400$ . In the present study, increase of the feed ratio of TrMA over 20 formed a large amount of white precipitate, which was insoluble in THF,  $\text{CHCl}_3$ , and toluene. Thus, we decided to investigate its properties, especially chiroptical property, by using THF and  $\text{CHCl}_3$  soluble polymers.

It is known that poly(TrMA) can be converted to poly(MMA) by a macromolecular reaction. In order to calculate a more accurate molecular weight as well as to examine the tacticity (*vide infra*), polymer **2c** was reacted with MeOH followed by the treatment with trimethylsilyldiazomethane ( $\text{TMS}-\text{CHN}_2$ ) to obtain the corresponding poly(MMA). The molecular weight was calculated to be  $M_n = 1400$  ( $M_w/M_n = 1.2$ ) relative to the standard poly(MMA), indicating DP = 11.5.

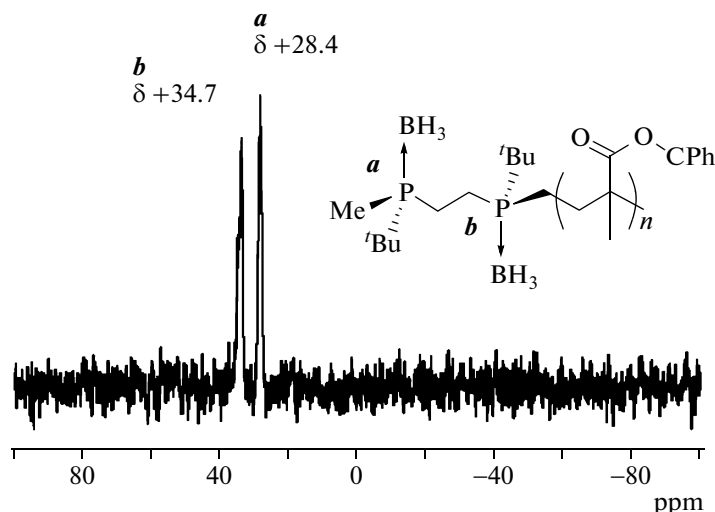


Fig. 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of polymer **2b** (161.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

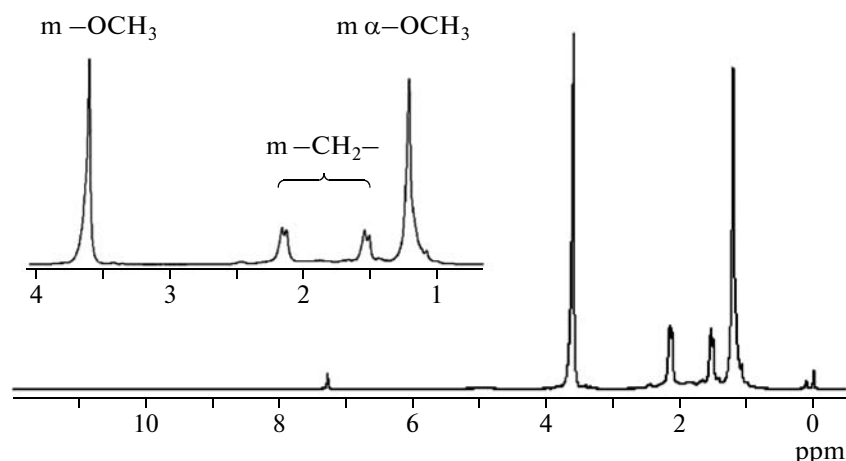


Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(MMA) prepared from poly(TrMA) **2c** in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).

Polymers **2a–c**, **3**, and **4** were characterized by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{31}\text{P}$  NMR. In the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of polymer **2a** shown in Fig. 2, two relatively broad peaks appeared at  $\delta +28.4$  ppm and  $\delta +34.7$  ppm, which were assigned to the phosphorus atom at the outer and inner sides, respectively, on the basis of the  $^{31}\text{P}$  NMR chemical shift of (*S,S*)-**1** ( $\delta +30.6$  ppm) [55].

Figure 3 shows the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(MMA) prepared from poly(TrMA) **2c**. In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum in  $\text{CDCl}_3$  at room temperature, signal at 1.21 ppm and signals at 1.52 ppm and 2.14 ppm were assignable to methyl and methylenes of the meso sequence, respectively. Peaks derived from the racemo sequence and meso–racemo–mixed chains were not observed at 1.52–2.14 ppm. This results in the formation of the isotactic polymer in the present system.

Polymers **2a–c** exhibited positive specific rotations (*c* 0.5, THF); (*S,S*)-**1** alone exhibited a negative spe-

cific rotation of  $[\alpha]_D^{28} -8.6$  (*c* 0.5, THF). A polymer with higher molecular weight exhibited a larger specific rotation, and polymers **2a–c** exhibited  $[\alpha]_D^{25} +16.9$ ,  $+83.3$ , and  $+109.6$  (*c* 0.5, THF), respectively. It is well known that TrMA provides an optically active polymer with the stable one-handed helical structure by ligand- and initiator-controlled anionic polymerization [6, 7, 64, 67]. Therefore, the results suggest that polymers **2a–c** form the one-handed helical structure induced by chiral phosphorus atoms at the initiation point. The screw sense of polymers **2a–c** was the same as that of polymers initiated by 9-fluorenyllithium or *n*-BuLi with (–)-sparteine according to the same positive specific rotation [6, 7, 64]. The values of specific rotation of polymers **2a–c** were smaller ( $[\alpha]_D^{25} +109.6$  for DP = 23) than that of the helical poly(TrMA) synthesized by ligand-controlled anionic polymerization, for

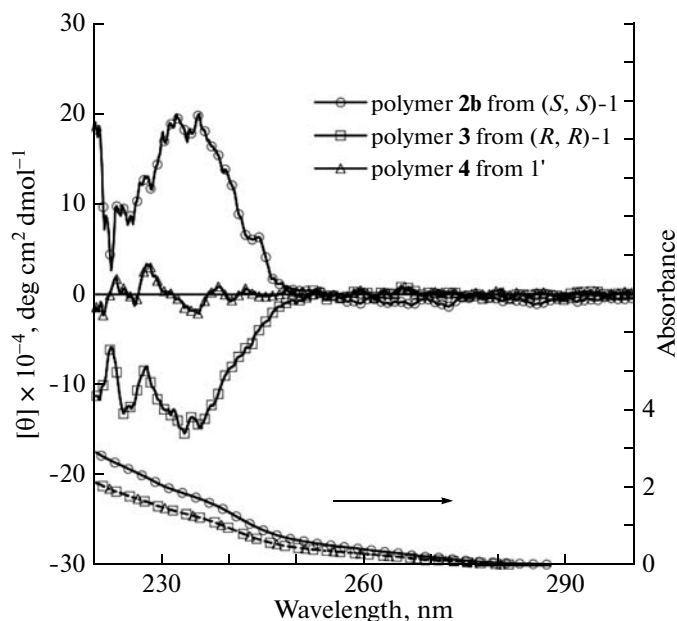


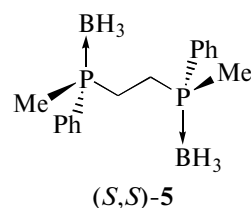
Fig. 4. CD spectra of polymers **2b**, **3**, and **4**, and the absorption spectrum of polymer **2b** (THF solution,  $1.0 \times 10^{-5}$  M).

example,  $[\alpha]_D^{20} +262$  for DP = 42 [64]. This is due to not only the shorter chain length of **2a–c**, but also that the initiator-controlled polymerization of TrMA proceeds with lower helix-sense selectivity as compared to the ligand-controlled polymerization [62, 71, 72]. On the other hand, polymer **3** synthesized from the enantiomer (*R,R*)-**1** exhibited a negative specific rotation of  $[\alpha]_D^{25} -74.8$  (DP = 14, *c* 0.5, THF); this indicates that the opposite helix sense was induced (Table 1). Additionally, polymer **4** obtained by the anionic polymerization of TrMA with optically inactive initiator did not rotate the plane of polarized light, as expected.

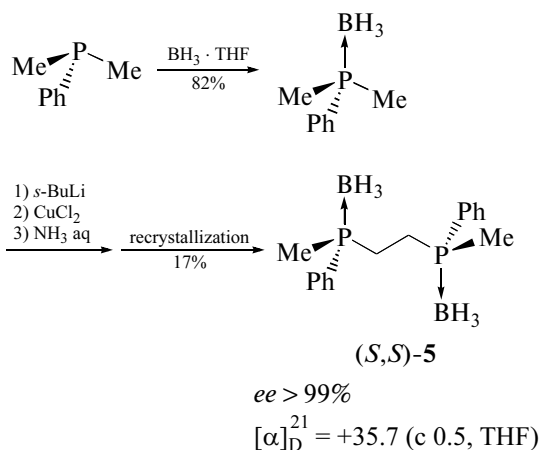
The circular dichroism (CD) and absorption spectra of polymers **2b**, **3**, and **4** in THF ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) are shown in Fig. 4. Polymer **2b** from (*S,S*)-**1** exhibited positive Cotton effect in the range of the  $\pi-\pi^*$  band of benzene rings of the TrMA unit. Helical poly(TrMA) is known to exhibit Cotton effect in this range [73], thereby indicating the one-handed helical conformation. Polymer **3** from (*R,R*)-**1** exhibited negative Cotton effect at around 240 nm, and the CD spectra of polymers **2b** and **3** were mirror images of each other. Polymer **4** from the optically inactive initiator did not exhibit any Cotton effect. Since the (*S,S*)-**1** unit has no absorption at the above-mentioned wavelength, these results indicate that the poly(TrMA) main chain adopts the one-handed helix structure induced by the chirality of phosphorus atoms at the initiation point.

In order to achieve easy removal of coordinated boranes of the bisphosphine unit, chiral bisphosphine (*S,S*)-1,2-bis(boranatomethylphenylphosphino) (*S,S*)-

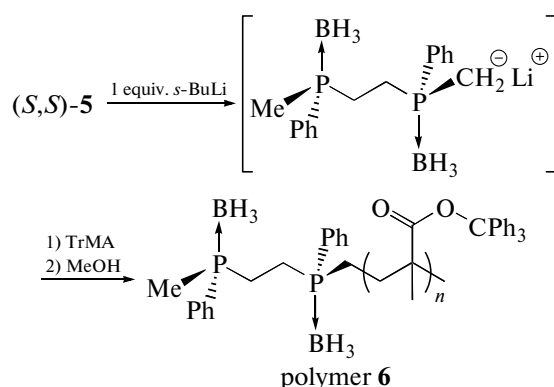
**5** possessing phenyl groups instead of *tert*-butyl groups was synthesized according to the procedure provided in the literature [62] with minor modifications (Scheme 3) [74].



Although the enantiomer excess 98% of (*S,S*)-**5** was reported in the literature [62], the enantiomer excess of (*S,S*)-**5** could be enhanced up to almost 100% by repeated recrystallization (three or four times) from toluene/hexane [74]. The crystallization process caused the low isolated yield of 17%. The specific rotation  $[\alpha]_D^{21}$  of (*S,S*)-**5** was  $+35.7$  (*c* 0.5, THF). As shown in Scheme 4, TrMA could be polymerized by using (*S,S*)-**5** as the anionic initiator.



Scheme 3.



Scheme 4.

The results of the polymerization are shown in Table 2. The molecular weight of the obtained polymers **6a–d** increased with the TrMA ratio. Further, polymers **6a–d** exhibited positive specific rotations similar to polymers **2a–c**. However,  $[\alpha]_D^{25}$  of polymer **6** was smaller than that of the corresponding polymer **2**. For

example,  $[\alpha]_D^{25}$  of polymer **6c** with  $M_n = 2800$  (DP = 7) estimated from poly(TrMA) using polystyrene standards; DP = 8 derived from poly(MMA) using poly(MMA) standards) was +57.2 (Table 2), whereas that of polymer **2b** ( $M_n = 2700$ , DP = 15) was +109.6 (Table 1). The specific rotations did not increase with the DP, and those values of polymers **6b–d** were similar (Table 2). The bulky *tert*-butyl group of (*S,S*)-**1** is more effective for the helix-sense-selective polymerization of TrMA as compared to the phenyl group of (*S,S*)-**5**. According to the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(MMA) prepared from poly(TrMA) **6c**, signals of the atactic polymer in addition to those of the isotactic polymer chain were observed. The chiral bisphosphine unit at the polymer chain end affects the chirality of the polymer besides the total helix sense [7].

The CD spectrum of polymer **6d** is shown in Fig. 5, which includes the CD spectra of polymer **2b** and the initiator (*S,S*)-**5**. Polymer **6d** exhibited a CD spectrum similar to that of polymer **2b** in the  $\pi-\pi^*$  region of the benzene ring of the TrMA unit. The CD of polymer **6d** is weaker than that of polymer **2b** depending on the helical-sense excess ( $[\alpha]_D^{25}$  +57.2 and +109.6 for **6d** and **2b**, respectively). The optically active initiator (*S,S*)-**5** containing two phenyl groups exhibited weak Cotton effect at around 225 nm, which differed from the Cotton effect of polymer **6d** at around 235 nm in Fig. 4. Thus, it was confirmed that the chirality was attributed to the one-handed helical sense of the TrMA main chain induced by the chirality of phosphorus atoms at the initiation point.

A coordinated borane on a trialkylphosphine compound can be removed by a strong acid and successive treatment with aqueous inorganic base [55, 75, 76], and the borane on aryl-substituted phosphine can be readily removed under milder conditions by organic bases such as diethylamine, pyrrolidine, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) [77]. As shown in Scheme 5, the deprotection of polymer **6d** and the

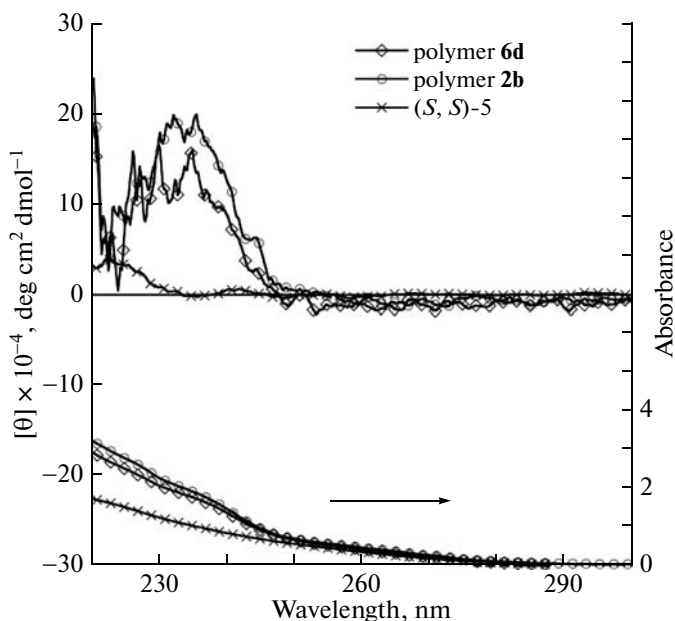
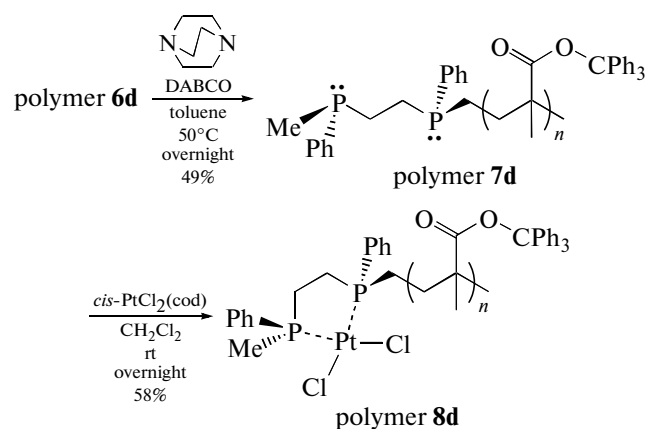


Fig. 5. CD and absorption spectra of polymers **6d** and **2b**, and those of the optically active initiator (*S,S*)-**5** (THF solution,  $1.0 \times 10^{-5}$  M).

successive coordination reaction with platinum(II) were carried out.



Scheme 5.

Table 2. Results of polymerization by using (*S,S*)-**5** and  $[\alpha]_D^{25}$  of polymers **6a–d**<sup>a</sup>

Run	Polymer	Feed ratio initiator/TrMA	Yield, %	$M_n$	$M_w/M_n$	DP	$[\alpha]_D^{25}$
1	<b>6a</b>	1/5	70	2000	1.3	5	+39.5
2	<b>6b</b>	1/10	74	2400	1.3	6	+55.4
3	<b>6c</b>	1/15	54	2800	1.3	7 (8)	+57.2
4	<b>6d</b>	1/20	51	3200	1.2	8	+53.3

<sup>a</sup> See footnotes to the Table 1.

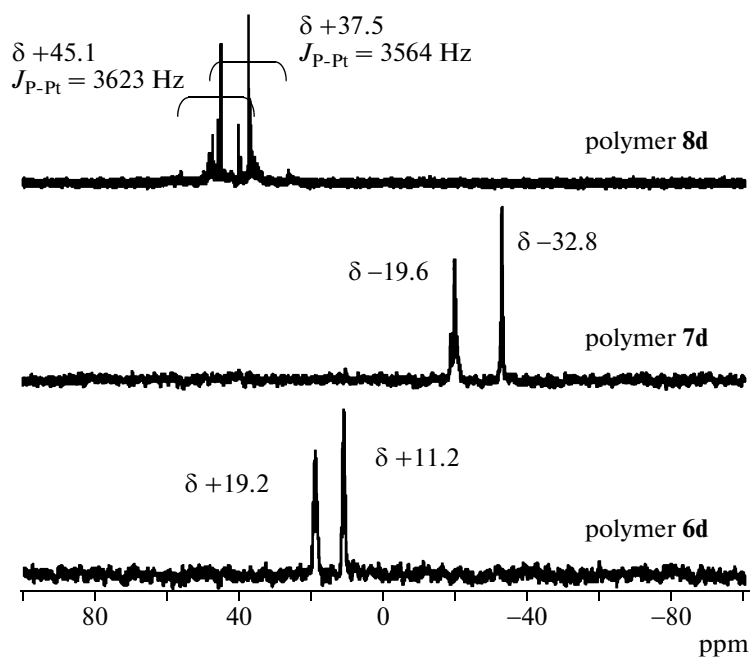


Fig. 6.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of polymers **6d**–**8d** (161.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

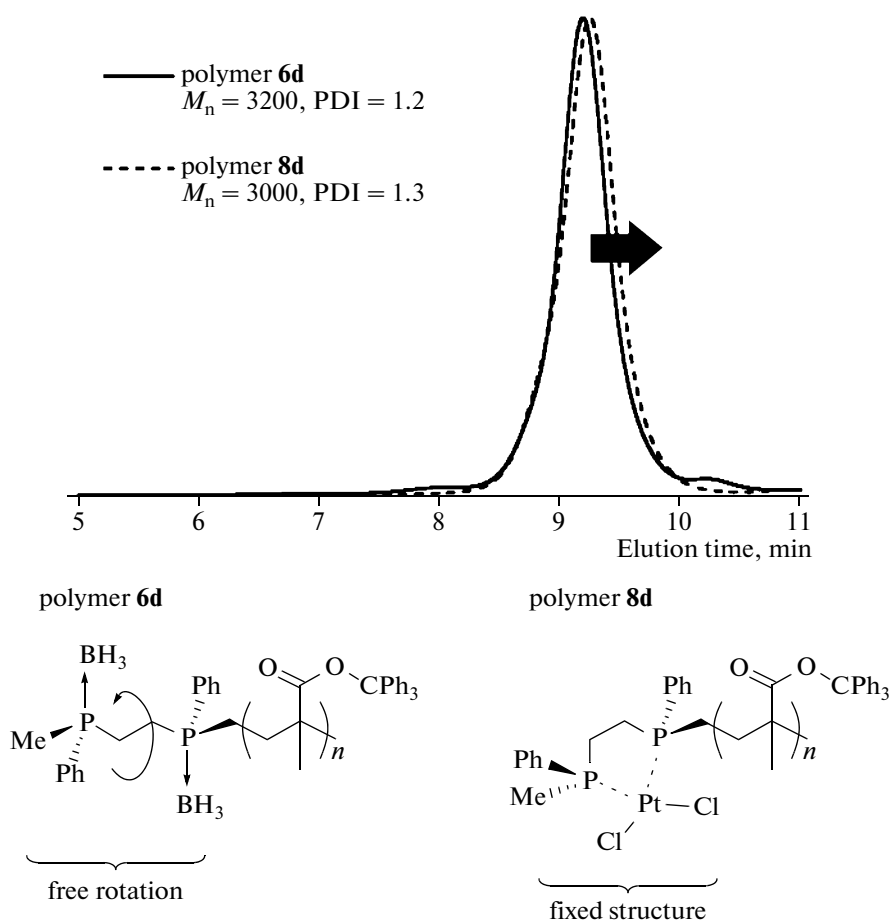


Fig. 7. GPC traces for polymers **6d** and **8d**; schematic structures of polymers **6d** and **8d** are also included.

First, the removal of boranes from polymer **6d** by treatment with DABCO in toluene at 50 °C proceeded smoothly overnight. The residual DABCO and by-product salts were removed by reprecipitation from diethyl ether in order to obtain polymer **7d** in 49% isolated yield. The removal of boranes on the bisphosphine unit was confirmed by the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum (Fig. 6). The  $^{31}\text{P}$  NMR signals of phosphines were shifted up-field from  $\delta$  +19.2 and  $\delta$  +11.2 ppm to  $\delta$  -19.6 and -32.8 ppm, respectively. Polymer **7d** underwent the reaction with excess amount of *cis*-PtCl<sub>2</sub>(cod) (cod = 1,5-cyclooctadiene) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at room temperature to produce polymer **8d** with the platinum(II) complex unit as a white powder in 58% isolated yield. It was also confirmed that the complexation with platinum(II) proceeded according to the  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum (Fig. 6). The typical satellite signals derived from the phosphorus-platinum coupling ( $J_{\text{P-Pt}}$ ) were observed at  $\delta$  +45.1 and +37.5 ppm with  $J_{\text{P-Pt}} = 3623$  and 3564 Hz, respectively.

The GPC curves of polymers **6d** and **8d** indicate that decomposition of the TrMA main chain did not occur during the removal of boranes and the complexation reactions (Fig. 7). A slight shift in the GPC curve of polymer **8d** was observed, and the  $M_n$  and PDI of polymer **8d** were found to be 3000 and 1.3, respectively. This is due to the prohibition of the rotary motion of the bisphosphine unit by the complexation (Fig. 6). The CD spectra and specific rotations  $[\alpha]_D^{25}$  ( $c$  0.5, THF) of polymers **6d** and **8d** are shown in Fig. 7. Polymer **8d** exhibited a Cotton effect almost similar to that of polymer **6d** regardless of the complex formation. The helical structure of poly(TrMA) was locked, and the helix sense was maintained. The specific rotation of polymer **8d** ( $[\alpha]_D^{25} = +49.7$ ) was smaller than that of polymer **6d** ( $[\alpha]_D^{25} = +53.3$ ) because of the larger molecular weight of **8d** as compared to that of **6d** with the same concentration ( $c$  0.5) rather than the conformation change of the optically active bisphosphine unit.

## CONCLUSIONS

Helix-sense-selective anionic polymerization of TrMA was demonstrated by utilizing P-chiral bisphosphines (*S,S*)-**1**, (*R,R*)-**1**, and (*S,S*)-**5** as anionic initiators. Poly(TrMA)s from (*S,S*)-**1** and (*R,R*)-**1** produced one-handed helical polymers that were mirror images of each other. The higher molecular weight polymer exhibited a larger optical rotation value. Optically inactive bisphosphine was used for the initiator, and the resulting polymer did not exhibit optical activity. Optically active bisphosphine (*S,S*)-**5** was employed for the helix-sense-selective polymerization in order to obtain the poly(TrMA)s **6a–d** with the same one-handed helical structure as that of poly(TrMA)s

**2a–c** obtained from (*S,S*)-**1**. However,  $[\alpha]_D^{25}$  of **6** was smaller than that of **2**, thereby indicating that the bulky *tert*-butyl group of (*S,S*)-**1** is more effective for the helix-sense-selective polymerization of TrMA as compared to the phenyl group of (*S,S*)-**5**. The deprotection of **6d** and complexation with platinum on the chiral phosphorus atoms at the initiation point were also achieved to obtain the corresponding polymer complex **8d** without loss of the chiral higher-ordered structure.

We would like to dedicate this paper respectfully to Professor Nikolay A. Platé for his great success in polymer science. Yoshiki Chujo would be very honored to keep the deep and heartfelt friendship with him the more than twenty five years, and has been learning a lot from him. We would profoundly appreciate his brilliant achievement in polymer science. May peace to his soul forever.

## REFERENCES

1. J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Nature* **171**, 737 (1953).
2. L. Pauling, R. B. Corey, and H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **378**, 205 (1951).
3. G. E. Schulz and R. H. Schirmer, *Principles of Protein Structure* (Springer, New York, 1979).
4. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure* (Springer, New York, 1984).
5. C. Branden and J. Tooze, *Introduction of Protein Structure*, 2nd ed. (Garlnad Publishing, New York, 1999).
6. Y. Okamoto and E. Yashima, *Prog. Polym. Sci.* **15**, 263 (1990).
7. Y. Okamoto and T. Nakano, *Chem. Rev.* **94**, 349 (1994).
8. Y. Okamoto and T. Nakano, *Chem. Rev.* **101**, 4013 (2001).
9. K. Nozaki and T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.* **576**, 248 (1999).
10. S. Itsuno, *Prog. Polym. Sci.* **30**, 540 (2005).
11. Y. Sugimoto and Y. Ito, *Adv. Polym. Sci.* **171**, 77 (2004).
12. L. Pu, *Acta Polym.* **48**, 116 (1997).
13. L. Pu, *Chem. Rev.* **98**, 2405 (1998).
14. J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, and N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **101**, 4039 (2001).
15. E. Yashima, *Anal. Sci.* **18**, 3 (2002).
16. E. Yashima and K. Maeda, *Macromolecules* **41**, 3 (2008).
17. M. Fujiki, *Macromol. Rapid. Commun.* **22**, 539 (2001).
18. M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, and J. Watanabe, *Polym. J.* **35**, 297 (2003).



19. T. Masuda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **45**, 165 (2007).
20. D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, and T. S. Hughes, *J. S., Chem. Rev.* **101**, 3893 (2001).
21. M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, and J. V. Selinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **38**, 3138 (1999).
22. Y. Kawakami, K. Takeyama, K. Komuro, and O. Ooi, *Macromolecules* **31**, 551 (1998).
23. Y. Kawakami, T. Takahashi, Y. Yada, and I. Imae, *Polym. J.* **30**, 1001 (1998).
24. Y. Kawakami, K. Nakao, S. Shinke, and I. Imae, *Macromolecules* **32**, 6874 (1999).
25. Y. Kawakami, M. Omote, I. Imae, and E. Shirakawa, *Macromolecules* **36**, 7461 (2003).
26. K. Uenishi, I. Imae, E. Shirakawa, and Y. Kawakami, *Macromolecules* **35**, 2455 (2002).
27. Y. Li and Y. Kawakami, *Macromolecules* **31**, 5592 (1998).
28. Y. Li and Y. Kawakami, *Macromolecules* **32**, 548 (1999).
29. Y. Li and Y. Kawakami, *Macromolecules* **33**, 1560 (2000).
30. M. Murano, Y. Li, and Y. Kawakami, *Macromolecules* **33**, 3940 (2000).
31. A. Angeloni, M. Laus, D. Caretti, E. Chiellini, and G. Galli, *Makromol. Chem.* **191**, 2787 (1990).
32. T. Oyama and Y. Chujo, *Macromolecules* **32**, 7732 (1999).
33. Y. Morisaki, Y. Ouchi, K. Tsurui, and Y. Chujo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **45**, 866 (2007).
34. Y. Morisaki, Y. Ouchi, K. Tsurui, and Y. Chujo, *Polym. Bull.* **58**, 665 (2007).
35. Y. Ouchi, Y. Morisaki, T. Ogoshi, and Y. Chujo, *Chem. Asian J.* **2**, 397 (2007).
36. R. E. Weston, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2645 (1954).
37. K. Milslow, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **35**, 227 (1973).
38. M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, and A. Börner, *Synthesis* 1391 (1998).
39. M. J. Johansson and N. C. Kann, *Minirev. Org. Chem.* **1**, 233 (2004).
40. Grabulosa, J. Granell, and G. Muller, *Coord. Chem. Rev.* **1**, 25 (2004).
41. I. G. M. Campbell and J. K. J. Way, *Chem. Soc.* 5034 (1960).
42. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, and A. Mentrup, *Tetrahedron Lett.* **5**, 161 (1961).
43. R. Noyori, *Asymmetric Catalyst in Organic Synthesis* (Wiley, New York, 1994).
44. I. M. Pitrusiewicz and M. Zablocki, *Chem. Rev.* **94**, 1375 (1994).
45. I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Wiley, New York, 2000).
46. I. Horner, H. Siegel, and H. Buthe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **7**, 942 (1968).
47. W. S. Knowles and M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1445 (1968).
48. W. S. Knowles, M. J. Sabacky, and B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 10 (1972).
49. W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, and D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2567 (1975).
50. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, and D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5946 (1977).
51. W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **16**, 106 (1983).
52. R. D. Baechler and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3090 (1970).
53. A. L. Airey, G. Swiegers, A. C. Willis, and S. B. Wild, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 695 (1995).
54. P. K. Bowyer, C. C. Vernon, G.-N. Nahid, P. A. Gugger, A. D. Rae, G. F. Swiegers, A. C. Willis, J. Zank, and S. B. Wild, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **99**, 4877 (2002).
55. T. Imamoto, J. Watanabe, Y. Wada, H. Masuda, H. Yamada, H. Tsuruta, S. Matsukawa, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1635 (1998).
56. I. V. L. Crépy and T. Imamoto, *Top. Curr. Chem.* **229**, 1 (2003).
57. I. V. L. Crépy and T. Imamoto, *Adv. Synth. Catal.* **345** (1–2), 79 (2003).
58. Y. Morisaki, Y. Ouchi, T. Fukui, K. Naka, and Y. Chujo, *Tetrahedron Lett.* **46**, 7011 (2005).
59. Y. Morisaki, Y. Ouchi, K. Naka, and Y. Chujo, *Tetrahedron Lett.* **48**, 1451 (2007).
60. Y. Morisaki, Y. Ouchi, and Y. Chujo, *Chem. Asian J.* **2**, 1166 (2007).
61. Y. Ouchi, Y. Morisaki, and Y. Chujo, *Polym. Bull.* **59**, 339 (2007).
62. A. R. Muci, K. R. Campos, and D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9075 (1995).
63. Yu. B. Monakov, N. G. Marina, O. I. Kozlova, F. Ya. Kan-zafarov, and G. A. Tolstikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **292**, 405 (1987).
64. Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, and H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4763 (1979).
65. Y. Okamoto, K. Suzuki, and H. Yuki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **18**, 3043 (1980).
66. Y. Okamoto, H. Shohi, and H. Yuki, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **21**, 601 (1983).
67. T. Nakano, Y. Okamoto, and K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1318 (1992).
68. T. Nakano, Y. Hidaka, and Y. Okamoto, *Polym. J.* **30**, 596 (1998).
69. P. O'Brien, *Chem. Commun.* 655 (2008).
70. I. V. L. Crépy and T. Imamoto, *Tetrahedron Lett.* **43**, 7735 (2002).

71. F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka, and S. Takahashi, *Chem. Eur. J.* **6**, 983 (2000).
72. I. Maeda and Y. Okamoto, *Polym. J.* **30**, 100 (1998).
73. T. Sanji, K. Takase, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12690 (2001).
74. Y. Morisaki, H. Imoto, Y. Ouchi, Y. Nagata, and Y. Chujo, *Org. Lett.* **10**, 1489 (2008).
75. I. McKinstry and T. Livinghouse, *Tetrahedron Lett.* **35**, 9319 (1994).
76. I. McKinstry and T. Livinghouse, *Tetrahedron* **50**, 6145 (1994).
77. T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, and K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5244 (1990).
78. A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, and F. J. Timmers, *Organometallics* **15**, 1518 (1996).
79. J. P. Chen, J. P. Gao, and Z. Y. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **35**, 9 (1997).

УДК 541.64:542.952

## ANIONIC RING-OPENING POLYMERIZATION FOR SYNTHETIC ANALOGUES OF ALIPHATIC BIOPOLYESTERS<sup>1, 2</sup>

© 2009 г. Marek M. Kowalczyk

Polish Academy of Sciences, Centre of Polymer and Carbon Materials  
34 M. Curie-Sklodowskiej St., 41-819 Zabrze, POLAND  
e-mail: cchpmk@bachus.ck.gliwice.pl

**Abstract**—Recent developments and future trends regarding synthetic analogues of aliphatic biopolyesters are presented. Using anionic ring-opening polymerization approach, polyhydroxyalkanoate analogues with defined chemical structure of the end groups as well as block, graft and random copolymers have been obtained and characterized by various techniques with a special emphasis to mass spectrometry. The relationship between the structure, properties and function of the novel polymeric materials prepared is discussed.

### INTRODUCTION

Over the last few years there has been a significant expansion in the range of biodegradable plastics which are commercially available or are under commercial development. Among them polyhydroxyalkanoates (PHA) were biodegradable polyesters utilized in plastics production more than a decade ago under the trademark Biopol®. PHA are aliphatic polyesters naturally produced by bacteria *via* a microbial process on sugar-based medium. PHA are based on a number of different hydroxyacid monomers, which differ in the length of the alkyl side chain. Apart from homopolymers, PHA copolymers are even more interesting due to the possibility of regulating copolymer physical and thermal properties by varying molecular structure, average comonomer composition, and comonomer composition distribution (CCD). The physical properties of PHA copolymers depend on average comonomer composition as well as on CCD, it is therefore important to be able to determine these parameters accurately and precisely [1].

The technological progress and the progress in nanotechnology, which offers new possibilities for bio-based polymers, together with consumer demand for environmentally friendly polymers induce important strategies for replacement of petrochemical feedstocks by bio-based feedstocks. However, till now bio-based polymers account for less than 0.1% of the total production of polymers in the European Union. The goal of development in this area in the last two decades was to provide the market with polymers that are biodegradable, and widespread R&D activities were conducted to develop cheaper and simpler ways of

producing of such biodegradable polymers like PHA [2]. The WheyPol Process calculations show for example, that the  $50 \times 10^6$  metric tons of whey produced annually in Europe could be used to produce 618 000 metric tonnes of P(HB-co-15%HV) [3].

Recently, systematic investigations have been conducted on the catalytic synthesis of  $\beta$ -lactones through the carbonylation of epoxides, since epoxides are easy to synthesize, inexpensive, and are also available in an enantiomerically pure form [4]. Moreover, carbon monoxide used for this purpose is readily available from synthetic gas derived from black coal or waste biomass gasification. The above mentioned specific synthetic method opens a new opportunities for exploring the utility of the  $\beta$ -lactones (and in particular precursors of synthetic analogues of natural PHA, i.e.,  $\beta$ -substituted  $\beta$ -lactones) as monomers for the synthesis of new biodegradable polymers with desired properties.

### SYNTHETIC ANALOGUE OF NATURAL POLY([R]-3-HYDROXYBUTYRATE) AND RESPECTIVE BLENDS

The most known representative of PHA family is poly([R]-3-hydroxybutyrate) with isotactic structure (*i*-PHB), which is a linear polymer of the ketone body (R)-3-hydroxybutyric acid widely distributed in nature. The short-chain complexed *i*-PHB is present in a wide variety of human tissues and in atherosclerotic plaques. The high molecular weight *i*-PHB is a storage material of bacteria used in nutrition limited environment as energy and carbon source. Synthetic analogues of this biodegradable natural polymer of potential industrial importance are obtainable by direct copolymerization of epoxides with carbon monoxide and *via* ROP of  $\beta$ -butyrolactone (2-methyl-2-oxetanone) to isotactic, atactic and syndiotactic poly-3-hydroxybutyrate [5]. In contrast to unsubstantiated

<sup>1</sup> Dedicated to the memory of Professor Nikolay A. Platé.

<sup>2</sup> This work was partially supported by European Union European Regional Development Fund, Contract number POIG.01.03.01-00-018/08-00.

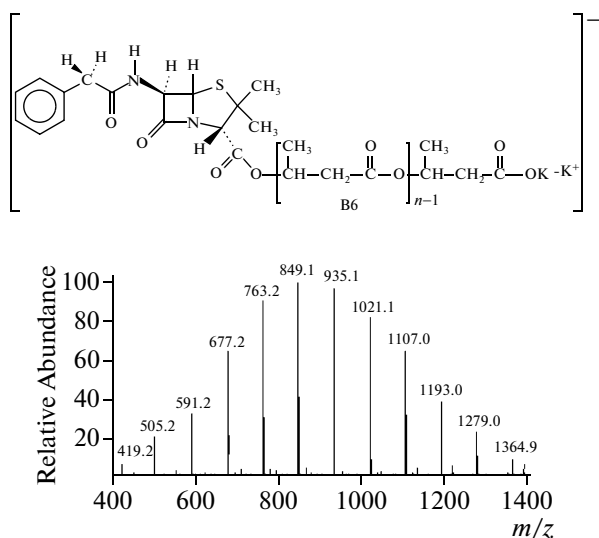
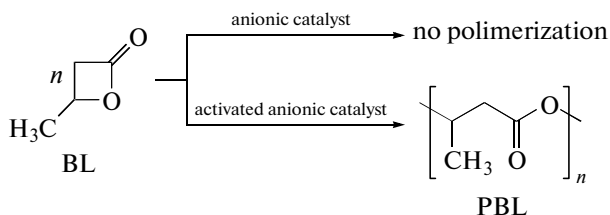


Fig. 1. Positive ESI-MS spectrum of oligo-PHB contained covalently bounded Penicillin G.

four-membered  $\beta$ -propiolactone,  $\beta$ -butyrolactone is not polymerized by common anionic initiators. However, these initiators, when activated by the addition of a macrocyclic ligands such as crown ethers or cryptands are able to initiate polymerization of  $\beta$ -butyrolactone [6, 7]:



Scheme 1.

The same effect may be achieved by using bulky counter-ions or suitable highly polar aprotic solvents as e.g. DMSO [8, 9]. The polymer chain growth proceeds regio-selectively and stereo-selectively entirely via carboxylate anions. Propagation on carboxylate active centers (much less sensitive to impurities than any other anionic species) enables the scaling up the anionic ring-opening polymerization process up to the industrial level.

The facile synthesis of PHB exhibiting almost identical structure with natural PHB isolated from bacterial cells has been reported over ten years ago [10]. Synthetically prepared oligomers of PHB were found to be non-toxic [11]. They have been used as non-toxic drug carriers covalently bounded to suitable drug precursors. The detailed mass spectrometry studies on the oligo-PHB contained covalently bounded Penicillin G (Fig. 1), and obtained *via* anionic ROP of  $\beta$ -butyrolactone has been reported in [12].

Using the same approach, the aspirin-polymer conjugate was recently prepared via a regioselective ROP of  $\beta$ -butyrolactone initiated by sodium salt of



Fig. 2. Fibers prepared from *a*-PHB/PLGA blend.

acetylsalicylic acid. Moreover, conjugates of acetylsalicylic acid with oligo(3-hydroxybutanoate) were found to be less toxic than free aspirin when administrated to rats and such conjugates showed antiproliferative properties against the tested cancer cell lines [13].

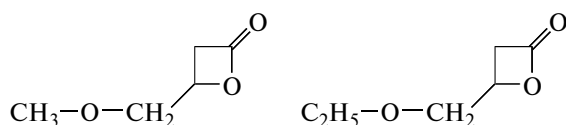
Among the analogues of natural PHB, the atactic poly[(*R,S*)-3hydroxybutyrate] (*a*-PHB) was systematically studied as the component of biodegradable blends. The morphology of the polymer blends containing *a*-PHB was already investigated and it is known that *a*-PHB/*i*-PHB blends consisted of natural PHB and its synthetic analogue prepared with zinc-based initiator are miscible [14]. Such melt processed binary blends possess spherulitic and lamellar morphology with *a*-PHB chains incorporated in the amorphous regions between individual lamellae within the spherulites. The blends of synthetic *a*-PHB, prepared via anionic ROP, with a natural bacterial PHBV containing 10 mol % of 3HV units are also miscible in the range of compositions investigated (10-50% *a*-PHB) [15]. The anionically prepared *a*-PHB forms from the melt miscible blends with poly(L-lactic acid) (PLLA) over the whole range of compositions and spherulites of PLLA which entrap the amorphous *a*-PHB component develop upon isothermal crystallization. The effect of *a*-PHB/PLLA blend composition on morphology was also evaluated from structural point of view [16]. Blends of *a*-PHB with lactide-glicolide (PLGA) copolymers may be used for preparation of bioresorbable fibers (Fig. 2) and further studies for their use as 3 dimensional polymer scaffolds are under way.

Model biodegradability studies revealed, that the synthetic *a*-PHB undergoes heterogeneous enzymatic attack by PHB depolymerase in the presence of the second crystalline polymer which can be in form of component of binary blend or block in *a*-PHB containing block copolymer. Moreover, the heteroge-

neous enzymatic hydrolysis of *a*-PHB occurred when the crystalline component was itself susceptible to enzymatic attack, e.g., *i*-PHB [14], PHBV [15], as well as when it was non-biodegradable by the PHB depolymerase employed, e.g., poly( $\epsilon$ -caprolactone), PLLA [17], and polypivalolactone [18]. The enzymatic degradation of *a*-PHB can be induced by its blending with amorphous polymers with high glass transition temperature, e.g., poly(methyl methacrylate) and atactic poly(L,D-lactic acid) [19, 20]. It was also found that *a*-PHB, for a long time known as polyester which in the pure state cannot be hydrolyzed by extracellular PHB depolymerases, in the presence of PHA depolymerases purified from *Paucimonas lemoignei* (PhaZ7) [21, 22] as well as *Acidovorax* Sp. TP4 (PhaZaci) [23] could be degraded to the mixture of monomer, dimer and trimer. The water soluble *a*-PHB oligomers are bioassimilable by bacteria isolated from natural environment [24]. Degradation of *a*-PHB binary blends with natural PHB and PLLA, respectively, has been recently investigated in soil. In such natural environment *a*-PHB blend component was also found to biodegrade. Degradation of *a*-PHB containing blends proceeded faster than respective plain *i*-PHB and PLLA. While, the same rate of bioerosion of both components was observed for *a*-PHB/*i*-PHB binary blend, the molecular weight decrease of *i*-PHB component was higher. For *a*-PHB blend with PLLA the weight loss was accompanied by blend composition changes and decrease of *a*-PHB content. However, the PLLA molecular weight decrease was lower in the blend with respect to the plain PLLA sample. The increase of the number of microorganisms observed particularly for the soil where binary blends were incubated, indicates on *a*-PHB microbial degradation. The terrestrial plant growth test (cress and barley) demonstrated no toxicity of the materials studied for natural environment [25].

#### POLYHYDROXYALKONATE SYNTHETIC ANALOGUES AND COPOLYMERS

Further extension of anionic ROP on other PHA analogues has been accomplished by synthesis of an  $\alpha$ ,  $\beta$ -alkyl branched polyester, i.e., poly(2-methyl-3-hydroxyoctanoate). It was prepared *via* anionic polymerization of  $\alpha$ -methyl- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -propiolactone mediated by supramolecular complexes of potassium methoxide or potassium hydroxide, respectively. The structure of resulting polymers has been established by electrospray ionization multistage mass spectrometry analyses (ESI-MS) [26]. Recently, anionic ROP of selected  $\beta$ -alkoxy-substituted  $\beta$ -lactones (Scheme 2) was described [27].



Scheme 2.

The ROP of  $\beta$ -(methoxymethyl)- $\beta$ -propiolactone and  $\beta$ -(ethoxymethyl)- $\beta$ -propiolactone was initiated by supramolecular complex of potassium acetate, tetrabutylammonium acetate as well as by tetrabutylammonium hydroxide, respectively. Structure of the resulting polymers was established at the molecular level by ESI-MS thus showing that this technique becomes nowadays an excellent tool for determination of the structural architecture of individual (co)polyester macromolecules including their topology, composition, chemical structure of the end groups and location of functional groups. Similar behavior of both monomers with respect of already studied  $\beta$ -alkyl substituted lactones and namely  $\beta$ -butyrolactone was observed under the conditions of anionic ROP (including observed side reactions led to unsaturated end groups [28]) and the already established mechanisms of anionic polymerization of  $\beta$ -alkyl substituted  $\beta$ -lactones were extended on  $\beta$ -alkoxy substituted ones.

Several (co)polyesters have been prepared using anionic ROP of  $\beta$ -alkyl substituted  $\beta$ -lactones. Their list includes block copolymers of  $\beta$ -butyrolactone with pivalolactone [18] and graft copolymers with PMMA [29, 30]. Recently, dipeptide-based *a*-PHB symmetrical triblock copolymers as potential carriers for drug delivery have been obtained and characterized at the molecular level by multistage mass spectrometry [31]. Results of the further studies carried out at our laboratories revealed the possibility of the copolymerization of  $\beta$ -alkoxy-substituted lactones with  $\beta'$ -butyrolactone (data to be published soon) thus demonstrating the opportunity of preparation of PHA derivatives, which due to the improved hydrophilicity may be of potential use for polymer-based bio-engineered materials.

#### CONCLUSIONS

The trend in development of novel synthetic analogues of PHA is expected to continue. The knowledge of structure-properties relationship of these polymeric materials is essential for their successful exploitation. In this review, based on the survey of the recent developments in the area of synthetic analogues of PHA and controlled ROP of cyclic esters [32–34], new results concerned with evaluation of macromolecular architecture of novel biorelated (co)polyesters prepared by anionic ROP were presented. The results concerned with the evaluation of the subtle structure of the (co)polyesters obtained, based on mass spectrometry studies were also discussed.

#### REFERENCES

1. E. Zagar, A. Krzan, G. Adamus, and M. Kowalczuk, *Biomacromolecules* 7, 2210 (2006).
2. M. Crank, M. Patel, F. Marscheider-Weidemann, J. Schleich, B. Hüsing, and G. Angerer, *Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based*

- Polymers in Europe*, Ed. by O. Wolf (Technical Report EUR 22103 EN, 2005).
- G. Braunegg, R. Bona, M. Koller, E. Wallner, *Sustainable Polymeric Materials from Renewable Resources and Agro-Industrial Waste*. Expert Group Meeting on Environmentally Degradable Plastics and Sustainable Development, Trieste, Italy, 2002.
  - C.M. Byrne and G.W. Coates, *Chemical Communications* **7**, 657 (2007).
  - Z. Jedliński, M. Kowalczyk, P. Kurcok, G. Adamus, A. Matuszowicz, W. Sikorska, R.A. Gross, J. Xu, and R.W. Lenz, *Macromolecules* **29**, 3773 (1996).
  - Z. Jedliński, M. Kowalczyk, W. Główkowski, J. Grobelny, and M. Szwarc, *Macromolecules* **24**, 349 (1991).
  - P. Kurcok, M. Kowalczyk, K. Hennek, and Z. Jedliński, *Macromolecules* **25**, 2017 (1992).
  - P. Kurcok, M. Śmiga, and Z. Jedliński, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **40**, 2184 (2002).
  - M. Juzwa and Z. Jedliński, *Macromolecules* **39**, 4627 (2006).
  - Z. Jedliński, P. Kurcok, and R.W. Lenz, *Macromolecules* **31**, 6718 (1998).
  - V. Piddubnyak, P. Kurcok, A. Matuszowicz, M. Głowska, A. Fiszer-Kierzkowska, Z. Jedliński, M. Juzwa, and Z. Krawczyk, *Biomaterials* **25**, 5271 (2004).
  - G. Adamus and M. Kowalczyk, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, 195 (2000).
  - M. Juzwa, A. Rusin, B. Zawidlak-Węgrzyńska, Z. Krawczyk, I. Obara, and Z. Jedliński, *Eur. J. Med. Chem.* **43**, 1785 (2008).
  - H. Abe, I. Matsubara, and Y. Doi, *Macromolecules* **28**, 844 (1995).
  - M. Scandola, M.L. Focarete, G. Adamus, W. Sikorska, I. Baranowska, S. Świerczek, M. Gnatowski, M. Kowalczyk, and Z. Jedliński, *Macromolecules* **30**, 2568 (1997).
  - J. Xu, B. Guo, J. Zhou, L. Li, J. Wu, and M. Kowalczyk, *Polymer* **46**, 9176 (2005).
  - M.L. Focarete, G. Ceccorulli, M. Scandola, and M. Kowalczyk, *Macromolecules* **31**, 8485 (1998).
  - M. Scandola, M.L. Focarete, M. Gazzano, A. Matuszowicz, W. Sikorska, G. Adamus, P. Kurcok, M. Kowalczyk, and Z. Jedliński, *Macromolecules* **30**, 7743 (1997).
  - Y. He, X. Shuai, A. Cao, K. Kasuya, Y. Doi, and Y. Inoue, *Polym. Degrad. Stab.* **73**, 193 (2001).
  - Y. He, X. Shuai, K. Kasuya, Y. Doi, and Y. Inoue, *Biomacromolecules* **2**, 1045 (2001).
  - R. Handrick, S. Reinhardt, M.L. Focarete, M. Scandola, G. Adamus, M. Kowalczyk, and D. Jendrossek, *J. Biol. Chem.* **276**, 36215 (2001).
  - A. C. Papageorgiou, S. Hermawan, C. B. Singh, and D. Jendrossek, *J. Mol. Biol.* **382**, 1184 (2008).
  - Y. Wang, Y. Inagawa, Y. Osanai, K. Kasuya, T. Saito, S. Matsumura, Y. Doi, and Y. Inoue, *Biomacromolecules* **3**, 894 (2002).
  - M.L. Focarete, M. Scandola, D. Jendrossek, G. Adamus, W. Sikorska, and M. Kowalczyk, *Macromolecules* **32**, 4814 (1999).
  - P. Rychter, R. Biczak, B. Herman, A. Smylla, P. Kurcok, G. Adamus, and M. Kowalczyk, *Biomacromolecules* **7**, 3125 (2006).
  - A.H. Arkin, B. Hazer, G. Adamus, M. Kowalczyk, Z. Jedliński, and R.W. Lenz, *Biomacromolecules* **2**, 623 (2001).
  - G. Adamus and M. Kowalczyk, *Biomacromolecules* **9**, 696 (2008).
  - M. Kawalec, G. Adamus, P. Kurcok, M. Kowalczyk, I. Foltran, M.L. Focarete, and M. Scandola, *Biomacromolecules* **8**, 1053 (2007).
  - M. Kowalczyk, G. Adamus, and Z. Jedliński, *Macromolecules* **27**, 572 (1994).
  - D. Neugebauer, J. Rydz, I. Goebel, P. Dacko, and M. Kowalczyk, *Macromolecules* **40**, 1767 (2007).
  - E.C. Buruiana, M. Kowalczyk, G. Adamus, and Z. Jedliński, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **46**, 4103 (2008).
  - O. Coulembier, P. Degée, J. L. Hedrick, and P. Dubois, *Prog. Polym. Sci.* **31**, 723 (2006).
  - C. Jérôme and P. Lecomte, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1056 (2008).
  - A. P. Dove, *Chem. Commun.* 6446 (2008).

УДК 541.64:547.245

## СИНТЕЗ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАТЕЗИСНЫХ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ОДНОЙ И ДВУХ ГРУПП $\text{SiMe}_3$ В МОНОМЕРНОМ ЗВЕНЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. М. Л. Гринголец, М. В. Бермешев, Л. Э. Старанникова,  
Ю. В. Роган, Ю. П. Ямпольский, Е. Ш. Финкельштейн

Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Изучена метатезисная полимеризация 5,5-бис-(триметилсилил)норборнена, 2,3-бис-(триметилсилил)норборнадиена и экзо,эндо-3,4-бис-(триметилсилил)трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ена на катализаторах  $\text{WCl}_6/1,1,3,3$ -тетраметил-1,3-дисилациклобутан,  $\text{RuCl}_3/\text{EtOH}$  и Ru-карбеновом комплексе Граббса  $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ . Получены новые полимеры с выходом до 98% и  $M_w = (2-39) \times 10^5$ . Синтезированы новые метатезисные сополимеры 5-триметилсилилнорборнена с 5-(гидроксиметил)норборненом и 5-(триметилсилоксиметил)норборненом на катализаторе  $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  с выходом 78 и 98%. Исследование газопроницаемости полученного ряда метатезисных полимеров, содержащих один и два  $\text{Me}_3\text{Si}$ -заместителя в каждом мономерном звене, показало, что введение второй группы  $\text{SiMe}_3$  существенно улучшает их транспортные свойства. Изменение характера основной цепи (полинорборнадиен, политрициклононен) мало влияет на проницаемость полимеров. Метатезисный полинорборнен с двумя вицинальными группами  $\text{SiMe}_3$  обладает более высокими коэффициентами газопроницаемости, чем его изомер с геминальными заместителями. Гомополимер 5-триметилсилилнорборнена характеризуется лучшими транспортными свойствами, чем его сополимеры, содержащие заместители  $-\text{OSiMe}_3$  и  $-\text{OH}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования по созданию методов синтеза и изучению газоразделительных характеристик поликарбосиланов (поликремнийуглеводородов) имеют давнюю традицию в ИНХС РАН. Работы были начаты после открытия поливинилтриметилсилана [1] и получили развитие в 80-х годах, когда усилиями академика Н.А. Платэ изучение новых кремнийсодержащих стеклообразных мембранных материалов приняло планомерный характер [2–7]. Именно в этот период были приняты работы по метатезисным, а впоследствии и аддитивным кремнийсодержащим полинорборненам. Н.А. Платэ был соавтором ключевых публикаций в данной области [5, 6].

К настоящему времени показано, что боковые триметилсилильные группы в обрамлении метатезисных полинорборненов, как и в случае полимеров других классов, ответственны за повыше-

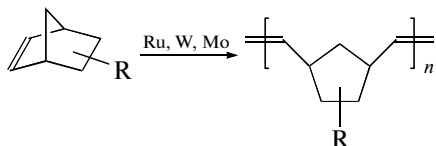
ние проницаемости при сохранении достаточно высокой селективности газоразделения [5, 7]. В этом отношении кремнийсодержащие метатезисные полинорборнены демонстрируют существенно лучшие свойства, чем незамещенный полинорборнен, а также метатезисные полинорборнены с алкильными и азотсодержащими заместителями [8]. Следует отметить, что метатезисные полинорборнены оказались очень удобными и потому детально рассмотренными объектами для изучения влияния структуры и газоразделительных свойств полимеров. Так, в Базе данных “Газоразделительные свойства стеклообразных полимеров”, созданной и поддерживаемой в ИНХС [9], содержатся транспортные параметры для ~30 метатезисных полинорборненов разной структуры.

Возможность получения высокомолекулярных метатезисных полинорборненов различного строения обусловлена достаточно простым синтезом разнообразных мономерных структур – замещенных норборненов по реакции Дильса–Альдера из доступного циклопентадиена и соответствующего диенофила [10, 11]. Метатезисная полимеризация норборненов также легко осуществляется, поскольку является термодинамически

<sup>1</sup> Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00342-а) и Фонда содействия отечественной науке.

E-mail: fin@ips.ac.ru (Финкельштейн Евгений Шмерович);  
gringol@ips.ac.ru (Гринголец Мария Леонидовна).

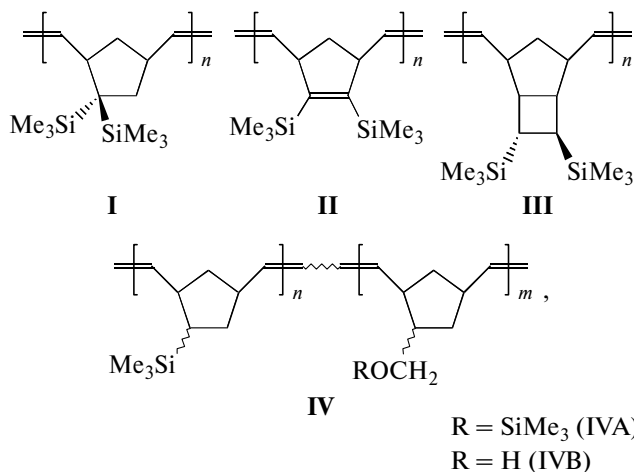
выгодным процессом, движущая сила которого — обусловлена снижением напряжения при раскрытии напряженной бициклической структуры норборнена ( $\Delta G^0 = -47$  кДж/моль [12]):



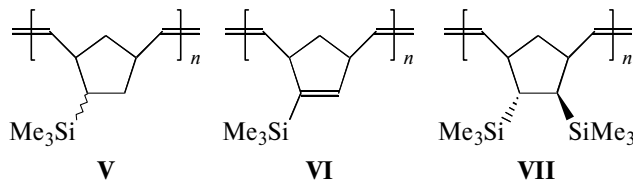
Выдающиеся достижения R. Grubbs, R. Schrock с соавторами [13–15] в разработке эффективных и толерантных к большому числу функциональных групп катализаторов реакции метатезиса — карбеновых комплексов Ru, Mo, W сделали возможным получение высокомолекулярных полинорборненов с разнообразными функциональными и объемными заместителями [12–16].

В ряде исследований изучены мембранные свойства метатезисных полинорборненов с алкил-, циклоалкил-, F, CN, O, Cl, Si-содержащими заместителями [6, 7, 17–26]. Как уже отмечалось, наиболее сильное влияние на транспортные свойства полимеров оказывают Si-содержащие заместители. Так, введение одной группы  $\text{SiMe}_3$  в метатезисный полинорборнен увеличивает его коэффициент проницаемости по кислороду  $P(\text{O}_2)$  от 2.8 до 30 Баррер [6, 17, 18], а введение двух винциальных групп  $\text{SiMe}_3$  — до 95 Баррер [7].

В данной работе нами предпринято исследование ряда новых метатезисных Si-содержащих полинорборненов и изучено влияние количества и положения заместителей в моно- и бис-триметилсилильных метатезисных полинорборненах, а также характера основной цепи на их мембранные свойства. Для этого были синтезированы метатезисные полинорборнены



изучены их газоразделительные свойства и проведен сравнительный анализ транспортных свойств новых и полученных ранее полимеров



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР-спектры метатезисных полинорборненов регистрировали на ЯМР-спектрометре “Bruker Avancer™ 600”. Для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  частота регистрации 600.22 МГц, для спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  — 150.92 МГц. Сигналы в спектрах ПМР относили по остаточным протонам  $\text{CDCl}_3$  (7.24 м.д.), в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  — по центральному пику  $\text{CDCl}_3$  (77 м.д.). Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на газо-хромато-масс-спектрометре “Finnigan MAT 95 XL” (энергия ионизации 70 эВ, диапазон масс 20–800 а.е.м., разрешение 1000, температура источника 200°C) и хроматографе HP 6890+ с капиллярной колонкой 30 м × 0.25 мм с фазой DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп), газ-носитель гелий (деление потока 1 : 30).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” марки TA-4000 с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град/мин в атмосфере аргона.

ММ определяли методом ГПХ на хроматографе высокого давления “Waters” с рефрактометрическим детектором (колонка Microgel mix 1–5 мкм 500 мм × 7.7 мм Chrompack, растворитель толуол, объем пробы 100 мкл, концентрация образцов 1 мг/мл). Калибровку осуществляли по ПС-стандартам с  $M = (1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$ . Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне  $(1 \times 10^3) - (1 \times 10^6)$ .

ИК-спектры регистрировали на фурье-спектрометре “Nicolet 5700”.

Толуол, диэтиловый эфир, гексан сушили над натрием и хранили над натриевой проволокой в аргоне. Этиловый спирт абсолютировали над магнием, перегоняли и хранили в атмосфере аргона. Дициклопентадиен сушили над  $\text{CaCl}_2$ .  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  использовали без дополнительной очистки.  $\text{WCl}_6$  сублимировали и применяли в виде 0.02 М раствора в абсолютном толуоле. Сокатализатор 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилациклобутан (ТМСБ) [8], мономеры 5,5-бис-(триметилсилил)норборнен-2 [27], 3,4-бис-(триметилсилил)трициклононен-7, 2,3-бис-(триметилси-



лил)норборнадиен-2 [28, 29], 5-триметилсилилнорборнен и 5-(триметилсилоксиметил)норборнен [5, 30] получали по описанным в литературе методикам. В работе использовали литий, магний, ингибитор 2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол) фирмы "Aldrich", силикагель марки "для хроматографии" (L 100/400). Все операции по синтезу мономеров и их полимеризации проводили в атмосфере сухого аргона.

Метатезисную полимеризацию на катализаторах  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  и  $\text{WCl}_6/\text{ТМСБ}$  осуществляли как описано в работах [7, 19].

Метатезисную полимеризацию проводили на карбеновом комплексе Граббса, используя 0.043 М раствор катализатора Граббса ( $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ ) в абсолютном толуоле; его готовили непосредственно перед полимеризацией. Полимеризация протекала в предварительно оттренированной ампуле с магнитной мешалкой, в которую вводили мономер, а затем раствор катализатора. В ходе полимеризации цвет раствора изменялся от фиолетового до желто-коричневого. Реакцию останавливали добавлением 3 М раствора этилвинилового эфира в толуоле. Полимеры высаживали и переосаждали метанолом из растворов в толуоле, сушили в вакууме до постоянной массы.

Метатезисный полимер 5,5-бис-(триметилсилил)норборнена-2 (I) описан в работе [27].

Метатезисный полимер 2,3-бис-(триметилсилил)норборнадиена (II) (спектр приведен для полимера, полученного на  $\text{WCl}_6/\text{ТМСБ}$ ): ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , м.д.): 5.30–5.10 (уш. с, 2H, C(5)H, C(6)H), 3.70–3.60 (0.3H, C(1)H, C(4)H при *цис*-двойных связях), 3.50–3.10 (м, 1.7H, C(1)H, C(4)H при *транс*-двойных связях), 2.20–2.00 (м, 1H, C(7)H), 1.55–1.30 (м, 1H C(7)H), 0.15 (уш. с, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , м.д.): 157.4 (C(5), C(6)), 134.9 (C(2), C(3)), 57.9 (C(1), C(4)), 30.5 (C(7)), 1.5 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (широкие сигналы).

Метатезисный полимер экзо,эндо-3,4-бис-(триметилсилил)трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ена (III) (спектр приведен для полимера, полученного на  $\text{WCl}_6/\text{ТМСБ}$ ): ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , м.д.): 5.25–5.00 (м, 2H, C(7)H, C(8)H), 3.15–3.05 (м, 0.47H, C(1)H, C(6)H при *цис*-двойных связях), 2.77–1.75 (м, 5.6H, C(1)H, C(6)H при *транс*-двойных связях), C(9)H, C(2)H, C(5)H, C(3)H), 1.55–1.30 (м, 2H C(9)H, C(4)H), 0.15 (уш. с, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , м.д.): 132.92–132.01 (C(7), C(8)), 53.20, 47.62 (C(1), C(6)), 43.53 (C(9), C(2), C(5)), 29.70, 25.41 (C(3), C(4)), –0.84, –3.11 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

Сополимер IVA 5-триметилсилилнорборнена (M1) и 5-(триметилсилоксиметил)норборнена (M2): ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , м.д.): 5.0–5.4 (м, C(2)H или C(3)H, M1 и M2), 3.3, 3.5 (м, C(8)H, M2), 0.8–2.8 (м, C(1)H, C(4)H, C(5)H, C(6)H, C(7)H<sub>2</sub>, M1 и

M2), 0.072 (с, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M2), –0.069 (с, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, M1).

Синтез сополимера IVB 5-триметилсилилнорборнена и 5-(гидроксиметил)норборнена осуществляли двумя способами.

**Способ 1.** Метатезисная сополимеризация 5-триметилсилилнорборнена и 5-(гидроксиметил)норборнена на катализаторе Граббса, как описано выше при соотношении сомономеров 2 : 1.

**Способ 2.** Кислотный гидролиз сополимера IVA. Для этого сополимер IVA (3.25 г), полученный на катализаторе Граббса и содержащий 30 мол. % звеньев 5-(триметилсилоксиметил)норборнена, добавляли к смеси 98 мл ТГФ, 9.7 мл дистиллированной воды и 0.78 мл соляной кислоты и перемешивали в течение 4.5 ч до полного растворения. В раствор полимера вводили ингибитор и высаживали в метанол. Полимер промывали этанолом до нейтральной реакции и сушили в вакууме. Было получено 2.8 г целевого продукта (выход 98%).

Сополимер IVB 5-триметилсилилнорборнена (M1) и 5-(гидроксиметил)норборнена (M3): ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , м.д.): 5.0–5.4 (м, C(2)H, C(3)H, M1 и M3), 3.3, 3.5 (м, C(8)H, M3), 0.8–2.8 (м, C(1)H, C(4)H, C(5)H, C(6)H, C(7)H<sub>2</sub>, M1 и M3; OH, M3), –0.069 (с, SiMe<sub>3</sub>, M1), соотношение интегральных интенсивностей (3.7) : (1) : (13) : (12). ИК (KBr): 1023  $\text{cm}^{-1}$  (C–OH).

Для изучения газопроницаемости отливали гомогенные пленки метатезисных полинорборненов толщиной 50–90 мкм из 2%-ного раствора в толуоле. После испарения растворителя пленки откачивали в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Коэффициенты проницаемости газов измеряли на газохроматографической установке при 22–24°C и перепаде парциального давления пенетранта 1 атм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез полимеров

Мономеры – норборнен и норборнадиен с триметилсилильными заместителями: геминальный 5,5-бис-(триметилсилил)норборнен (ГБСН) [27] и 2,3-бис-(триметилсилил)норборнадиен (БСНД) [28] были получены в две стадии из циклопентадиена и соответствующих 1,1-бис-(трихлорсилил)этилена и бис-(трихлорсилил)ацетилена. Экзо,эндо-3,4-бис-(триметилсилил)трицикло[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]нон-7-ен (БСТН) синтезирован по новой в химии кремнийорганических соединений реакции  $[2\sigma + 2\sigma + 2p]$ -циклоприсоединения квадрициклана к экзо,эндо-бис-(трихлорсилил)этилену с последующим исчерпывающим метилированием Si–Cl-связей [29]. Особенностью полученного БСТН является исключитель-

но экзо-положение циклобутанового кольца относительно норборненового фрагмента. В отличие от *бис*-(триметилсилил)замещенных норборненов, монозамещенные 5-триметилсилилнорборнен (МСН) и 5-(триметилсилоксиметил)норборнен (МСОН) состояли из смеси экзо- и эндо-изомеров. МСН содержал эквимольную смесь изомеров, а в МСОН соотношение структур экзо:эндо составляло 17 : 83.

Метатезисная полимеризация полученных мономеров была изучена в присутствии рутений- и вольфрамсодержащих каталитических систем.

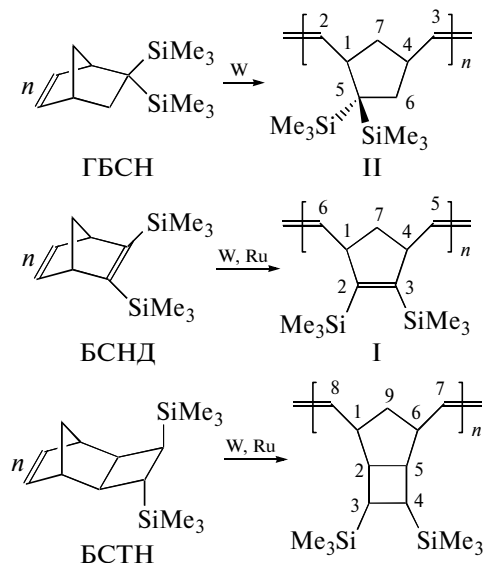


Схема 1.

Стоит отметить, что в данной работе мы применяли так называемые “классические” катализаторы метатезиса  $\text{RuCl}_3/\text{EtOH}$  и  $\text{WCl}_6/\text{TMCSB}$ , а также Ru-карбеновый комплекс Граббса I поколения  $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ . Доступные катализаторы  $\text{RuCl}_3/\text{EtOH}$  и  $\text{WCl}_6/\text{TMCSB}$  использованы нами в предыдущих исследованиях [6, 7, 17–19, 25, 26], что существенно для корректного сравнения физико-химических свойств полимеров. Более того, “классические” W- и Ru-содержащие катализаторы позволяют получать полимеры различной микроструктуры, в частности, с разным содержанием *цис*- и *транс*- двойных связей, что важно при интерпретации ЯМР-спектров. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Все синтезированные полимеры были растворимы в бензоле, толуоле, ТГФ, хлороформе. Их структура определена с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. Как следует из табл. 1, каталитическая система  $\text{WCl}_6/\text{TMCSB}$ , являющаяся одной из самых простых и доступных, позволяет получать полимеры с очень высокими  $M_w$  (более  $10^6$ ), и переход на соотношения мономер : катализатор, превышающие 100 : 1, сопровождается образованием труднорастворимых высокомолекулярных полимеров, неудобных в работе и изучении

их свойств. Это и обуславливает использование сравнительно низкого соотношения мономер : катализатор, полимеры образуются с высоким выходом и с достаточно высокой скоростью. Увеличение продолжительности реакции приводит к трудно растворимому полимеру с большой ММ. В связи с этим реакцию прерывали на ранних стадиях (табл. 1). Такого недостатка лишен катализатор Граббса, позволяющий получать метатезисные полимеры с легко регулируемой ММ (табл. 1), однако он менее доступен, чем W-содержащий катализатор. Каталитическая система  $\text{RuCl}_3/\text{EtOH}$  (табл. 1) оказалась неактивной для проведения метатезисной полимеризации БСНД, как и полимеризации других кремний замещенных норборнадиенов, исследованных ранее [7]. Другими недостатками указанной системы является невысокий выход метатезисных полинорборненов и проведение полимеризации в более жестких условиях.

Из данных, представленных в табл. 1 видно, что наибольшей стереоселективностью обладает катализатор  $\text{RuCl}_3/\text{EtOH}$ , наименьшей —  $\text{WCl}_6/\text{TMCSB}$ . Аналогичная ситуация наблюдалась ранее для метатезисных политриметилсилилнорборненов [7, 25, 26]. Содержание *цис*- и *транс*- двойных связей в полимерах удалось определить из ПМР-спектров по сигналам протонов при аллильных атомах углерода — C1 и C4. Для исследования проницаемости были получены образцы полимеров в одинаковых условиях (табл. 1, опыты 4, 6, 8).

Метатезисная сополимеризация МСОН с МСН (схема 2) была осуществлена на различных Ru-катализаторах, так как W-содержащий катализатор дезактивируется под действием МСОН. Из табл. 2 следует, что катализатор Граббса более активен в сополимеризации МСН и МСОН, чем простые рутениевые системы; выход сополимера в присутствии катализатора Граббса значительно выше, чем на других катализаторах, даже при больших мольных соотношениях сомономеров : катализатор. Кроме того, он позволяет регулировать ММ сополимера IVA и может быть использован в небольших концентрациях. Унимодальное и достаточно узкое ММР, а также наличие единственной температуры стеклования  $73^\circ\text{C}$  свидетельствует об образовании сополимера, а не смеси гомополимеров. При этом  $T_c$  сополимера IVA ниже  $T_c$  ПМСН ( $108^\circ\text{C}$ ) и выше, чем  $T_c$  ПМСОН ( $16^\circ\text{C}$ ). Состав сополимера IVA определяли по интегралам сигналов протонов  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  и  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  в ПМР-спектре.

**Таблица 1.** Метатезисная полимеризация моно- и *бис*-(триметилсилил)замещенных норборненов в присутствии Ru- и W-содержащих катализаторов\* ( $T = 25^\circ\text{C}$ , растворитель толуол, время полимеризации 24 ч)

Опыт, №	Мономер	Мольное соотношение мономер : катализатор	Выход, %	$M_w \times 10^{-4}$ (ГПХ)	$M_w/M_n$ (ГПХ)	$T_c, ^\circ\text{C}$	Содержание <i>цис</i> -двойных связей**, %
1	ГБСН	50 : 1	50	10	1.5	196	2
2	БСТН	50 : 1	80	80	2.1	131	5
3	ГБСН	50 : 1	98	72	3.6	203	60
4	»	100 : 1	98	150	3.2	—	—
5	БСНД	50 : 1	98	110	2.8	183	71
6	»	100 : 1	98	160	2.8	—	—
7	»	300 : 1***	60	390	3.3	—	—
8	БСТН	100 : 1	98	100	1.6	129	47
9	»	500 : 1***	65	200	1.4	—	—
10	МСН	720 : 1	97	36	2.4	108	28
11	»	3000 : 1	99	50	2.2	—	—
12	МСОН	700 : 1	99	33	2.2	16	26
13	БСНД	500 : 1	98	16	1.6	189	11
14	»	1000 : 1	98	22	1.2	—	—
15	БСТН	500 : 1	98	40	1.6	123	22
16	»	1500 : 1	98	80	1.8	—	—

\* Катализаторы:  $\text{RuCl}_3$  ( $65^\circ\text{C}$ , хлорбензол, этанол, 15 ч) (опыты 1, 2),  $\text{WCl}_6/\text{TMCSB}$  (опыты 3–9), катализатор Граббса I (опыты 10–16).

\*\* Определено из ПМР-спектров по сигналам протонов у аллильных атомов углерода.

\*\*\* Время реакции 30 мин.

**Таблица 2.** Метатезисная сополимеризация 5-триметилсилилнорборнена (M1) с 5-триметилсилоксиметилнорборненом (M2) и 5-гидроксиметилнорборненом (M3) в присутствии Ru-содержащих катализаторов

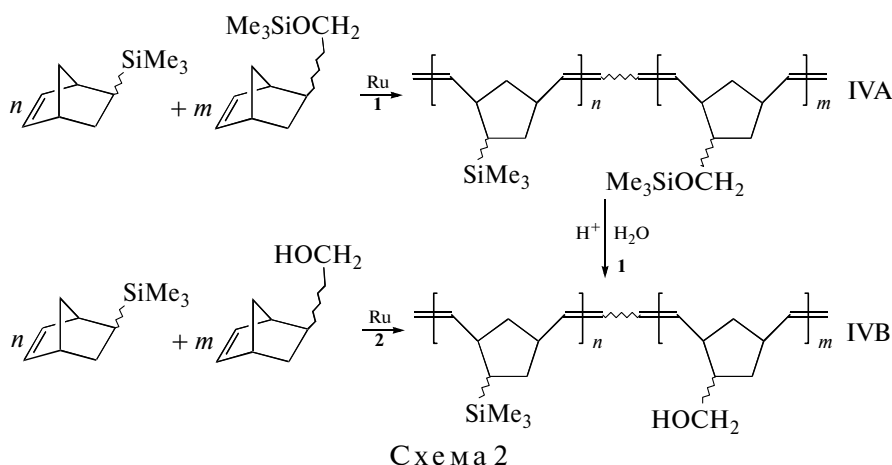
Катализатор	Мольное соотношение [M1] : [M2] : [M3] : [кат]	Время, ч	Выход, мол. %	Состав сополимера, мол. % (ПМР)			$M_w \times 10^{-4}$ (ГПХ)	$M_w/M_n$ (ГПХ)
				M1	M2	M3		
$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100 : 78 : 0 : 1	12	26	—	—	0	Сшитый	—
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	200 : 200 : 0 : 1	1.5	30	70	30	0	102	2.0
	400 : 200 : 0 : 1	15	47	75	25	0	83.1	2.1
Катализатор Граббса I	1230 : 590 : 0 : 1*	24	88	67	33	0	39.2	2.5
	670 : 330 : 0 : 1	24	93	63	37	0	22.5	2.6
	500 : 500 : 0 : 1	24	98	50	50	0	21.0	2.5
	1235 : 0 : 620 : 1	24	49	74	0	26	3.6	2.7
	720 : 0 : 360 : 1	24	73	73	0	27	5.9	2.4
	450 : 0 : 225 : 1	48	78	68	0	32	6.0	2.5

\* Образец для измерения газопроницаемости.

**Таблица 3.** Коэффициенты газопроницаемости и селективности разделения некоторых пар газов для метатезисных полинорборненов

Полимер	Проницаемость $P$ , Баррер						Селективность				
	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	He/N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
I*	144.1	217.9	53.7	13.6	276.6	27.3	3.9	5.2	10.1	10.6	8.0
II*	169.8	253.8	70.6	19.6	358.0	48.5	3.6	5.1	7.4	8.7	5.2
III*	227.0	331.7	88.6	23.7	396.4	55.4	3.7	4.5	7.2	9.6	6.0
IVA**	30.9	39.1	9.8	2.4	43.9	5.9	4.1	4.5	7.4	12.9	6.6
IVB**	38.7	51.4	9.9	2.6	45.4	4.9	3.8	4.6	9.3	14.9	10.5
V**	50.3	64.8	16.9	4.2	63.4	7.3	4.0	3.8	8.7	12.0	8.9
V* [26]	58	77	21	6.2	79	17	3.4	3.8	4.6	9.4	4.5
V*** [26]	51	67	16	4.8	66	4.8	3.3	4.1	13.8	10.6	14.0
VI* [7]	—	81	20	4.9	64	8.5	4.1	3.2	7.5	—	9.5
VII** [7]	240	375	95	25	445	45	3.8	4.7	9.9	9.6	8.3

\* Получены на W-содержащем катализаторе.  
 \*\* Получены на катализаторе Граббса.  
 \*\*\* Получен на RuCl<sub>3</sub>.



Сополимер IVB получали двумя способами: метатезисной сополимеризацией МСН и 5-гидроксиметилнорборнена (МГСН) на катализаторе Граббса (схема 2, способ 2) и кислотным гидролизом сополимера IVA (схема 2, способ 1). Состав IVB определяли по интегралам сигналов протонов двойных связей и Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в ПМР-спектре. Из табл. 2 видно, что сополимеризация МСН с МГСН протекает значительно медленнее, чем сополимеризация МСН с МСОН, при этом выход сополимера IVB и его ММ ниже, чем сополимера IVA. Несмотря на то, что способ 2 позволяет получать сополимер IVB в одну стадию, синтез сополимера для исследования газопроницаемости осуществляли по способу 1, поскольку в этом случае образуется высокомолекулярный продукт. Полученный по способу 1 сополимер IVB содержал 70% звеньев МГСН и 30% звеньев МСОН и

характеризовался  $M_w = 4 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.64$  и  $T_c = 105^\circ\text{C}$ .

### Транспортные свойства

Коэффициенты проницаемости газов для новых и некоторых ранее изученных метатезисных полинорборненов приведены в табл. 3. Синтезированный и исследованный в настоящей работе полимер I является первым метатезисным полинорборненом с геминальным замещением Si-содержащими группами. Полимеры с другими геминально присоединенными группами, в частности CN и алкильными радикалами, были подробно изучены в работе [8], однако там не было проведено сравнения с изомерными структурами, содержащими те же заместители в вицинальном положении. Из табл. 3 следует, что гемин-

нальное замещение двумя группами  $\text{SiMe}_3$  приводит к меньшему росту проницаемости (по сравнению с полимером V, содержащим одну группу  $\text{SiMe}_3$ ), чем вицинальное (полимер VII). Этот результат несколько необычен, так как для полимера I температура стеклования существенно выше, чем для полимера VII, а известно, что увеличение жесткости цепей в неполярных полимерах, как правило, вызывает рост проницаемости. Можно предположить, что различное расположение групп  $\text{SiMe}_3$  в мономерном звене приводит к разной структуре свободного объема в полимере. Это может быть подтверждено в дальнейшем путем моделирования с использованием молекулярной динамики.

Интерес к полимеру II (полиноборнадиену с двумя группами  $\text{SiMe}_3$ ) обусловлен тем, что в нем заместители расположены в той же плоскости, что и двойная связь цикла, в то время как в полимере VII они лежат по разные стороны плоскости цикла. Представленные в табл. 3 результаты свидетельствуют о том, что это обстоятельство не оказывает сильного влияния на проницаемость: значения  $P$  газов для полимера II лишь на 20–25% ниже, чем для полимера VII. Можно также провести сравнение двух замещенных полиноборнадиенов — II и изученного ранее VI. Здесь также проявляется сильный эффект введения второй группы  $\text{SiMe}_3$ .

На примере полимера III (политрициклононен с двумя группами  $\text{SiMe}_3$ ) была рассмотрена еще одна возможность введения групп  $\text{SiMe}_3$  в цепь метатезисных полиноборборненов. Измеренные для этого полимера коэффициенты проницаемости в целом очень близки к тому, что раньше было найдено для полимера VII. Отметим, что для данной пары существует корреляция проницаемости с  $T_g$ : полимер III имеет несколько меньшую  $T_g$  и несколько более низкие значения  $P$  для всех газов. Кроме того, чисто структурные соображения не позволяют сделать однозначных выводов об ожидаемой проницаемости полимера III: присоединение двух групп  $\text{SiMe}_3$  к четырехчленному циклу, на первый взгляд, должно было бы приводить к большему раздвижению цепей и росту проницаемости. Присоединение объемистых симметричных заместителей, таких как  $\text{SiMe}_3$ , не непосредственно к основной цепи, а через спейсер (например, метиленовый мостик) в случае полиацетиленов приводит к меньшей проницаемости [31]. Для разрешения этого противоречия планируется молекулярно динамическое моделирование структуры полимеров.

В табл. 3 также представлены значения идеального фактора разделения для нескольких пар газов в указанных полимерах. Следует отметить, что селективность газоразделения варьируется незначительно, при этом в большинстве случаев

имеет место “компенсационный” эффект — большим значениям  $P$  соответствуют меньшие значения  $\alpha$ .

До сих пор речь шла о гомополимерах ряда метатезисных полиноборборненов. В табл. 3 приведены данные для двух сополимеров 5-триметилсиллилноборборнена с производными норборборнена, содержащими группы  $-\text{OSiMe}_3$  и  $-\text{OH}$ . Несмотря на относительно низкое содержание двух указанных сомономеров (около 30%), их появление в основной цепи довольно резко снижает проницаемость. Природа этого явления в случае двух сополимеров, вероятно, различна. Для сополимера IVA появление гибких связей  $\text{Si}-\text{O}$  в боковых группах должно оказывать эффект самопластификации, в результате чего снижается  $T_g$  (табл. 1), уменьшается степень неравновесности стеклообразной матрицы, т.е. величина свободного объема, а значит и проницаемость. Такой эффект был продемонстрирован, в частности, для производных ПС, содержащих связи  $\text{O}-\text{Si}$  в боковых группах [32]. В случае полимера, содержащего гидроксильные группы, возможно проявление эффекта физической сшивки цепей за счет образования водородных связей, что должно приводить к снижению проницаемости. Наличие водородных связей подтверждается ИК-спектром сополимера IVB.

Большинство исследованных в настоящей работе новых гомополимеров (I–III) было получено в присутствии катализатора на основе  $\text{WCl}_6$ . Изученный ранее полимер VII был синтезирован на катализаторе  $\text{RuCl}_3$ . Известно, что замещенные метатезисные полиноборборнены, полученные на разных катализаторах, могут обладать различной микроструктурой, в частности, различным содержанием *цис*- и *транс*-двойных связей, расположением заместителей между *цис-цис*, *цис-транс* или *транс-транс* парами двойных связей, в диадах “голова-к-голове”, “голова-к-хвосту”, “хвост-к-хвосту” и т.д. [12]. В табл. 3 приведены данные для полимера V, синтезированного на  $\text{WCl}_6/\text{TMCSB}$ ,  $\text{RuCl}_3$  и катализаторе Граббса  $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ . Несмотря на установленное нами различие в содержании *цис*- и *транс*-двойных связей в полимерах V, полученных на разных катализаторах, проницаемость несущественно зависит от типа использованного катализатора.

Таким образом, было показано, что введение второй группы  $\text{SiMe}_3$  в каждое элементарное звено значительно увеличивает проницаемость метатезисных полиноборборненов. В меньшей степени на транспортные свойства влияет положение группы  $\text{SiMe}_3$  и характер основной цепи полиноборборненов. Различие в свойствах геминального и вицинального изомеров *бис*-(триметилсиллил)полиноборборнена может быть связано с раз-

личной структурой свободного объема полимера и требует дальнейшего изучения.

Авторы признательны В.Г. Лахтину за предоставленные образцы диенофилов, А.Г. Казьмину — за образец квадрициклана и Г.Н. Бондаренко — за помощь в анализе ИК-спектров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г., Хотимский В.С.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 184.
2. *Plate N.A., Durgarjan S.G., Khotimskii V.S., Teplyakov V.V., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 1990. V. 52. № 13. P. 289.
3. *Платэ Н.А., Антипов Е.М., Тепляков В.В., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1123.
4. *Дургарьян С. Г., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 974.
5. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampolskii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I.Ya., Kaliuzhnyi N.E., Prityula N.A., Golberg A.I., Yatsenko M.S., Plate N.A.* // Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 1. S. 1.
6. *Финкельштейн Е.Ш., Беспалова Н.Б., Портных Е.Б., Маковецкий К.Л., Островская И.Я., Шишатский С.М., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А., Калюжный Н.Э.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 489.
7. *Finkelshtein E.Sh., Gringolts M.L., Ushakov N.V., Lakhtin V.G., Soloviev S.A., Yampol'skii Yu.P.* // Polymer. 2003. V. 44. № 10. P. 2843.
8. *Kawakami Y., Toda H., Higashino M., Yamashita Y.* // Polym. J. 1988. V. 20. № 2. P. 285.
9. Параметры газопроницаемости стеклообразных полимеров. База данных № 3585. М.: Информрегистр РФ, 1998.
10. *Онищенко А.С.* Диеновый синтез. М.: АН СССР, 1963. С. 650.
11. *Reymond S., Janine Cossy J.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 12. P. 5359.
12. *Ivin K.J., Mol J.C.* Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. London: Acad. Press, 1997. P. 472.
13. *Schrock R.R., Hoveyda A.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 38. P. 4592.
14. *Grubbs R.H.* Handbook of Metathesis. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. V. 1–3.
15. *Thayer A.M.* // Chem. Eng. 2007. V. 85. № 7. P. 37.
16. Metathesis Chemistry: From Nanostructure Design to Synthesis of Advanced Materials / Ed. by Y. Imamoglu, V. Dragutan. NATO Sci. Ser. Dordrecht: Springer, 2007.
17. *Bondar V., Kukharskii Yu., Yampolskii Yu., Finkelshtein E., Makovetskii K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 10. P. 1273.
18. *Finkelshtein E.Sh., Portnykh E.B., Makovetskii K.L., Ostrovskaya I.Ya., Bespalova N.B., Yampolskii Yu.P.* Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes / Ed. by Y. Imamoglu. NATO ASI Series C. Dordrecht: Kluwer, 1998. V. 506. P. 189.
19. *Finkelshtein E., Portnykh E., Ushakov N., Gringolts M., Yampolskii Yu.* // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. № 4. P. 1085.
20. *Yampolskii Yu.P., Bespalova N.B., Finkelshtein E.Sh., Bondar V.I., Popov A.V.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 2872.
21. *Tlenkopachev M., Vargas J., Almarez-Giron M.A., Lopez-Gonzales M., Riande E.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 18. P. 2696.
22. *Diaz K., Vargas J., Del Castillo L.F., Tlenkopachev M.A., Aguilar-Vega M.* // Macromol. Chem. Phys. 2005. V. 206. № 22. P. 2316.
23. *Contreras A.P., Tlenkopachev M.A., del Mar Lopez-Gonza'lez M., Riande E.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 12. P. 4677.
24. *Vargas J., Santiago A.A., Tlenkopachev M.A.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 3. P. 563.
25. *Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Островская И.Я., Портных Е.Б., Грингольц М.Л., Ишунина Ю.Г., Кевдина И.Б., Шантарович В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1480.
26. *Yampolskii Yu., Finkelshtein E., Makovetskii K., Bondar V., Shantarovich V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. № 2. P. 349.
27. *Бермешев М.В., Грингольц М.Л., Лахтин В.Г., Финкельштейн Е.Ш.* // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 300.
28. *Gringolts M.L., Bermeshev M.V., Makovetsky K.L., Finkelshtein E.Sh.* // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. № 7. P. 2142.
29. *Грингольц М.Л., Бермешев М.В., Казьмин А.Г., Финкельштейн Е.Ш.* // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 6. С. 774.
30. *Saunders R.S., Cohen R.E., Schrock R.R.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5599.
31. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 5. P. 721.
32. *Kawakami Y., Sugisaka T., Yamashita Y.* // Polym. J. 1988. V. 20. № 2. P. 658.

УДК 541.64:532.72

## МЕЖЦЕПНОЙ ОБМЕН И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИЭТИЛЕННАФТАЛАТА<sup>1</sup>

© 2009 г. Л. Б. Кренцель\*, В. В. Макарова\*, Я. В. Кудрявцев\*, Е. Н. Говорун\*\*, А. Д. Литманович\*, Г. Д. Маркова\*\*\*, В. А. Васнев\*\*\*, В. Г. Куличихин\*

*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

*\*\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.  
Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы*

*\*\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Изучены межцепной обмен и взаимодиффузия в смесях полиэтилентерефталата и полиэтиленнафталалин-2,6-дикарбоксилата для переосажденных коммерческих образцов ( $M_n \sim 10^4$ ) и образцов, не содержащих катализатор поликонденсации, синтезированных в ходе выполнения настоящей работы ( $M_n \sim 10^3$ ). В квазиоднородной смеси кинетика образования мультиблок-сополимера и постепенное уменьшение средней длины блока с конверсией описывается простой теоретической моделью реакции второго порядка. Увеличение константы скорости реакции при переходе от коммерческих образцов к синтезированным свидетельствует о существенной роли концевых групп цепей в межцепном обмене. Энергия активации обменной реакции в отсутствие катализатора (97 кДж/моль) заметно ниже приводимых в литературе значений для данной полимерной пары (120–170 кДж/моль). Полученные результаты использованы для анализа взаимодиффузии между расплавами этих полимеров, сопровождающейся межцепным обменом. С помощью микроинтерференционного метода обнаружено, что взаимодиффузия синтезированных образцов протекает заметно быстрее, чем переосажденных коммерческих полимеров, что можно объяснить улучшением совместимости исходных полиэфилов с уменьшением их ММ. На поздней стадии взаимопроникновения компонентов в обеих системах происходит медленнее, чем предписывается законом Фика, в результате образования сополимера в ходе реакции, которое снижает роль термодинамического фактора смешения.

### ВВЕДЕНИЕ

В расплавах конденсационных полимеров протекают реакции межцепного обмена, вызывающие перераспределение звеньев между макромолекулами [1, 2]. Особенно важную роль играют эти реакции в процессах переработки полимерных смесей, приводя к образованию сополимеров и тем самым изменяя структуру и свойства смесей. Возможность получения полимерных композитов с заданными характеристиками, а также синтеза новых сополимеров в значительной степени определяется степенью контроля над обменными реакциями.

Несомненный научный и практический интерес представляет изучение межцепного обмена в

смесях ПЭТФ и полиэтиленнафталалин-2,6-дикарбоксилата, или полиэтиленнафталата (ПЭН). Поскольку ПЭН обладает лучшими механическими и барьерными свойствами, а также более высокой теплостойкостью, предполагается, что композиты на основе смесей этих полимеров или их сополимеров могут найти практическое применение в тех случаях, когда не удается получить изделие с нужными характеристиками при использовании более дешевого ПЭТФ.

Межцепной обмен в смесях ПЭТФ–ПЭН неоднократно исследовали различными методами: ЯМР, рассеяния света и нейтронов, с помощью модельных соединений и модификации концевых групп макромолекул и т.д. [3–12]. Тем не менее до сих пор в литературе нет однозначного мнения о преобладающем механизме реакции и о совместимости смеси исходных гомополимеров. В настоящей работе для изучения этих вопросов использовали образцы с различной ММ, что определяло вязкость и концентрацию концевых групп. Также исследована роль остатков катали-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00988) и Программы № 3 фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН.

E-mail: alit@ips.ac.ru (Литманович Аркадий Давидович).

затора, применявшегося для синтеза полиэфиров, которые могут влиять на кинетику межцепного обмена.

Ряд авторов данной работы принимал участие в изучении взаимодиффузии в смесях ПЭТФ, ПЭН и их сополимеров методом оптической микроинтерферометрии [13]. Было показано, что при приведении в контакт расплавов ПЭТФ и ПЭН в начальный момент времени наблюдается оптическая граница, по обе стороны которой интерференционные полосы искривляются, что свидетельствует о взаиморастворении компонентов. Такой характер интерференционных картин типичен для ограниченно совместимых полимеров. В дальнейшем фазовая граница исчезает вообще, указывая на полную совместимость полимеров. Поскольку в работе [13] химическое взаимодействие компонентов смеси (межцепной обмен) не изучали, найденный коэффициент взаимодиффузии может иметь условный характер.

В настоящей работе с помощью оптической интерферометрии рассмотрено самопроизвольное смешение ПЭТФ и ПЭН в расплаве с использованием образцов разного типа: коммерческих высокомолекулярных, как в работе [13], но дополнительно пересажённых, и синтезированных полиэфиров с более низкой ММ, не содержащих остатков катализатора. Анализ распределения компонентов в зоне их контакта проведен в соответствии с методикой, описанной в работах [14, 15], где было показано, что о роли химической реакции можно судить по отклонению перемещения плоскостей постоянного состава от закономерностей, предписываемых стандартным законом диффузии. Одновременно для этих образцов методом ЯМР изучили кинетику межцепного обмена в квазиоднородной смеси ПЭТФ–ПЭН, что позволило сопоставить вклад диффузии и реакции в эволюцию локального состава неоднородной системы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие образцы ПЭТФ (“Celanese”) и ПЭН (“Amoco Chemicals”) предварительно пересаждали метанолом из смеси фенол–тетрахлорэтан (3 : 2 по объему), промывали метанолом и сушили в вакууме в течение 12 ч при 80–90°C. Характерическая вязкость  $[\eta]$  для ПЭТФ в гексафторизопропанолу при 25°C составила 0.55 (исходный образец) и 0.65 дл/г (после пересаживания), а для ПЭН в смеси фенол–тетрахлорэтан при 30°C соответственно 0.49 и 0.61 дл/г. Эти значения отвечают  $M_{\eta} \sim 10^4$  [16]. По данным ДСК, для ПЭТФ  $T_c = 83^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл} = 255^\circ\text{C}$ ; для ПЭН  $T_c = 122^\circ\text{C}$ ,  $T_{пл} = 268^\circ\text{C}$ .

Синтез ПЭТФ и ПЭН проводили методом неравновесной поликонденсации в растворе при

40°C. С этой целью 0.0125 моля дихлорангидрида терефталевой или 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты и 0.0125 моля этиленгликоля растворяли в 25 мл дихлорэтана и перемешивали в течение 5 мин, после чего добавляли 0.0375 моля триэтиламина. Смесь продолжали перемешивать в токе аргона, спустя 2 ч отфильтровывали образовавшийся осадок солянокислого триэтиламина, продукт реакции осаждали метанолом, отфильтровывали, промывали водой и метанолом, затем сушили в вакууме при 40°C до достижения постоянной массы. Отсутствие солянокислого триэтиламина в полученных образцах проверяли с помощью пробы Бельштейна и реакции с азотнокислым серебром. Выход полимера составил 94% для ПЭТФ и 98% для ПЭН, характеристическая вязкость  $[\eta]$  в смеси фенол–тетрахлорэтан при 25°C равна 0.18 (ПЭТФ) и 0.20 дл/г (ПЭН), что отвечает  $M_{\eta} \sim 10^3$ .

Эквимольные (звено/звено) смеси коммерческих ПЭТФ и ПЭН приготавливали из общего раствора в 2-хлорфеноле путем осаждения метанолом, затем промывали сухим метанолом в токе аргона и сушили в вакууме при 80–90°C. По данным ДСК, температура стеклования смесей  $T_c \approx 105^\circ\text{C}$ , т.е. промежуточная между  $T_c$  чистых компонентов. Эквимольные смеси синтезированных ПЭТФ и ПЭН получали путем лиофильной сушки из общего раствора в гексафторизопропанолу, эти смеси также имели единственную температуру стеклования  $T_c \approx 90^\circ\text{C}$ . В обеих случаях смеси можно считать квазиоднородными.

Межцепной обмен в расплавах приготовленных смесей ПЭТФ–ПЭН проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона в течение 10–360 мин при 280°C для коммерческих образцов и в диапазоне 260–280°C – для синтезированных полимеров.

Строение цепи продуктов реакции изучали методом ЯМР  $^1\text{H}$  на спектрометре “Bruker AMX-400”. Сигналы TET, TEN и NEN триад (T, N, E обозначают остатки терефталевой и нафтойной кислот и этиленгликоля соответственно) идентифицировали согласно работе [10].

Взаимодиффузию между ПЭТФ и ПЭН исследовали микроинтерференционным методом в диапазоне 270–300°C. Пленки каждого полимера толщиной 100–130 мкм получали прессованием при 270°C. Дальнейшее формирование зоны контакта между образцами ПЭТФ и ПЭН и обработку интерферограмм для получения концентрационных профилей компонентов в этой зоне выполняли по стандартной методике [13, 17].



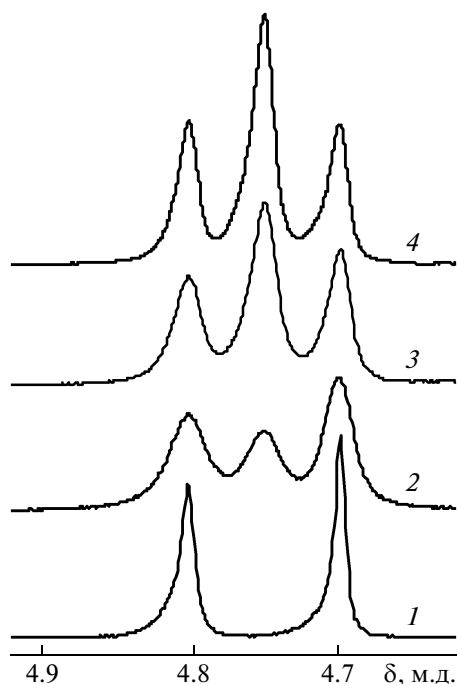


Рис. 1. Сигналы ЯМР метиленовых протонов в последовательностях ТЕТ (4.80 м.д.), ТЕН (4.85 м.д.) и NEN (4.90 м.д.) для смеси ПЭТФ–ПЭН в исходном состоянии (1) и спустя 45 (2), 120 (3) и 360 мин (4) в условиях протекания межцепного обмена при 280°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Межцепной обмен в квазиоднородных смесях

Кинетика формирования сополимера в ходе межцепного обмена в квазиоднородных смесях полимеров изучена в литературе как теоретически, так и экспериментально для различных систем [1, 2]. В простейшей модели межцепной обмен рассматривают как обратимую реакцию второго порядка. В нашем случае учитывая, что повторяющееся звено обоих компонентов смеси содержит общий остаток, можно записать



Эта схема отвечает прямому обмену, в котором участвуют внутренние группы цепей (переэтерификации), но она может быть использована и для реакции с участием концевой и внутренней групп (алкоголиза или ацидолиза) за исключением начального участка кинетической кривой [18]. Соответствующее кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dp_{\text{TEN}^*}(t)}{dt} = k_1 p_{\text{TET}}(t) p_{\text{NEN}}(t) - k_2 p_{\text{TEN}^*}^2(t), \quad (1)$$

где  $p_{\text{TET}}$ ,  $p_{\text{NEN}}$ ,  $p_{\text{TEN}^*}$  — доля Е-центрированных последовательностей ТЕТ, NEN и  $\text{TEN}^* = \text{TEN} + \text{NET}$ ;  $k_1$ ,  $k_2$  — константы скорости прямой и обратной реакции,  $\text{с}^{-1}$ . Более привычный вид кон-

стант скорости для реакции второго порядка можно получить, перейдя от долей к концентрациям реакционноспособных групп [8]. Подавляющее большинство экспериментов показывает, что в результате обмена постепенно образуется полностью случайный (бернуллиев) сополимер, в котором в случае эквимолярной смеси  $p_{\text{TEN}^*} = 0.5$ , а  $p_{\text{TET}} = p_{\text{NEN}} = 0.25$ , поэтому можно принять, что  $k_1 = 4k_2$ .

Для исходной смеси гомополимеров ПЭТФ и ПЭН  $p_{\text{TEN}^*}(t=0) = 0$ ,  $p_{\text{TET}}(0) = p_{\text{NEN}}(0) = 0.5$ . Поскольку последовательности ТЕТ и NEN исчезают и появляются парами,  $p_{\text{TET}}(t) = p_{\text{NEN}}(t)$ . В силу неизменности состава смеси  $p_{\text{TET}}(t) + p_{\text{TEN}^*}(t)/2 = 0.5$ . С учетом этих соотношений решение уравнения (1) можно записать как

$$p_{\text{TEN}^*}(t) = 0.5(1 - e^{-kt}), \quad k = k_1/2 \quad (2)$$

Экспериментальную кинетическую кривую получили на основе ЯМР-спектров исходных полимеров и их квазиоднородной смеси, находившейся в условиях протекания межцепного обмена в течение различного времени. Некоторые из спектров представлены на рис. 1. Определив зависимость  $p_{\text{TEN}^*}$  от времени, нетрудно построить ее анаморфозу в полулогарифмических координатах и с помощью соотношения (2) рассчитать величину  $k$ . Оказалось, что кинетика межцепного обмена для коммерческих и синтезированных образцов при 280°C хорошо описывается зависимостью (2) с  $k = 3.0 \times 10^{-4}$  и  $5.5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  соответственно (рис. 2). Найденные значения константы скорости межцепного обмена близки к приводимым в литературе для смеси ПЭТФ–ПЭН при 280°C ( $5.0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [3],  $2.4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [4],  $4.7 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [6],  $4.8 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [8],  $4.3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [9],  $2.2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [12]). Наблюдаемый разброс значений  $k$ , на наш взгляд, вызван различием в природе образцов и способах приготовления смесей.

Если принять, что преобладающим механизмом исследуемой реакции является прямой обмен, протекающий без участия концевых групп, то константа скорости при переходе от смеси полиэфиров, содержащей остатки катализатора, к смеси без катализатора могла бы лишь уменьшиться. Наши эксперименты показывают обратное, поэтому резонно предположить, что в изучаемой системе доминирует обмен с концевой группой. При этом увеличение концентрации концевых групп приблизительно на порядок при переходе от коммерческих к синтезированным образцам частично компенсируется отсутствием катализатора, в результате чего наблюдается лишь небольшой, примерно вдвое, рост константы скорости реакции  $k$ .

Энергию активации межцепного обмена  $E_a$  определяли по кинетическим данным, полученным для квазиоднородной смеси синтезирован-

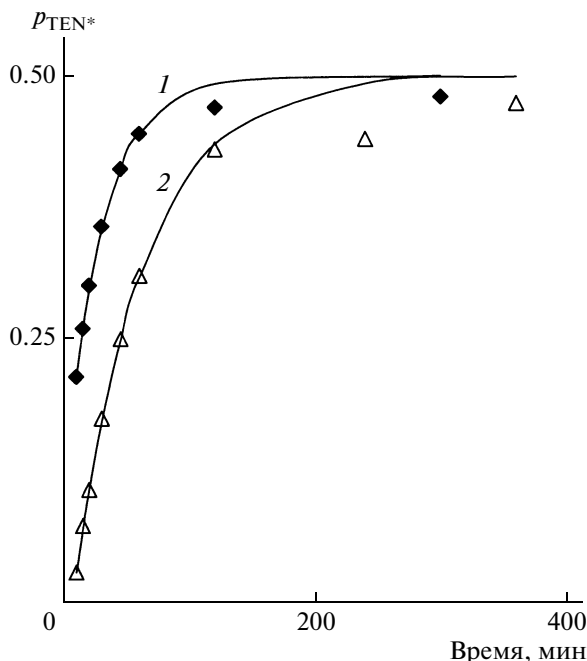


Рис. 2. Кинетика межцепного обмена в смеси ПЭТФ–ПЭН при 280°С для синтезированных (темные точки) и коммерческих (светлые) образцов. Теоретические кривые 1 и 2 построены по уравнению (2) с  $k = 5.5 \times 10^{-4}$  и  $3.0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  соответственно.

ных образцов при 260–280°С. Исходя из аррениусовской зависимости  $k = k_0 \exp(-E_a/(k_B T))$ , нашли  $E_a = 97 \text{ кДж/моль}$  (рис. 3), что заметно меньше значений, приводимых в литературе для смесей высокомолекулярных ПЭТФ–ПЭН разного состава (от 123 до 176 кДж/моль) [5, 9, 10, 12] и чистого ПЭТФ<sup>2</sup> (160 кДж/моль) [19], но близко к значению 93 кДж/моль, найденному для расплава ПЭН [9]. Отметим, что в настоящей работе впервые получено значение  $E_a$  обменной реакции в смеси, не содержащей катализаторов, обычно применяемых для синтеза конденсационных полимеров.

Важной характеристикой образующегося в ходе обменной реакции мультиблок-сополимера является средняя длина блока из повторяющихся звеньев одного типа, которая определяет различные физические свойства образца. Для расчета средней длины блока, как правило, используют предположение о том, что распределение звеньев в сополимере описывается марковской статистикой первого порядка (применимость этого приближения обсуждается в работе [18]). В таком

<sup>2</sup> Константу скорости и энергию активации межцепного обмена для гомополимеров определяли в работах [9, 19] методом малоуглового рассеяния нейтронов после дейтерирования части макромолекул.

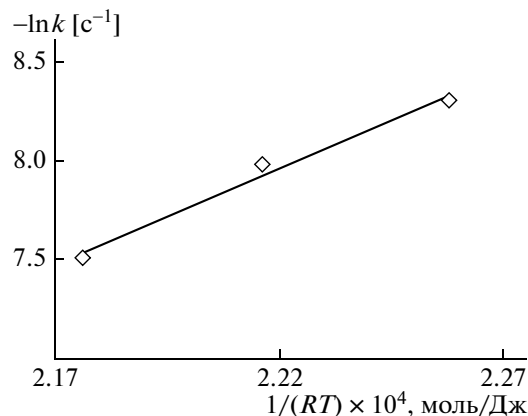


Рис. 3. Зависимость константы скорости  $k$  межцепного обмена от обратной температуры  $1/T$  в полулогарифмическом масштабе. Наклон прямой, проведенной через экспериментальные точки, соответствует энергии активации реакции  $E_a$ .

случае, например, средняя длина блока из звеньев этилтерефталата  $L_{ET}$  задается соотношением

$$L_{ET} = \frac{1}{P_{TEN}^*} \quad (3)$$

Зависимость  $L_{ET}$  от времени  $t$  протекания реакции показана на рис. 4. Видно, что экспериментальные точки и для коммерческих, и для синте-

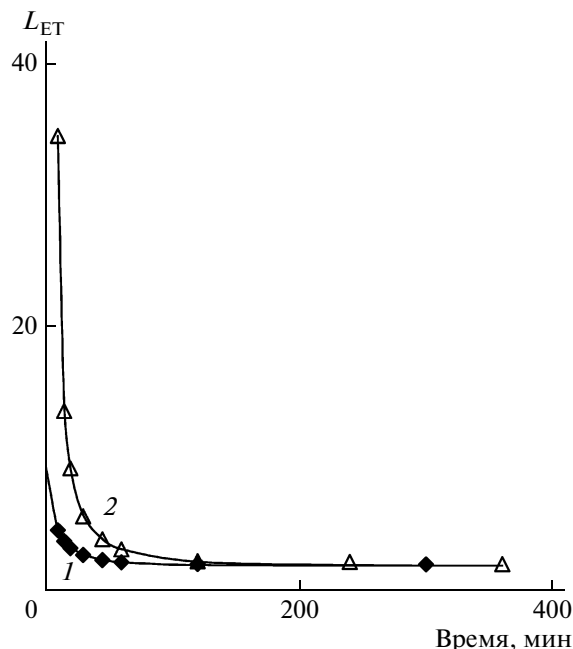


Рис. 4. Зависимость средней длины  $L_{ET}$  блока этилтерефталата от времени реакции при 280°С для синтезированных (темные точки) и коммерческих (светлые) образцов. Теоретические кривые 1 и 2 построены по уравнениям (2) и (3) с  $k = 5.5 \times 10^{-4}$  и  $3.0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  соответственно.

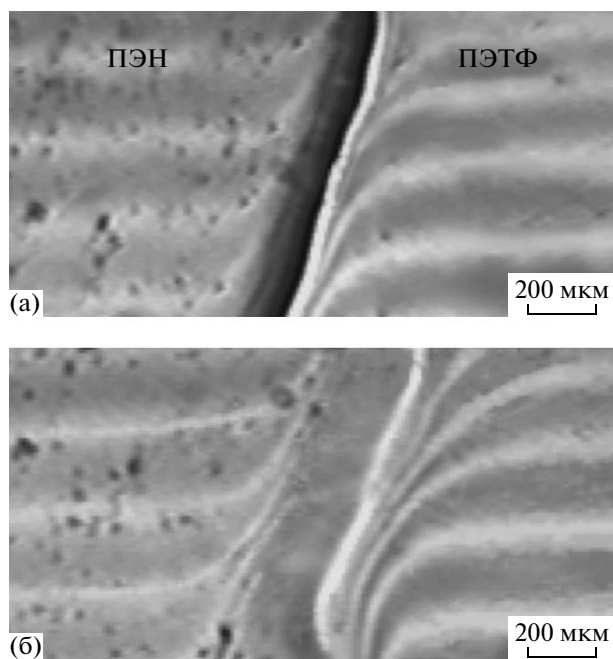


Рис. 5. Интерферограммы зоны контакта коммерческих образцов ПЭТФ и ПЭН через 20 (а) и 40 мин (б) после нагревания до 290°C.

зированных образцов хорошо описываются теоретическими кривыми, рассчитанными с помощью найденных выше значений константы скорости  $k$  и соотношения (3). Длина блока очень быстро падает на начальной стадии реакции и становится меньше 10 звеньев уже через 20 мин даже для коммерческих образцов со сравнительно высокой ММ. В дальнейшем скорость рандомизации сополимера существенно уменьшается, а спустя 2 ч после начала реакции средняя длина блока из ЕТ-звеньев составляет 2,3, что близко к значению, равному двум, характерному для полностью случайного сополимера.

Информация о значениях константы скорости и энергии активации межцепного обмена позволяет направленно проводить эту реакцию для получения сополимера этилентерифталата и этиленнафталата с заданной средней длиной блока.

#### *Межцепной обмен и взаимодиффузия в неоднородных системах*

Исследования, выполненные в работе [13], показали, что при 290°C оптическая граница в зоне контакта между гомополимерами ПЭТФ и ПЭН исчезает в течение 10 мин. Нами было установлено, что при использовании тех же коммерческих образцов, но подвергнутых предварительному переосаждению, характер процесса качественно не изменяется, однако самопроизвольное смешение полимеров происходит существенно медленнее, в

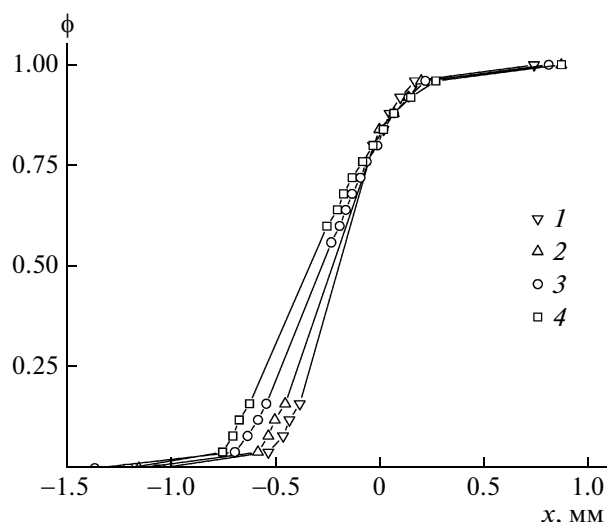
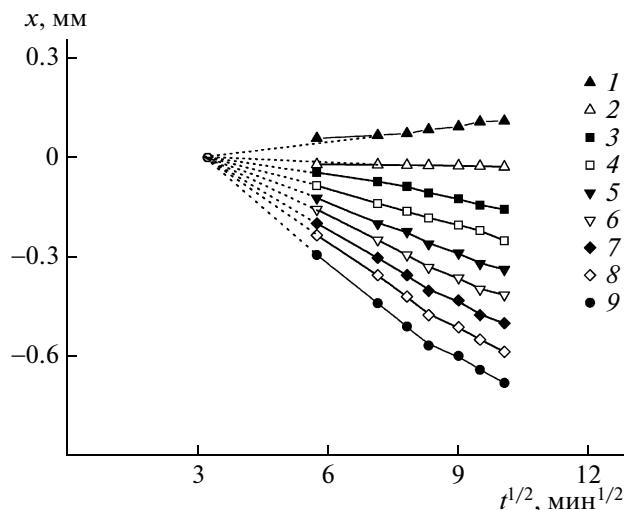


Рис. 6. Концентрационный профиль  $\phi(x)$  в зоне контакта коммерческих образцов ПЭТФ и ПЭН через 50 (1), 60 (2), 80 (3) и 100 мин (4) после нагревания до 300°C. Ось  $X$  перпендикулярна исходной границе между полимерами.

частности, граница исчезает через  $\approx 40$  мин после начала эксперимента (рис. 5). Такое поведение можно объяснить увеличением средней ММ образцов в результате переосаждения, о чем свидетельствует возрастание их характеристической вязкости. Естественно ожидать, что более длинные цепи ПЭТФ и ПЭН хуже совместимы и обладают меньшей подвижностью, в то время как скорость межцепного обмена уменьшается за счет снижения концентрации катализатора и реакционноспособных концевых групп полимеров.

Профиль объемной доли звеньев этилентерифталата  $\phi(x)$  в зоне контакта между полимерами асимметричен, причем со временем этот эффект усиливается (рис. 6). Таким образом, в условиях эксперимента звенья этилентерифталата более интенсивно проникают в ПЭН, чем звенья этиленнафталата в ПЭТФ.

В работах [14, 15] было показано, что о влиянии химической реакции на взаимодиффузию можно судить по характеру перемещения изоконцентрационных плоскостей. С этой целью в координатах  $t^{1/2}-x$  строятся изоконцентрационные линии, на которых функция  $\phi(x, t)$  принимает заданное значение в различные моменты времени. При взаимодиффузии нереагирующих полимеров любая из изоконцентрационных линий в указанных координатах представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Данное свойство остается в силе и в том случае, когда коэффициент взаимодиффузии  $D_V$  зависит от локального состава зоны контакта  $\phi$ . Нелинейный вид указанных графиков, по мнению авторов работ [14, 15], свидетельствует о химическом взаи-

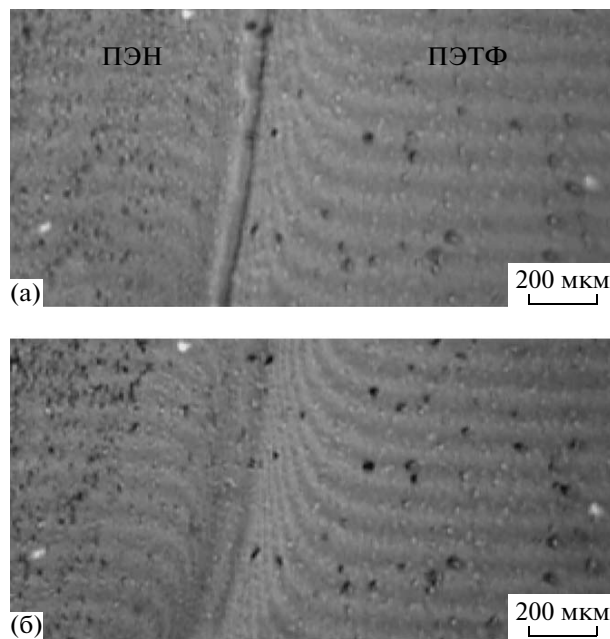


**Рис. 7.** Изоконцентрационные линии для разных значений состава  $\phi = 0.9$  (1), 0.8 (2), 0.7 (3), 0.6 (4), 0.5 (5), 0.4 (6), 0.3 (7), 0.2 (8), 0.1 (9) в зоне контакта коммерческих ПЭТФ и ПЭН при 300°C. Кривые экстраполированы к точке  $x = 0$  пунктирными прямыми.

модействии компонентов исследуемой полимерной системы. Заметим, однако, что межцепной обмен непосредственно не изменяет ее локальный состав, и не вполне очевидно, почему реакция должна приводить к искривлению изоконцентрационных линий.

На рис. 7 видно, что для пересаживаемых коммерческих ПЭТФ и ПЭН начальные участки изоконцентрационных линий могут быть с хорошей точностью экстраполированы прямыми, проведенными через точку с координатами  $t \approx 10$  мин,  $x = 0$ . Следовательно, процесс взаимопроникновения контактирующих полимеров на ранней ( $t < 30$  мин) и более поздних стадиях не описывается одним и тем же законом диффузии. Можно предположить, что исходная система лишь ограниченно совместима, но в результате образования сополимера ее совместимость улучшается, и интенсивность взаимодействия возрастает. Такое поведение согласуется с результатами численного моделирования межцепного обмена на границе между несовместимыми полимерами [20]. При  $t > 70$  мин изоконцентрационные линии несколько искривляются, причем, как и в работе [15], наблюдается эффективное замедление по сравнению с ожидаемой скоростью взаимодействия. Возможные причины этого будут обсуждаться ниже.

Аналогичным образом с помощью микроинтерференционного метода исследовали самопроизвольное смешение расплавов синтезированных ПЭТФ и ПЭН. Оказалось, что взаимодействие в данном случае протекает более интенсивно, чем для коммерческих образцов, в частности оптиче-



**Рис. 8.** Интерферограммы зоны контакта синтезированных образцов ПЭТФ и ПЭН через 10 (а) и 20 мин (б) после нагревания до 270°C.

ская граница между полимерами исчезает при 270°C спустя  $\approx 20$  мин (рис. 8), при 280°C достаточно всего 10 мин отжига и т.д. При температуре выше 290°C проведение эксперимента затруднено из-за малой вязкости расплава.

Эволюция концентрационного профиля  $\phi(x)$  — объемной доли звеньев этилентерефталата показана на рис. 9. В отличие от случая, изображенного на рис. 6, профиль практически симметричен относительно исходной границы между полимерами. Это означает, что для синтезированных коротких макромолекул ПЭТФ и ПЭН разница в их подвижности в среде другого полимера невелика.

Изоконцентрационные линии для функции  $\phi(x, t)$  построены на рис. 10. Все они могут быть экстраполированы в начало координат ( $t = 0$ ,  $x = 0$ ), причем на малых временах линии прямолинейны, т.е. взаимопроникновение компонентов описывается чисто диффузионной зависимостью, что свидетельствует о совместимости исходной системы. Со временем изоконцентрационные линии искривляются, причем такой эффект проявляется раньше и сильнее при более высокой температуре (ср. рис. 10а и 10б). На рисунках пунктиром указано характерное время межцепного обмена в квазиоднородной смеси этих же образцов ПЭТФ и ПЭН, равное обратной величине константы скорости реакции  $k$  при соответствующей температуре. Видно, что при 290°C величина  $1/k_{290} \approx 21$  мин (значение  $k_{290}$  получено экстраполяцией из области 260–280°C

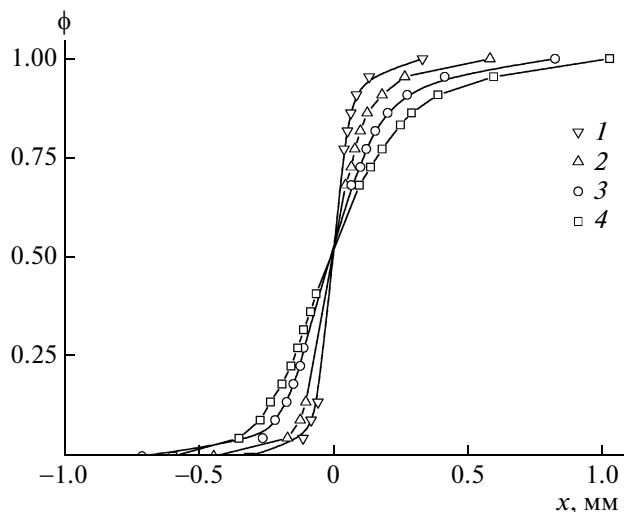


Рис. 9. Концентрационный профиль  $\phi(x)$  в зоне контакта синтезированных образцов ПЭТФ и ПЭН через 25 (1), 54 (2), 103 (3) и 215 мин (4) после нагревания до  $270^\circ\text{C}$ .

с использованием найденной энергии активации  $E_a = 97$  кДж/моль) приблизительно соответствует моменту времени, после которого искривление изоконцентрационных линий становится заметным, тогда как при  $270^\circ\text{C}$  этот эффект проявляется при временах, существенно больших  $1/k_{270} \approx 49$  мин. Действительно, чем выше температура, тем быстрее происходит гомогенизация системы в зоне контакта и тем ближе условия протекания межцепного обмена в ней к условиям, реализуемым в квазиоднородной системе.

Важнейшей характеристикой, описывающей самопроизвольное смешение полимеров, является коэффициент взаимодиффузии  $D_V$ , величина которого определяет скорость их проникновения друг в друга. Исходя из концентрационных профилей, методом Матано–Больцмана [17] рассчитали зависимость эффективного значения  $D_V$  от состава зоны контакта. Построенные на рис. 11 кривые  $D_V(\phi)$  симметричны для всех образцов, за исключением кривой 4, максимум которой смещен в сторону большего содержания этилентерфталата. При фиксированной температуре ( $280^\circ\text{C}$ ) наибольшее значение  $D_V$  при любом  $\phi$  наблюдается для синтезированных образцов, обладающих наименьшей средней ММ. Принимая, что  $D_V$  экспоненциально растет с температурой, находим для эффективной энергии активации взаимодиффузии в этой системе значение  $\approx 100$  кДж/моль, близкое к энергии активации  $E_a$  межцепного обмена. Таким образом, отношение интенсивностей взаимодиффузии и химической реакции мало меняется с температурой.

Поясним теперь, почему межцепной обмен может приводить к замедлению взаимодиффу-

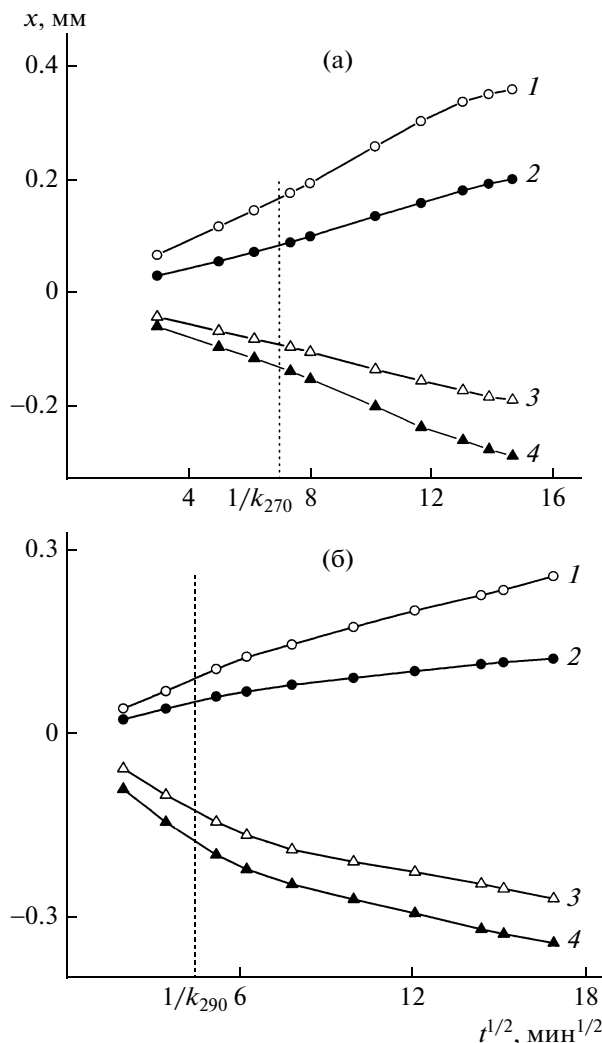


Рис. 10. Изоконцентрационные линии для  $\phi = 0.9$  (1), 0.8 (2), 0.2 (3), 0.1 (4) в зоне контакта синтезированных ПЭТФ и ПЭН при  $270^\circ\text{C}$  (а) и  $290^\circ\text{C}$  (б). Пунктирная линия указывает характерное время для реагирующей квазиоднородной смеси при соответствующей температуре:  $1/k_{270} \approx 49$  мин (а) и  $1/k_{290} \approx 21$  мин (б).

зии, о чем свидетельствуют данные, представленные на рис. 7, 10, а также в статье [15]. В работах [21, 22] изучали теоретические модели взаимодиффузии в совместимых смесях, содержащих гомополимеры А и В и статистический сополимер АВ. Было показано, что существенное влияние на скорость процесса оказывает дисперсия  $\sigma^2$  композиционного распределения сополимера. В частности, в простейшем случае, когда все цепи в расплаве состоят из  $N$  звеньев и коэффициент диффузии цепи  $D$  не зависит от ее состава, эволюция переменной  $p(x, t)$  — объемной доли звеньев А описывается уравнением

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left( \left( 1 - 2\chi N \sigma^2 \right) \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (4)$$

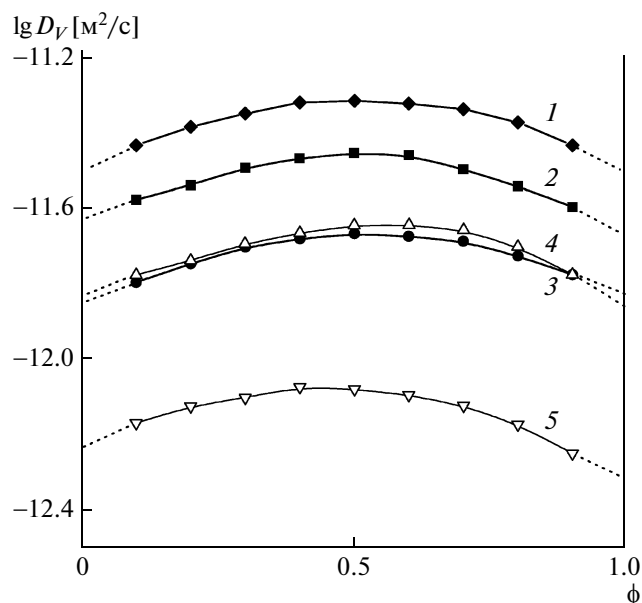
Если параметр Флори–Хаггинса  $\chi < 0$ , то интенсивность взаимодиффузии растет с увеличением  $\sigma^2$ , поскольку чем сильнее цепи различаются по составу, тем сильнее они притягиваются друг к другу. Дисперсия достигает максимального значения  $\sigma_{max}^2 = p(1-p)$  в отсутствие сополимера, т.е. для смеси гомополимеров А и В; при этом взаимодиффузия протекает наиболее быстро. Напротив, если в системе присутствует только полностью случайный (бернуллиев) сополимер, средний состав  $p$  которого плавно изменяется вдоль оси  $X$  от единицы до нуля, дисперсия минимальна:  $\sigma_{min}^2 = p(1-p)/N$ , и диффузионная релаксация величины  $p$  может происходить гораздо медленнее. Так как действие межцепного обмена в любой области смеси полимеров заключается как раз в полной рандомизации распределения звеньев между цепями, эта реакция всегда приводит к уменьшению  $\sigma^2$  и, следовательно, к замедлению взаимодиффузии, проявляющемуся в виде искривления изоконцентрационных линий со временем.

Отметим, что, согласно работам [21, 22], в ходе взаимодиффузии величина дисперсии  $\sigma^2$  распределения сополимера по составу не выражается через локальное среднее значение  $p$  этого распределения даже в отсутствие химической реакции. Таким образом, диффузионное уравнение, описывающее эволюцию переменной  $p$  во времени и пространстве, оказывается не замкнутым, поскольку коэффициент диффузии в нем не определяется одним лишь локальным значением  $p$ . В результате изоконцентрационные линии для функции  $p(x, t)$  в общем случае не являются прямыми в координатах  $t^{1/2}$ – $x$  и для нереагирующей системы, содержащей статистический сополимер. Было бы интересно проверить это утверждение в эксперименте.

Если исходные полимеры в смеси обладают существенно разной подвижностью, то интенсивность взаимодиффузии, как правило, определяется более быстрым из них [23]. Межцепной обмен приводит к усреднению характеристик компонентов смеси, в том числе подвижности цепей, в результате чего взаимодиффузия должна замедлиться. Поэтому можно предположить, что и в данном случае поведение изоконцентрационных линий должно быть аналогично наблюдавшемуся в настоящей работе для смесей ПЭТФ–ПЭН.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые изучена кинетика межцепного обмена в квазиоднородной смеси ПЭТФ–ПЭН, не содержащей остатков катализатора поликонденсации, определены константа скорости и энергия активации реакции. Полученные дан-



**Рис. 11.** Зависимость эффективного коэффициента взаимодиффузии  $D_V$  от состава  $\phi$  зоны контакта синтезированных ПЭТФ и ПЭН при 290 (1), 280 (2) и 270 °С (3), а также коммерческих образцов этих полимеров при 280 °С до (4) и после (5) переосаждения. Кривая 4 построена по данным работы [13].

ные использованы при исследовании самопроизвольного смешения расплавов указанных полимеров, что позволило проанализировать роль взаимодиффузии и химической реакции в этом процессе.

Проведенные исследования показывают, что характеристики исходных полимеров являются важным фактором в динамике реагирующих полимерных смесей. Так, заметную роль играет ММ образцов, влияющая на их физическую совместимость, т.е. возможность самопроизвольного смешения в расплаве и его интенсивность. В случае ограниченно совместимых полимеров образование сополимера в ходе межцепного обмена способствует компатибилизации смеси. В полностью совместимой смеси, напротив, межцепной обмен оказывает на взаимодиффузию замедляющее действие.

Существенное значение имеет также присутствие остатков катализатора, используемого при синтезе образцов. Такой катализатор проявляет активность и в реакциях межцепного обмена, поэтому для контролируемой переработки полиэфиров следует применять ингибирующие добавки [2].

Концевые группы макромолекул играют важную роль в межцепном обмене в смеси ПЭТФ–ПЭН, что дает принципиальную возможность управления скоростью реакции путем использования полиэфиров с заданным типом концевой

группы. Синтез таких соединений и сравнительное изучение кинетики обменных реакций в их смесях составит предмет наших дальнейших исследований.

Авторы выражают признательность А.С. Перегудову (ИНЭОС РАН) за измерения ЯМР-спектров и Г.А. Шандрюку (ИНХС РАН) за измерения методом ДСК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Litmanovich A.D., Platé N.A., Kudryavtsev Y.V.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 5. P. 915.
2. *Transreactions in Condensation Polymers* / Ed. by S. Fakirov. Weinheim: Wiley, 1999.
3. *Stewart M.S., Cox A.J., Naylor D.M.* // Polymer. 1993. V. 34. № 19. P. 4060.
4. *Ihm D.W., Park S.Y., Chang C.G., Kim Y.S., Lee H.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 10. P. 2841.
5. *Okamoto M., Kotaka T.* // Polymer. 1997. V. 38. № 6. P. 1357.
6. *Guo M., Brittain W.J.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7166.
7. *Kenwright A.M., Peace S.K., Richards R.W., Bunn A., MacDonald W.A.* // Polymer. 1999. V. 40. № 21. P. 5851.
8. *Collins S., Kenwright A.M., Pawson K., Peace S.K., Richards R.W., MacDonald W.A., Mills P.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2974.
9. *Collins S., Peace S.K., Richards R.W., MacDonald W.A., Mills P., King S.M.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7695.
10. *Shi Y., Jabarin S.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 13. P. 2422.
11. *Alexandrova L., Cabrera A., Hernandez M.A., Cruz M.J., Abadie M.J.M., Manero O., Likhatchev D.* // Polymer. 2002. V. 43. № 20. P. 5397.
12. *Golriz M., Khonakdar H.A., Jafari S.H., Oromiehie A., Abedini H.* // Macromol. Theory Simul. 2008. V. 17. № 4–5. P. 241.
13. *Макарова В.В., Авдеев Н.Н., Стрелец Б.Х., Смирнова Н.М., Акулин Ю.А., Куличихин В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1140.
14. *Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2147.
15. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Русанова С.Н., Стоянов О.В., Петухова О.Г., Кулагина Г.С., Писарев С.А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1801.
16. *Berkowitz S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 12. P. 4353.
17. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
18. *Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N.* // e-Polymers. 2003. № 063.
19. *Collins S., Peace S.K., Richards R.W., MacDonald W.A., Mills P., King S.M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2981.
20. *Чертович А.В., Гусева Д.В., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 686.
21. *Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1893.
22. *Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N.* // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 21. № 3. P. 263.
23. *Akcasu A.Z.* // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 4. P. 679.

УДК 541.64:678.84

## A CHEMICAL VIEW ONTO POST-CONSUMER POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) VALORIZATION THROUGH REACTIVE BLENDING WITH FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS

© 2009 г. Maria-Beatrice Coltelli<sup>a</sup>, Stefania Savi<sup>b</sup>, Mauro Aglietto<sup>b</sup>, and Francesco Ciardelli<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centro Italiano packaging and Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Risorgimento 35, 56126, Pisa, Italy

<sup>b</sup> Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, via Risorgimento 35, 56126, Pisa, Italy

e-mail: beacolt@ns.dcci.unipi.it

**Abstract**—The recovery of poly(ethylene terephthalate) from post-consumer packaging products, such as beverage bottles, allowed to obtain flakes with a purity level suitable for reprocessing. Among many possibilities, the blending with polyolefins can provide toughened materials but, as poly(ethylene terephthalate) and polyolefins are immiscible, different methods of reactive compatibilization were followed to achieve a fine dispersion of polyolefin domains into a poly(ethylene terephthalate) matrix. In this meanwhile the use of a functionalized polyolefin, bearing reactive groups toward poly(ethylene terephthalate) terminals, is a promising route to obtain grafted copolymers acting as interface stabilizers. In particular, the use in the melt blending of ester or hydroxyl functionalized polyolefins in the presence of transesterification catalysts and/or anhydride functionalized polyolefins as compatibilizer precursors were both investigated by focusing onto chemical aspects. The prepared blends were analyzed through suitable fractionation methods, such as selective extractions, and spectroscopic analysis in order to identify the molecular architecture of the macromolecules resulting from the process and study their effectiveness at the interface region. Moreover the phase morphology and the thermo-mechanical properties were investigated and correlated to the structure of the macromolecular species in the system.

### INTRODUCTION

The progressive increase of solid waste production in civilized western countries makes waste management more and more difficult for public administrations. The necessity to avoid the landfilling of large amount of materials obliged the municipalities to exploit the selective collection of solid waste, with the aim of recovering wide volumes of material. The low density of the plastic fraction makes it particularly abundant in solid wastes in terms of volume fraction.

Poly(ethylene terephthalate) (PET) is extensively used for the production of fibers, films, and bottles for water and other beverages (especially carbonated drinks) as well as containers for other edible products because of its combination of unique physical, mechanical, and permeability properties, as well as processability. As an engineering plastic, it offers, among others, excellent high-temperature properties, creep, and solvent resistance. In this regard, it is particularly fortunate because it is easily separable from other city waste and allows a relatively economical recovery when properly assisted by the education of citizens and regulation.

Usually the selective collection is limited to packaging and the PET main stream comes from post-consumer beverages bottles. Although the recovery of PET flakes with an adequate purity for mechanical recycling requires a complex treatment, composed of many steps (washing, grinding, flotation, etc.), these

operations give a product – PET flakes – having similar properties with respect to virgin one, but with possible lower cost. This fact, together with environmental driving forces, drove industry towards its reuse.

The success of PET recycling depends of the possibility of developing strategies leading to materials and products with high technical value, by following an up-cycling approach. In fact, if a down-cycling approach is followed, the landfilling of the material is only slightly delayed and the market is not always ready to accept it.

### POST-CONSUMER PET RECYCLING

On the basis of literature survey, different recycling methods are potentially available for post-consumer PET [1].

The first one, allowing the recovery of the energy stored in the material, is thermovalorization. The second one is the recovery of feedstocks, useful in chemical or fuel industry, through controlled degradation processes. Solvolysis allows the recovery of the monomers and oligomers useful in the synthesis of various polyesters. Different methods concerning the use of methanol [2], or other alcohols in the presence of catalysts [3, 4] or water [5] are reported.

PET pyrolysis at 700°C under inert gas allows the recovery of molecules such as benzene or toluene, which can be used in the petrochemical industry [6].



Moreover the conversion of PET to a mixture of gases, such as H<sub>2</sub> and CO (gasification), can occur in inert gas flow in the range 500–1000°C in the presence of catalysts based on NiO and Ca(OH)<sub>2</sub> [7]. The syngas thus obtained can be used as energy source or in the synthesis of dimethyl ether. Anyway the effective application of feedstocks methods is difficult as it requires very high plant costs because of the presence of solvents or byproducts, making long and expensive the purification steps of the processes.

The PET mechanical reprocessing is the simplest and most largely adopted recycling method. As it requires the use of conventional processing plants, it is also the cheapest one. The reuse of PET flakes, coming from waste recovery plants, is possible and new containers, bottles or thermoforming sheets can be obtained. The preparation of blends and composites (with fibers or inorganic fillers) is also reported.

Anyway, during the recycling, PET undergoes degradation during processing [8], because of hydrolysis, thermal or thermo-oxidative degradation paths. Hence during post-consumer PET processing the control of molecular weight is a critical and essential point. With this aim chain extenders, that is polyfunctional molecules, able of reacting with PET terminal groups thus determining the increase of average molecular weight, are employed. Bis-oxazolines [9], diisocyanates [10] or dianhydrides [11] were investigated as possible chain extenders with both virgin and recycled PET.

The possibility of attaining engineering materials from PET was the object of many publications of the last decade and involved also post-consumer PET for which PET/mica [12] and PET/glass fiber [13] composites were reported to give very stiff materials.

The possibility of obtaining blends from post consumer PET was also kept into account. As toughening of polyesters is usually obtained by adding a rubber material, blends obtained from recovered PET and ethylene- $\alpha$ -olefin rubber were kept into account [14]. As the two polymers are immiscible, thus resulting in bad mechanical performances, the use of copolymers or functionalized polymers as compatibilizing agent is reported in many publications. These polymeric precursors usually present a polyolefin-like backbone structure but bear side chains, few parts per hundred of reactive groups, able to react with PET terminal groups thus forming a precursor-PET grafted copolymer. The presence of this copolymer allows both reduction of dispersed phase diameter and enhancement of adhesion between the phases. This approach can be followed in order to prepare engineering materials from post-consumer polymers, avoiding a down-cycling approach [15].

## GENERAL INSIGHTS ONTO PET/POLYOLEFINS REACTIVE COMPATIBILIZATION

The blending of polyolefins (**PO**) with polyesters, in particular PET and poly(butylene terephthalate) (**PBT**), is of great interest as a sustainable tool to prepare new materials with modulated properties depending on composition and phase morphology. Moreover it can provide methods to recycle post-consumer PET flakes.

PET and PO are thermodynamically immiscible, so the uncompatibilized blends exhibit a coarse morphology which is characteristic of very poor properties. Satisfactory performances of immiscible blends are usually attained by minimizing interfacial tension and improving adhesion between the two phases.

Usually the compatibilizer consists of a block copolymer with one constitutive block miscible with one blend component and a second block miscible with the other blend component. This block copolymer can be pre-made and added to the immiscible polymer blend; a similar compatibilizer can be generated in situ during the blending process in the form of a grafted copolymer. The latter procedure is called reactive compatibilization. In this case the added polymer should be considered as a compatibilizer precursor, which consists of a polymer with reactive groups, able to react with terminal groups of the condensation polymer, yielding a grafted comb copolymer which is able to stabilize the interfaces between the two immiscible phases.

### *Copolymers as Compatibilizer Precursors*

The most frequently used compatibilizer precursors [16] in polyesters/polyolefins blends can be classified in two main groups: copolymers, obtained by copolymerization of monomers containing the desired reactive groups, and functionalized polymers, obtained by the post-modification of commercial polymers. Moreover the use of low molecular weight catalysts to improve the reactivity between the precursor and the functional groups of one polymer is an interesting route to improve the compatibilizer formation during the blending.

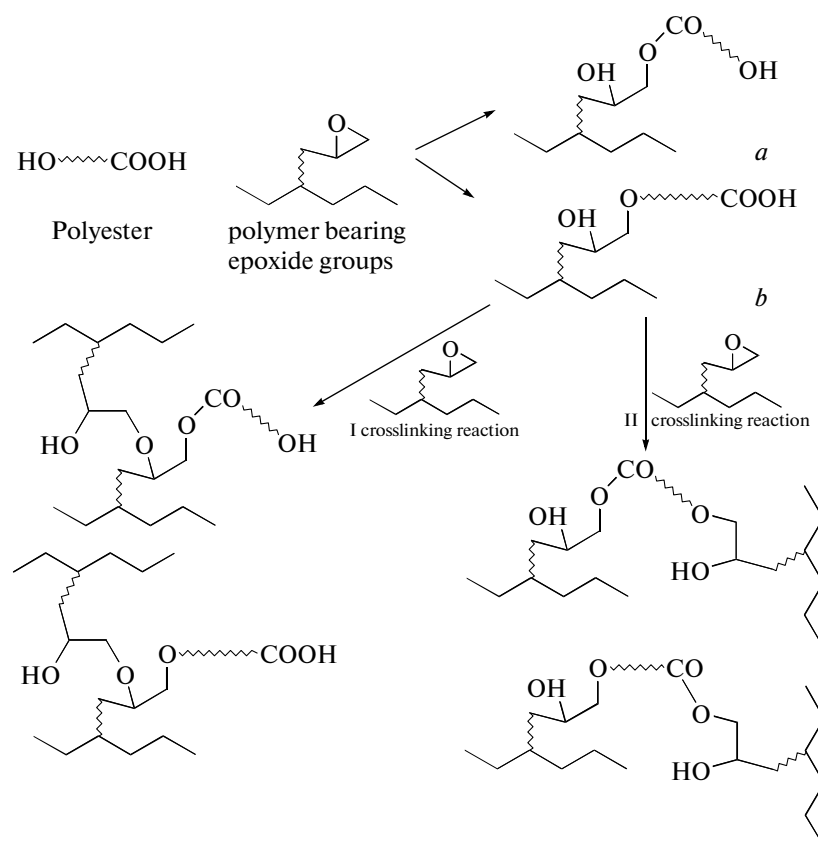
Many copolymers were used as compatibilizer precursors in polyesters/polyolefins blends. Chen and Lai [17] used an ethylene-*co*-vinyl acetate copolymer (**EVA**) to compatibilize PET/HDPE blends (where **HDPE** – high density polyethylene) of different compositions but the compatibility level was not improved and only a slight change of rheological properties was observed, while EVA had little effect on thermal stability. The blending of poly(ethylene-*co*-ethyl acrylate) **PEEA** and PET allowed the attaining of compatibilized blends only in optimized operative conditions [18]. Kim et al. [19] used the poly(ethylene-*co*-acrylic acid) **PEAA** as compatibilizer precursor in

HDPE/PET blends, and after copolymer addition they observed a decreasing of the dispersed phase diameter of HDPE phase in PET/HDPE 75/25 blends, which was in agreement with an improved compatibility. More recently Chaudari et al. [15] reported the effect of PEEA on morphology and mechanical properties of poly(ethylene-*co*-octene)/PET blends and observed an improvement of impact behaviour.

Copolymers bearing epoxide groups such as poly(ethylene-*co*-glycidyl methacrylate) [20] or poly(ethylene-*co*-ethyl acrylate-*co*-glycidyl methacrylate) [21] are reported to be very efficient compatibilizer precursors in HDPE/PET blends because of the high reactivity of the epoxy ring towards both hydroxyl and carboxyl PET terminal groups. Loyens et al. [14, 22, 23] studied PET matrix blends whose dispersed phase consists of an ethylene-propylene rubber and a copolymer of ethylene and 8 wt% glycidyl methacrylate acting as a compatibilizing agent. The epoxide containing copolymer resulted more effective than polymers functionalized with maleic anhydride and glycidyl methacrylate in attaining appreciable impact properties, probably because of the higher number of reactive groups in the copolymer. The morphologic analysis of blends allowed enhancing a direct

correlation between the impact and morphological properties. Arostegui [24, 25] obtained similar results studying the mechanical properties of poly(ethylene-*co*-octene)/PBT/poly(ethylene-*co*-glycidyl methacrylate) blends with different compositions. Moreover an improvement of compatibilization properties due to poly(ethylene-*co*-ethyl acrylate-*co*-glycidyl methacrylate) was observed also in PET/ABS blends [26, 27]. Recently the use of a SAN-*co*-glycidyl methacrylate copolymer was reported to be an effective strategy to improve compatibilization in PBT-SAN blends [28].

The epoxy groups react with both hydroxyl and carboxylic groups of polyesters. However Sun et al. [29] also reported on the preferential reaction of epoxide groups with carboxyl terminal groups, and they stated that this reaction is more effective than the hydroxyl/epoxide reaction. The use of copolymers containing glycidyl methacrylate groups gives always a considerable increasing of viscosity. In fact during the blending the two side cross-linking reactions occur by the interaction of *a* and *b* products (Scheme 1) with epoxy group of the compatibilizer precursor. These reactions can obviously occur even consecutively, giving rise to very complex macromolecular structures.

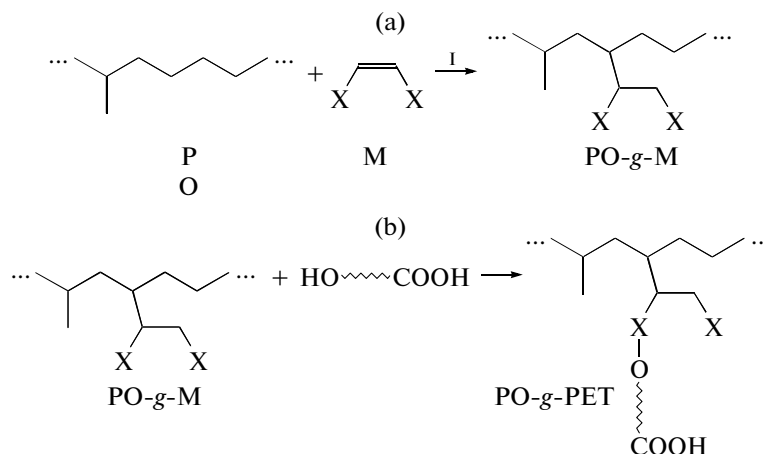


**Scheme 1.** Reaction of polymer bearing epoxide groups with a polyester.

### Functionalized Polyolefins as Compatibilizer Precursors

Functionalized PO have been diffusely studied and used as possible compatibilizer precursors. Their advantages consist of the possibility of preparation by modifying commercial pre-made polymers [30, 31] (Scheme 2a), so that the process is particularly economical and versatile. In fact, PO bearing various re-

active groups can be easily obtained with a satisfactory control of structure modification by radical functionalization in the melt using a peroxide and a functionalizing monomer (M) [32–35]. By this way variously branched PO have been modified in our laboratory with a good control onto grafting yield and macromolecular structure [36].



**Scheme 2.** Polyolefin functionalization (a) and successive reactive blending (b) with polyesters.

The functionalized polyolefin has groups able to react with PET hydroxyl and/or carboxyl terminals to yield a PO–PET graft copolymer (Scheme 2b) in situ during the blending. Functionalizing monomers used in scientific publications are reported in table.

The most studied functionalized polyolefins are PE, polypropylene or their copolymer modified with maleic anhydride [37–47]. The compatibilizer is formed in this case by the esterification occurring between terminal hydroxyl groups of polyesters and the anhydride group.

The preparation of a glycidyl methacrylate functionalized polyolefin with a high yield by the classical reactive extrusion approach generally adopted for maleic anhydride grafting requires the use of a suitable equipment. In fact the glycidyl methacrylate can not be completely grafted and the residual free monomer should be removed during the extrusion by a suitable devolatilization point [48]. On the contrary if the polyolefin is previously ozonized the glycidyl methacrylate grafting yield results to be higher than using maleic anhydride [49].

The epoxide group can be also introduced in an unsaturated PO such as poly(ethylene-*co*-propylene) modified with maleic anhydride by oxidation with formic acid and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as reported by Wang et al. [50] The modified copolymer was shown to react with PBT terminal groups yielding a graft-copolymer.

In some works polyolefin-*g*-glycidyl methacrylate and polyolefin-*g*-maleic anhydride were compared [14, 48, 49] as compatibilizing agents and the former precursor resulted more efficient for impact and tensile properties improvement. Anyway in similar operative conditions a poly(ethylene-*co*-glycidyl methacry-

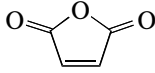
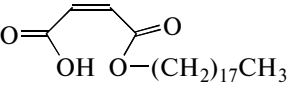
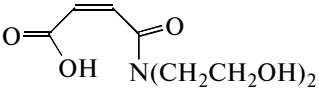
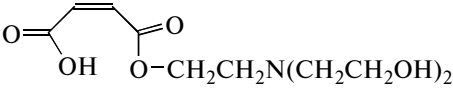
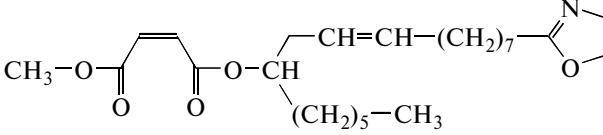
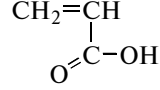
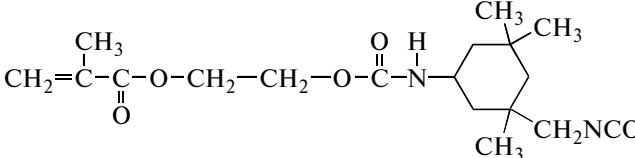
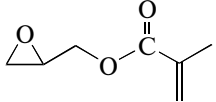
late) with a high content of glycidyl methacrylate (8 wt%) was shown to be the most suitable for PET and poly(ethylene-*co*-propylene) modified with maleic anhydride blends toughening [14].

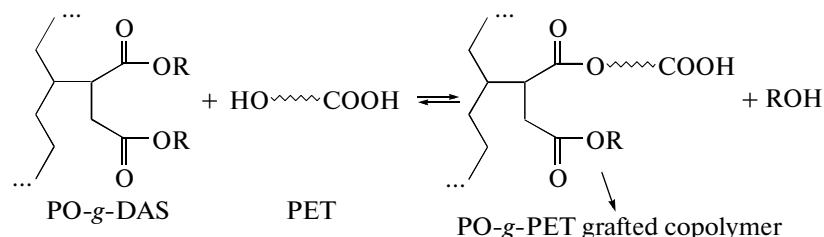
Functionalized block copolymers are often used as compatibilizer precursors in PO/PET blends. The most used is the commercial styrene-*b*-ethylene-*co*-butylene-*b*-styrene functionalized with maleic anhydride [51–57].

### Zn AND Ti CATALYZED TRANSESTERIFICATION BETWEEN ESTER FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS AND POST-CONSUMER PET IN THE MELT

The reaction among PET and dialkyl maleate functionalized PO (PO-*g*-DAS), acting as compatibilizer precursors, was deeply studied with the aim of synthesizing in situ, during the blending in a mixer or in extruder, a PET-precursor grafted copolymer, able to act as a compatibilizer improving the adhesion between the phases. Transesterification catalysts can be used in the reactive blending in order to improve the compatibilizer formation. In scientific publications about polyesters modification the possibility of attaining a high catalytic efficiency by using Sn, Sb, Ti and Zn catalysts was evidenced. In the following works Ti, Zn and Mg derivatives were tested as possible catalysts, because of their large availability as commercial products and low impact on environment. The study was mainly focused on the mechanism of the transesterification reactions occurring in the melt during blending (Scheme 3), but also morphological and mechanical properties of blends were kept into account.

Example of unsaturated monomers used in functionalization of precursors added to polyolefin/polyester blends

Blends	Modified polyolefin	Functionalizing monomer	References
PP/PET PP/PET SBR/PET EVA/PBT HDPE/PET POE/PETG POE/PBT	PP PP, LLDPE SBR EVA HDPE POE POE	 maleic anhydride	[37, 38] [39] [40] [41] [42] [43] [44–46]
PP/PET	PP	 octodecyl monomaleate	[47]
PP/PET	PP	 N, N-dihydroxyethyl monomaleic amid	[47]
PP/PET	PP	 2-(N, N-di(hydroxyethyl)aminoethyl monomaleate	[47]
PP/PBT PP/PET/PC HDPE/PET	PP PP HDPE	 ricinoloxazoline maleinate	[58] [12] [59]
PP/PET	PP	 acrylic acid	[60], [48]
LDPE/PET EPDM/PET PP/PET EPM/PBT	LDPE EPDM PP EPM	 2-hydroxyethyl methacrylate-isofurone diisocyanate	[61] [62] [63] [64]
PP/PBT HDPE/PET PP/PET EPM/PET	PP HDPE PP EPM	 glycidyl methacrylate	[48], [65] [49] [66] [67], [14]



**Scheme 3.** Reaction scheme illustrating the formation of PO-g-PET grafted copolymer during reactive blending of dialkyl maleate functionalized polyolefins (PO-g-DAS) and PET.

The PET/PO 70/30 wt% blends were prepared [58] in a discontinuous mixer using a PO functionalized with dialkyl maleates and transesterification catalysts to improve the formation of graft PO–PET copolymers. Either dibutyl maleate functionalized poly(ethylene) (POF) and dimethyl maleate functionalized poly(ethylene) (POG) were used.

The yield of the transesterification reaction between functionalized PE and PET was determined by the analysis of FT-IR spectra of blends residual fraction after selective extractions of non-reacted polyester. The building of a calibration curve and the analysis of the spectra by deconvolution was performed to evaluate the percentage of grafted PET. Hence in this study a new method to evaluate the grafting yield of PET on a functionalized PO was applied. This method allowed comparing the efficiency of different metal catalysts. A higher efficiency was observed for acetates than for stearates probably because of the higher reactivity of the former and zinc acetate was the most efficient catalyst.

A neat increase in grafting yield was observed when a POF was used. Probably this was not the consequence of difference in macromolecular structure but in rheological properties of the functionalized PO. In fact POF showed a lower melt viscosity than POG and this could produce a morphology characterized by an higher interfacial area, as confirmed by SEM results, that favoured interphases processes.

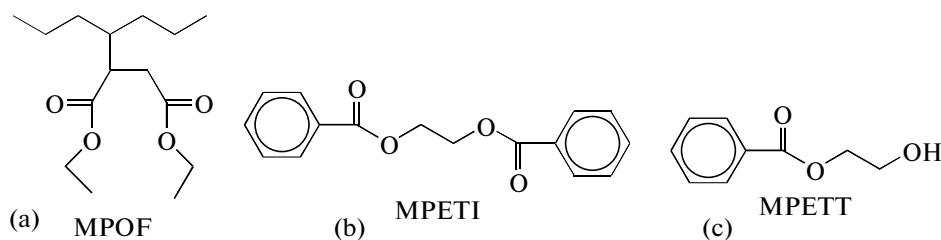
In a successive work the chemical reactions occurring during the melt blending between POF and PET in the presence of  $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$  were studied as a function of blending conditions, such as the preliminary drying of PET, the presence of a nitrogen flow during blending and the time of blending [59]. The selective extraction of POF/PET 30/70 by weight blends to remove non-reacted PET and the determination of its molecular weight by viscosimetric measurements allowed to evaluate both the grafting points number and the molecular weight of PET. In this way the im-

portant of degradation of PET onto its grafting by transesterification onto POF was investigated.

The presence of a nitrogen flow and the preliminary removal of humidity from PET reduced its degradation and improved the POF–PET copolymer formation in terms of graft point number. Moreover a maximum for grafting yield was observed for 20 minutes as blending time, probably as a consequence of the balance between the tendency to increase the grafting yield of PET onto POF and the reduction of the molecular weight of PET grafted chains by increasing the time of blending. DSC, scanning electron microscopy (SEM) and tensile measurements confirmed the trend deduced from chemical analysis, showing a good agreement between evidences about macromolecular structure and final properties of materials.

The results of this study can give some important indications, based on chemical reactivity and structure, for the preparation of blends by an innovative, sustainable and cheap process from post-consumer PET, with an alternative reactive blending approach, encouraging its recycling. On the basis of the present study the preparation of PET flakes based blends containing functionalized PO requires the preliminary drying of flakes and the processing under nitrogen flow, as these preliminary operations much affect the occurrence of grafting between PET and functionalized PO. Moreover the time of processing plays a very crucial role and it should be also optimised to achieve the right balance between PET chain scission and grafting onto functionalized PO by transesterification.

On a parallel way in our laboratory the effect of metal catalysts in promoting the formation of the comb copolymer between a very low density polyethylene (LDPE) grafted with diethyl maleate and PET was studied following a model study based on low molecular weight molecules resembling the local structure of the reactive groups in the reference macromolecules [70] (Scheme 4).

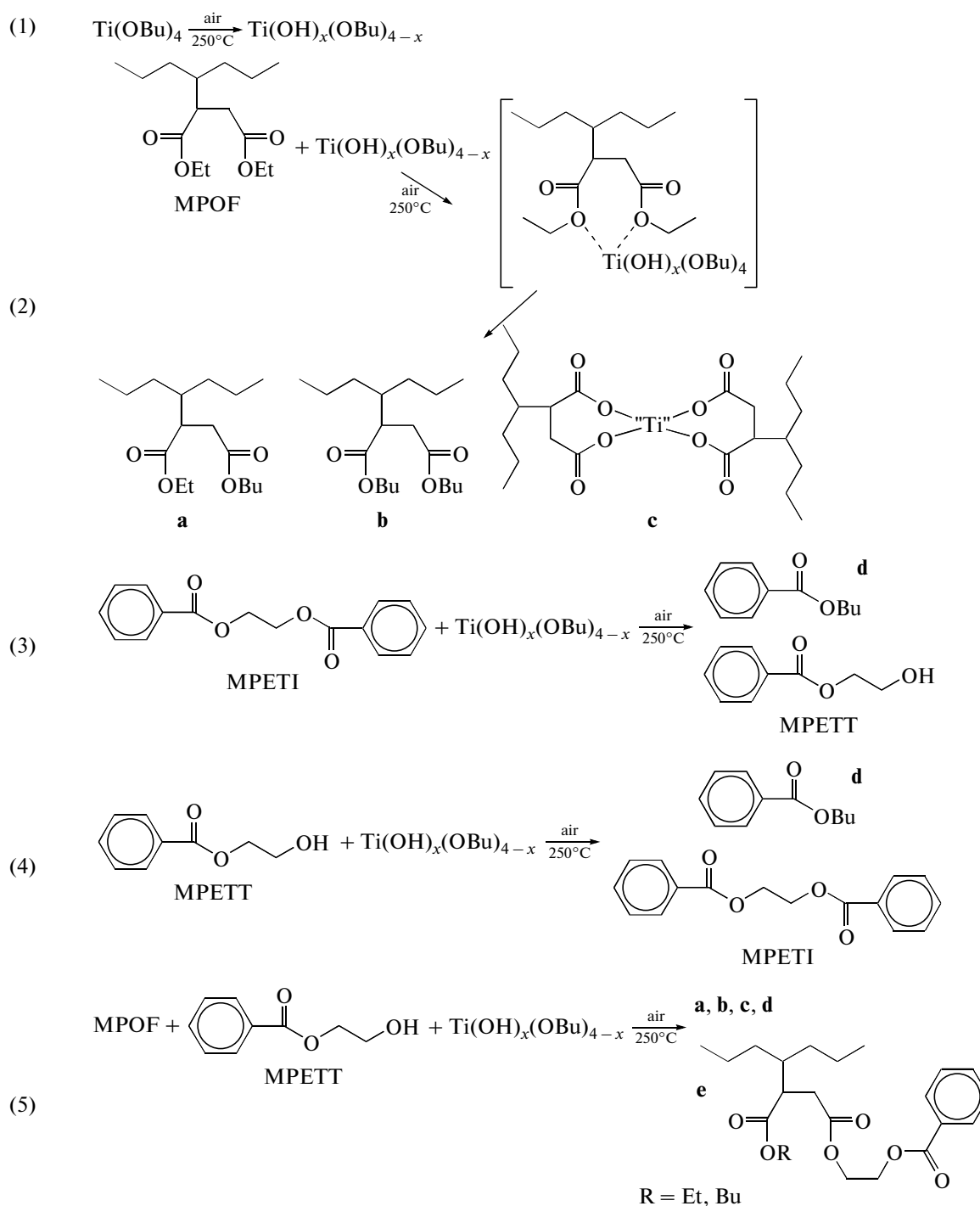


**Scheme 4.** Monomeric model compounds simulating PO-g-DEM (a), PET chains (b) and PET terminal hydroxyl groups (c).

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$  was used as the catalyst and the reactions were carried out under the same conditions as in the case of the macromolecular species. The model mixtures were analysed by FT-IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy, TGA and gas chromatography/mass spectroscopy (GC-MS) analysis. Evidences about degradation of ester bonds, deactivation of hydroxyl terminals of PET and cross-linking of functionalized polyolefin were observed. The molecular model process was in agreement with the results obtained for the

macromolecular system blending PET and LDPE grafted with diethyl maleate in a Brabender mixer in the presence of  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , as evaluated by mixer torque values and selective extraction results. Therefore, the present model study allows us to both obtain information about reaction mechanism in the complex melt biphasic system and to suggest new strategies to optimise the process.

The model compounds study indicated that the reactions reported in Scheme 5 occur in a parallel way but to a different extent.



Scheme 5. Results of mechanism study with model compounds.

The main product of MPOF interaction with  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  is *a*, deriving from the exchange of ethyl groups of MPOF with butyl groups of  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ . Titanium centre, being a *m*-oxo ( $\text{TiO}_2$ )<sub>n</sub> system or a  $[\text{Ti}(\text{OBU})_2]_n$ — oligomeric system [27, 28], was probably formed in a small amount, but could give cross-linking with LDPE-*g*-DEM. The MPETI interaction with  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  (reaction 3) essentially gives the *d* product, and the MPETT interaction with  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  (reaction 4) leads to obtaining the same product. In these last two reactions, the  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  shows a transesterification catalyst behavior which however mainly led to PET chain scission.

The reaction of MPOF and MPETT in the presence of  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  can give some grafting of PET to PE-*g*-DEM but while *a* and *d* products are the most abundant, *e* product, being “the desired product of transesterification between MPOF and MPETT,” occurs only in traces. Accordingly, in the processing of LDPE-*g*-DEM and PET in the presence of  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ , the scission of PET chains, due to the nucleophilic attack of water or other nucleophilic species, such as alcohols, onto PET ester bonds, therefore predominates.

The second main reaction is the deactivation of terminal hydroxyl groups of PET completely substituted by butyl groups. This last reaction is probably favored by the formation of an intermediate reported by MacDonald [71], in which Ti-centre is coordinated with two oxygen atoms of the ethylene glycol moiety. The third side reaction is the formation of crosslinked polyolefin because of the production of titanium carboxylates (Scheme 5, reaction 2, product *c*).

Because of the presence of these side reactions the formation of LDPE-*g*-PET copolymer, revealed through GC-MS analysis, occurred in a very low yield.

Hence in a further work the transesterification in the presence of  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  was optimized by adopting a different strategy [72]. In particular the use of diethyl maleate (DEM) functionalized styrene-*b*-ethylene-*co*-1-butene-*b*-styrene block copolymer (SEBS) (SEBS-*g*-DEM) to drive the diethyl succinate groups in the interfacial region of the PE/PET immiscible blend was investigated. Moreover a 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) functionalized SEBS (SEBS-*g*-HEMA), bearing grafted hydroxyl groups, was studied as possible compatibilizer precursor to improve the PO-PET copolymer formation. The reactivity of the two different compatibilizer precursors was compared by separating the macromolecular species formed during the blending by selective extraction method and by determining the yield of SEBS-*g*-PET copolymer formation.

The SEBS was first functionalized with DEM in accordance with a method investigated in our laboratory [73] and added to LDPE/PET blends in the presence of  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  as transesterification catalyst. This reaction was expected to favor the formation of grafted

copolymer during the reactive processing and improve the compatibility between the two immiscible polymers. SEBS was also functionalized with HEMA in order to obtain a more reactive compatibilizer precursor. After filling the mixer with SEBS, the radical initiator was introduced in the mixer before the addition of the liquid HEMA. This procedure was adopted to limit the methacrylate homo-polymerisation, which affects, as side reaction, radical functionalization carried out in the presence of methacrylic derivatives. The functionalization degree, defined as the number of grafted group per 100 repeating units, was in the range 0.11–0.30% by moles.

The reactivity of the functionalized SEBS was compared taking into account the functionalization degree determined by spectroscopic methods and by performing selective extraction of the PET/modified SEBS 80/20 binary blends. Moreover the molecular weight determination of the polymer fractions by SEC chromatography and viscosity measurements allowed to calculate the effective yield of PET grafting to SEBS chains.

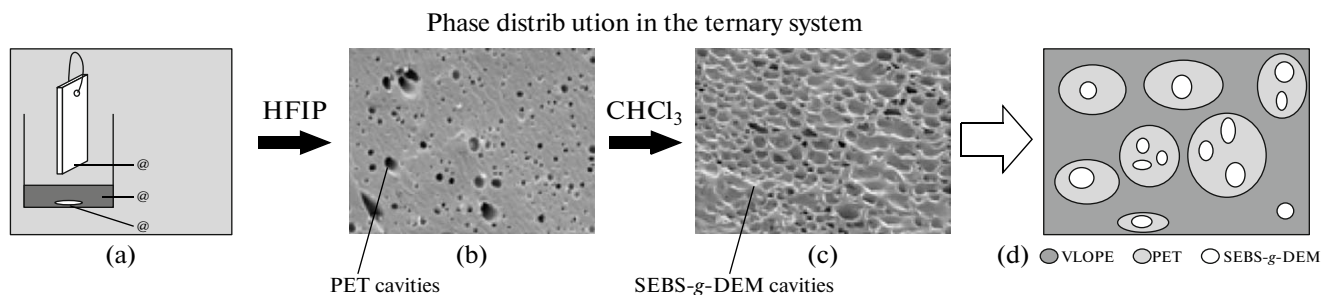
The use of SEBS-*g*-DEM in order to facilitate the compatibilization of a LDPE/PET 80/20 system allowed to limit the precursor cross-linking (Fig. 1) in the presence of  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  with respect to the LDPE-*g*-DEM compatibilized system. This resulted from the formation of a phase morphology in which the PET is preferentially dispersed in the SEBS-*g*-DEM phase, at least at the investigated composition. This goal was reached using a polymer P as third component immiscible with the others and developing an interfacial tension *s* with both LDPE and PET respecting the relation:

$$\lambda_{\text{PPET}} = [\sigma_{\text{PET-VLDPE}} - \sigma_{\text{P-VLDPE}} - \sigma_{\text{PET-P}}] > 0 \quad (1)$$

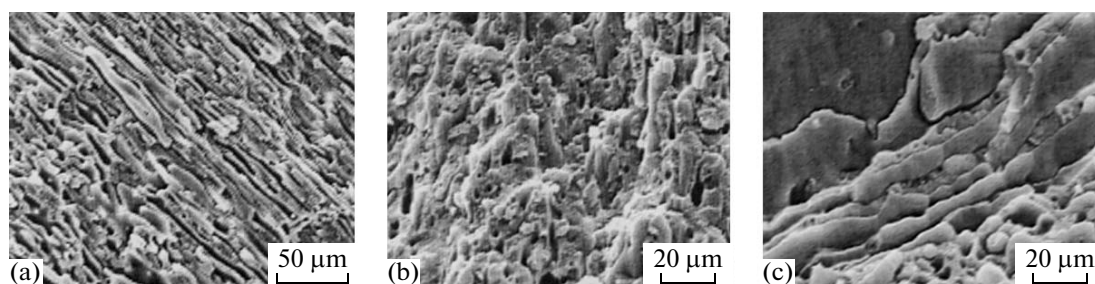
The SEBS-*g*-DEM showed this characteristic. Furthermore SEBS-*g*-DEM was also reactive, as revealed by proper determination of SEBS-*g*-PET amount in the blend through selective extraction.

The blending of SEBS-*g*-DEM or SEBS-*g*-HEMA with PET in the ratio 20/80 by weight allowed in both cases the formation of a consistent amount of SEBS-*g*-PET grafted copolymers, in agreement with a high efficiency of both compatibilizer precursors, despite the functionalization degree (0.6% by weight) of SEBS-*g*-HEMA was 6 times lower than for SEBS-*g*-DEM. The highest grafting yield was in fact obtained in the presence of SEBS-*g*-HEMA and  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ . Hence the use of an hydroxyl modified SEBS in the presence of  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  appears as the most efficient approach.

Moreover, the phase morphology development of PO/PET blends was investigated by comparing the effect of SEBS-*g*-DEM and LDPE-*g*-DEM [74]. Immiscible PET/LDPE blends having compositions 70/30 and 80/20 by weight were then extruded in the presence of 1–10% by weight of ULDPE-*g*-DEM and SEBS-*g*-DEM as compatibilizer precursors and ZnO



**Fig. 1.** SEM micrographs of the LDPE/SEBS-*g*-DEM/PET 40/40/20 (424SF) blend cryogenic fracture etched (a) with HFIP (b) and after the successive etching with chloroform (c). The scheme of the resulting phase distribution was also reported (d).



**Fig. 2.** SEM micrographs of PET/LDPE 70/30 non-compatibilized blend (a), PET/LDPE/LDPE-*g*-DEM 70/20/10 (b), PET/LDPE/SEBS-*g*-DEM 70/20/10 (c).

(0.3% by weight) as transesterification catalyst. In both cases evidences about the occurring of compatibilization between the two immiscible phases were obtained. Different kinds of phase morphology were achieved, as LDPE-*g*-DEM stabilized a dispersed phase morphology, whereas SEBS-*g*-DEM favored the development of a co-continuous phase morphology (Fig. 2).

The differences were tentatively explained on the basis of the different rheology of the precursors, as the SEBS-*g*-DEM had a lower viscosity and elasticity in the melt than the LDPE-*g*-DEM. The former feature influences the phase inversion point, while the latter characteristic makes the SEBS-*g*-DEM more capable of developing elongated structure, whose presence is necessary for the continuous phase. Moreover SEBS-*g*-DEM probably develops a lower interfacial tension in the PET/LDPE/compatibilizer precursor ternary system.

In the SEBS-*g*-DEM compatibilized blends the co-continuous morphology is preferentially generated in the region near the wall of the die, where the shear flow is lower, and elongated structures are thus more stable.

The results obtained in the present study evidenced the possibility of modulating the phase morphology of virgin or post-consumer PET/LDPE polymer blends by properly selecting the reactive compatibilization method by keeping into consideration the structure,

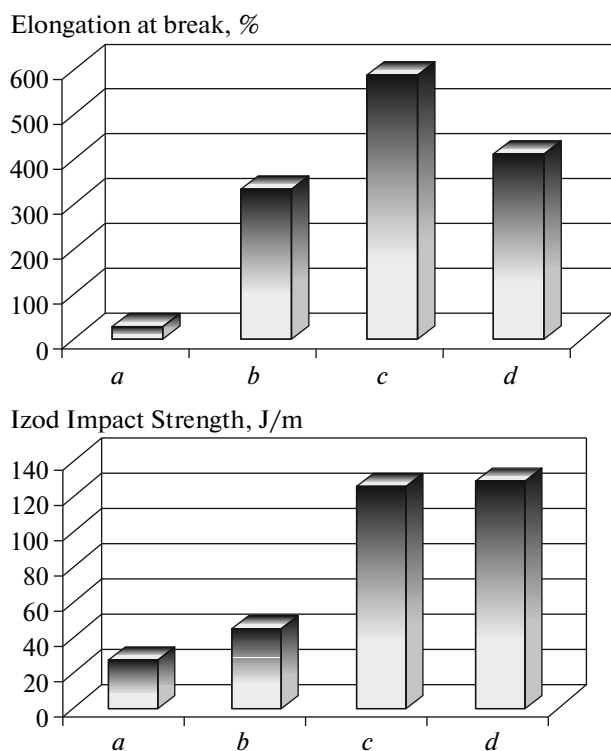
properties and reactivity of the compatibilizer precursor.

In a further work [75] the catalytic activities of  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}(\text{OCCH}_3)_2$  were compared. The mechanism of reactions occurring in the melt was studied both by the model compounds approach and by characterizing the macromolecular products of the melt processing by means of selective extractions, infrared analysis and the determinations of the molecular weight of PET. The results showed the role of the electrophilicity and nucleophilicity of the different catalysts.

In agreement with model compounds studies with  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ , the degradation of PET was observed as side reaction, whereas the lower nucleophilic character of  $\text{ZnO}$  limited PET degradation. Moreover the less electrophilic feature of  $\text{TiO}(\text{OCCH}_3)_2$  with respect to  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  allowed to avoid the cross-linking of POF. All the metal derivatives resulted effective in determining the formation of not negligible amount of compatibilizing graft copolymer. These results disagree with model compounds studies, which predicted a lower reactivity of  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}(\text{OOCCH}_3)_2$ . This discrepancy can be attributed to the different solubility of metal derivatives in low molecular weight molecules than in the melt polymers.

The catalysts structure also affected the morphology; zinc derivatives yielded preferentially dispersed-like phase distribution in PET matrix, while titanium





**Fig. 3.** Tensile and impact properties results about non-compatibilized PET/LDPE 70/30 blend (*a*) and compatibilized PET/LDPE/PO-*g*-MAH 70/20/10 blends with MAH content of 0.3 (*b*), 1.0 (*c*) and 1.5 (*d*) wt. %.

derivatives resulted in partially co-continuous phase morphology. Anyway the latter phase distribution was not stable during compression moulding and evolved rapidly in fully dispersed phase morphology. The tensile properties of compression moulded films revealed that the occurred reactions and morphological assessment induced a general decrease of tensile modulus and an increase of elongation at break, with the exception of the  $Zn(OOCCH_3)_2$  catalysed blends, where the degradation of PET contributed to increase its brittleness.

The results of this study can give indications for the exploitation of a sustainable and cheap process in the recycling of post-consumer PET flakes for preparing blends with modulated properties thanks to the use of different catalysts.

#### ANHDRYDE FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS AS COMPATIBILIZER PRECURSORS IN POST-CONSUMER PET/POST-CONSUMER POLYOLEFINS BLENDS

The good reactivity of maleic anhydride modified PO towards PET during the reactive compatibilization of LDPE/post-consumer PET blends was evidenced [76] in blends having a PET content of 20% by weight. In particular post-consumer PET was more reactive than high molecular weight virgin PET probably be-

cause of the presence of a larger number of terminal hydroxyl groups able to react with anhydride groups grafted onto the polyolefin. Moreover, the lower molecular weight favors PET reactions with the compatibilizer because of the larger concentration of terminal groups and better diffusion in the melt of macromolecules at the interface [77]. The use of maleic anhydride grafted polyethylene leads to an enhanced adhesion between the two immiscible phases that produces an increase in modulus with respect to the reference blend. Moreover, the stress-strain curve for the new materials were characterized by a variable but positive slope immediately above the yielding point, according to a better elastic response with respect to reference non-compatibilized blends in that strain range. Because similar morphological structures and thermal behaviour were observed for two different post-consumer PETs, the reactive blending seemed to follow similar reactive paths for different kinds of recycled PET, despite slight differences of molecular weight and color properties. Overall, the experimental results highlighted the possibility of producing materials with modulated and new properties from recycled PET by overcoming the lack of interfacial adhesion of polyolefin-PET blends typical of an immiscible system.

In a successive work [78] maleic anhydride functionalized ethylene-octene (PO-*g*-MAH) copolymers were used as compatibilizer precursors in post-consumer PET/LDPE blends. The composition of the non-compatibilized blend was 70% by weight of post-consumer PET and 30% by weight of post-consumer LDPE. The compatibilized blends were prepared by keeping constant the composition PET/LDPE/PO-*g*-MAH 70/20/10 whereas the content of maleic anhydride grafted in the ethylene-octene copolymer was varied.

The SEM analysis showed a dispersed-like phase distribution. In the case of the noncompatibilized blend the coarse phase morphology was observed. In the compatibilized blends the dispersed phase diameter was lower and the level of adhesion improved. By analysing the micrographs and measuring randomly at least 50 particles per blend, a rough determination of the average diameter and its standard deviation was carried out. The diameter value decreased as the anhydride content of PO-*g*-MAH increased.

The tensile tests showed an increase of the stiffness as a consequence of the addition of PO-*g*-MAH, in agreement with a more effective formation of chemical linkages between the macromolecules during the extrusion as the consequence of PO-*g*-PET copolymers formation. On the other hand the elongation at break showed a maximum value at 1% of anhydride content. In fact the improvement of adhesion and the decrease of diameter made easier the matrix yielding mechanism, in accordance with a more ductile behaviour, producing an increase of elongation at break (*b* and *c* blends) with respect to the *a* blend. Anyway, when the PO-*g*-PET linkages became too much (*d* blend), the higher stiffness (Fig. 3) made the material more brittle.

The Izod impact strength (Fig. 3) showed a plateau-like trend. Thus, the value of 1% of anhydride content in POF resulted the most convenient to attain a blend with appreciable impact properties, by keeping into account both elongation at break and Izod impact strength data.

The toughening of pseudo-ductile materials can be attained by incorporating rubber as minor phase. The rubber is distributed as dispersed domains in the brittle polymer matrix. The mechanism of toughening was investigated by Wu [79–81], who evidenced the fundamental role of inter-particle distance ( $T_c$ ). In particular the general condition for toughening requires an inter-particle distance lower than  $T_c$ . This parameter depends on blend volume fraction  $\phi_r$  and critical particle diameter  $d_c$  through the equation (2):

$$d_c = \frac{T_c}{\left(\frac{\pi}{6\phi_r}\right)^{1/3} - 1} \quad (2)$$

The critical inter-particle distance is a property of the matrix, independent of rubber volume fraction and particle size, whereas the critical particle diameter depends on composition, being higher by increasing the rubber volume fraction.

By considering that the density of the ethylene-octene copolymer was 0.868 g/cm<sup>3</sup> and the density of PET was 1.4 g/cm<sup>3</sup> [1], the value of rubber volume fraction in the blends was 0.409. The value of the inter-particle distance for each blend was calculated on the basis of equation (2). By considering that the critical inter-particle distance evaluated for PET/EPM blends by Loyens [14] was 0.1  $\mu\text{m}$ , we observed that  $c$  and  $d$  blends (0.08 and 0.06  $\mu\text{m}$ , respectively), showing high impact strength, had effectively a value of inter-particle distance lower than the critical value. Hence the correlations between morphology and mechanical properties previously evidenced [14] for virgin PET/EPM rubber system were respected also in our system, where post-consumer PET and recycled LDPE were the main components.

This preliminary work allowed indentifying a promising method to attain toughened post-consumer PET, thus favoring its recycling through a simple and cheap process. Moreover further successive work, still in progress, allowed to improve post-consumer PET based materials properties by acting onto composition and by adding proper reagents, such as chain extenders and nucleating agents. At the same time the properties of the materials were studied in the attempt to evaluate the possibility of processing the material through injection molding and thermoforming, thus providing additional perspective for the industrial development of post-consumer PET based products.

## CONCLUSIONS

In the present review an excursus about the preparation of post-consumer PET based materials through blending with functionalized polyolefins was provided, focusing onto the use of proper compatibilizer precursors, enabling the achievement of the proper level of adhesion between the two immiscible polymer phases.

Moreover the possibility of improving the graft copolymer formation through a new process based on the transesterification between ester functionalized poly(ethylene) and PET in the presence of proper metal catalysts was performed and discussed on the basis of literature survey. The success of the transesterification reaction to give a PO-*g*-PET copolymer depended on both the structure of the metal derivatives and compatibilizer precursor. From a chemical point of view the less nucleophilic feature of the metal derivative ligands was effective in limiting the PET degradation. Moreover the Zn derivatives showed a slightly higher tendency than Ti derivatives to give PET degradation, but with a higher tendency to give copolymer formation. The modification of the functional groups of the compatibilizer precursor with hydroxyl group appeared as the most promising strategy to improve the copolymer formation by the transesterification approach.

The use of anhydride modified PE as compatibilizer precursor allowed to obtain toughened blends, very attractive in applications requiring technical grade materials. Hence this last method provided a further valuable up-cycling perspective to post-consumer based materials.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Tuscany Region and CIPE (Toscana PC-RIPLAS project, 2008–2009) for partial financial support.

## REFERENCES

1. F. Awaja and D. Pavel, *Eur. Pol. J.* **41**, 1453 (2005).
2. Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, and Y. Li, *Polym. Degr. Stab.* **75**, 185 (2002).
3. S. H. Mansour and N. E. Ikladious, *Polymer Testing* **21**, 497 (2002).
4. T. Masuda, Y. Miwa, A. Tamagawa, S. R. Mukai, K. Hashimoto and Y. Ikeda, *Polym. Degr. Stab.* **58**, 315 (1997).
5. T. Yoshioka, M. Ota, and A. Okuwaki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 675–679 (2003).
6. G. Grause, T. Yoshioka, T. Handa, S. Otani, H. Inomata, T. Mizoguchi, and A. Okuwaki, in *Proceedings of 3rd Int. Symp. "International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials,"* Karlsruhe, 2005, p. 279.
7. T. Yoshioka, T. Handa, G. Grause, and H. Inomata, in *Proceedings of 3rd Int. Symp. "International Symposium*

- on *Feedstock Recycling of Polymeric Materials*," Karlsruhe, 2005, p. 387.
8. M. A. Spinacé and M. A. De Paoli, *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 20 (2001).
  9. S. Liu, W. Li, B. Liang, and Y. Yu, *Eur. Pol. J.* **36**, 2159 (2000).
  10. A. Pawlak, M. Pluta, J. Morawiec, A. Galeski, and M. Pracella, *Eur. Pol. J.* **36**, 1875 (2000).
  11. L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, and D. Acierno, *Polymer* **41**, 6825 (2000).
  12. R. Jeziorska, *Macromol. Symp.* **170**, 21 (2000).
  13. A. Pegoretti and A. Penati, *Polymer* **45**, 7995 (2004).
  14. W. Loyens, G. Groeninckx, *Polymer* **44**, 123 (2003).
  15. K. P. Chaudhari and D. D. Kale, *Polym. Int.* **52**, 291 (2003).
  16. N. C. Liu and H. Huang, *Reactive Polymer Blending*, W. E Baker, C. E. Scott, G.-H. Hu, ed. Hanser (2001).
  17. C. Chen and F. S. Lai, *Pol. Eng. Sci.* **34**, 472 (1994).
  18. K. G. Gravalos, J. K. Kallitsis, and N. K. Kalfoglou, *Polymer* **36**, 1393 (1995).
  19. S. Kim, C. E. Park, J. H. An, D. Lee, and J. Kim, *Polym. Jour.* **29**, 274 (1997).
  20. N. K. Kalfoglou, D. S. Skafidas, and D. D. Sotiropoulou, *Polymer* **35**, 3624 (1994).
  21. Y. Pietrasanta, J.-J. Robin, N. Torres, and B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 142 (1999).
  22. W. Loyens, and G. Groeninckx, *Polymer* **43**, 5679 (2002).
  23. W. Loyens and G. Groeninckx, *Polymer* **44**, 4929 (2002).
  24. A. Arostegui and J. Nazabal, *Pol. Adv. Technol.* **14**, 400 (2003).
  25. A. Arostegui and J. Nazabal, *J. Pol. Sci., Part B.: Pol. Phys.* **41**, 2236 (2003).
  26. W. Hale, H. Keskkula, and D. Paul, *Polymer* **40**, 365 (1999).
  27. W. Hale, H. Keskkula, and D. Paul, *Polymer* **40**, 3665 (1999).
  28. H. T. Oyama, T. Kitagawa, T. Ougizawa, T. Inoue, and M. Weber, *Polymer* **45**, 1033 (2004).
  29. Y. J. Sun, G.-H. Hu, M. Lambla, and H. K. Kotlar, *Polymer* **41**, 2543 (2001).
  30. G. Moad, *Progr. Polym. Sci.* **24**, 81 (1999).
  31. G. H. Hu and H. Cartier, *J. Appl. Pol. Sci.* **71**, 125 (1999).
  32. L. Yang, F. Zang, T. Endo, and T. Hirotsu, *Polymer* **43**, 2591 (2002).
  33. F. Ciardelli, M. Aglietto, E. Passaglia, and G. Ruggeri, *Macromol. Symp.* **129**, 79 (1998).
  34. E. Passaglia, P. Siciliano, F. Ciardelli, and G. Maschio, *Polym. Int.* **49**, 949 (2000).
  35. E. Passaglia, L. Corsi, M. Aglietto, F. Ciardelli, M. Michelotti, and G. Suffredini, *J. Appl. Pol. Sci.* **87**, 14 (2003).
  36. F. Ciardelli, M. Aglietto, M. B. Coltelli, E. Passaglia, G. Ruggeri, and S. Coiai, in *"Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules"*, Chapter 4, Ed. by Francesco Ciardelli and Stanislaw Penczek (Kluwer Academic Publishers), 2004, p. 47–71.
  37. M. K. Cheung and D. Chan, *Pol. Int.* **43**, 281 (1997).
  38. K.-H. Yoon, H.-W. Lee, and O. O. Park, *J. Appl. Pol. Sci.* **70**, 389 (1998).
  39. C. P. Papadopoulou and N. K. Kalfoglou, *Polymer* **41**, 2543 (2000).
  40. A. Sanchez-Solis, F. Calderas, and O. Manero, *Polymer* **42**, 7335 (2001).
  41. S.-J. Kim, B.-S. Shin, J.-L. Hong, W.-J. Cho, and C.-S. Ha, *Polymer* **42**, 4073 (2001).
  42. J. M. Lusinchi, B. Boutevin, N. Torres, and J. J. Robin, *J. Appl. Pol. Sci.* **79**, 874 (2001).
  43. Z.-Z. Yu, M. Lei, Y. Ou, and G. Yang, *Polymer* **43**, 6993 (2002).
  44. A. Arostegui, M. Gaztelumendi, and J. Nazabal, *Polymer* **42**, 9565 (2001).
  45. A. Arostegui and J. Nazabal, *Polymer* **44**, 239 (2003).
  46. A. Arostegui and J. Nazabal, *Polymer* **44**, 5227 (2003).
  47. Y. X. Pang, D. M. Jia, H. J. Hu, D. J. Hourston, and M. Song, *Polymer* **41**, 357 (2000).
  48. Y.-J. Sun, G.-H. Hu, M. Lambla, and H. K. Kotlar, *Polymer* **37**, 4119 (1996).
  49. B. Boutevin, J. M. Lusinchi, Y. Pietrasanta, and J. J. Robin, *Pol. Eng. Sci.* **36**, 879 (1996).
  50. X. H. Wang, H. X. Zhang, Z. G. Wang, and B. Z. Jiang, *Polymer* **38**, 1569 (1997).
  51. J. H. Lepers, B. D. Favis, and R. J. Tabar, *J. Pol. Sci.; Part B: Pol. Phys.* **35**, 2271 (1997).
  52. J. C. Lepers, B. D. Favis, C. Lacroix, *J. Pol. Sci.; B: Pol. Phys.* **37**, 939 (1999).
  53. D. J. Ihm and J. L. White, *J. Appl. Pol. Sci.* **60**, 1 (1996).
  54. M. Heino, J. Kirjava, P. Hietoja, and J. Seppala, *J. Appl. Pol. Sci.* **65**, 241 (1997).
  55. Pawlak, W. G. Perkins, F. L. Massey, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Pol. Sci.* **73**, 203 (1999).
  56. V. Tanrattanakul, A. Hiltner, E. Baer, W. G. Perkins, F. L. Massey, and A. Moet, *Polymer* **38**, 2191 (1997).
  57. T. L. Carté, and A. Moet, *J. Appl. Pol. Sci.* **48**, 611 (1993).
  58. T. Väinö, G.-H. Hu, M. Lambla, and J. Seppala, *J. Appl. Pol. Sci.* **63**, 883 (1997).
  59. F. P. La Mantia, R. Scaffaro, C. Colletti, T. Dimitrova, P. Magagnini, M. Paci, and S. Filippi, *Macromol. Symp.* **176**, 265 (2001).
  60. M. Xanthos, M. W. Young, and J. A. Biesenberger, *Pol. Eng. Sci.* **30**, 355 (1990).
  61. S. H. Park, K.-Y. Park, and K.-D. Suh, *J. Pol. Sci.; Part B: Pol. Phys.* **36**, 447 (1998).
  62. J. G. Park, D.-H. Kim, and K.-D. Suh, *J. Appl. Pol. Sci.* **78**, 2227 (2000).
  63. T. Y. Bae, K.-Y. Park, D.-H. Kim, and K.-D. Suh, *J. Appl. Pol. Sci.*, **81**, 1056 (2001).
  64. J. B. Jun, J.-G. Park, D.-H. Kim, and K.-D. Suh, *Eur. Pol. J.* **37**, 597 (2001).
  65. H. Cartier and G.-H. Hu, *J. Mater. Sci.* **35**, 1985 (2000).
  66. M. F. Champagne, M. A. Huneault, C. Roux, and W. Peyrel, *Pol. Eng. Sci.* **39**, 976 (1999).

67. N. Papke and J. Karger Kocsis, *Polymer* **42**, 1109 (2001).
68. M. B. Coltelli, S. Bianchi, S. Savi, V. Liuzzo, and M. Aglietto, *Macromol. Symp.* **204**, 227 (2003).
69. M. B. Coltelli, S. Bianchi, and M. Aglietto, *Polymer* **48**, 1276 (2007).
70. M. B. Coltelli, S. Savi, I. Della Maggiore, V. Liuzzo, M. Aglietto, and F. Ciardelli, *Macromol. Mater. Eng.* **289**, 400 (2004).
71. W. A. MacDonald, *Polym. Int.* **51**, 923 (2002).
72. M. B. Coltelli, I. Della Maggiore, S. Savi, M. Aglietto, and F. Ciardelli, *Polym. Degr. Stab.* **90**, 211–223 (2005); erratum **91**, 987 (2006).
73. E. Passaglia, S. Ghetti, F. Picchioni, G. Ruggeri, *Polymer* **41**, 4389 (2000).
74. M. B. Coltelli, C. Harrats, M. Aglietto, G. Groeninckx, *Polym. Eng. Sci.* **48**, 1424 (2008).
75. M. B. Coltelli, M. Aglietto, and F. Ciardelli, *Eur. Polym. Jour.* **44**, 1512 (2008).
76. M. Aglietto, M. B. Coltelli, S. Savi, F. Lochiatto, F. Ciardelli, and M. Giani, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **6**, 13 (2004).
77. P. Marechal, R. Legras, and J. M. Dekonink, *J. Pol. Sci.; Part B: Pol. Phys.* **33**, 1895 (1995).
78. M. Aglietto, M. B. Coltelli, S. Savi, I. Della Maggiore, in *Proceedings of 3rd Int. Symp. "International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials,"* Karlsruhe, 2005, p. 503.
79. S. Wu, *J. Pol. Sci.: Pol. Phys. Edn.* **21**, 699 (1983).
80. S. Wu, *Polymer* **26**, 1855 (1985).
81. S. Wu, *J. Appl. Pol. Sci.* **35**, 549 (1988).

## CONFORMATION AND CONFORMATION-DEPENDENT PROPERTIES OF CHAIN MOLECULES<sup>1</sup>

© 2009 г. Akihiro Abe

Nano-Science Research Center, Tokyo Polytechnic University, 1583 Iiyama, 243-0297, Japan  
e-mail: aabe34@xc4.so-net.ne.jp

*This paper is dedicated to the memory of Professor Nikolai A. Platé for his outstanding contributions to polymer science and his extraordinary leadership in the world scientific community. The long-lasting personal and professional relationship with Nikolai came to the end rather untimely, but his enthusiasm for science and people will always be remembered.*

**Abstract**—The rotational isomeric state treatment has been extended to elucidate conformation and conformation-dependent properties of chain molecules occurring under the condition for which some special care is required. Examples include the odd-even effect of *n*-alkane chains, dipole moment of polymethylmethacrylate (PMMA), enhancement of optical rotation of vinyl polymers, screw-sense reversal of polyaspartates, and the anisotropy of a flexible spacer involved in the main-chain liquid crystal. Major conclusions are as follows: (1) The distinct odd-even effect is a peculiar character of the methylene sequence  $-(CH_2)_n-$  attributable to its bond angle (tetrahedral) and rotational preference (*trans*). In the other chains including carbonate linkages or oxyethylene units, the correlation along the chain unnecessarily accompany the odd-even phenomenon. (2) When the meso dyad of the PMMA chain takes the *trans-trans* conformation, the two adjacent ester groups are situated at a separation of only ca. 0.27 nm. The strong dipole-dipole interaction between the two polar ester groups may be alleviated by taking a staggered arrangement. The importance of such neighbor-dependent correlation in treating dielectric properties has been pointed out. (3) The amplification of conformational asymmetry has been discussed for two seemingly dissimilar examples: i.e., flexible vinyl polymers having asymmetric side chains and tightly hydrogen-bonded  $\alpha$ -helical polypeptides. The conformation of the side chain has been elucidated for each of the enantiomeric forms of the backbone. The small free-energy difference between the two forms may cooperatively trigger a drastic effect in these polymeric systems. (4) A long oxyethylene spacer carrying mesogenic units on both terminals can be rather easily accommodated in the nematic LC phase. The nematic conformation of the spacer was found to play a crucially important role in determining the orientational order and the packing entropy of the nematic state.

### 1. INTRODUCTION

Most polymer systems include flexible segments in the backbone and/or in the pendant side groups. Flexible chains adopt a variety of spatial configurations through rotations around the constituent bonds [1–3]. A vast amount of efforts have been accumulated to understand the conformation-dependent physical properties in terms of the spatial arrangement of the chain. Energy contributions to the bond rotations are typically those from (1) intrinsic torsional potentials attributable to the bonds themselves and (2) steric repulsions and dispersion attractions between nonbonded atoms. The rotational isomeric state (RIS) model has provided an extremely useful technique in treating the subject [4–6]. For the random-coil state where only

short-range interactions are important, enumeration of all possible configurations of a given chain can be performed by the matrix multiplication of the conformational statistical weight matrix  $U_i$  defined within the RIS approximation:

$$Z = \mathbf{J}^* \left[ \prod_{i=1}^{n-1} U_i \right] \mathbf{J}, \quad (1)$$

where  $Z$  represents configuration partition function, and  $\mathbf{J}^*$  and  $\mathbf{J}$  are the row and column vectors, respectively, taking care of the initial ( $i = 1$ ) and terminal ( $i = (n - 1)$ ) bonds of the chain comprising  $n$  bonds. Having  $U_i$  properly defined for bond  $i$ , calculation of the average of any conformation-dependent properties is straightforward [4–6]. The technique has also been used in elucidating the degree of polymerization (DP)-dependence of physical properties. When the enhancement of observed values with  $n$  is marked, the phenomenon is often called a “polymer effect.”

<sup>1</sup>This work was partially supported by the Private University Frontier Research Center Program sponsored by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (Monbukagakusho), and also by a Grant-in-Aid for Science Research (20550115) of Monbukagakusho.

Departure from the random-coil condition requires some elaboration in estimating the conformational partition function. Examples include the conformation of flexible side chains articulated from the backbone [5, 6] or chain molecules involved in an ordered fluid [7]. When necessary, appropriate simulation techniques have been adopted to estimate the ensemble of existing conformers to take account of the long-range perturbation exerted by the surrounding field.

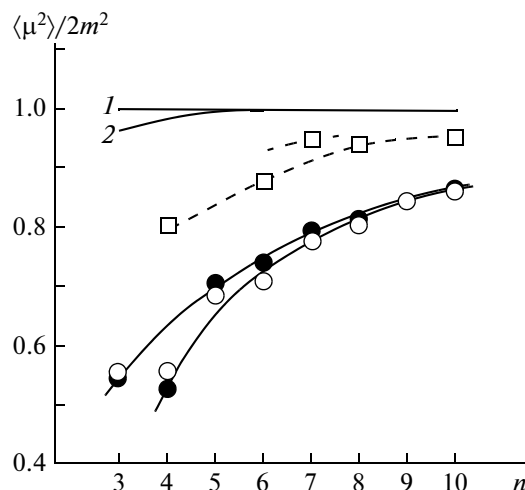
For a variety of conventional polymers, the constant-volume entropy change at the melting has been empirically found to be in good agreement with those calculated within the RIS approximation. Although the technique is well accepted for long chain molecules [8], the physical basis of such an entropy treatment is somewhat controversial [9]. In addition to the ambiguities inherent to the physical concept, the determination of thermodynamic quantities such as the latent heat and the volume change at the transition is often hampered by the fact that the crystalline state of chain molecules is quite complex. The polymer crystals are usually polycrystalline coexisting with the disordered amorphous domain. An accurate estimation of the equilibrium melting temperature defined for a perfectly aligned crystal requires a great effort [8, 10]. At the melting temperature, equilibrium usually exists between the isotropic liquid (I) and somewhat imperfect crystalline phases (C). In the last section of this article, the nematic (N) conformation and the phase transitions of segmented chain molecules, often called main-chain liquid crystals (LC) are mentioned. The uncertainties associated with the CI phase transition should be greatly relieved for the NI phase equilibrium. The nematic mesophase is highly fluid, yet accommodating various conformations of chain segments. The NI phase transition is essentially a liquid-to-liquid and usually of the first-order. It is advantageous to work with these fluid systems to settle the controversy. The results of the analysis seem to support the validity of the aforementioned entropy separation hypothesis.

In this paper, the author has chosen to mention a few informative examples of conformation-dependent properties rather than attempting to cover the topics comprehensively as a review. In all examples mentioned, the RIS approximation has been found effective in understanding the relation between the chain conformation and conformation-dependent properties of chain molecules.

## 2. ODD-EVEN CHARACTERISTIC OF CHAIN MOLECULES – ORIENTATIONAL CORRELATION ALONG THE CHAIN

### 2.1. Isolated Free Chains

Molecular dipole moments of  $n$ -alkane chains carrying dipolar substituents at the terminals,  $X(\text{CH}_2)_nX$ ,



**Fig. 1.** Characteristic dipole moment ratio  $\langle \mu^2 \rangle / 2m^2$  plotted against  $n$ . A pair of solid curves indicate variation of  $\langle \mu^2 \rangle / 2m^2$  for  $X(\text{CH}_2)_nX$  ( $\circ$ :  $X = \text{Br}$  [11] and  $\bullet$ :  $X = \text{Cl}$  [12]); the upper curve for  $n = \text{odd}$  and the lower one for  $n = \text{even}$ . Square symbols and dashed curves are used for  $H(\text{CF}_2)_nH$  [14]; the curves drawn for  $n = \text{odd}$  is tentative. Theoretical curves deduced for model chains are also included:  $\langle \mu^2 \rangle / 2m^2 = 1$  for the freely jointed chain (line 1) and  $\langle \mu^2 \rangle / 2m^2 = 1 - (1/3)^n$  for the freely rotating chain (curve 2).

( $X = \text{halogens, esters}$ ) are known to exhibit an odd-even oscillation when plotted against the number of intervening methylene units [11–13]. The relative orientation of the terminal dipoles must reflect the characteristics of the intervening hydrocarbon sequences. The average of the square of the molecular dipole moment  $\mu$  may be given as

$$\langle \mu^2 \rangle / 2m^2 = 1 - \langle \cos \theta \rangle, \quad (2)$$

where  $m$  is the magnitude of the bond dipole moment inherent to the terminal bond, and  $\theta$  is the disorientation angle defined by the two terminal dipoles. For a freely jointed chain,  $\langle \cos \theta \rangle = 0$ . For a freely rotating chain with a tetrahedral bond angle,  $\langle \cos \theta \rangle = (1/3)^n$ . In Fig. 1, experimental values are plotted for  $X = \text{Br}$  [11] and  $\text{Cl}$  [12]. For comparison, those for  $\alpha, \omega$ -difluoroperfluoro- $n$ -alkanes  $H(\text{CF}_2)_nH$  are also included [14]. The difference between the simpler model (curves 1 and 2) and the real chain immediately suggests that the correlation between the directions of the two terminal dipoles depends on the number of intervening bonds. The odd-even oscillation observed in the dilute isotropic solution rapidly attenuates with  $n$ , indicating that the effect is limited for lower members. The observed characteristics of these  $\alpha, \omega$ -disubstituted chain molecules have been analyzed within the framework of RIS approximation [14–16].

More precise bond vector analyses [17] have been carried out to study the orientational correlation of bonds in flexible chains. The chain vector connecting

the ends of the chain was evaluated in the internal reference frames defined by the first two bonds of each chain. Persistence lengths along the first bond were estimated to be 0.58 nm for polymethylene (PM) [18], 0.67 nm for polyoxymethylene (POM) [19], and 0.36 nm for polyoxyethylene (POE) [19]. The result for PM is consistent with the aforementioned odd-even character of hydrocarbon chains.

### 2.2. Compatibility of Flexible Chains with the Nematic Order

Flexible chains, which tend to form a random coil in the isotropic state, are highly incompatible with the LC order. Phase equilibrium studies indicate that chain molecules are very disruptive and thus allowed to exist only to a limited amount in LCs [20, 21]. The results of spectroscopic studies were reported for chain molecules such as *n*-alkanes or poly(oxyethylene) oligomers hosted in conventional nematic LCs. Interpretation of NMR data such as the proton dipolar and deuterium quadrupolar couplings has been attempted by various models within the RIS scheme. The results on *n*-alkanes are somewhat controversial regarding the distribution of conformers in the LC state. While simpler models predict some slight enhancement of elongated conformers [22–27], the more elaborated model has led to a conclusion that conformer probabilities are similar to those computed for the isotropic arrangements. The chord model proposed by Photinos et al. [28] has been favorably tested by various groups including the two-dimensional <sup>1</sup>H NMR analysis [29], the MD simulation [30], Monte Carlo sampling [31], and the maximum entropy approach [32]. In this connection, it may be noteworthy that the biphasic boundary lines of the phase diagram exhibit a weak odd-even oscillation when plotted against the number of the skeletal atoms of *n*-alkane solute [20]. The origin of such an odd-even phenomenon is unknown. The experimental data and the results of analysis were also reported for some oxyethylene-type chains dissolved in nematic solvents [33, 34]. The chains incorporated in nematic LCs tend to adopt more or less elongated arrangements to become more compatible with the ordered environment.

### 2.3. Flexible Tails Appended to Monomer Liquid Crystals

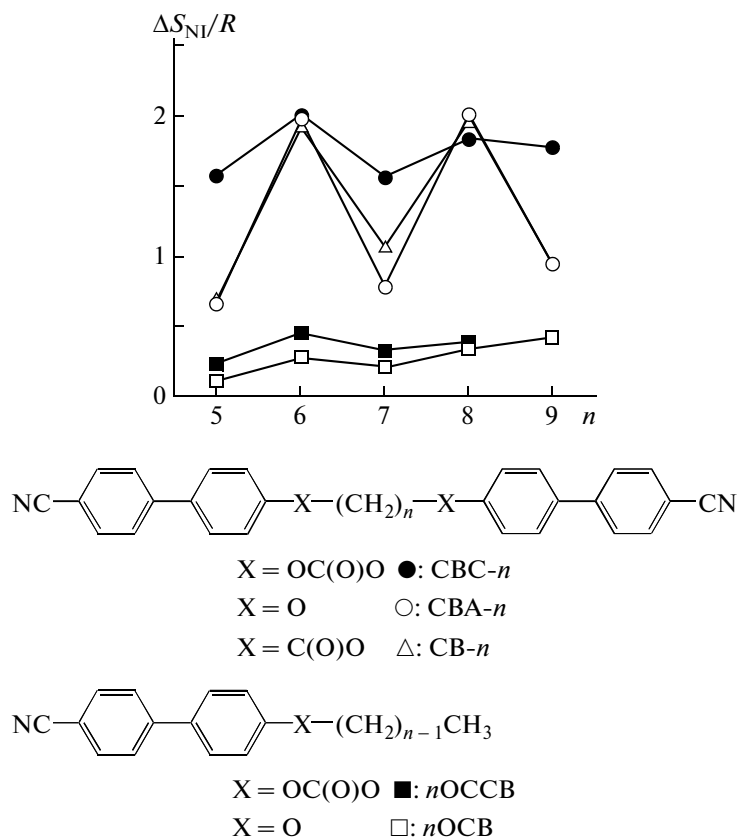
Chain segments appended to a mesogenic core unit are known to play an important role in stabilizing the anisotropic phase of monomer LCs. The NI transition temperature and the associated thermodynamic quantities sometimes exhibit a weak odd-even oscillation when plotted against the number of constituent atoms of the tail. The theoretical treatment was first attempted by Marcelja [35]. More refined treatments in consideration of the biaxiality of the molecule have been presented by Samulski and Dong [36], Emsley et al.

[37], and Counsell et al. [38], who have shown that the deuterium quadrupolar splitting data of monomer LCs such as 4-*n*-alkyl-4'-cyanobiphenyls (*n*CB) (*n* = 5, 8) or 4-*n*-alkoxy-4'-cyanobiphenyls (*n*OCB) (*n* = 3, 4, 6, 8) can be satisfactorily reproduced. Later, the same <sup>2</sup>H NMR data were shown to be equally well reproduced by a simpler model (a modified single-ordering-matrix scheme) by Abe and Furuya [39]. This model has been adopted in the analysis of dimer LCs as mentioned in the later section. All these efforts suggest that the conformational distribution of the tail tends to be somewhat restricted in the nematic environment as compared with the distribution in the isotropic phase.

### 2.4. Flexible Spacers Carrying Mesogenic Units on Both Terminals – Main-Chain Liquid Crystals

The odd-even effect is more pronounced in the main-chain type LCs comprising rigid mesogenic cores joined through a flexible spacer. The phenomenon has been first reported for dimer compounds in the pioneering work of Vorländer [40]. The simplest example of such spacers may be of the type  $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ . In these systems, the orientational order parameter of the mesogenic core axis distinctly oscillates with the number of methylene units *n*, suggesting that the order-disorder transition of the mesogenic core is coupled with the conformational changes of the flexible spacer [41, 42]. In this respect, main-chain LCs are, irrespective of their DPs, significantly different from the monomer analogs carrying flexible tails.

The effect of the functional group (X) joining the mesogenic unit (Ms) and the spacer in main-chain polymers such as  $-\text{Ms}-\text{X}-\text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{X}-$  was first pointed out by Roviello and Sirigu [43], who found that the odd-even oscillation of the latent entropy  $\Delta S_{\text{NI}}$  at the NI transition with *n* became substantially smaller when the carbonate group was used for X in place of ether or ester groups in polymer LCs. The odd-even characteristics of the phase transition behaviors  $T_{\text{NI}} = \Delta H_{\text{NI}}/\Delta S_{\text{NI}}$  have been extensively studied for dimers, trimers, and polymers, and the results are well-documented in various review articles [44–46]. In Fig. 2, the  $\Delta S_{\text{NI}}$  vs. *n* plots are compared for dimers carrying carbonate, ether, and ester linkages [47]. Except for the joint, the chemical structures of the mesogenic unit and the (PM-type) spacer are identical in these three compounds. As pointed out by Roviello and Sirigu [43], the carbonate linkage is undoubtedly the origin of the less pronounced oscillation of the series. Shown in the same figure are the values of  $\Delta S_{\text{NI}}$  observed for monomer analogs with a carbonate- and ether-type tail. The odd-even alternation is very weak for both monomer LCs. These observations suggest that the chemical structure of the linking group is also a factor affecting the thermodynamic properties of main-chain LC systems.



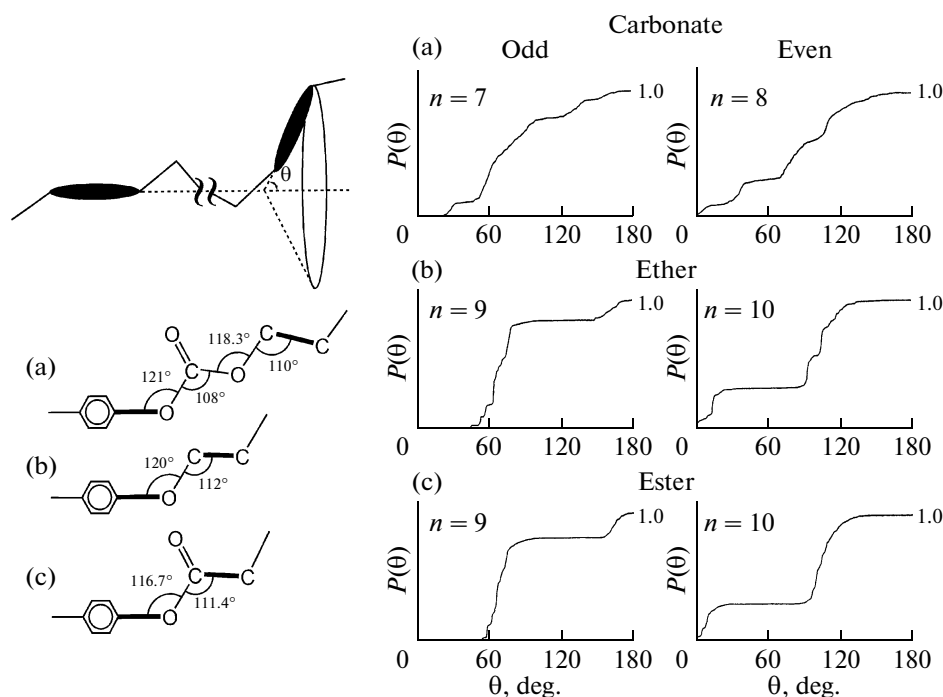
**Fig. 2.** Effect of the linking group on the odd-even character of the PM-type spacer. The transition entropy  $\Delta S_{NI}/R$  oscillates with the number of methylene units  $n$  of the spacer. The upper three curves represent the dimer, and the lower two are for the monomer LCs. The filled symbols indicate the carbonate-type dimer,  $\alpha,\omega$ -bis[(4,4'-cyanobiphenyl) oxycarbonyloxy]alkane (CBC- $n$ ; circles) and the monomer LC, 4'- $n$ -alkoxycarbonyloxy-4-cyanobiphenyl ( $n\text{OCCB}$ ; squares). The open symbols are those for the ether-,  $\alpha,\omega$ -bis[(4,4'-cyanobiphenyl)oxy]alkane (CBA- $n$ ; circles), and ester-type dimer,  $\alpha,\omega$ -bis[(4,4'-cyanobiphenyl)carbonyloxy]alkane (CB- $n$ ; triangles), and the ether-type monomer LC ( $n\text{OCB}$ ; squares).

A theoretical explanation has been put forward on the basis of the conformational distribution estimated within the RIS approximation [41, 47]. The integrated distribution curves of the disorientation angle  $\theta$  between the two successive mesogens ( $P(\theta) - \theta$ ) were calculated for spacers comprising odd and even numbers of methylene units in the isotropic conformation. Definition of  $\theta$  and the bond angles of the linking group X adopted in these calculations are listed in Fig. 3, together with the conformer distributions thus derived for the individual groups [47]. For the ether and ester-type compounds, the profiles of the bimodal distribution are distinctly different between  $n = \text{odd}$  and even (Figs. 3b, 3c). While the conformers of  $n = 9$  are mostly populated in the range  $45^\circ < \theta < 100^\circ$  and  $145^\circ < \theta < 180^\circ$ , the fractional ranges of  $n = 10$  are  $0 < \theta < 30^\circ$  and  $85^\circ < \theta < 130^\circ$ . The mutual orientation of the mesogenic cores on both terminals of the spacer is antiparallel at  $\theta = 0$  and parallel at  $\theta = 180^\circ$ . In the nematic state, the conformers incompatible with the uniaxial potential field should be suppressed. Selection of conformers according to this rule intuitively suggests that the conformer distribution may

yield an odd-even trend with  $n$  for the ether and ester series. When the linking group X is replaced by the carbonate group (Fig. 3a), the bimodal character of the distribution curve is largely lost, and the distinction between those calculated for  $n = 7$  (odd) and 8 (even) becomes obscure. The RIS analysis indicates that the angular distribution is affected by the tilting angle  $\phi$  of the first bond of the spacer  $\text{C}_1-\text{C}_2$  with respect to the mesogenic core axis (shown by the bold lines in Fig. 3). While  $\phi$  is estimated to be  $5.3^\circ$  and  $8^\circ$ , respectively for the ether (Fig. 3b) and ester group (Fig. 3c),  $\phi$  amounts to  $21.3^\circ$  with the carbonate linkage (Fig. 3a). The bond angles associated with the carbonate group ( $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ ) is responsible for the depression of the odd-even effect.

The distinct odd-even alternation in the NI transition entropy  $\Delta S_{NI}$  is a character inherent to the PM-type spacers. When oxyethylene-type spacers  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_x-$  ( $n = 3x$ ) are used, irrespective of the parity of  $n$ , the  $\Delta S_{NI}$  vs.  $n$  plot tends to decrease monotonically with some tiny bumps [48]. The odd-even trend characteristic of the tetrahedrally bonded chain





**Fig. 3.** Definition of the disorientation angle  $\theta$  and the bond angles of the linking groups X used in the RIS analysis: (a) carbonate, (b) ether, and (c) ester. The tilting angles  $\phi$  between the first bond of the spacer and the mesogenic core axis (bold lines) are estimated to be 21.3°, 5.3°, and 8°, respectively, for the carbonate, ether, and ester group. Integrated distribution curves  $P(\theta)$ – $\theta$  calculated for three linking groups: (a) carbonate, (b) ether, and (c) ester. Since the profiles of the curve remain almost invariant for a given parity of  $n$ , only typical examples are shown for each group.

system is rapidly smeared out by the conformational disordering due to the *gauche* preference around the OC–CO bond of the POE-type spacer. These observations let us to conclude that the orientational correlation along the chain unnecessarily accompanies the odd-even phenomenon. More details of the nematic conformation and its thermodynamic role will be discussed in Section 4.

### 3. CONFORMATIONAL CORRELATION BETWEEN THE SKELETAL BACKBONE AND THE PENDANT SIDE GROUPS

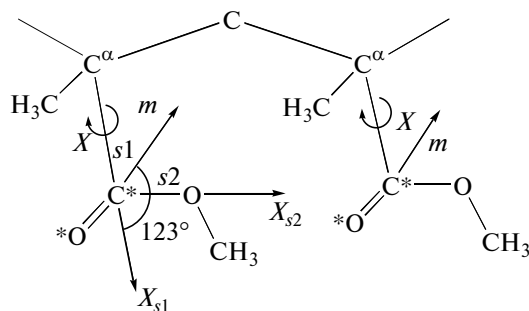
When the asymmetric site is located on the skeletal backbone, estimation of its effect on the adjacent bond rotation is straightforward according to the expression set forth in Eq. (1). The pseudo-asymmetric character of vinyl-type polymers is a well-known example. For vinyl polymers, stereochemical configurations of the asymmetric –CHR– groups of the chain can be customarily treated by defining  $U_m$  and  $U_r$  matrices, respectively, for the meso and racemo dyads. The partition function can then be obtained by the sequential multiplication of the statistical weight matrices in a given order [4–6].

The effect of longer side chains was first taken into account in the treatment of the unperturbed end-to-end dimension of polybut-1-ene [49], in which the

spatial placements of the terminal methyl group ( $\beta$ -carbon) of the side chain requires some elaboration in the expression of the corresponding statistical weight matrix. The methyl group may have steric interactions of the first- (three bonds apart) or second-order (four bonds apart) with the methylene or methine groups of the backbone. To alleviate such steric conflicts, rotations around the relevant bonds in the backbone as well as the pendant side chain must be cooperatively adjusted. In vinyl polymers, the substituted carbons are arranged side by side at an interval of 0.254 nm. When the pendant group is polar or bulky, additional attention must be paid for the short-range interaction between the adjacent groups [4–6, 50].

#### 3.1. Conformation-Dependent Side-Chain – Side-Chain interactions

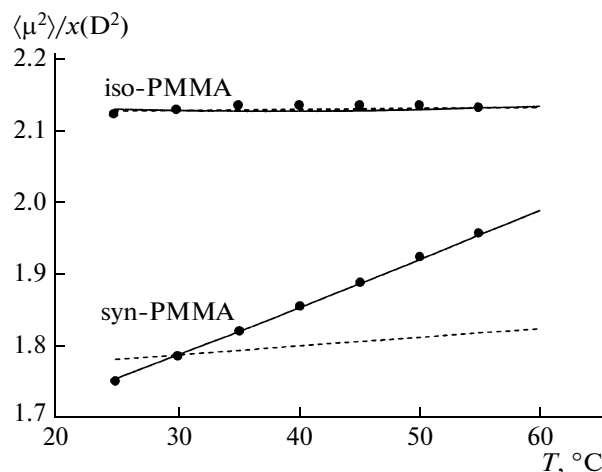
A familiar example is polymethylmethacrylates (PMMA) –[CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(C(=O)OCH<sub>3</sub>)]<sub>x</sub>–, carrying the ester groups in the side chain [51]. Special care is required for the *trans-trans* conformation of the meso dyad, where an alternate orientation of the two neighboring ester groups may be preferred. The statistical weight matrix  $U_i$  given in Eq. (1) may be expanded to accommodate the rotational characteristics of the side groups as required in the treatment of the dipole moment of PMMA, and the alternative orientation of the



**Fig. 4.** Portion of a PMMA chain having a planar *trans* conformation. The pendant ester groups ( $C^*=O^*$ ) are taken to be *trans* to the  $C-CH_3$  bond. In this diagram, the arrangement of the neighboring ester dipoles is nearly parallel.

ester group between the two states ( $\chi = 0$  or  $\pi$ ) can be taken into account. Bernoullian probabilities are introduced to consider the preference between these orientations:  $\lambda$  for  $\chi = 0$  and accordingly  $(1 - \lambda)$  for  $\chi = \pi$ . As easily shown by a proper model, an exceptionally strong dipole-dipole interaction may take place when the two successive skeletal bonds of a meso dyad are in the *tt* state (cf. Fig. 4). If the two adjacent ester groups take the same orientation, i.e.,  $(\chi, \chi') = (0, 0)$  or  $(\pi, \pi)$ , the dipoles must be situated nearly parallel to each other at a separation of only ca. 0.27 nm [51]. An alternate orientation such as  $(\chi, \chi') = (0, \pi)$  or  $(\pi, 0)$  would be more favorable in the *tt* state. Following the previous notation, we assign a probability  $\lambda'$  to the alternate orientation and, accordingly,  $1 - \lambda'$  to the synchronized arrangement for the *tt* state of the meso dyad.

The agreement with experimental results [52, 53] was found to be reasonable for syn-PMMA at around  $\lambda = 0.270$ . For the iso-PMMA chain, however, the calculated dipole moment substantially exceeds experimental values over the whole range of  $\lambda$ . The effect of  $\lambda'$  was then examined for the iso-PMMA chain,  $\lambda$  being kept at 0.270. The observed value ( $\sim 2.13 D^2$ ) [52, 53] was reproduced around  $\lambda' = 0.865$ . To facilitate comparison with the experimental results reported by Shima et al. [53], the temperature dependence of the  $\langle \mu^2 \rangle / x$  value is shown for the PMMA sequence for the isotactic and syndiotactic chains (Fig. 5). To optimize the agreement between the calculated and experimental results, the values of  $\lambda$  and  $\lambda'$  are slightly adjusted. Shima et al.'s experimental results were most satisfactorily reproduced by adopting a set of values  $\lambda = 0.214$  and  $\lambda' = 0.883$  at the temperature of 30°C. The dashed curves were derived by the calculation using these values of  $\lambda$  and  $\lambda'$  for the entire range of temperature. As seen in Fig. 5, the slope of the calculated curve is still much smaller than that observed for the syndiotactic chain. The discrepancy can be fixed by allowing the temperature dependence of the orientation probabilities  $\lambda$  and  $\lambda'$ . With increasing temperature,



**Fig. 5.** The temperature dependence of the mean-square dipole moment  $\langle \mu^2 \rangle / x$ . The broken curves represent the results calculated by using fixed values of  $\lambda = 0.214$  and  $\lambda' = 0.883$  at all temperatures. The solid curves are those obtained by assuming the orientation parameters to vary with temperature:  $\lambda = 0.214 + 0.272 \times 10^{-2} (T - 30)$  and  $\lambda' = 0.883 - 0.920 \times 10^{-3} (T - 30)$ ,  $T$  being the temperature in °C. Experimental data of Shima et al. [53] are indicated by filled circles (measured in benzene).

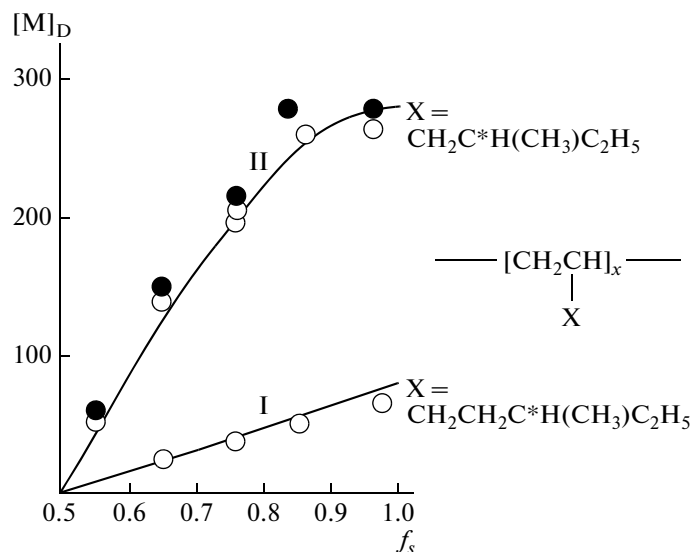
the rotation of the side bond should tend to be more activated, and, as the results, the magnitudes of  $\lambda$  and  $\lambda'$  should shift toward the equal probability of 0.5. The solid curves were derived by assuming  $\lambda$  and  $\lambda'$  to vary linearly from 0.214 to 0.282 and from 0.883 to 0.860, respectively, with the increase of temperature from 30 to 55°C. The observed results were then satisfactorily reproduced for both iso-PMMA and syn-PMMA:  $d \ln \langle \mu^2 \rangle / dT = 0.608 \times 10^{-4} K^{-1}$  for iso-PMMA and  $3.592 \times 10^{-3} K^{-1}$  for syn-PMMA.

The dipole moment of poly(alkyl acrylate)s has been treated by essentially the same procedure. Experimental observations were found to be satisfactorily reproduced with  $\lambda = 0.3 \sim 0.4$ , indicating that the *trans* conformation is more preferred for the ester group. The orientational correlation  $\lambda' = 0.8 \sim 0.9$  suggests that the meso-*tt* effect is substantial.

When the structure of the side chain is bulky such as in poly(4-methylpent-1-ene), numerous short-range steric overlaps take place between the neighboring side groups. An elaborate theoretical treatment of such steric exclusion has been attempted by Wittwer and Sutter [5, 6, 54].

### 3.2. Amplification of Conformational Asymmetry – a Polymer Effect

Molecular asymmetry is a very common feature in polymers. Polymers often prefer to take a helical backbone alignment in the crystalline state as well as, at least partially, in the melt. Under the influence of an asymmetric site, one of the screw sense may be more



**Fig. 6.** Comparison of observed mean residue rotations  $[M]_D$  and those calculated for poly(R)(S)-5-methylhept-1-ene (I) and poly(R)(S)-4-methylhex-1-ene (II), plotted against copolymer composition  $f_s$  ( $S$  is residue fraction) in the range 1.0–0.5. Experimental points were those observed on unfractionated ( $\circ$ ) and on cyclohexane soluble fractions ( $\bullet$ ) [59]. The solid curves were calculated for moderately blocked structures.

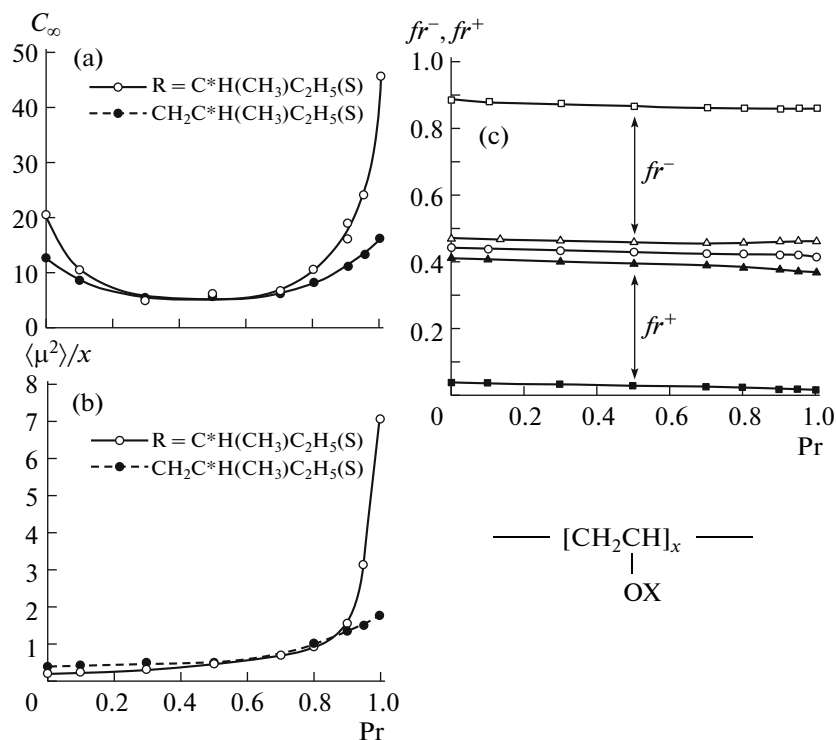
stabilized than the other. The molecular asymmetry may be enhanced due to the conformational cooperativity along the chain, which may give rise to a “polymer effect” [55]. The spatial configuration of polymer chains varies sensitively with the stereochemical composition of the skeletal backbone or the pendant groups.

**3.2.1. Enhancement of optical rotatory power and the observed majority rule.** The optical rotation of poly- $\alpha$ -olefins  $-\text{[CH}_2\text{CHX]}_x-$  may be largely enhanced relative to the monomer analogs, depending on the location of the asymmetric site in the side chain. The phenomenon is known as a classical example of polymer effect [56]. The molecular mechanism has been reasonably well elucidated according the empirical Whiffen–Brewster’s bond-additivity rule [57] by estimating the contribution from the side-chain conformation for each given spatial arrangement of the backbone. The conformational partition function (Eq. (1)) thus takes account of the free-energy imbalance between the two opposite helical units brought about under the influence of chiral side groups [58]. The enhancement of optical activity is therefore larger when the asymmetric center is located at the  $\alpha$  or  $\beta$  position with respect to the main chain, and such polymer effect attenuates very rapidly as the number of carbon atoms between the asymmetric center and the backbone chain exceeds two, i.e.,  $\gamma$  or  $\delta$ . As shown in Fig. 6, copolymers comprising (R)- and (S)-4-methylhex-1-ene ( $X = \text{CH}_2\text{C}^*(\text{H})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ ) exhibit sizable

deviation from linearity in the optical rotation vs. copolymer composition plot [59]. In this polymer system, optical rotatory properties do not much depend on the tacticity along the chain. The results indicate that the minor component of the copolymer obeys the majority rule. In contrast, copolymers comprising (R)- and (S)-5-methylhept-1-ene ( $X = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^*(\text{H})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ ) gives a nearly linear relation. These experimental observations are favorably reproduced by the theoretical calculation [60] as indicated in Fig. 6. As easily demonstrated by a molecular model, the preferred arrangements of the skeletal C–C bond are largely affected by the presence of a methyl-branch at the  $\beta$  position of the side chain (cf. curve II).

**3.2.2. Other examples of conformational asymmetry.** Pino and Luisi [61] reported that the optical rotatory power of poly((S)-1-methylpropyl vinyl ether) (cf. Fig. 7) was about 10 times larger than that of the model compound. As discussed above, a large enhancement of optical activity should arise from the disparity between the left- ( $fr^-$ ) and right-handed conformation ( $fr^+$ ) of the skeletal bonds along the chain. Other conformation-dependent properties such as the characteristic ratios of the end-to-end distance as well as dipole moment do not exhibit any extraordinary behaviors. The results of the RIS analysis are shown in Fig. 7 [62]. While the experimental values of (a)  $C_\infty$  and (b)  $\langle \mu^2 \rangle / x$  are well reproduced for moderately isotactic chains ( $Pr = 0.7\text{--}0.8$ ), (c) the imbalance between  $fr^-$  and  $fr^+$  is markedly high for the polymer having  $X = \text{C}^*(\text{H})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ (S) regardless of the isotacticity  $Pr$ , indicating that the steric hindrance imposed by branching at the  $\beta$  position in the side chain is substantial. Such effect becomes smaller for the polymer with a branch at the  $\gamma$  position, i.e.,  $X = \text{CH}_2\text{C}^*(\text{H})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ (S). It is interesting to note here that the ratio of the two fractions  $fr^-/fr^+$  remains amazingly invariant in each case over the entire range of tacticity while the geometrical (end-to-end distance) or orientational properties (dipole moment) vary drastically in the vicinity of  $Pr = 1.0$ . These results indicate that a large enhancement in the optical activity is simply due to the neighbor-dependent character of vinyl polymer chains, but not much to do with the stereoregularity  $Pr$  along the backbone.

Polyaldehydes such as poly((R)-citronellal) also present an interesting example of the enhancement in the optical rotator power [63]. The backbone of these polymers is inherently helical since the constituent  $-\text{C}-\text{O}-$  bond strongly prefers to take a gauche conformation. Introduction of an asymmetric site at the  $\alpha$  or  $\beta$  position of the side chain leads to disproportionation in the population of the two opposite screw arrangements. In consideration of the higher cooperativity of the backbone conformation, a larger amplification of the molecular asymmetry is anticipated.



**Fig. 7.** (a) Characteristic ratios  $C_\infty$  of the unperturbed dimension, (b) mean-square dipole moments per repeat unit  $\langle \mu^2 \rangle / x$ , and (c) fractions of the left-handed ( $f_r^-$ ) and right-handed helical conformations ( $f_r^+$ ) calculated for poly(alkyl vinyl ether)s  $-[CH_2CH(OX)]_x-$  carrying asymmetric side chains.  $Pr$  designates the probability of a meso placement (isotacticity). In (c), the open (□) and filled squares (■) indicate the results obtained for  $X = C^*H(CH_3)C_2H_5(S)$ , and the open (△) and filled triangles (▲) for  $X = CH_2C^*H(CH_3)C_2H_5(S)$ . For a symmetric side chain,  $f_r^- = f_r^+$ , the results are shown by the open circles (○).

A similar phenomenon has been observed for optically active polyisocyanates by Goodman and Chen [64].

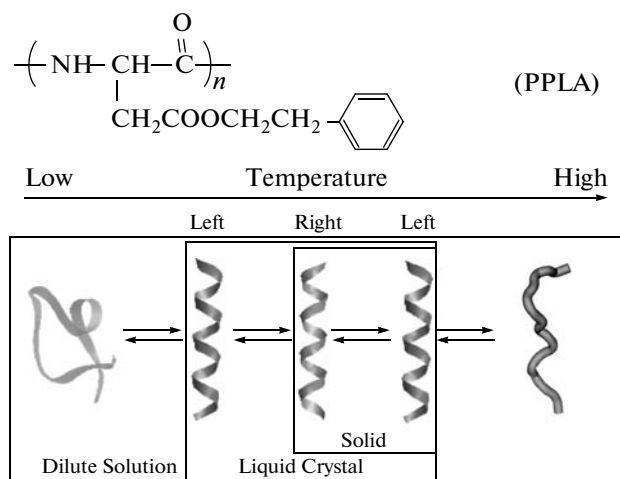
One of the most fascinating examples of this kind has been reported by Green and his group [65], who synthesized various chiral polyisocyanates. When the (R)-hydrogen was replaced by a deuterium at the  $\alpha$  or  $\beta$  position of the side chain, e.g., poly((R)-1-deuterio-*n*-hexylisocyanate), the optical rotatory power was significantly enhanced relative to the precursor monomer. Since the polymer backbone consists of relatively stiff helical screw, a small amount of stereochemical preference in the side chain is enough to cause a remarkable effect. The screw-sense inversion of polyisocyanates has been theoretically interpreted by Lifson et al. [66] and Sato, Teramoto et al. [67]. More recently several new backbone structures have been introduced in this class: polyacetylenes [68], polyisocyanides [69], and polysilanes [70] have been reported to exhibit unique optical rotatory behaviors under certain conditions. In some examples, lateral hydrogen bond contact between the neighboring side groups seems to facilitate the helical conformation [71]. Another interesting example to be mentioned is reported by Maeda and Okamoto [72], who have found that poly(phenylisocyanate)s carrying asymmetric side groups, e.g., poly(3-[(S)-2methylbutoxy]phenyl iso-

cyanate), may exhibit a reversal of the sign of optical rotation due to the helix-sense inversion [73] in dilute solution. In these polymers, the asymmetric site is separated by a longer spacer than the previous examples.

On the extreme, Okamoto et al. [74] have produced spiral polymers having a single screw sense by introducing bulky asymmetric side groups onto otherwise a moderately flexible chain. When the side groups become very bulky, steric overlaps between the neighboring side groups may be prohibitively severe for the rotation around the intervening bonds. Optically active poly(triphenylmethyl methacrylate) has been commercially adopted for the optical resolution of racemic mixtures [75].

### 3.3. Helix-Sense Inversion of Poly( $\beta$ -phenethyl L-aspartate) – a Zipper Rewinding of the $\alpha$ -Helical Hydrogen-Bond Network

Polypeptides are essentially very flexible chains which may adopt a variety of spatial configurations. One of the most important secondary structures is the  $\alpha$ -helix (3.6 aminoacids per turn), where the intramolecular hydrogen bond between residues  $i$  and  $(i + 4)$  is responsible for the compact rodlike backbone. Among



**Fig. 8.** A diagram of the conformational transition of PPLA observed in various states.

various polypeptide chains, poly(aspartic acid ester)s are unique in a sense that they may be either in the right- or in the left-handed arrangement depending on the chemical structures of the ester group of the side chain and the nature of the surrounding media, i.e., solvent or temperature [76]. In Fig. 8, conformational transitions observed for poly( $\beta$ -phenethyl L-aspartate) (PPLA) under various conditions are illustrated, which include two helix-coil and two helix-helix transitions [77]. Under a properly chosen condition, the phase transitions of PPLA can be observed four times,

thus five phases, under a polarizing microscope by just adjusting the temperature: I(flexible rod)–LC(L)–LC(R)E LC(L)–I(coil) [78].

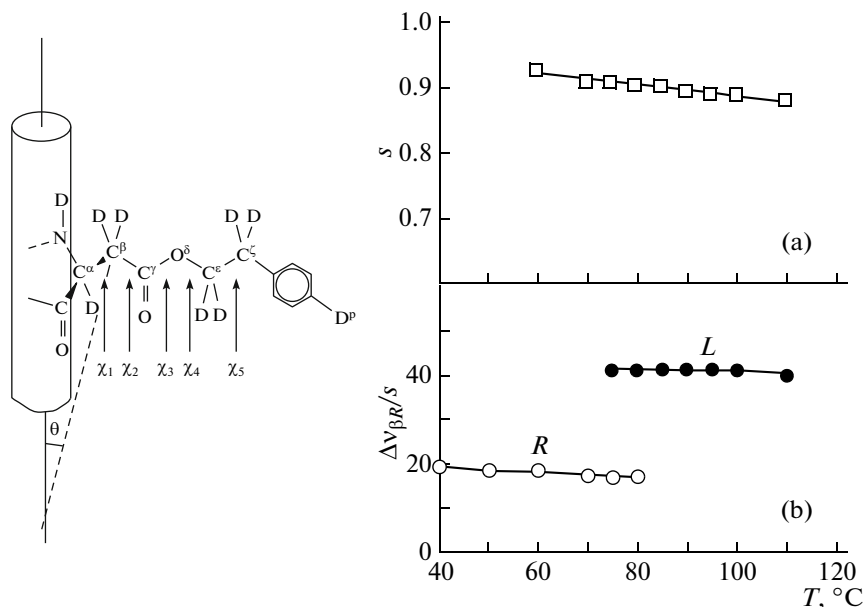
The mechanism and the cause of the highly cooperative helix-sense reversal have been investigated in various states such as a dilute isotropic, moderately concentrated LC, and the solid phase. Here we are most interested in the conformational changes around the innermost bond pair ( $\chi_1, \chi_2$ ) of the side chain. As has been demonstrated in the previous examples, these are the groups most strongly interact with the main chain. Shown in Fig. 9 are the results of  $^2\text{H}$  NMR measurements in the lyotropic LC state. Under the experimental condition employed in the conventional NMR measurements, the orientational order parameter of  $\alpha$ -helical axis  $s$  can be defined as

$$s = (2/3)\Delta\nu/q_h, \quad (3)$$

where  $\Delta\nu$  represents the observed quadrupolar splittings for the N–D or  $\text{C}^\alpha$ –D bond, and  $q_h$  is the component of the quadrupolar interaction tensor along the  $\alpha$ -helical axis (see Fig. 9a). Quadrupolar splittings due to side-chain CD bonds may be expressed as

$$\Delta\nu = (3/2)(e^2qQ/h)_{\text{CD}}[(3\langle\cos^2\theta\rangle - 1)/2]s, \quad (4)$$

where  $(e^2qQ/h)_{\text{CD}}$  is the quadrupolar coupling constant of a given CD bond,  $\theta$  indicates the inclination of the CD bond relative to the molecular axis as illustrated in Fig. 9, and the angle brackets designate an average taken over all conformations of the side chain (see Fig. 9b). With the value of  $s$  obtained through Eq. (3), Eq. (4) permits an estimation of the orientational or-



**Fig. 9.** Definition of the order parameter  $(3\langle\cos^2\theta\rangle - 1)/2$  of the side chain CD bond with respect to the  $\alpha$ -helical backbone. Deuterium quadrupolar splittings were observed in the lyotropic LC state in trichloroethane (25 vol %). While (a) the orientational order parameter  $s$  of the backbone does not exhibit any discontinuity over the observed temperature range, (b) the ratio  $\Delta\nu_{\beta R}/s$  changes abruptly around  $85^\circ\text{C}$  indicating a sharp conformational transition.

der  $(3\langle\cos^2\theta\rangle - 1)/2$  for given CD bonds. In practice, a fully deuterated PPLA sample was prepared, and all the data collected were used in the RIS simulation to elucidate the conformer fraction under given conditions [79].

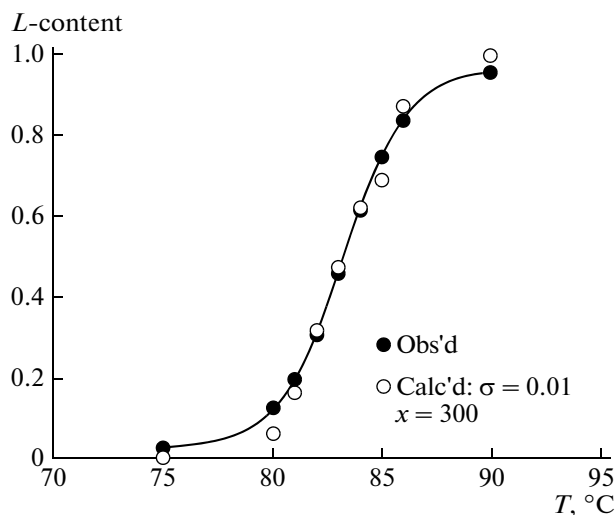
In the right-handed  $\alpha$ -helical regime, the preferred form of the first two bonds was found to be  $\chi_1\chi_2 = tt$ , leading to an extended side-chain conformation in the direction perpendicular to the  $\alpha$ -helical axis. The corresponding arrangements in the left-handed form are more or less evenly distributed among three states,  $g^-t$ ,  $tt$ , and  $g^-g^+$ , or in other words, the side-chain conformations are more proliferated when the backbone is in the left-form. These results immediately suggest that the primary cause leading to the helix-helix transition may be traced back to the difference in the conformational entropies of the side chain associated with the two opposite  $\alpha$ -helical regimes. Since the  $\alpha$ -helical backbone is stabilized by the hydrogen bonds arranged in a highly cooperative manner, the reversal of the helical screw sense between the two antipodes should occur abruptly, and may be regarded as a pseudo first-order type [77]. The deuterium NMR analysis further indicates that during the rewinding of the backbone chain from the right- to left-form or vice versa, the orientation of the main chain remains unaffected by the helix inversion (cf. Fig. 9).

The thermal transition may be most efficiently followed by the  $^2\text{H}$  NMR technique in the lyotropic nematic LC state by using a PPLA sample deuterated at the  $\beta$ -methylene group of the side chain. As shown in Fig. 10, the fraction vs. temperature curve thus obtained was found to be satisfactorily reproduced by the theoretical calculation formulated on the basis of a zipper-type transition scheme [80].

As shown in Fig. 8, PPLA exhibits a reentrant transition to the left-handed form in the presence of denaturant acid with decreasing temperature, indicating that the conformation of the side chain is more effectively affected by the solvent at low temperatures. The conformational free-energy difference between the two  $\alpha$ -helical regimes approaches zero at certain point, where the transition takes place. We believe that the inversion of the  $\alpha$ -helical screw sense proceeds through essentially the same mechanism as described for the high-temperature transition.

#### 4. NEMATIC CONFORMATION OF MAIN-CHAIN LCS AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS

The  $^2\text{H}$  NMR technique has been shown to be very useful in studying the orientational characteristics of nematic LCs [81]. Under an NMR magnetic field, the axis of the nematic domain tends to align along the applied field, and thus the resulting LC phase is taken to be of a mono-domain texture. The order parameters  $s_{ZZ}^M$ , and  $s_{XX}^M - s_{YY}^M$  of the mesogenic core can be accu-

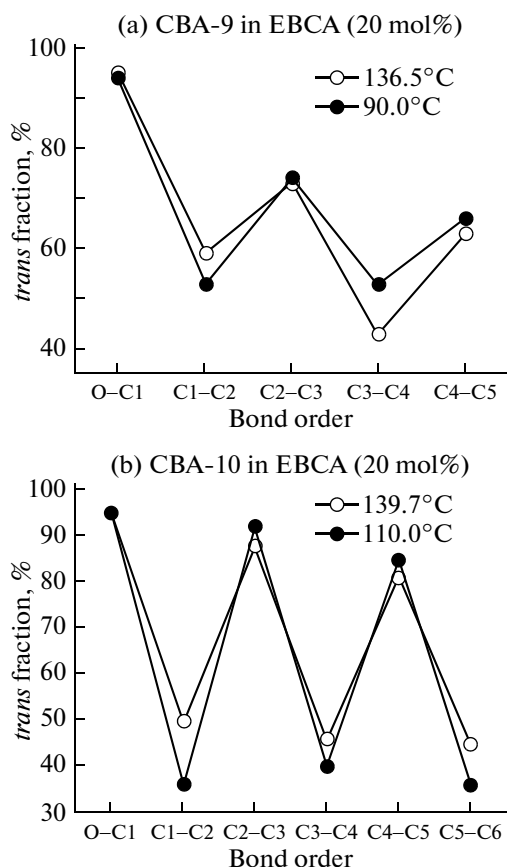


**Fig. 10.** Comparison of theory with experiment: Screw-sense reversal of PPLA in the LC state, observed by  $^2\text{H}$  NMR in trichloroethane (25 wt%). Values of DP ( $x$ ) and the instability parameter ( $\sigma$ ) adopted in theoretical calculations are given in the diagram [80].

rately determined from the observed dipolar  $D_{\text{HD}}$  and quadrupolar splittings  $\Delta v_0$ : the biaxiality  $s_{XX}^M - s_{YY}^M$  is normally small in the nematic state. The conformation of the spacer can be estimated by using samples carrying a per-deuterated sequence. With a properly defined molecular axis  $Z$ , it can be shown that the ratios such as  $\Delta v_i/s_{ZZ}$  and  $\Delta v_i/\Delta v_j$  ( $i \neq j$ ) are the quantity which solely depends on the spacer conformation. Here  $\Delta v_i$  is the deuterium quadrupolar splitting due to the  $i$ th methylene unit, and  $s_{ZZ}$  is the orientational order parameter of the molecular axis. From the analysis of the spectra, these ratios were found to remain nearly invariant with temperature. These observations support the idea that the nematic state is populated with an ensemble of "nematic" conformers. The characteristic feature of the nematic ensemble elucidated above are put together in a simple illustration depicted in Fig. 11, which includes nematic arrangements of main-chain LCs in contrast to those of the adjacent isotropic and crystalline phase [82].

In practice, a group of nematic conformers has been elucidated for a dimer compounds, CBA- $n$  ( $n = 9, 10$ ) (see Fig. 2 for chemical structures) by performing an iterative RIS calculation starting from the isotropic conformer distribution map defined as a function of the disorientation angle of mesogenic core with respect to the molecular axis until the experimentally observed quadrupolar splitting ratios ( $\Delta v_i/\Delta v_0$ ) are satisfactorily reproduced [82–84]. Through this process, the conformers incompatible with the nematic order are eliminated from the group. The results shown in Fig. 12 are those obtained in the nematic mixture with a monomer LC, 4'-ethoxybenzilidene-4-

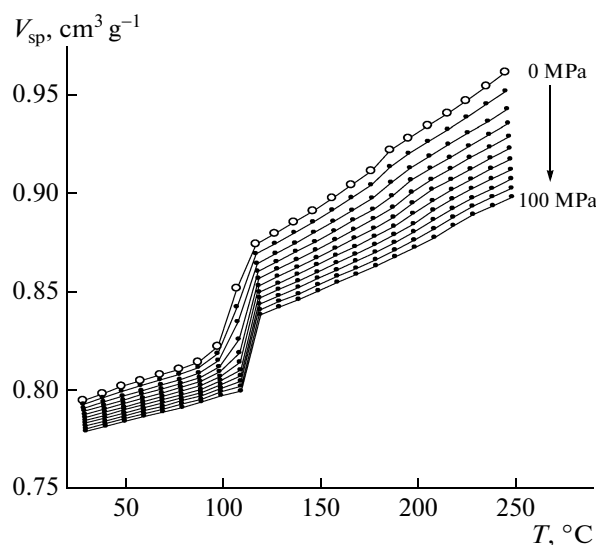




**Fig. 12.** Conformations of the internal O–C and C–C bonds of CBA- $n$  ( $n = 9$  and  $10$ ) in the nematic mixture with EBCA (20 mol%), observed at temperatures as indicated. The fraction of the *trans* conformer estimated from the deuterium quadrupolar splitting data are shown in the order from the terminal to the central bond.

examined samples, assuring that this is a characteristic behavior of thermotropic LCs. The magnitude of  $\alpha_N/\alpha_I$  is slightly enhanced in MBBE-6 relative to the other LCs. As known from various thermodynamic theories of polymer liquids,  $\alpha$  is closely related to the free volume of the liquid [96, 97]. The discrete enhancement in  $\alpha$  on crossing the NI border from the I phase (i.e., on cooling) may suggest a mechanism such that steric constraints due to the excluded volume effect are alleviated by the spatial rearrangement of mesogenic cores, and the associated ordering of the entire molecule (mesogen and flexible segments) gives rise to an increase in the free volume. These considerations lead to a conclusion that while the macroscopic volume diminishes at the transition, the constituent molecules gain higher freedom. The Maier–Saupe attractive interactions [98] alone cannot provide a satisfactory explanation.

As well-known, the orientation-dependent attractive interactions are the most important driving force to form liquid crystalline phase [98]. The flexible chain segments inevitably adopt a one-dimensional



**Fig. 13.** Specific volume vs. temperature relations for MBBE-6 from 10 to 100 MPa, measured in the isothermal mode by raising temperature. The uppermost curve (open circles) indicates the extrapolated values to zero pressure.

nematic order. In principle, therefore, the transition entropy  $(\Delta S_{NI})_V$  after corrected for the volume change at the I/N boundary must include the contribution from this source in addition to the conformational entropy change due to the flexible spacer:

$$(\Delta S_{NI})_V = \Delta S^{\text{orient}} + \Delta S^{\text{conf}}, \quad (5)$$

where  $\Delta S^{\text{orient}}$  designates the orientational entropy change [41]. In a series of studies on dimer and trimer LCs [82–84, 86, 91], the values of  $(\Delta S_{NI})_V$  obtained from  $PVT$  measurements was found to be nearly comparable to those of the conformational entropy  $\Delta S^{\text{conf}}$  calculated according to the relation

$$\Delta S^{\text{conf}} = k \ln Z + kT d \ln Z / dT \quad (6)$$

on the basis of the conformer population derived from the <sup>2</sup>H NMR/RIS analysis. These experimental observations suggest that contribution from the  $\Delta S^{\text{orient}}$  term is relatively minor in Eq. (5). Since the NI phase transition takes place between the two fluid states, obscure contribution from the so-called communal entropy can be safely ignored [99]. The ratios of the transition entropies before and after the volume correction  $(\Delta S_{NI})_V / (\Delta S_{NI})_p$  was found to be  $0.63 \pm 0.05$  and 0.2–0.4, respectively, for MBBE-6 and  $n$ CBs. In brief, the major contributors to the transition entropies of dimers and higher analogs are quite different from those of conventional monomeric LC compounds [100].

## 5. CONCLUDING REMARKS

The conformation of flexible chain molecules is easily subject to various perturbations. The orienta-



A brief summary of the volume-temperature characteristics of nematic LCs

Compound	$T_{NI}$ , K	$\Delta V_{NI}/V_1$ , %	$\alpha_N/\alpha_1$
5CB <sup>a*</sup>	308.1	0.25	1.25
6CB <sup>a*</sup>	302.5	0.27	1.11
CBA-9 <sup>**</sup>	447.2	1.5	1.06
CBA-10 <sup>**</sup>	463.2	1.7	1.21
CBA-T9 <sup>***</sup>	473.2	1.4	1.16
CBA-T10 <sup>***</sup>	487.2	2.3	1.15
MBBE-6 <sup>**</sup>	455.7	0.51	1.38
PBA-Copolymer <sup>****</sup>	508.5	2.3	1.16

\* Monomeric LC.

\*\* Dimeric LC.

\*\*\* Trimeric LC.

\*\*\*\* Polymeric LC.

<sup>a</sup> Estimated from the *PVT* data reported by Sandmann [92].

tional correlation persists over a long range under one-dimensional potential field. In other words, the direction of a given bond is influenced by the directions of bonds far apart along the chain. Under such circumstances, the random-coil assumption is no more valid. The <sup>2</sup>H NMR method have been widely used to determine the orientational order of a given bond carrying deuterium. A proper recognition of a molecular axis may facilitate the transformation of the observed order parameter of the CD bonds from the laboratory reference frame to the reference frame affixed to the molecule, thus enabling the elucidation of the conformation of the flexible segment. Our scheme is admittedly simple. When carefully used however, as demonstrated in various applications, the results of the analysis is quite consistent with the other observations.

Amplification of the optical rotation in polymeric systems has been rigorously interpreted in terms of the statistical mechanics of chain molecules including the articulated side groups. In accord with the increasing interest in helical polymers, a variety of new structures or new principles leading to the stabilization of one of the enantiometric helical forms in solution have been frequently reported. In some examples, screw-sense reversals are observed due to the rearrangement of the skeletal backbone. In this article, an intelligent use of hydrogen-bond networks found in the pseudo-first-order helix-helix transition of polyaspartates is mentioned. Poly(aspartic acid) esters are known to exhibit the screw-sense reversal even in the solid state [101].

In Section 4, the phase transition entropies of chain molecules, after corrected for the volume change, are compared with the conformation entropies derived by using the RIS analysis of a single chain. The transition entropies estimated in these two different methods exhibit good correspondence for both crystallization and liquid-crystallization. The impor-

tance of the conformation entropy in determining the physical properties of the aggregated bulk state has thus been demonstrated. The conformation entropy is not the only conceivable entropy for the polymer systems however. In LCs, the role of the orientational entropy along the polymer chain should not be underestimated. These are the forthcoming subjects inviting us to pursue.

In the statistical thermodynamics of polymers, the lattice theories constructed on the basis of the random conformation of chains have been successfully applied to various *PVT* properties of polymers in the melt. In these theories, an arbitrarily chosen portion of a given chain molecule called segment serves as a unit interspersing the configuration space available to the system. The intermolecular degrees of freedom of segments constituting the chain are often expressed as  $3c$  after Prigogine [102], although the definition of parameter  $c$  is not clearly understood. Assuming that the internal degrees of freedom are independent of the external environment, the configurational partition function  $Z_{en}$  of the ensemble can be formulated in terms of the cell partition factor and the mean interaction energy contribution  $E$ :

$$Z_{en} = Z_{ext}^{3cN} \times \exp(-E/kT) \quad (7)$$

Mean-field theories constructed in this manner are shown to be very useful for liquids of simple globular as well as polymeric chain molecules [96, 97, 102]. In this expression,  $c$  is the only factor representing the neighbor-dependent character of the segment in the individual chain molecules. The values of  $c$  estimated from experimental data however exhibit little correlation with the conformational characteristics, such as flexibility or stiffness, of the chain, i.e., the physical quantities which can be defined within the framework of the RIS scheme. I should like to point out the need of a refined equation of state theory in which the spatial configuration of polymer chains is precisely taken into account. The PRISM theory, an off-lattice continuum treatment of polymeric liquids, recently developed by Curro and Schweizer [103] is apparently a promising effort along this line.

## REFERENCES

1. S. Mizushima, *Structure of Molecules and Internal Rotation* (Acad. Press, New York, 1954).
2. Völkstein M.V., *Configurational Statistics of Polymeric Chains*, Translated from the 1959 Russian edition, by S.N. Timasheff and M. J. Timasheff (Wiley, New York, 1963).
3. T. M. Birshtein and O. B. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules*, Translated from the 1964 Russian edition, by S.N. Timasheff and M. J. Timasheff (Wiley, New York, 1966).
4. P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Wiley, New York, 1969).

5. W. L. Mattice and U. W. Suter, *Conformational Theory of Large Molecules; the Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems* (Wiley, New York, 1994).
6. M. Rehahn, W. L. Mattice, and U. W. Suter, *Adv. Polym. Sci.* **131/132**, 1 (1997).
7. *Liquid Crystallinity in Polymers*, Ed. by A. C.iferri (VCH, New York, 1991).
8. L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers* (McGraw-Hill, New York, 1964); 2nd Edition (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2002).
9. B. Wunderlich and G. Czornyj, *Macromolecules* **10**, 906 (1977); M. Naoki and T. Tomomatsu, *Macromolecules* **13**, 322 (1980).
10. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol. 3. Crystal Melting* (Acad. Press, New York, 1980).
11. H. J. G. Hayman and I. Eliezer, *J. Chem. Phys.* **35**, 644 (1961).
12. W. Dahl and F. H. Muller, *Kolloid-Z.* **198**, 27 (1964).
13. C. P. Smyth and W. S. Walls, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 527 (1931); J. A. A. Ketelaar and N. van Meurs, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **76**, 437 (1957). M. J. Aroney, D. Izsak, and R. J. W. LeFevre, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3997; V. A. Granzhan and O. N. Vlasov, *Russ. J. Phys. Chem.* **37**, 1091 (1963).
14. T. W. Bates and W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **1**, 17 (1968).
15. W. J. Leonard, R. L. Jernigan, and P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **43**, 2256 (1965).
16. A. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 14 (1984); A. Abe, H. Furuya, and H. Toriumi, *Macromolecules* **17**, 684 (1984); A. Abe, I. Miura, and H. Furuya, *J. Phys. Chem.* **91**, 6496 (1987).
17. P. J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci. (US)* **70**, 1873 (1973); P. J. Flory and D. Y. Yoon, *J. Chem. Phys.* **61**, 5358 (1974).
18. D. Y. Yoon and P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **61**, 5366 (1974).
19. A. Abe, J. W. Kennedy, and P. J. Flory, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **14**, 1337 (1976).
20. D. E. Martire, *Thermodynamics of Phase Transitions, in The Molecular Physics of Liquid Crystals*, Ed. by G. R. Luckhurst and G. W. Gray (Acad. Press, New York, 1979).
21. M. Ballauff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **20**, 1053 (1986); H. Orendi and M. Ballauff, *Liq. Cryst.* **6**, 479 (1989).
22. E. T. Samulski, *Ferroelectrics* **30**, 83 (1980).
23. B. Janik, E. T. Samulski, and H. Toriumi, *J. Phys. Chem.* **91**, 1842 (1987).
24. M. Gochin, H. Zimmermann, and A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 51 (1987).
25. M. Gochin, A. Pines, M. E. Rosen, S. P. Rucker, and C. Schmidt, *Mol. Phys.* **69**, 671 (1990).
26. Y. Sasanuma and A. Abe, *Polym. J.* **23**, 117 (1991).
27. Y. Sasanuma, *Polym. J.* **32**, 883, 890 (2000).
28. D. J. Photinos, E. T. Samulski, and H. Toriumi, *J. Phys. Chem.* **94**, 4688, 4694 (1990); D. J. Photinos, B. Janik, E. T. Samulski, A. F. Terzis, and H. Toriumi, *Mol. Phys.* **72**, 333 (1991); D. J. Photinos, E. T. Samulski, and A. F. Terzis, *J. Phys. Chem.* **96**, 6979 (1992).
29. M. E. Rosen, S. P. Rucker, C. Schmidt, and A. Pines, *J. Phys. Chem.* **97**, 3858 (1993).
30. J. Alexandre, J. W. Emsley, and D. J. Tildesley, *J. Chem. Phys.* **101**, 7027 (1994).
31. M. Luzar, M. E. Rosen, and S. Caldarelli, *J. Phys. Chem.* **100**, 5098 (1996).
32. R. Berardi, F. Spinozzi, and C. Zannoni, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 633 (1996).
33. A. Abe, E. Iizumi, and Y. Sasanuma, *Polym. J.* **25**, 1087 (1993); A. Abe, E. Iizumi, and N. Kimura, *Liq. Cryst.* **16**, 655 (1994).
34. Y. Sasanuma, T. Ono, Y. Kuroda, E. Miyazaki, K. Hikino, J. Arou, K. Nakata, H. Inaba, K. Tozaki, H. Hayashi, and K. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13163 (2004).
35. S. Marcelja, *J. Chem. Phys.* **60**, 3599 (1974).
36. E. T. Samulski and R. Y. Dong, *J. Chem. Phys.* **77**, 5090 (1982).
37. J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, and C. P. Stockley, *Proc. Roy. Soc. London* **A381**, 117 (1982).
38. C. J. R. Counsell, J. W. Emsley, N. J. Heaton, and G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **54**, 847 (1985); C. J. R. Counsell, J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, and H. S. Sachdev, *Mol. Phys.* **63**, 33 (1988).
39. A. Abe and H. Furuya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **159**, 99 (1988).
40. D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **126**, 449 (1927).
41. A. Abe, *Macromolecules* **17**, 2280 (1984).
42. J. W. Emsley, G. K. Luckhurst, and G. N. Shilstone, *Mol. Phys.* **53**, 1023 (1984).
43. A. Roviello and A. Sirigu, *Makromol. Chem.* **183**, 895 (1982).
44. A. Sirigu, *Segmented-Chain Liquid Crystal Polymers, in Liquid Crystallinity in Polymers*, Ed. by A. Ciferri (VCH, New York, 1991).
45. C. T. Imrie and G. R. Luckhurst, *Liquid Crystal Dimers and Oligomers, in Hand Book of Liquid Crystals*, Ed. by D. Demus, J. Goodby, G. W. Grey, H. W. Spiess, and V. Vill (Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
46. C. T. Imrie, *Liquid Crystal Dimers, in Liquid Crystals II*, Ed. by D. M. P. Mingos (Springer, Berlin, 1999).
47. A. Abe and H. Furuya, *Kobunshi Ronbunshu (in Japanese)* **43**, 247 (1986); A. Abe, H. Furuya, S. Y. Num, and S. Okamoto, *Acta Polym.* **46**, 437 (1995).
48. T. Hiejima, K. Seki, Y. Kobayashi, and A. Abe, *J. Macromol. Sci. Part B* **B42**, 431 (2003).
49. P. J. Flory, J. E. Mark, and A. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 639 (1966); A. Abe, *Polym. J.* **1**, 232 (1970).
50. A. Abe, *Chain Conformations, in Comprehensive Polymer Science Vol. 2*, Ed. by C. Booth and C. Price (Pergamon Press, Oxford, 1989); W. L. Mattice, *Macromolecules* **10**, 1171 (1977); J. A. Guest, K. Matsuo, W. H. Stockmayer, and U. W. Suter, *Macromolecules* **13**, 560 (1980).

51. M. Vacatello and P. J. Flory, *Macromolecules* **19**, 405 (1986).
52. H. Ando, T. Yoshizaki, A. Aoki, and H. Yamakawa, *Macromolecules* **30**, 6199 (1997).
53. M. Shima, M. Saito, M. Atsumi, and K. Hatada, *Polym. J.* **26**, 579 (1994).
54. H. Wittwer and U. W. Suter, *Macromolecules* **18**, 403 (1985).
55. K. Inomata and A. Abe, *Optically Active Polymers*, in *Polymer Handbook*, 4th Edition, Ed. by J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke (Wiley, New York, 1999).
56. R. C. Schulz and E. Kaiser, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.* **4**, 236 (1965); P. Pino, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.* **4**, 393 (1965); M. Goodman, A. Abe, and Y.-L. Fan, *Macromolecular Reviews* **1**, 1 (1966).
57. D. H. Whiffen, *Chem. Ind. (London)* 946 (1956).
58. A. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2205 (1968).
59. P. Pino, F. Ciardelli, G. Montagnoli, and O. Pieroni, *J. Polym. Sci. Part B* **5**, 307 (1967).
60. A. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1136 (1970).
61. P. Pino and P. L. Luisi, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* **65**, 130 (1968).
62. A. Abe, *Macromolecules* **10**, 34 (1977).
63. A. Abe and M. Goodman, *J. Polym. Sci.* **A1**, 2193 (1963).
64. M. Goodman and S.-C. Chen, *Macromolecules* **3**, 398 (1970); **4**, 625 (1971).
65. M. M. Green, C. Andreola, B. Muñoz, M. P. Reidy, and K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4063 (1988); M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, and G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6452 (1989).
66. S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, and M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8850 (1989); S. Lifson, C. E. Felder, and M. M. Mark, *Macromolecules* **25**, 4148 (1992).
67. H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, and S. Lifson, *Macromolecules* **28**, 1016 (1995); N. Okamoto, F. Mukaida, H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, and S. Lifson, *Macromolecules* **29**, 2878 (1996).
68. J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Acc. Chem. Res.* **38**, 745 (2005); K. Nagai, K. Sakajiri, K. Maeda, K. Okoshi, T. Sato, and E. Yashima, *Macromolecules* **39**, 5371 (2006).
69. H. Onouchi, K. Okoshi, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, K. Nagai, J. Kumaki, K. Onitsuka, and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 229 (2008).
70. M. Fijiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, and J. Watanabe, *Polym. J.* **35**, 297 (2003).
71. K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 8173 (2006).
72. K. Maeda and Y. Okamoto, *Macromolecules* **31**, 5164 (1998); **32**, 974 (1999); K. Hino, K. Maeda, and Y. Okamoto, *J. Phys. Org. Chem.* **13**, 361 (2000).
73. K. Yoshiba, R. Hama, A. Teramoto, N. Nakamura, K. Maeda, Y. Okamoto, and T. Sato, *Macromolecules* **39**, 3435 (2006).
74. Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, and H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4763 (1979).
75. Y. Okamoto and T. Nakano, *Chem. Rev.* **94**, 349 (1994).
76. C. Toniolo, M. L. Falxa, and M. Goodman, *Biopolymers* **6**, 1579 (1968).
77. A. Abe, H. Furuya, and S. Okamoto, *Biopolymers (Peptide Science)* **43**, 405 (1997).
78. A. Abe, K. Hiraga, Y. Imada, T. Hiejima, and H. Furuya, *Biopolymers (Peptide Science)* **80**, 249 (2005); A. Abe, Y. Imada, T. Hiejima, and H. Furuya, *Chem. Today* **24**, 52 (2006).
79. S. Okamoto, H. Furuya, and A. Abe, *Polym. J.* **27**, 746 (1995); A. Abe, H. Furuya, and S. Okamoto, *Polym. Sci. Ser. A* **38**, 566 (1996).
80. A. Abe, H. Furuya, and T. Hiejima, in *Preprints of 5th East-Asian Polymer Conference, Shanghai, 2008*, p. 3.
81. *Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals*, Ed. by J. W. Emsley (NATO ASI Series, D. Reidel Publ., Dordrecht, 1985).
82. A. Abe and H. Furuya, *Macromolecules* **22**, 2982 (1989); A. Abe, R. N. Shimizu, and H. Furuya, *Phase Diagram and Molecular Ordering of Dimer Liquid Crystals Dissolved in a Simple Nematic Solvent*, in *Ordering in Macromolecular Systems*, Ed. by A. Teramoto, M. Kobayashi, and T. Norisuye (Springer, Berlin, 1994).
83. A. Abe, H. Furuya, R. N. Shimizu, and S.-Y. Nam, *Macromolecules* **28**, 96 (1995).
84. A. Abe, H. Furuya, Z. Zhou, T. Hiejima, and Y. Kobayashi, *Adv. Polym. Sci.* **181**, 121 (2005).
85. R. N. Shimizu, H. Kurosu, I. Ando, A. Abe, H. Furuya, and S. Kuroki, *Polym. J.* **29**, 598 (1997); R. N. Shimizu, N. Asakura, I. Ando, A. Abe, H. Furuya, *Magn. Reson. Chem.* **36**, S195 (1998).
86. A. Abe, T. Takeda, T. Hiejima, and H. Furuya, *Polym. J.* **31**, 728 (1999); A. Abe, T. Hiejima, T. Takeda, and C. Nakafuku, *Polymer* **44**, 3117 (2003).
87. H. Furuya, H. Iwanaga, T. Nakajima, and A. Abe, *Macromol. Symp.* **192**, 239 (2003).
88. A. Abe and H. Furuya, *Polym. Bull. (Berlin)* **19**, 403 (1988); H. Furuya and A. Abe, *Polym. Bull. (Berlin)* **20**, 467 (1988); A. Abe, *Macromol. Symp.* **53**, 13 (1992).
89. Sherwood et al. [90] have reported the preparation and the <sup>2</sup>H NMR characterization of a polymer LC named TBP-10 containing the -O(CD<sub>2</sub>)<sub>10</sub>O- spacer. They concluded that while the orientational order continues to increase with lowering temperature in the nematic phase (97–42°C), the alternate (*trans-gauche*) conformational order remains nearly unchanged at all temperatures. Their observation is somewhat invariant with the present conclusion.
90. M. H. Sherwood, G. Sigaud, D. Y. Yoon, C. G. Wade, M. Kawasumi, and V. Percec, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **254**, 455 (1994).

91. A. Abe, T. Hiejima, Y. Kobayashi, Z. Zhou, and C. Nakafuku, *Macromolecules* **40**, 1746 (2007).
92. M. Sandmann, F. Hamann, and A. Würflinger, *Z. Naturforsch.* **52a**, 739 (1997); M. Sandmann, Ph. D. Thesis, Ruhr University, 1998.
93. R. A. Orwoll, V. J. Sullivan, and G. C. Campbell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **149**, 121 (1987).
94. A. Abe and S.-Y. Nam, *Macromolecules* **28**, 90 (1995).
95. A. Abe and H. Furuya, *Polymer Preprints (Japan)*, **56**, 3554 (2007).
96. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1833 (1965).
97. R. Simha and T. Somcynsky, *Macromolecules* **2**, 342, (1969).
98. W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **14A**, 882, (1959); **15A**, 287 (1960).
99. A. Turturro and U. Bianchi, *J. Chem. Phys.* **62**, 1668 (1975); A. Würflinger, *Colloid Polym. Sci.* **262**, 115 (1984).
100. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd Ed. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992).
101. S. Sasaki, Y. Yasumoto, and I. Uematsu, *Macromolecules* **14**, 1797 (1981).
102. I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions* (North-Holland Publ., Amsterdam, 1957).
103. K. S. Schweizer, K. G. Honnell, and J. G. Curro, *J. Chem. Phys.* **96**, 3211 (1992); J. G. Curro, A. Yethiraj, K. S. Schweizer, J. D. McCoy, and K. G. Honnell, *Macromolecules* **26**, 2655 (1993).

УДК 541.64:539.199

## ОБ АГРЕГАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НИТРИЛ-БУТАДИЕНОвого КАУЧУКА В РАСТВОРЕ

© 2009 г. Е. А. Литманович\*, Т. Н. Прудскова\*\*, С. В. Емельянов\*\*\*,  
Я. В. Кудрявцев\*\*\*, А. Д. Литманович\*\*\*

\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы

\*\*Открытое акционерное общество “Институт пластмасс”  
111024 Москва, Перовский пр., 35

\*\*\*Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Исследовали неоднородности, возникающие в растворах нитрил-бутадиенового каучука в толуоле и хлороформе. Методом динамического светорассеяния установлено, что эти растворы содержат два вида рассеивающих частиц: “мелкие” с радиусом 10–16 нм, соответствующим размеру макромолекулярного клубка, и “крупные” с радиусом 400–500 нм – агрегаты. Последние стабильны в растворах в течение, по меньшей мере, нескольких суток. Такую стабильность можно объяснить топологическими факторами, если принять, что агрегаты сформированы нековалентными взаимодействиями десятков тысяч сильно разветвленных перепутанных цепей. Цепи могут распутываться даже при слабом сдвиговом воздействии. Так, раствор нитрил-бутадиенового каучука, подвергнутого мягкому вальцеванию, содержит в основном мелкие частицы. Но в отсутствие внешнего поля такая структура оказывается весьма стабильной в растворе и тем более в блоке каучука. При хранении нитрил-бутадиенового каучука достаточно образования относительно малого количества ковалентных сшивок, чтобы зафиксировать структуру агрегатов и сделать невозможным распутывание цепей. Таким образом, именно сшивание агрегатов может быть основной причиной “естественного старения” нитрил-бутадиенового каучука при хранении.

### ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры бутадиена и акрилонитрила, или нитрил-бутадиеновые каучуки (НБК), на протяжении последних десятилетий служат основными эластомерами для нефтяной и автомобильной промышленности. Важнейшей проблемой в химии НБК является естественное старение каучука при хранении (23–25°C) [1], в ходе которого изменяются его физические характеристики, в частности существенно увеличивается вязкость, что затрудняет процесс переработки НБК и ухудшает механические свойства производимых материалов.

Химизм старения исследуют преимущественно при повышенной температуре в атмосфере воздуха, кислорода или аргона [2]. Отметим, что характер теплового старения на воздухе (направление химических реакций, соотношение процессов деструкции и структурирования) зависит от температуры и особенно резко изменяется при нагревании выше 100°C. В этой связи ускоренное старение, моделирующее длительное воздействие

комнатной температуры, не рекомендуется проводить при температуре выше 100°C [3].

Уже в ранних работах было установлено, что основным процессом теплового старения НБК является структурирование, при этом прежде всего в результате межцепного взаимодействия нитрильных групп появляются иминные сшивки [4, 5]. Другими источниками структурирования могут быть амидные и карбоксильные группы, образующиеся в побочной реакции гидролиза нитрильных групп при получении НБК. Этой реакции способствуют проведение эмульсионной сополимеризации акрилонитрила и бутадиена и последующая обработка сополимера при повышенной температуре, отношении вода : мономер, кислотности, щелочности среды [5]. При взаимодействии карбоксильных групп с амидными или между собой образуются соответственно имидные или ангидридные сшивки. Кроме того, при взаимодействии винильных групп звеньев 1,2-бутадиена или винилиденовых групп звеньев метилаллена (примесь в бутадиене) с  $\alpha$ -протонами звеньев акрилонитрила могут образоваться С–С-сшивки. Таким образом, НБК содержит до-

E-mail: alit@ips.ac.ru (Литманович Аркадий Давидович).

статочное количество потенциальных химических источников структурирования.

Заслуживает внимания, однако, что возрастание вязкости НБК иногда проявляется в течение непродолжительного естественного старения (т.е. при хранении в очень мягких условиях), когда, казалось бы, еще не достигается достаточная степень сшивания. В связи с этим представляется актуальным исследовать возможное влияние на старение таких факторов, как молекулярная и надмолекулярная структура НБК. Заметим, что еще в 1970-е годы образование микро- и макрогелей при тепловом старении каучука связывали с наличием в образцах НБК разветвленных макромолекул [6, 7].

В настоящей работе исследовали некоторые особенности растворов НБК как источник информации о структуре каучука в блоке. Методом ГПХ было приближенно охарактеризовано ММР полимера, а с помощью динамического светорассеяния впервые установлена и изучена агрегация макромолекул НБК в растворах. Полученные результаты обсуждаются в связи с возможными причинами естественного старения НБК при хранении.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали два образца НБК: А-33 и В-34, хранившиеся в течение двух месяцев при 25°C. Числа указывают содержание акрилонитрила в мол. %. Вязкость по Муни обоих образцов равнялась 70. Образцы НБК готовили в лаборатории "Lanxess Deutschland GmbH" (Германия) по нашей просьбе специально для данного исследования. Образцы А-33 и В-34 получали в разных опытах и исследовали для проверки воспроизводимости данных об агрегации цепей НБК.

### *Гель-проникающая хроматография*

ММР определяли с помощью хроматографа "Waters" с рефрактометрическим детектором "Milton Roy", оборудованного колонкой "PL GEL 5u MIX" размером 300 × 7.5 мм. Измерения проводили в ТГФ при 25°C, объем пробы 20 мкл, скорость потока 1 мл/мин, время опыта 12 мин. При обработке хроматограмм использовали калибровку по ПС-стандартам.

### *Динамическое светорассеяние*

Использовали гониометр рассеянного лазерного света "Photocor Complex" (Photocor Instruments, США) с He-Ne лазером (длина волны  $\lambda = 633$  нм, мощность 25 мВт) в качестве источника. Временную автокорреляционную функцию  $g_2$  (АКФ) флуктуаций интенсивности рассеянного света определяли с помощью 288-канального

коррелятора "Photocor-FC" (Photocor Instruments, США) и обрабатывали с использованием программы DynaLS [8] по уравнению

$$g_2(\tau) = 1 + C \left[ \int_{D_{min}}^{D_{max}} Z(D) \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2,$$

где  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  – волновой вектор при рассеянии на угол  $\theta$ ,  $\tau$  – время удерживания сигнала,  $D$  – коэффициент диффузии,  $Z(D)$  – функция распределения рассеивающих частиц по величине  $D$ .

При обработке АКФ всех образцов использовали одинаковые параметры регуляризации: каналы коррелятора с 30 по 180; число интервалов 200.

Гидродинамический радиус  $R_h$  частицы рассчитывали из ее коэффициента диффузии  $D$  по формуле Стокса–Эйнштейна

$$R_h = kT / (6\pi\eta D),$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость растворителя.

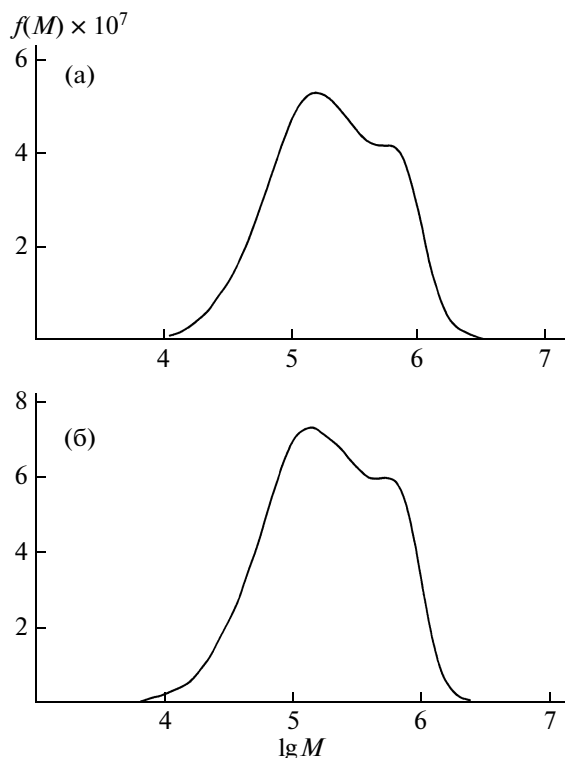
### *Вальцевание*

Мягкое вальцевание образца В-34 для исследования влияния сдвиговых напряжений на свойства НБК проводили на необогреваемых лабораторных вальцах при 25–30°C и максимальном давлении в зазоре порядка  $10^2$ – $10^3$  Па.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифференциальные ММР образцов НБК. Обе кривые имеют плечо в области высоких ММ, что свидетельствует об отклонении от унимодального распределения. Значения ММ, соответствующие плечу, в несколько раз превосходят ММ в максимуме распределения. Следует отметить, что используемая в методе ГПХ калибровка по ПС-стандартам не позволяет определить точное значение ММ полимеров другой химической природы, в особенности это относится к сополимерам. Однако данные ГПХ дают полуколичественную информацию о порядке занчений ММ и характере ММР. Таким образом, результаты ГПХ показывают, что исследуемые образцы НБК существенно неоднородны и содержат значительное количество "высокомолекулярной фракции".

Более детальная информация о неоднородности образцов НБК была получена методом динамического светорассеяния. В отличие от ГПХ светорассеяние является абсолютным методом. Кроме того, важное достоинство метода – возможность исследования равновесных свойств макромолекул в растворе. Особое значение это преимущество имеет для систем, в которых про-

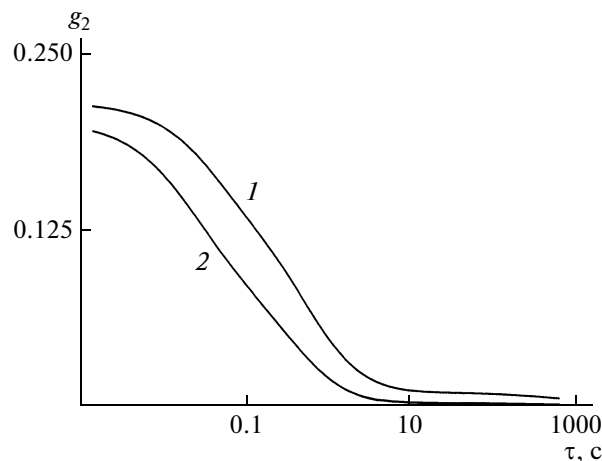


**Рис. 1.** Дифференциальная функция ММР  $f(M)$  образцов НБК А-33 (а) и В-34 (б) в полулогарифмическом масштабе. а:  $M_w = 3.8 \times 10^5$ ,  $M_n = 1.3 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2.9$ ,  $M_z = 8.0 \times 10^5$ ; б:  $M_w = 3.3 \times 10^5$ ,  $M_n = 1.1 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2.9$ ,  $M_z = 6.7 \times 10^5$ .

исходит ассоциация макромолекул за счет нековалентных взаимодействий [9, 10]. В таких растворах существуют стабильные агрегаты, легко разрушающиеся под действием внешних полей (сдвиговых, гравитационных, электрических и т.п.). Измерение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик таких объектов возможно только в отсутствие внешних воздействий. В этой работе метод динамического светорассеяния впервые применен для исследования природы высокомолекулярной фракции образцов НБК.

На рис. 2 приведены графики АКФ  $g_2(\tau)$  для растворов НБК в толуоле. Следует отметить, что эти растворы не поддаются фильтрованию через мембранные фильтры. Поэтому, чтобы минимизировать рассеяние света на частицах пыли, для приготовления растворов использовали отфильтрованный дважды перегнанный толуол, и измерения проводили при значении угла рассеяния  $\theta = 140^\circ$ .

На графике АКФ можно выделить участки быстрого ( $\tau \propto 10^{-2}$  с) и медленного ( $\tau \propto 10^{-1} - 10^0$  с) затухания. Это означает, что в растворе одновре-

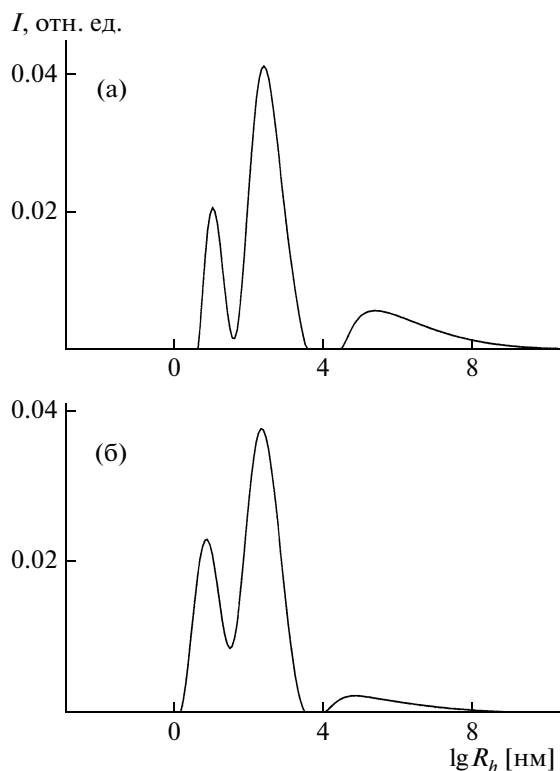


**Рис. 2.** Временная автокорреляционная функция  $g_2$  флуктуаций интенсивности рассеянного света для растворов НБК А-33 (1) и В-34 (2) в толуоле.  $c = 0.5\%$ ,  $\theta = 140^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

менно протекают быстрый и медленный диффузионные процессы. Быстрое затухание соответствует диффузии мелких, а медленное — крупных рассеивающих частиц. Остаточное затухание на больших временах обусловлено присутствием небольшого количества пыли.

Зависимость интенсивности света от размера рассеивающих частиц, полученная в результате анализа АКФ, приведена на рис. 3 и характеризуется резко выраженной мультимодальностью. Мелкие частицы со средним гидродинамическим радиусом 10–16 нм, по-видимому, представляют собой отдельные цепи НБК. Размер крупных частиц составляет 400–500 нм, что соответствует агрегатам, состоящим из десятков тысяч макромолекул. Появление пика, отвечающего объектам размером более 100 мкм, связано с частицами пыли.

К сожалению, в данном случае результаты светорассеяния не позволяют определить доли одиночных и ассоциированных макромолекул, поскольку вклад частиц в рассеяние определяется не только их концентрацией, но и соотношением между размером частиц и длиной волны источника света. Если размер частиц много меньше  $\lambda/20$ , то интенсивность рассеяния пропорциональна  $R^6$ , а в интервале  $\lambda/20 - \lambda/2$  она пропорциональна  $R^4$ . Для гелий-неонового лазера ( $\lambda = 633$  нм) частицы размера 10–16 нм попадают в переходную область, и процедура нормировки для такой системы оказывается некорректной. Тем не менее учитывая, что при большом угле рассеяния ( $\theta = 140^\circ$ ) вклад крупных частиц резко уменьшается за счет внутримолекулярной интерферен-

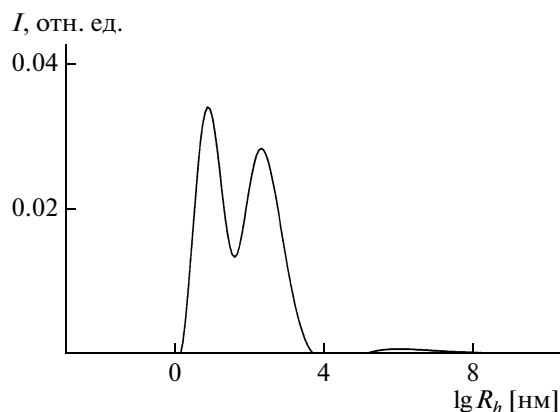


**Рис. 3.** Зависимость интенсивности  $I$  рассеянного света от гидродинамического радиуса  $R_h$  частиц в растворах НБК А-33 (а) и В-34 (б) в толуоле.  $c = 0.5\%$ ,  $\theta = 140^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

ции, можно заключить, что образцы содержат значительное количество агрегатов.

Если крупные частицы образованы путем ассоциации макромолекул при нековалентных взаимодействиях, то степень агрегированности полимера может зависеть от полярности среды. Для изучения этого вопроса эксперименты по светорассеянию были проведены также в хлороформе (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 4.8$ , в то время как у толуола  $\epsilon = 2.3$ ). На рис. 4 построена интенсивность рассеянного света в зависимости от размера частиц для раствора образца А-33 в хлороформе. Сравнение данных рис. 3а и 4 показывает, что гидродинамические радиусы мелких и крупных частиц практически не изменились, однако относительное содержание агрегатов существенно меньше в более полярном растворителе (хлороформе).

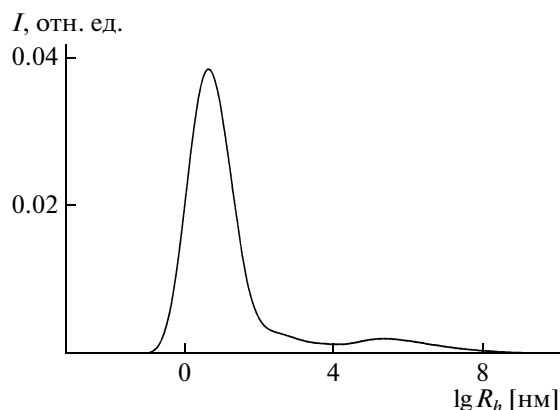
Данные ГПХ не выявляют столь резкой неоднородности растворов НБК, как метод светорассеяния: как уже упоминалось, высокомолекулярная фракция проявляется лишь как плечо на функции ММР (рис. 1). Отчасти это можно объяснить использованием в методе ГПХ более полярного растворителя ТГФ ( $\epsilon = 7.6$ ). Однако более веской причиной различия результатов ГПХ и



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности  $I$  рассеянного света от гидродинамического радиуса  $R_h$  частиц в растворе НБК А-33 в хлороформе.  $c = 0.5\%$ ,  $\theta = 140^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

светорассеяния представляется влияние внешнего поля: в методе светорассеяния оно отсутствует, а в методе ГПХ раствор подвергается сдвиговому воздействию, поскольку измерение проводится в потоке. Это воздействие достаточно слабое, однако если высокомолекулярная фракция представляет собой агрегаты нековалентно связанных макромолекул, то такие структуры могут разрушаться под действием даже небольших сдвиговых полей.

Для проверки влияния сдвиговых механических воздействий образец В-34 был подвергнут мягкому вальцеванию. Затем раствор вальцованного НБК в толуоле исследовали методом светорассеяния. Результаты приведены на рис. 5. Видно, что даже очень мягкая механическая обработка приводит к практически полному исчезновению агрегатов.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности  $I$  рассеянного света от гидродинамического радиуса  $R_h$  частиц в растворе вальцованного НБК В-34 в толуоле.  $c = 0.5\%$ ,  $\theta = 140^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что растворы образцов НБК (не подвергавшихся вальцеванию) содержат агрегаты, включающие десятки тысяч макромолекул. Эти агрегаты стабильны в растворах в течение, по меньшей мере, нескольких суток. Такую стабильность можно объяснить топологическими факторами, если принять, что агрегаты сформированы путем нековалентных взаимодействий десятков тысяч сильно разветвленных перепутанных цепей. Цепи могут распутываться даже при слабом сдвиговом воздействии, но в отсутствие внешнего поля такая структура оказывается вполне стабильной в растворе и тем более в блоке НБК. Эти представления могут оказаться весьма существенными для понимания особенностей старения НБК. Действительно, при старении достаточно малого количества ковалентных сшивок, чтобы зафиксировать структуру агрегатов и сделать невозможным распутывание цепей.

Таким образом, именно сшивание агрегатов может быть основной причиной возрастания вязкости НБК в процессе естественного старения. В таком случае для предотвращения старения НБК при хранении желательны уменьшить содержание в нем сильно разветвленных макромолекул, например путем использования соответствующего режима дозирования агентов передачи цепи в процессе синтеза.

Авторы выражают признательность компании "Lanxess Deutschland GmbH" за приготовление

образцов НБК и финансовую поддержку, а также д-ру М. Klimpel и д-ру S. Pask за плодотворное обсуждение работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brown R.P., Butler T.* Natural Ageing of Rubber: Change in Physical Properties over 40 Years. Toronto: ChemTec. Publ., 2000.
2. *Brown R.P., Butler T., Hawley S.W.* Ageing of Rubber – Accelerated Heat Ageing Test Results. Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2001.
3. *Догадкин Б.А.* Химия эластомеров. М.: Химия, 1972.
4. *Захаров Н.Д.* // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 8. С. 1190.
5. *Радченко И.И., Береснев В.Н., Робинерзон М.А., Девириц Э.Я., Тестов А.П.* // Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. Л.: Химия, 1983.
6. *Подалинский А.В., Поддубный И.Я.* // Каучук и резина. 1973. № 2. С. 2.
7. *Сучкова Н.Г., Фёдоров Ю.Н., Подалинский А.В., Дуйко Н.В.* // Каучук и резина. 1975. № 5. С. 7.
8. *Yudin I.K., Nikolaenko G.L., Kosov V.I., Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. № 5. P. 1237.
9. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Kasaikin V.A., Zakharova J.A., Litmanovich E.A., Ivleva E.M.* // Polym. Int. 2003. V. 52. № 10. P. 1566.
10. *Dubin P.L., The S.S., Gan L.M., Chew C.H.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 9. P. 2500.

УДК 541.64:546.41

## HYBRIDS OF DIHYDROPHYLIC IONIC-NONIONIC BLOCK COPOLYMERS AND $\text{CaCO}_3$ . DETERMINATION OF THE $\text{CaCO}_3$ MOLECULES ATTACHED TO THE IONIC GROUPS<sup>1</sup>

© 2009 г. S. Penczek, K. Kaluzynski, and J. Pretula

Center of Molecular and Macromolecular Studies of Polish Academy of Sciences

90-363 Lodz, Sienkiewicza 112, Poland

e-mail: spenczek@bilbo.cbmm.lodz.pl

**Abstract**—Polymer mediated crystallization of  $\text{CaCO}_3$ , in the presence of dihydrophilic ionic-nonionic block copolymer (DHBC), gave hybrid crystalline particles in the form of partially open empty spheres. The DHBC used were composed of a poly(ethylene oxide) block and a block of phosphorylated glycidol. The outer skin of the empty spheres (hybrid particles) is formed of a double layer of small spherical particles of diameter equal to 20 nm. NMR measurements enabled determination of the DHBC content in the hybrids. The calculations on this basis gave a number of macromolecules of DHBC attached to one small sphere (approx. equal to 50). Finally, it was estimated that every fourth  $\text{CaCO}_3$  molecule on the surface of the small sphere is attached to one phosphate unit of DHBC.

### INTRODUCTION

The major synthetic process in which hybrids of polymer – inorganic compounds (salts) are formed is crystallization of these inorganic compounds in the presence of low molar mass ionic organic compounds, ionic homopolymers as well as block copolymers containing ionic blocks. Diblock copolymers having both hydrophilic blocks – ionic and non-ionic (DHBC), are particularly often used [1, 2]. A non-ionic block is generally composed of poly(ethylene oxide) whereas various ionic blocks have been explored. In our previous works it has been proved that ionic polymers and/or block copolymers composed of acidic esters of phosphoric acid have shown exceptional efficiency; these blocks contain either monoesters  $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$  or diesters  $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{O}-$ . There are various ways to measure the efficiency: from calorimetry and isotherms of sorption to characteristic features of the resulting hybrids (e.g., size and size distribution). This vast area of polymer – inorganic hybrids is comprehensively covered in several reviews [2–4]. In nature hybrids are formed by biomineralization. The crystallization mediated with synthetic polymers tends to mimic this natural process. Depending on the mediated crystallization variables diverse structures of crystalline hybrids were observed. They change from spherical, needle-like, platelet-like, cigar-like, rod-like to nanofibers and undergo further alignment and aggregation to form complex superstructures, such as fiber-bundles, dumb-bells, hollow spheres, or neuron-like architectures [3, 5–7]. We have recently described the formation of hybrids in the form of hollow spheres

of  $\text{CaCO}_3$  with an average diameter  $d_{\text{hs}} \sim 1.0 \mu\text{m}$ . These hybrids are built of a double layer of small ( $\sim 20 \text{ nm}$ ), approximately spherical crystalline units. The number of small spheres in a large selected hollow sphere has been determined from the SEM picture as equal to approx.  $2.8 \times 10^4$ . This number varies depending on the size of the hollow spheres (hybrids), however their size distribution is rather narrow. The average diameter of small (primary) spheres has been measured by SEM and found to be equal to  $\sim 20 \text{ nm}$ .

The dihydrophilic diblock copolymer (DHBC) was used to form the hybrids and studying these hybrids by  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR enabled to determine the actual position of DHBC macromolecules within the particles of hybrids. The ionic blocks were found to be fully imbedded in the hybrids, most probably “glued” in between small spheres. The nonionic blocks are sticking out of hybrids. In a water suspension of hybrids they are mobile enough to be determined in  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR. In Fig. 1, partially borrowed from our previous paper, hollow spheres (hybrids) as observed by SEM are shown.

Having these data from our previous works it became of interest to calculate how many macromolecules are attached to hybrids; particularly to one small, primary sphere.

### EXPERIMENTAL PART

#### Measurements

The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded on a Bruker AC-200 spectrometer. The  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra for quantitative calculation were recorded with inverted gate proton decoupling mode and a

<sup>1</sup> This work was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education, and Polish Academy of Sciences.

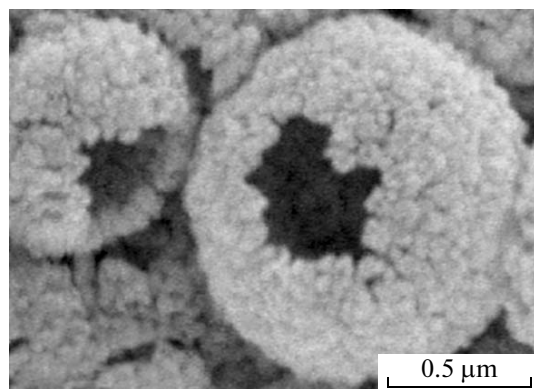


Fig. 1. Hollow spheres (hybrids) as observed by SEM.

time delay between pulses equal to 30 s. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded with a time delay  $D1 = 15$  s. All spectra were recorded at  $25^\circ\text{C}$ .

Microscopy images of gold-coated hybrid particles were recorded with a digital camera connected to a JEOL 5500 LV scanning electron microscope.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out with a Hi-Res TGA 2595 Thermogravimetric Analyzer (TA Instrument) at the heat up rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under nitrogen atmosphere in the range from 25 to  $800^\circ\text{C}$ .

#### Synthesis of block copolymers MPEG-*b*-PGL

Diblock copolymers of ethylene oxide with glycidol were prepared according to Ref. [8] via anionic polymerization of glycidol with protected  $-\text{OH}$  groups, using cesium alkoxide of monomethyl ether of PEG as the initiator.

#### Phosphorylation of block copolymers

Phosphorylation of a copolymer was performed with  $\text{POCl}_3$  in triethyl phosphate solution, according to our previous work [9].  $\text{POCl}_3$  was added to the solution of a deblocked copolymer, on the assumption that one  $\text{POCl}_3$  molecule reacts with one  $-\text{OH}$  group.

The degree of phosphorylation was determined from the inverted gate (quantitative)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra by comparison of integrations of signals derived from C atoms in unsubstituted and substituted  $-\text{CH}_2\text{OH}$  groups, as reported by us previously [9]. Indeed, exclusively monoesters of phosphoric acid were detected.

Two copolymers differing in the length of the ionic blocks and degrees of phosphorylation were applied. In both cases the number average molar masses of the poly(ethylene oxide) blocks were equal to 2000, whereas the molar masses of the polyglycidol blocks were 1550 and 2600 and the degrees of phosphorylation 80% and 100%, respectively [10]. In the paper

these copolymers are referred to as MPEG2000-*b*-PGL1550 and MPEG2000-*b*-PGL2600. In order to ensure clear presentation of our calculations, only these for the latter copolymer are described step by step. Then, the final result is compared with a similar result of calculations done for the other copolymer (MPEG2000-*b*-PGL1550, not given).

#### Crystallization of $\text{CaCO}_3$ in the presence of DHBC

The double-jet technique was applied, as described by us earlier [10] and following the procedures described by other authors [11]. Thus, to the thermostated vessel ( $25^\circ\text{C}$ ) containing water solution of DHBC and adjusted to  $\text{pH} = 8.5$  with aqueous  $\text{NH}_3$ , two portions of equimolar water solutions of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and of  $\text{CaCl}_2$  were injected via two Teflon capillaries under Ar atmosphere with continuous stirring. A double syringe pump Scientific Model 200 was used for the crystallization experiments.

The finally formed  $\text{CaCO}_3$  crystalline particles (further referred to as “hollow spheres” or “hybrids”) composed of small spheres were separated from the reaction mixture by sedimentation. Next the particles were washed with water until no presence of copolymer in the filtrate was detected (determined by TLC, Dragendorff reagent was used for detection) [12], washed again with acetone and finally dried in vacuum at room temperature. Doubly distilled water was used for each operation.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Determination of the amount (percentage) of copolymer present in hybrids

#### Determination on the basis of $^{31}\text{P}$ NMR

The mixture of 0.1802 g of hybrids ( $m_c$ ) from which the free DHBC was washed out and 0.0039 g ( $m_s$ ) ( $2.82 \times 10^{-5}$  mole) of *tert*-butylphosphonic acid (used as a standard) were dissolved in 2.5 mL of 2 M HCl. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the obtained solution was recorded at a pulse delay  $D1 = 15$  s. Two signals were observed at  $\delta = 37.5$  ppm from P atoms of the standard and at  $\delta = -0.8$  ppm from P atoms of the DHBC liberated from the hybrid (Fig. 2).

Integrations of signals were equal to 1.00 and 1.73 ( $i_s/i_c$ ; cf. below), respectively. On this basis the content of phosphorus in hybrids (phosphorus originates exclusively from the attached copolymer) was calculated according to the formula:

$$n_p = \frac{m_s i_c}{M_s i_s}, \quad (1)$$

where  $n_p$  – number of moles of phosphorus atoms in the hybrid particles taken for experiment,  $m_s$  – mass of the standard used (*tert*-butylphosphonic acid),  $M_s$  – molar mass of the standard (equal to 138 g/mol),  $i_c$  –

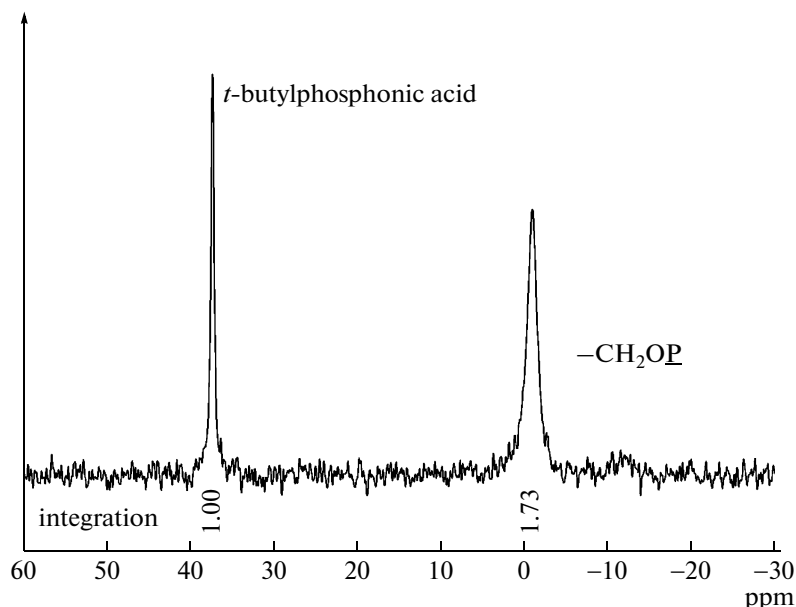


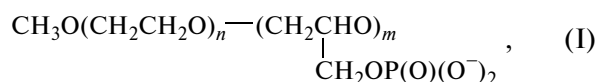
Fig. 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of dissolved particles of  $\text{CaCO}_3$ -MPEG2000-*b*-PGL2600 phosphorylated in 100% (hybrids) and the internal standard (*tert*-butylphosphonic acid).

integration of the  $^{31}\text{P}$  signal of DHBC,  $i_s$  – integration of the  $^{31}\text{P}$  signal of the standard.

Thus, in the sample of the hybrid containing DHBC (MPEG2000-*b*-PGL2600) the number of moles of P atoms is equal to:

$$n_p = \frac{0.0039 \times 1.73}{138} = 4.89 \times 10^{-5} \text{ moles} \quad (2)$$

The structure and molecular characteristics of the DHBC – MPEG2000-*b*-PGL2600 used in hybrids are as follows:



where  $n = 45$ ,  $m = 35$  and its average molar mass  $M_n = 7300$  (as determined earlier) [10]. Each average MPEG2000-*b*-PGL2600 chain contains 35 P atoms; the number of moles of copolymer chains attached to the sample taken was calculated as a quotient of:

$$\frac{n_p}{35} = \frac{4.89 \times 10^{-5}}{35} = 1.40 \times 10^{-6} \quad (3)$$

and hence the mass was equal to  $1.40 \times 10^{-6} \times 7300 = 0.0102$  g. Thus, the content of DHBC in the hybrid particles was equal to:

$$\begin{aligned} \% \text{ of (MPEG2000-}i{b}\text{-PGL2600)} \\ &= (0.0102/m_c) \times 100\% \quad (4) \\ &= (0.0102/0.1802) \times 100\% \approx 6.0\%, \end{aligned}$$

where  $m_c$  is weighed amount of hybrids (similar calculations for the other DHBC (MPEG2000-*b*-PGL1550), gave 8.2%).

In principle,  $^1\text{H}$  or  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR also could be used for the determination of the content of DHBC in the hybrid.

#### Determination by TGA

In Fig. 3 the corresponding TGA plot is shown. It gives ~4.6% of the organic part of the MPEG2000-*b*-PGL2600 polymer attached, when the area from 250 to 400°C is considered for calculations. Taking into consideration that the mass contents of the phosphate groups, belonging to the solid is ~35%, the calculated content of the applied copolymer in the tested sample

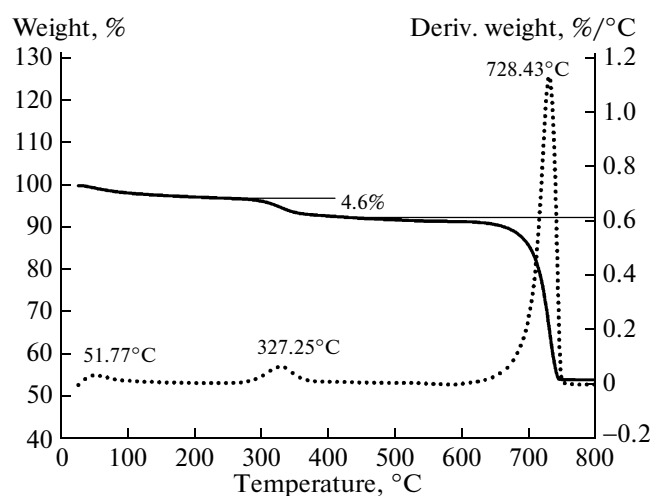


Fig. 3. TGA plot of hybrids with copolymer MPEG2000-*b*-PGL2600 phosphorylated in 100%.

was ~7.0%. The value is close to ~6.0%, as determined by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR.

*Determination of the number of macromolecules attached to one small sphere*

The content of MPEG2000-*b*-PGL2600 in the hybrid particles is equal to 6.0%, thus in 1 g of hybrid particles there is  $0.06/7300 = 8.22 \times 10^{-6}$  moles of copolymer chains, equal to  $4.95 \times 10^{18}$  macromolecules. According to SEM (Fig. 1), an average particle of a hybrid consists from small spheres considered to be precisely spherical and solid, i.e., fully packed with  $\text{CaCO}_3$  molecules. Thus, the average mass of the small particle can be calculated using the following formula:

$$m_{\text{sp}} = \frac{1}{6}\pi\phi_s^3d, \quad (5)$$

where  $m_{\text{sp}}$  – an average mass of a small particle,  $\phi_s$  – an average diameter of a small particle ( $20 \text{ nm} = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}$ ),  $d$  – density of calcite ( $2.71 \text{ g cm}^{-3}$ ).

It follows, that the average mass of a small particle is equal to:

$$m_{\text{sp}} = 1/6\pi(2 \times 10^{-6})^3 \times 2.71 = 1.14 \times 10^{-17} \text{ g}, \quad (6)$$

therefore an average number of small particles in 1 g of hybrids is equal to:

$$(1.14 \times 10^{-17})^{-1} = 8.8 \times 10^{16} \text{ g}^{-1} \quad (7)$$

Since there is  $4.95 \times 10^{18}$  DHBC (MPEG2000-*b*-PGL2600) macromolecules in 1 g of the formed hybrid, the average number of macromolecules ( $n$ ) attached to one small sphere is equal to:

$$n = \frac{4.950 \times 10^{18}}{8.8 \times 10^{16}} \approx 60 \quad (8)$$

and for MPEG2000-*b*-PGL1550  $n \approx 115$ .

*Calculation of the number of  $\text{CaCO}_3$  molecules per one phosphate group*

For this calculation the following assumptions have been made:

1 – all macromolecules are located exclusively on the surface of small spheres,

2 – the surface of the small sphere is smooth (unbroken),

3 – small spheres are solid and fully packed with  $\text{CaCO}_3$  molecules,

4 – molecules of  $\text{CaCO}_3$  have a “diameter” equal to 0.5 nm.

Then the proportion of  $\text{CaCO}_3$  molecules on the surface of the small sphere ( $c$ ) was calculated from the formula:

$$c = 1 - \left(\frac{d}{D}\right)^3, \quad (9)$$

where  $D \sim 20 \text{ nm}$  is the average diameter of a small sphere,  $d \sim 19 \text{ nm}$  is the average diameter of a virtual inner sphere after subtracting from 20 nm the double thickness given by “diameter” of a single  $\text{CaCO}_3$ , hence  $c$  is equal to 0.14.

Since the average mass of a small sphere is equal to  $m_{\text{sp}} = 1.14 \times 10^{-17} \text{ g}$  (Eq. (6)), the mass of the  $\text{CaCO}_3$  molecules on the hypothetical outer layer ( $m_{\text{ol}}$ ) of this sphere is equal to 14% of the total mass of the small sphere:

$$m_{\text{ol}} = 0.14m_{\text{sp}} = 0.14 \times 1.14 \times 10^{-17} \text{ g} \approx 1.6 \times 10^{-18} \text{ g} \quad (10)$$

In  $1.6 \times 10^{-18} \text{ g}$  of  $\text{CaCO}_3$  there is  $1.6 \times 10^{-20}$  moles of  $\text{CaCO}_3$  (molar mass of  $\text{CaCO}_3$  is equal to  $100 \text{ g mol}^{-1}$ ), i.e.,  $9.6 \times 10^3$  molecules, using an Avogadro number as equal to  $6.022 \times 10^{23}$ .

The average number of MPEG2000-*b*-PGL2600 macromolecules attached to one small sphere (all these macromolecules are assumed to be on the surface of small spheres) was determined to be equal to 60 (Eq. (8)). Each average macromolecule contains 35 phosphate groups (structure (I)). Therefore the average number of  $\text{CaCO}_3$  molecules per one phosphate group ( $z$ ) is equal to:

$$z = \frac{9.6 \times 10^3}{60 \times 35} \approx 4.6, \quad (11)$$

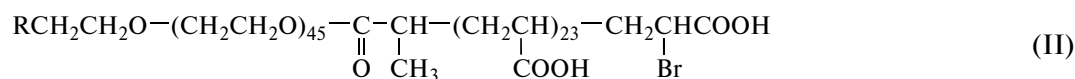
where  $9.6 \times 10^3$  is a number of  $\text{CaCO}_3$  molecules forming the surface of the small sphere; 60 is the number of macromolecules attached to the surface, and 35 is an average number of phosphate groups in one macromolecule.

Calculations for MPEG2000-*b*-PGL1550 gave identical value.

The number 4.6 of  $\text{CaCO}_3$  molecules per one phosphate group means, that on the surface of a small sphere only ca. 20–25% of  $\text{CaCO}_3$  molecules are in contact with phosphate groups. Thus, no more than 20–25% of the surface is covered with ionic blocks of the used DHBC.

This result could be compared with another calculation. Let us assume again that every small sphere of diameter equal to 20 nm has an unbroken surface. Then its surface is equal to  $1260 \text{ nm}^2$  and the area occupied by one macromolecule is equal to  $21 \text{ nm}^2$ . If the ionic block of DHBC had a planar zig-zag conformation then the surface covered with ionic blocks of one macromolecule of DHBC could be calculated on the basis of the Kuhn's theory, following the way Wegner approached a similar problem [13]. The calculation gives  $30 \text{ nm}^2$  per one ionic block. Thus, the required surface to be covered with 60 blocks (this is a calculated number of DHBC macromolecules attached to one small sphere cf. Eq. (8)) should be equal to  $1800 \text{ nm}^2$ .

The only related approach comes, as mentioned above, from the recently published work of Wegner [13]. These authors prepared amorphous spherical particles of  $\text{CaCO}_3$  (ACC), stabilized by a block copolymer of the following structure:



and assuming that the surface of these spheres is not broken calculated the surface that would be covered by the anionic part of the copolymer they used. In these calculations Kuhn's theory was applied, taking into account the stiffness of the polyanionic chain. The calculated value of the surface occupied by the anionic blocks (assuming the monolayer coverage) was in the Wegner's system lower than the available surface of the ACC spheres, thus, the two values matched each other much better than in our case. Nevertheless, if we only take the same approach, then in our system the available surface is ~1260 nm<sup>2</sup> and the covered surface calculated from the Kuhn's theory is ~1800 nm<sup>2</sup>.

The first way of calculation of the surface coverage presented in this paper seems closer to reality, at least as far as the methods of hybrids preparation used in this work are concerned. Macromolecules do not necessarily have to fully adhere on the small spheres surfaces but rather form train and loop fragments. Besides, small spheres, in our system assumed to have smooth surface, may have broken areas, which increases their total surface, in contrast to e.g. spheres composed of ACC.

### CONCLUSIONS

At certain conditions crystallization of CaCO<sub>3</sub> from CaCl<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by the double jet method, and in the presence of the ionic-nonionic a double hydrophilic block copolymer (DHBC), gives hybrid particles composed of small spheres. These hybrids, of the average size close to 1 μm, have the look of empty spheres. Thickness of the outer layer is close to 40 nm, i.e., a double diameter of a small spheres.

The content of DHBC in hybrids was determined by NMR and TGA. The size (diameter) of the small spheres was determined by SEM. Knowing the

amount of polymer per one small sphere; the number of macromolecules per one small sphere was calculated. Finally, on this basis it was calculated that every fourth CaCO<sub>3</sub> molecule on the surface of the small sphere is in contact with a phosphate group of DHBC.

### REFERENCES

1. H. Coelfen, *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 219 (2001).
2. N. Sommerdijk and G. de With, *Chem. Rev.* **108**, 4499 (2008).
3. A-W. Xu, Y. Ma, and H. Coelfen, *J. Mater. Chem.* **17**, 415 (2007).
4. A. J. Patil and S. Mann, *J. Mater. Chem.* **18**, 4605 (2008).
5. H. Coelfen and M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5576 (2005).
6. A. N. Kulak, P. Iddon, Y. Li, S. P. Armes, H. Coelfen, O. Paris, R. M. Wilson, and F. C. Meldrum, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3729 (2007).
7. J. Rudloff, M. Antonietti, H. Coelfen, J. Pretula, K. Kaluzynski, and S. Penczek, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 627 (2002).
8. A. Dworak, G. Baran, B. Trzebicka, and W. Wólach, *React. Funct. Polym.* **42**, 31 (1999).
9. K. Kaluzynski, J. Pretula, G. Lapienis, M. Basko, Z. Bartczak, A. Dworak, and S. Penczek, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **39**, 955 (2001).
10. K. Kaluzynski, J. Pretula, and S. Penczek, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **45**, 90 (2007).
11. M. Sedlak, M. Antonietti, and H. Coelfen, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 247 (1998).
12. M. E. Ginn, C. L. Church, and J. C. Harris, *Anal. Chem.* **33**, 143 (1961).
13. B. Guilleminot, M. Faatz, F. Groehn, G. Wegner, and Y. Gnanou, *Langmuir* **22**, 1875 (2006).

УДК 541.64:539.2

## ASSEMBLIES OF POLY(STYRENE/ $\alpha$ -TERT-BUTOXY- $\omega$ -VINYL-BENZYL-POLYGLYCIDOL) MICROSPHERES WITH DIFFERENT DIAMETERS DEPOSITED ON MICA PLATES

© 2009 г. E. Przerwa, S. Sosnowski, and S. Slomkowski\*

*Center of Molecular and Macromolecular Studies*

*Polish Academy of Sciences*

*Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz, Poland*

*e-mail: staslomk@bilbo.cbmm.lodz.pl*

**Abstract**—Formation of poly(styrene/ $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinyl-benzyl-polyglycidol) microsphere assemblies on mica plates modified with 3-aminopropyltriethoxysilane was investigated. Microsphere assemblies contained two types of particles similar with respect of their chemical structure but with different diameters ( $D_n = 1000$  and  $350$  nm). Methods of particle deposition included: deposition from water suspension of a mixture of small and large particles on mica plates placed at the bottom of suspension container, deposition of particles from a drop of ethanol suspension (containing large and small microspheres) placed on the mica substrate, deposition of microspheres on modified mica plates crossing the liquid–air interface – sequential deposition of large and small particles, and one-batch deposition from a mixed water suspension of large and small microspheres. Deposition from water suspension containing large and small microspheres on plates placed on the bottom of suspension container yielded assemblies with large particles randomly distributed among the small ones. Fraction of large particles in adsorbed particle assembly was smaller than fraction of large particles in suspension. Particle assemblies prepared by placement of ethanol suspension of large and small microspheres on mica were composed of quite regularly distributed large particles among the small ones. A two step process consisting of withdrawal of mica plate from water suspension of large particles and then on using this plate as substrate in a second step during which the plate was withdrawn from suspension of small particles yielded particle assemblies containing aggregates of large particles randomly distributed among the small ones. Withdrawal of mica plates from water suspension of large and small microspheres resulted in particle assemblies composed of regularly distributed stripes of large and small microspheres. Formation of the described above microsphere assemblies is possible only in case of reversible adsorption of particles.

### INTRODUCTION

For more than half of a century suspensions of polymer nano- and microspheres are used for medical purposes, in particular for medical diagnostics and drug delivery. There are several reviews discussing progress in this area [1–4]. Recently, polymer particles were applied also as building blocks of elements of detectors of various kinds of bio- and chemical sensors. Application of microspheres for construction of biosensor usually requires development of simple and convenient methods suitable for formation of thin films composed of microspheres arranged into colloidal crystals (e.g., see paper by Menshikova et al. [5] and references therein) and of methods appropriate for controlled particles' deposition. Controlled deposition of microspheres was achieved by adsorption on appropriately patterned surfaces. This method consists of several steps. The most crucial one is based on lithography related processes used for formation of required patterns of surface elements strongly differing

in ability of physical adsorption or covalent immobilization of microspheres [3, 6–14]. Eventually, attachment of particles in areas prepared for strong adsorption (or covalent immobilization) and, if needed, their removal from areas at which microspheres are weakly attached results in surfaces modified in a controlled manner. Another method suitable for controlled deposition of colloidal particles is based on soft lithography [15–17]. This method consists in preparation of patterned moulds filled with colloidal particles, often arranged into colloidal crystals, followed by their transfer onto the substrate. The process has certain similarities to offset printing. Soft lithography related methods are quite general and could be used for controlled deposition of polymer, metal and silica nano- and microparticles.

The mentioned above methods require either patterned substrates or patterned stamps used for transport of ordered particle assemblies. A few years ago we developed a convenient method suitable for formation

of stripe-like assemblies of poly(styrene/ $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinyl-benzyl-polyglycidol) microspheres on mica uniformly modified with 3-aminopropyltriethoxysilane by simple withdrawal of a plate from particle suspension [18]. Three years later Stebe and co-workers re-discovered the mentioned above method using it for deposition of polystyrene amidine-functionalized microspheres on gold coated silicon wafers [19]. Similar stripe-like patterns of poly(styrene-*co*-vinylimidazole) on glass and silica substrates were formed also in a process in which instead of the withdrawal of the plate from particle suspension a drop of suspension was placed on the wet, tilted plate and left to dry [20].

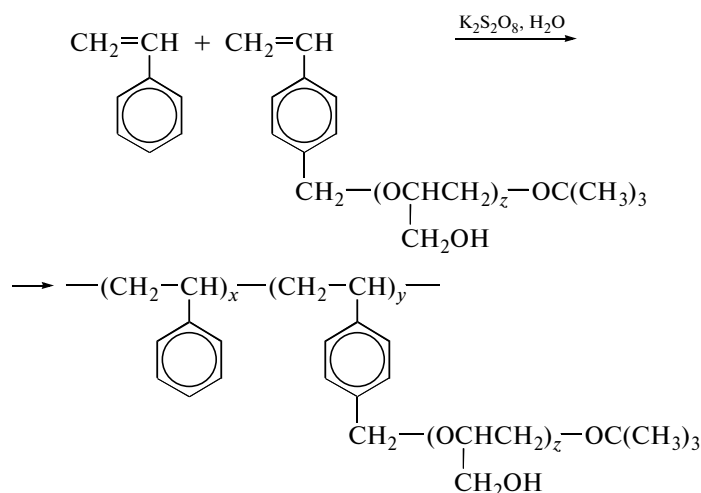
Whereas controlled deposition of particles with narrow diameter distribution was investigated in many laboratories much less is known on methods allowing for formation of microsphere assemblies of particles with different diameters (either by sequential deposition or by deposition from binary mixtures). Surfaces covered in controlled manner with different particles are needed for various applications in sensor technology. For example, they could allow for required even surface distribution of particles bearing different cooperating enzymes or for formation of periodically distributed stripes of particles differing with respect to their optical properties or conductivity. Assemblies with controlled morphology formed from spherical particles with different diameters were obtained by simple dewetting and template-assisted electric-field-induced assembly methods [21, 22]. Kitaev and Ozin produced assemblies of polystyrene particles (large) regularly distributed among silica or polystyrene particles (small) [21]. They did notice that when the ratio of diameters of small and large particles exceeds 0.3,

small particles disturb distribution of the large ones. This limitation was later eliminated by Zhou and co-workers who obtained assemblies with controlled topology even for the ratio of small to large particles approaching 0.91 by attachment of large spherical particles arranged into 2-D colloidal crystal followed by electric field induced adsorption of small particles (both from polystyrene) [22].

Stimulated by results of our studies on formation of stripe-like assemblies of monodisperse poly(styrene/ $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinyl-benzyl-polyglycidol) microspheres on plates crossing the liquid-air interface [18], we decided to check whether the approach developed earlier in our laboratory could be used also for formation assemblies with controlled morphology of the mentioned above particles with different diameters. We wanted also to get better insight into formation of assemblies of poly(styrene/ $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinyl-benzyl-polyglycidol) microspheres with bimodal diameter distribution by using a simple dewetting procedure similar to that elaborated by Kitaev and Ozin [21]. Results of our studies are presented below in this paper.

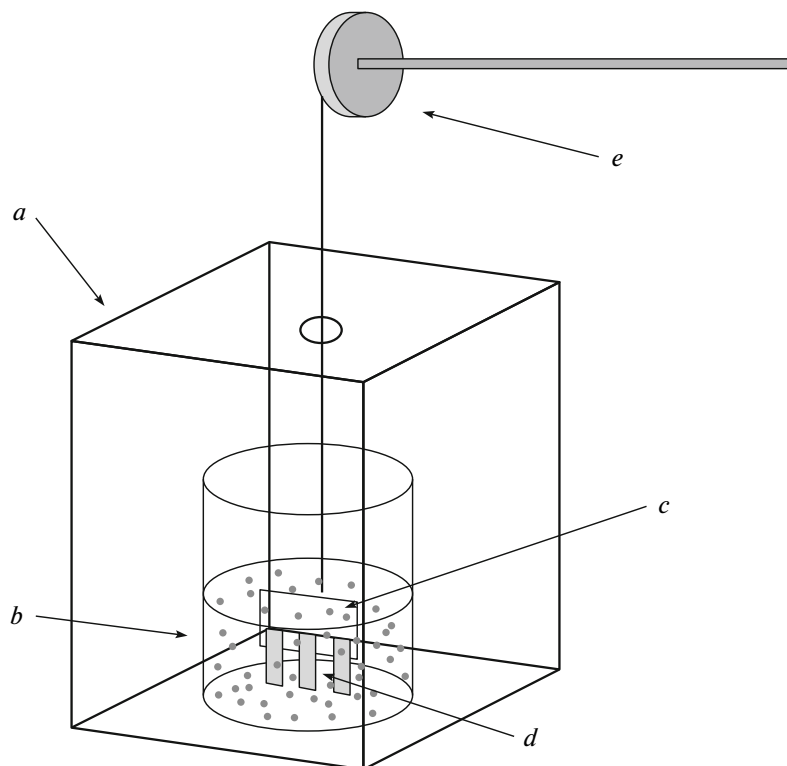
## EXPERIMENTAL PART

**Poly(styrene/ $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinyl-benzyl-polyglycidol) microspheres.** The microspheres were synthesized according to a procedure developed earlier in our laboratory [23]. Synthesis was based on emulsion/dispersion copolymerization of styrene and  $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinyl-benzyl-polyglycidol (BVBpolyGL) carried on in water and initiated with  $K_2S_2O_8$  (see scheme).



Scheme.





**Fig. 1.** Scheme of a setup used for deposition of microspheres: *a* – environmental chamber, *b* – beaker with suspension of microspheres, *c* – glass holder, *d* – mica plate, *e* – step motor axle.

According to our earlier findings the synthesized microspheres as shown in scheme had a core–shell structure with core enriched in hydrophilic polyglycidol [23]. They were negatively charged due to initiation with radical anions from  $K_2S_2O_8$  introducing anionic end-groups into macromolecules [23, 24]. Brief description of synthesis is given below.

Water solution containing a known amount of BVBpolyGL (details of macromonomer synthesis were described in Ref. [23]) and styrene free from a stabilizer (4-tert-butylcatechol stabilizer was removed by distillation of styrene at  $30^\circ\text{C}$  under reduced pressure) were charged into a reactor. Water used for synthesis was distilled three times and its pH was adjusted to 6.0 by addition of  $K_2CO_3$ . After addition of initiator ( $K_2S_2O_8$ ) oxygen was removed from reaction mixture by bubbling argon. Amounts of water, styrene and initiator in reaction mixtures were equal 100 ml, 8 g and 0.16 g, respectively. Polymerization was carried on in argon atmosphere at  $65^\circ\text{C}$ . During polymerization the mixture was stirred at 60 revolutions per minute. After 28 h polymerization was stopped by cooling the mixture to room temperature. Non-reacted styrene was removed by bubbling steam through the mixture kept under slightly reduced pressure with purpose to avoid accumulation of introduced water. Styrene was removed as a styrene/water azeotrope. In subsequent

step microspheres were isolated by centrifugation, washed with HCl ( $10^{-3}$  mol/L) and with fresh portions of water. The final washing (resuspension and isolation by centrifugation) steps were repeated four times. Diameters of microspheres were determined by measuring diameters of at least 600 microspheres on randomly chosen SEM microphotographs registered with a JEOL 5500LV apparatus. The concentration of acidic groups on the surface of microspheres was determined by conductometric titration with KOH. Before titration samples of suspensions of microspheres were passed through a Dowex 50WX4 ion-exchange resin. Two types of microspheres were synthesized. They were denoted as P(S/PGL)A, P(S/PGL)B and later in this paper called also “small” and “large”, respectively.

Suspensions with known concentrations of microspheres (used for studies of particle deposition) were prepared by addition of known amount of water suspension of particles (with known concentration) in water medium with pH 6.0 and ionic strength adjusted to  $10^{-3}$  mol/L by addition of NaCl.

**Mica plates.** Microspheres were adsorbed onto mica plates prepared in the following way. After cutting to a size ca.  $2.5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  the plates were washed with 2-propanol : water mixture (1 : 1 v/v), toluene, ethanol, and three times distilled water. The cleaned

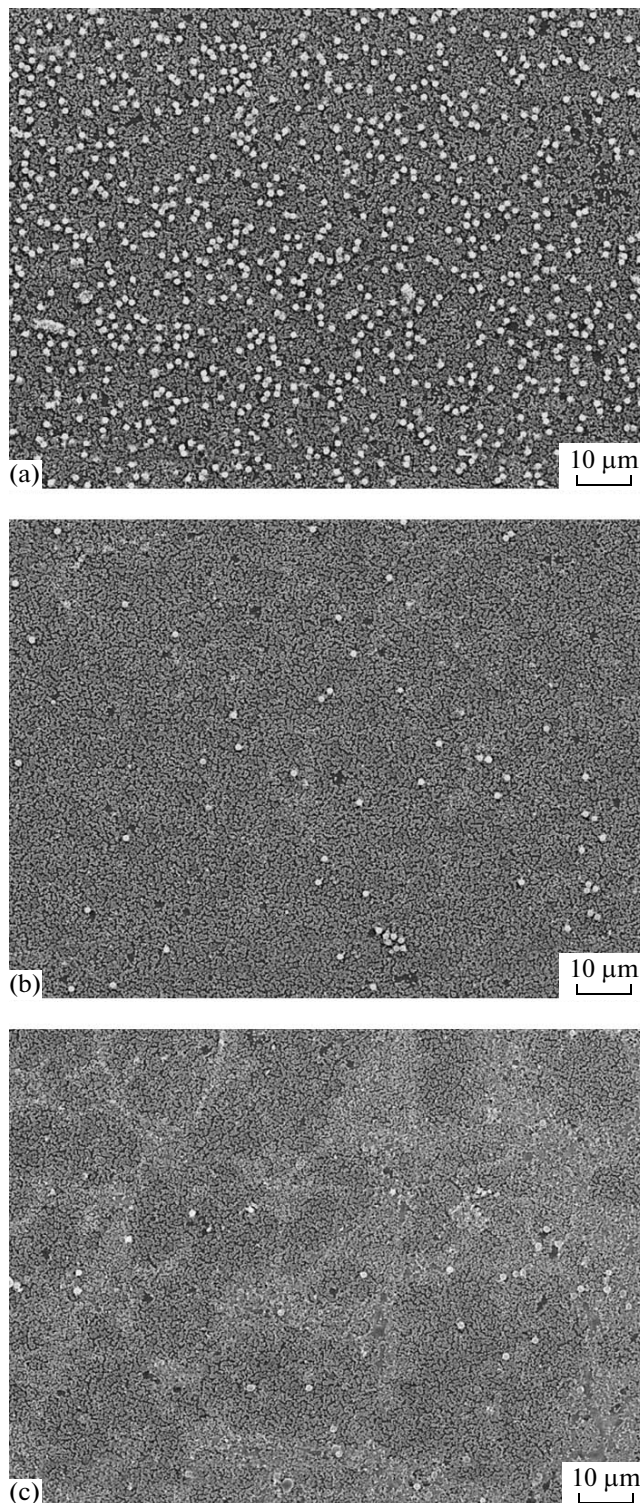
plates were dried at room temperature. In a subsequent step the plates were incubated in solution containing 3-aminopropyltriethoxysilane dissolved in toluene (concentration 12.5 vol%). After 24 hours of incubation the plates were washed three times with toluene, six times with ethanol and three times with water. Thereafter the plates were kept for 2 hours at 50°C in an oven.

**Setups used for deposition of microspheres.** The following two setups were used for particle deposition. The first one did consist of the chamber protecting mica plates placed in it from dust. Drops of microsphere suspension were deposited onto surface of mica plates in the chamber and left for drying. Since chamber was covered only with a gauze, evaporation (at room temperature) was quite efficient. The second setup used for particle deposition was described in detail in our earlier paper [18] (see Fig. 1).

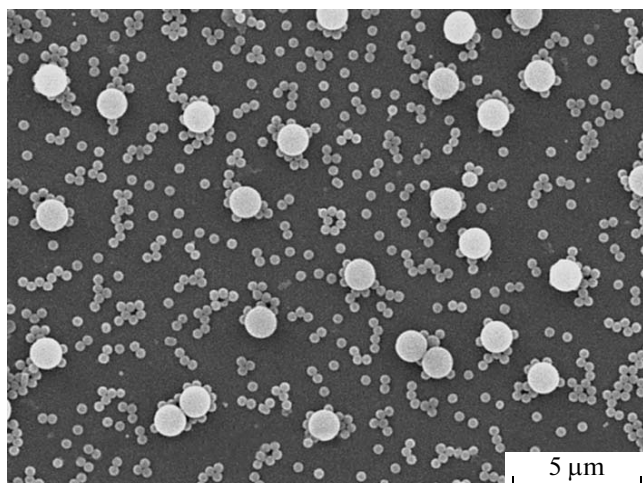
This setup did consist of an environmental chamber allowing control of temperature of its content. A beaker containing suspension of microspheres (known concentration of particles) was placed in the chamber. Mica plates were fixed to the glass holder using the two-sided adhesion tape. One side of a thread was attached to the glass holder and another end was attached to an axle of a step motor mounted above the environmental chamber (upper part of the chamber did contain a small aperture for the thread). Mica plates were placed in the beaker with microsphere suspension. Immediately afterwards action of a step motor was initiated and the plates were withdrawn with the predetermined rate. The withdrawn plates could be either placed in another suspension of microspheres and withdrawn again or could be detached from the glass holder and used for scanning electron microscope (SEM) analysis.

**Monitoring of microsphere assemblies on mica plates.** Morphology of microsphere assemblies deposited on mica substrates were observed by SEM using a JEOL5500LV apparatus. Mica plates with adsorbed microspheres were too large for placement in the SEM sample compartment and, therefore, were fixed onto the typical sample holder and cut to needed dimensions. Before observations samples were gold-sputtered, using standard equipment provided by JEOL. Surface of sample covered with a thin layer of gold was conducting, which eliminated accumulation of static charge (due to interactions with electron beam) and related problems with tuning the apparatus. All manipulations were done taking precautions to avoid

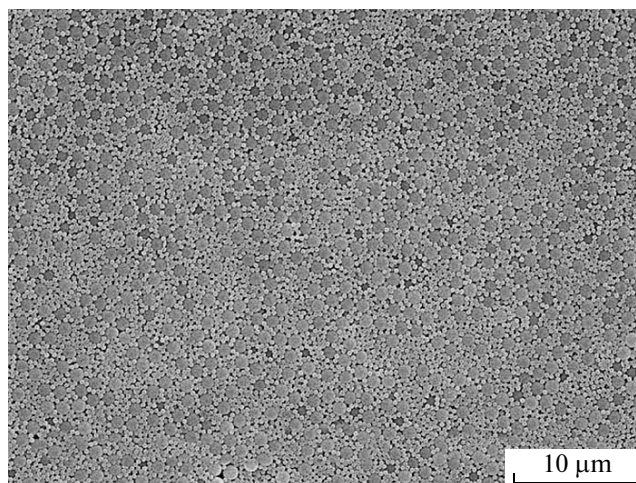
touching later observed surface of the sample. Microphotographs were recorded electronically and stored as Tagged Image File Format files. When needed sample orientation (e.g., in relation to direction of plate movement during particle deposition) was marked on the microphotograph. Particle diameters and their po-



**Fig. 2.** Microphotographs of microsphere assemblies deposited on mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane; proportions of small (350 nm) and large (1000 nm) microspheres in suspension: a – 30 : 70 wt/wt, b – 50 : 50 wt/wt, c – 70 : 30 wt/wt.



**Fig. 3.** Microphotograph of microsphere assemblies deposited on mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane; proportions of small (350 nm) and large (1000 nm) microspheres suspended in ethanol 30 : 70 wt/wt.



**Fig. 4.** Microphotograph of microsphere assemblies deposited on mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane; proportions of small (350 nm) and large (1000 nm) microspheres suspended in ethanol 50 : 50 wt/wt.

sitions ( $X$ ,  $Y$  coordinates) were determined by using the SigmaScan Pro Version 5.0.0.

## RESULTS

### **Morphology of particle assemblies deposited on mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane – plates placed flat on the bottom of a beaker containing particles suspended in water.**

Particles were deposited from suspensions in water solutions (pH adjusted to 6, concentration of NaCl equal  $10^{-3}$  mol/L) with total concentration of microspheres equal 7.4 g/L. Ratios of concentrations of particles with diameters 350 nm and 1000 nm were 30 : 70, 50 : 50 and 70 : 30 wt/wt. Plates were kept in suspension for 24 hours. Thereafter, they were washed three times with water solutions of NaCl ( $10^{-3}$  mol/L), six times with distilled water, three times in ethanol and three times with distilled water. Plates were dried at room temperature at conditions protecting them from dust. Typical morphology of particle assemblies is shown on microphotographs in Fig. 2.

In Fig. 2 white objects correspond to microspheres with 1000 nm diameter. Space between these particles is densely covered with small (350 nm) microspheres.

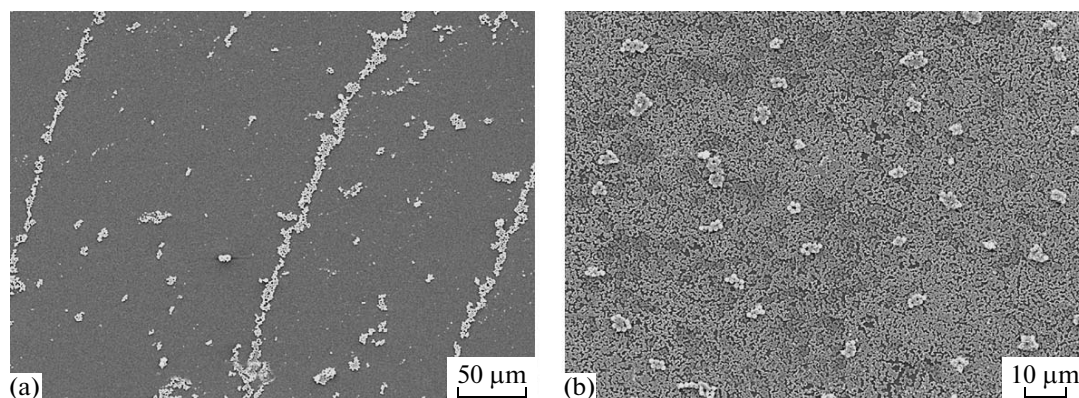
It is trivial to expect that for mixtures containing less large particles the number of large particles on the unit of the surface also will be lower. However, it is worth noticing (see Fig. 2) that the number of particles with 1000 nm diameter on the surface decreases much

more efficiently than concentration of these particles in suspension. In particular, when concentration of large particles in suspension decreases 1.4 times, their surface concentration on the substrate decreases 13.7 times (Figs. 2a and b).

### **Morphology of particle assemblies deposited on mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane – deposition from a drop of particle suspension in ethanol.**

Particle assembly shown in Fig. 3 was obtained by deposition of a drop (ca 50  $\mu$ L) of a mixture of particles with diameters equal 350 and 1000 nm suspended in ethanol. Total concentration of particles was equal 7.5 g/L. Proportion of small and large particles was 30 : 70 and 50 : 50 (wt/wt). Observation that surface coverage with deposited particles did depend on spreading of the drop is rather obvious (the larger was drop spreading the lower was surface coverage with deposited microspheres). Much more interesting was morphology of obtained particle assemblies. Figure 3 illustrates assembly of particles formed by deposition on mica plate of a drop of the mixture containing small and large particles in proportion 30 : 70 wt/wt, respectively. It is worth noting that in this microphotograph each large particle is surrounded (at least partially) with the small ones. On the contrary, many small particles are deposited as isolated ones.

Morphology of particle assembly obtained by deposition of the drop of 50 : 50 wt/wt mixture of small and large microspheres is shown in Fig. 4. For this assembly very characteristic is quite uniform distribution of large microspheres among the small ones.



**Fig. 5.** Microphotograph of microsphere assemblies deposited on mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane; a – microphotograph after deposition of large particles (1000 nm), b – microphotograph after subsequent deposition of the small ones (350 nm). Concentration of particles in suspension was equal 10 g/L, rate of plate withdrawal equal to 13.8  $\mu\text{m/s}$ .

**Morphology of particle assemblies deposited on mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane – deposition during withdrawal of plates from particle suspension in water.**

*Sequential deposition of large ( $D_n = 1000 \text{ nm}$ ) and small ( $D_n = 350 \text{ nm}$ ) particles*

In this experiment large particles were deposited first. Particle concentration in suspension was equal 10 g/L and the rate of plate withdrawal was 13.8  $\mu\text{m/s}$ . When withdrawal of the plates from suspension of large microspheres was completed the plates were washed with water solutions of NaCl ( $10^{-3} \text{ mol/L}$ ), then with three times distilled water, ethanol and with three times distilled water again. Then, the plates were dried at room temperature. Some plates were selected for SEM analysis whereas the others were used as supports for deposition of small particles. Concentration of small particles in suspension from which they were deposited was equal to 10 g/L. Rate of plate withdrawal was 13.8  $\mu\text{m/s}$  like in the first stage, when large particles were deposited. Morphology of obtained particle assembly is shown in Fig. 5.

It is worth noting that during the second stage of particle deposition, orientation of the plate was the same as during the first stage.

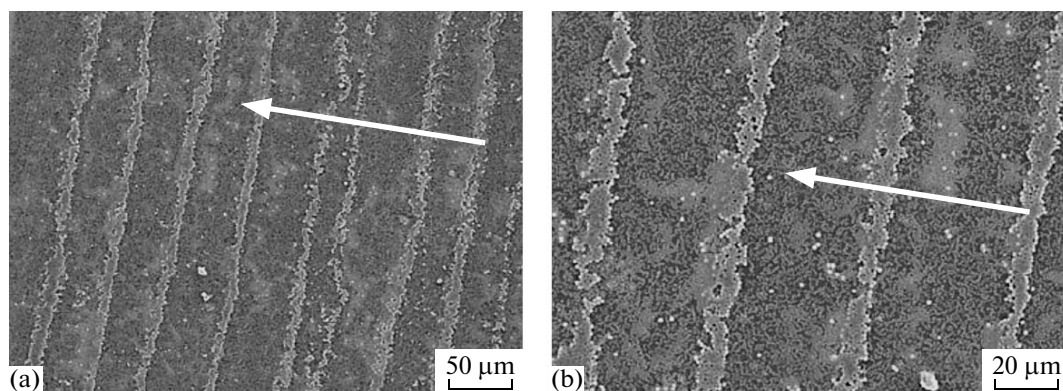
Morphology of particle assembly in microphotograph “a” in Fig. 5 is typical for deposition of this type of microspheres at the conditions described above (see Ref. [18]). During the second stage, when small particles were deposited onto the substrate covered with assemblies of the large ones, not only the small particles were additionally adsorbed onto the plate but the morphology of the assemblies of large particles did change significantly. Namely, aggregates of large microspheres, each containing on average about 8 particles, were distributed randomly on the surface covered densely with the small ones. Evidently, during the sec-

ond stage of particles deposition some large microspheres were desorbed and/or moved on the surface.

*Deposition of large ( $D_n = 1000 \text{ nm}$ ) and small ( $D_n = 350 \text{ nm}$ ) from mixture of particles*

It was interesting to check whether morphology of particle assemblies adsorbed onto the mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane substrate from mixture of small and large particles would be similar to the described above morphology of assemblies obtained by sequential particle deposition. Thus, we performed a set of experiments in which particle deposition on modified mica plates was carried on during their withdrawal from suspension containing mixtures of small ( $D_n = 350 \text{ nm}$ ) and large ( $D_n = 1000 \text{ nm}$ ). Proportion of small and large particles in the mixture was 1 : 1 wt/wt. Morphology of obtained assemblies was dependent on the rate with which the plates crossed the liquid–air interface (deposition was carried on for the rates 4.76, 5.55, 6.66, 8.33, and 11.1  $\mu\text{m/s}$ ). In experiments with slow rates (4.76 and 5.55  $\mu\text{m/s}$ ) plates were covered predominantly with randomly distributed small particles. Morphology of particle distribution was typical for deposition on plates that did not move (example shown in Fig. 2b). In the case of fast rates of plate movements (e.g., 11.1  $\mu\text{m/s}$ ) the degree of plate coverage was low. However, it is worth noting that at the intermediate rate (6.66  $\mu\text{m/s}$ ) the deposited particles formed a very distinctive pattern, examples of which are shown in microphotographs in Fig. 6.

The particle assemblies did consist of quite regularly distributed narrow stripes composed predominantly of large microspheres. Surface between stripes of large microspheres is covered almost exclusively with the small particles. Clearly, the morphology of particle assemblies obtained by sequential deposition of large and small microspheres on mica plates modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, crossing the liquid–air interface are different from morphology of particle as-



**Fig. 6.** Microphotograph of microsphere assembly obtained by deposition of particles from the mixture 1 : 1 wt/wt of small ( $D_n = 350$  nm) and large ( $D_n = 1000$  nm) microspheres on mica plates modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. Arrows indicate direction of plate movement, a – magnification  $\times 162$ , b – magnification  $\times 404$ .

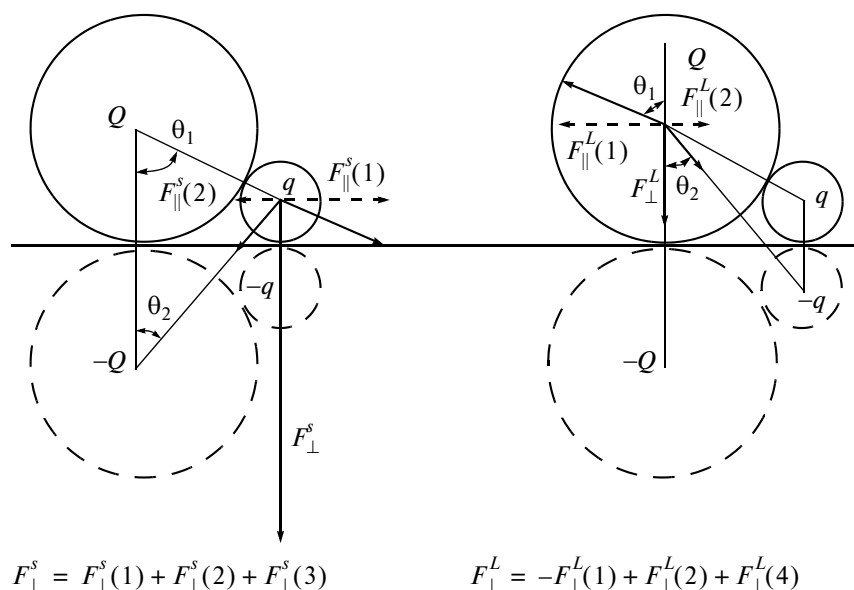
semblies formed on similar plates and during similar deposition procedure but from suspension containing particle mixtures.

### DISCUSSION

Morphology of adsorbed particles assemblies depends on particle–substrate and particle–particle interactions (e.g., due to van der Waals and/or ionic forces), on physical constrains (particles are impermeable and cannot occupy the same space), and on capillary forces (when particles are only partially immersed in liquid).

Interactions of deposited particles with molecules of continuous medium may result in reversibility of the adsorption process. In such situation equilibrium be-

tween surface concentration of reversibly adsorbed microspheres and concentration of particles in suspension may be different for different kinds of microspheres. One might speculate that in the case of charged microspheres the presence of the small particles in the system may result in decreased adsorption of the large ones, providing both (large and small) are negatively (or positively) charged. This hypothesis is based on following analysis. The small microsphere able to move on the adsorbing surface (weak adsorption) after approaching the large one may be wedged in space between the large one and the surface (see Fig. 7). In such arrangement further mobility of small particles encountering physical constrains is significantly limited. In effect large microspheres should be surrounded by the small ones. Examples of such [large



**Fig. 7.** Electrostatic forces acting on large and small microsphere with charge  $Q$  and  $q$ , respectively. Small particle is wedged between the large one and the adsorbing surface. With broken lines are marked “ghost” particles.

microsphere]—[small microspheres] aggregates could be seen in microphotograph in Fig. 3. Equations describing electrostatic interactions between small and large microspheres arranged as it is shown in Fig. 7 could be formulated on the basis of Coulomb law and boundary condition requiring the absence of the difference of electrostatic potential between any points on the surface (otherwise charged particles, e.g., protons would move on the surface until the static conditions are achieved). In these considerations charges are the effective ones combining charges of microspheres and charges of the tightly bound small ions. Formally, the described above system could be replaced with the one in which each adsorbed particle has its “ghost” mirror particle with opposite charge (particles L' and s' in Fig. 7).

The following formulae describe the lateral and perpendicular forces (with respect to the surface) that act on a small and large microsphere in result of their electrostatic interactions at the surface.

Simple geometrical analysis indicates that angles  $\theta_1$  and  $\theta_2$  between lines perpendicular to adsorbing surface and lines passing through centers of large and small particles (real and “ghost”; see Fig. 7) are equal to:

$$\theta_1 = \arccos\left(\frac{R-r}{R+r}\right), \quad \theta_2 = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4Rr}{(R+r)^2}}}\right), \quad (1)$$

where  $R$  and  $r$  are radii of large and small microsphere, respectively.

Assuming that charges of a large and small microsphere are  $Q$  and  $q$ , respectively, one could write following equations for components of electrostatic forces acting on a small (denoted with superscript  $S$ ) and large (superscript  $L$ ) microsphere that are parallel and perpendicular to adsorbing surface.

$$F_{\parallel}^S(1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{(R+r)^2} \sin\theta_1 \quad (2)$$

$$F_{\parallel}^S(2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{X^2} \sin\theta_2 \quad (3)$$

$$F_{\perp}^S(1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{(R+r)^2} \cos\theta_1 \quad (4)$$

$$F_{\perp}^S(2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{X^2} \cos\theta_2 \quad (5)$$

$$F_{\perp}^S(3) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q^2}{4r^2} \quad (6)$$

$$F_{\perp}^S = F_{\perp}^S(1) + F_{\perp}^S(2) + F_{\perp}^S(3) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[ \frac{qQ}{(R+r)^2} \cos\theta_1 + \frac{qQ}{X^2} \cos\theta_2 + \frac{q^2}{4r^2} \right] \quad (7)$$

$$F_{\parallel}^L(1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{(R+r)^2} \sin\theta_1 \quad (8)$$

$$F_{\parallel}^L(2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{X^2} \sin\theta_2 \quad (9)$$

$$F_{\perp}^L(1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{(R+r)^2} \cos\theta_1 \quad (10)$$

$$F_{\perp}^L(2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{qQ}{X^2} \cos\theta_2 \quad (11)$$

$$F_{\perp}^L(3) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{Q^2}{4R^2} \quad (12)$$

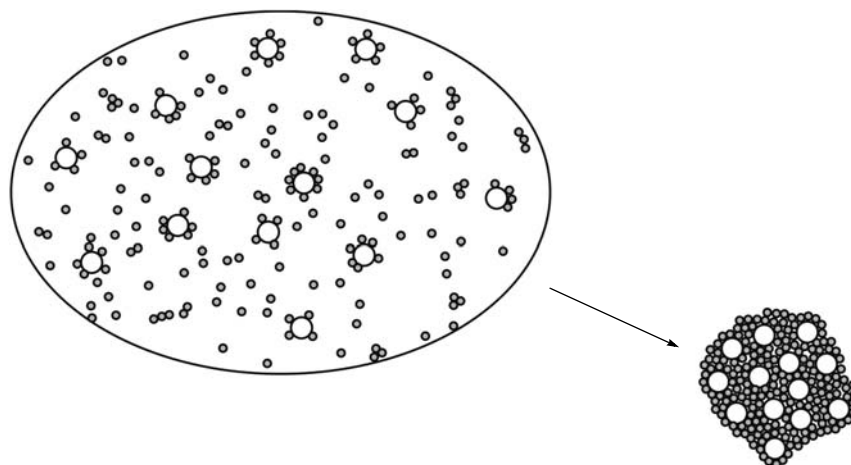
$$F_{\perp}^L = -F_{\perp}^L(1) + F_{\perp}^L(2) + F_{\perp}^L(3) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[ -\frac{qQ}{(R+r)^2} \cos\theta_1 + \frac{qQ}{X^2} \cos\theta_2 + \frac{Q^2}{4R^2} \right], \quad (13)$$

which

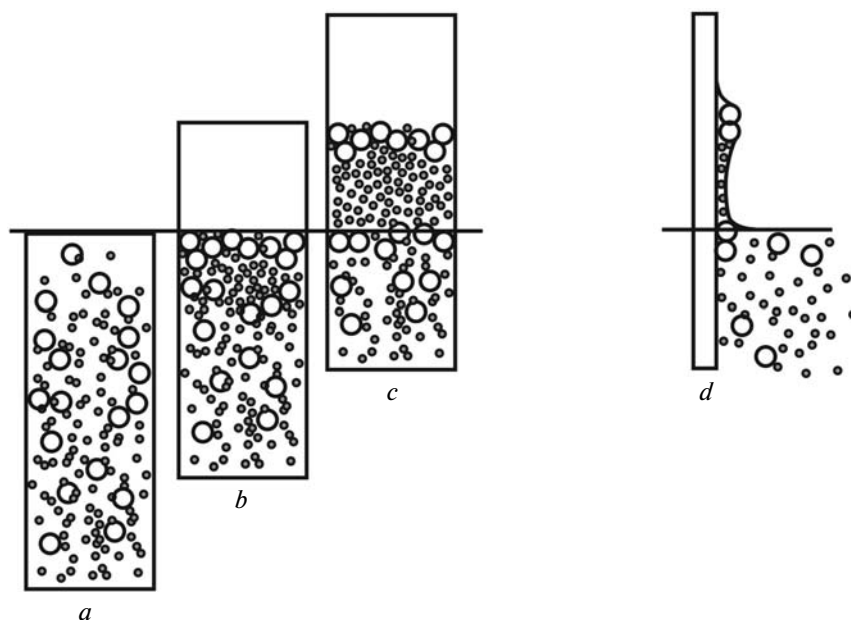
$$X^2 = (R+r)^2 + 4Rr \quad (14)$$

Since  $X^2 = (R+r)^2$ ,  $F_{\parallel}^S(1) > F_{\parallel}^S(2)$ , and  $F_{\parallel}^L(1) > F_{\parallel}^L(2)$  which means that components of electrostatic forces directed parallel to adsorbing surface are responsible for repulsive interactions. Since many large and small particles are in close contact, one has to assume that other cohesive interactions (like van der Waals short range attractive forces) prevail. Moreover, equations (7) and (13) indicate that in result of electrostatic  $F_{\perp}^L(1)$  interparticle interactions one of perpendicular components of forces acting on a large particle is directed towards the liquid phase whereas in the case of small particle all components are directed towards the surface. In effect, in the presence of small particles the large ones may desorb easier. The presented above consideration conform to our observation of SEM microphotographs of assemblies of microspheres deposited on plates placed on the bottom of the vessel containing suspension of large and small microspheres indicating much stronger reduction of the fraction of deposited large particles in comparison of decrease of concentration of large particles in suspension (see Fig. 2).

In experiments in which particles were deposited on mica modified with 3-aminopropyltriethoxysilane from a drop of microsphere suspension in ethanol there is no need to analyze competition between deposition of large and small microspheres because eventually, after evaporation of ethanol, all particles present in suspension must be deposited onto the mica surface. Microphotograph in Fig. 3 shows only that es-



**Fig. 8.** Scheme illustrating formation of an assembly of large and small microspheres during drying of particle suspension. Self-organization of particles and particle aggregates under action of capillary forces.



**Fig. 9.** Schematic illustration of formation of particle assembly on mica plate crossing the liquid–air interface; *a*, *b* and *c* illustrate consecutive stages of assembly formation, *d* illustrates the side view. Recipes of syntheses of poly(styrene/ $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres, their diameters and surface concentration of anionic groups. For both syntheses amount of water 100 mL, styrene 8 g,  $K_2S_2O_8 = 0.16$  g.

essentially all large microspheres are surrounded with the small ones that in addition cover the surface between aggregates containing predominantly large particle surrounded with the small ones.

One should remember that during solvent evaporation capillary forces are densely packing colloidal particles into particle monolayers [25–27]. In the case of particles that are uniform with respect to their diameters the hexagonal packing is predominant one. For system composed of large and small particles initially

deposited in a similar manner as it is shown in Fig. 3, the capillary forces bringing particles and particle aggregates together should form assemblies with morphology shown in Fig. 4 (i.e., with large particles quite regularly distributed among the small ones). A model illustrating formation of such assembly is shown in Fig. 8.

According to our earlier studies [18] the case when P(S/PGL) microspheres are deposited on mica plates (modified with 3-aminopropyltriethoxysilane) during

the plate movement across a liquid–air interface, the quite regularly distributed stripe-like particle assemblies are formed. Formation of these stripes is a result of capillary forces acting on particles weakly adsorbed on mica plates. When such particles are crossing the liquid–air interface the capillary forces induce their sliding or rolling on the surface. Continuous withdrawal of the plate from suspension brings new adsorbed particles to the interface. In this way particles are packed at the interface. It should be taken into account that capillary forces act only on particles crossing the interface whereas shearing forces act on all particles in the interfacial particle assembly. Thus, when friction forces prevail on capillary forces, the meniscus jumps over such particle assembly and a similar new assembly is formed.

The described above model illustrates deposition from suspension containing particles uniform with respect to their diameters. In the case of deposition from suspension of a mixture of particles with bimodal diameter distribution the deposition process is more complex. The average rate of flow of Newtonian liquid along the vertically oriented smooth plane ( $U_{\text{mean}}$ ) can be described by following equation [28]:

$$U_{\text{mean}} = \frac{gH^2}{3\nu} \quad (15)$$

in which  $g$ ,  $H$ , and  $\nu$  denote standard gravity, thickness of the liquid film flowing along the plane and kinematic viscosity of the liquid, respectively. For film of water 0.2  $\mu\text{m}$  thick  $U_{\text{mean}}(25^\circ\text{C}) = 99.4 \mu\text{m/s}$  is from 9 to 21 times faster than the rate with which plates were withdrawn from suspension (rates from 4.76 to 11.1  $\mu\text{m/s}$ ) in experiments described in this work. It is worth noting, however, that flow on the rough surface is much slower and some liquid may be retained in surface tiny cavities. When plates are withdrawn from suspension of a mixture of large and small particles and when the regularly distributed stripes containing predominantly large particles are formed (see Fig. 9) the space between them can be filled with liquid film less than diameter of large particle thick, containing small microspheres.

Evaporation of water should result in morphology of microsphere assemblies shown earlier in Fig. 6.

It is worth noting that deposition of large and small microspheres on mica plates crossing the liquid–air interface in a two stage process, that consists on deposition of large microspheres first and then on second stage, in which particle deposition occurs during withdrawal of the plate from suspension of small particles, results eventually in the formation of assembly of clusters of large microspheres distributed among the adsorbed small ones (see Fig. 5b). Equation (13) indicates that adsorption of a small particle in a direct contact with the adsorbed large particle decreases efficiency of attachment of the latter and thus facili-

tates its desorption. Apparently, only adsorbed aggregates of large particles, in which number of large particle–small particle contacts is decreased, can survive the process of plate withdrawal from suspension of small microspheres.

## CONCLUSIONS

Simple methods used for deposition of two kinds of P(S/PGL) microspheres differing with respect to their diameters (particles with  $D_n = 1000$  and 350 nm) on not patterned mica plates modified with 3-aminopropyltriethoxysilane can result in very different morphology of adsorbed particles assemblies. Properly selected methods allow preparation of particle assemblies in which isolated large particles are randomly or regularly distributed among the small ones, assemblies in which among small particles are distributed large particle clusters, and assemblies that consist of regularly distributed alternating stripes of large and small particles.

## ACKNOWLEDGMENTS

The presented work was supported by the MANAR research network.

## REFERENCES

1. *Nanoparticles for Pharmaceutical Applications*, Ed. by R. Kumar, Y. Tabata, and A. Domb (American Scientific Publisher, Stevenson Ranch, 2007).
2. *Microspheres, Microcapsules and Liposomes, Volume 2: Medical and Biotechnology Applications*, Ed. by R. Arshady (Citius Books, London, 1999) pp, 1999.
3. S. Slomkowski, *Prog. Polym. Sci.* **23**, 815 (1998).
4. H. Kawaguchi, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1171 (2000).
5. A. Yu. Menshikova, B. M. Shabels, N. N. Shevchenko, A. G. Bazhenova, A. B. Pevtsov, A. V. Sel'kin, and A. Yu. Bilibin, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **298**, 27 (2007).
6. M. Tanaka, N. Shimamoto, T. Tanii, I. Ohdomari, and H. Nishide, *Sci. Techn. Adv. Mater.* **7**, 451 (2006).
7. H. Fudouzi, M. Kobayashi, and N. Shinya, *Adv. Mater.* **14**, 1649 (2002).
8. Z. Z. Gu, A. Fujishima, and O. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**, 2067 (2002).
9. U. Jonas, A. Del Campo, C. Kruger, G. Glasser, and D. Boos, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **99**, 5034 (2002).
10. M. Allard, E. H. Sargent, P. C. Lewis, and E. Kumacheva, *Adv. Mater.* **16**, 1360 (2004).
11. P. Maury, M. Peter, V. Mahalingam, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 451 (2005).
12. N. V. Dziomkina and G. J. Vancso, *Soft Matter.* **1**, 265 (2005).
13. N. V. Dziomkina, M. A. Hempenius, and G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **17**, 237 (2005).
14. P. A. Maury, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **13**, 74 (2008).



15. Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 550 (1998).
16. D.-G. Choi, H. K. Yu, and S.-M. Yang, *Mater. Sci. Eng. C* **24**, 213 (2004).
17. W. Zhao, Y. Zheng, and H. Y. Low, *Microelectr. Eng.* **83**, 404 (2006).
18. E. Przerwa, S. Sosnowski, and S. Slomkowski, *Langmuir* **20**, 4684 (2004).
19. M. Ghosh, F. Fan, and K. J. Stebe, *Langmuir* **23**, 2180 (2007).
20. M. A. Ray, H. Kim, and L. Jia, *Langmuir* **21**, 4786 (2005).
21. V. Kitaev and G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **15**, 75 (2003).
22. X. Huang, J. Zhou, M. Fu, B. Li, Y. Wang, Q. Zhao, Z. Yang, Q. Xie, and L. Li, *Langmuir* **23**, 8695 (2007).
23. T. Basinska, S. Slomkowski, A. Dworak, A. I. Panchev, and M. M. Chehimi, *Colloid Polym. Sci.* **279**, 916 (2001).
24. I. Radomska-Galant and T. Basinska, *Biomacromolecules* **4**, 1848 (2003).
25. N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama, *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
26. P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, *Adv. Colloid Interface Sci.* **85**, 145 (2000).
27. P. A. Kralchevsky and N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 383 (2001).
28. C. Pozridikis, in *Introduction to Theoretical and Computational Liquid Dynamics* (Oxford University Press, New York, 1997), Chapter 5.

УДК 541.64:539.2:536.4

## СО-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА<sup>1</sup>

© 2009 г. Г. П. Карпачева\*, К. А. Багдасарова\*, Г. Н. Бондаренко\*,  
Л. М. Земцов\*, Д. Г. Муратов\*, Н. С. Перов\*\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Показано влияние природы лиганда на формирование системы сопряженных связей на начальных стадиях ИК-пиролиза композиций на основе ПАН и  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  или  $\text{CoCl}_2$ . Увеличение интенсивности ИК-излучения приводит к образованию наноконкомпозитов, в которых наночастицы Со диспергированы в графитоподобной матрице. Существенный вклад в магнитное поведение наноконкомпозитов вносят суперпарамагнитные частицы Со. Исследованы электрические свойства наноконкомпозитов в зависимости от условий получения и показана роль наночастиц Со в увеличении проводимости.

### ВВЕДЕНИЕ

Научный и практический интерес к металлоуглеродным наноконкомпозитам связан с широким спектром областей их потенциального использования, например в системах записи и хранения информации, в качестве электродных материалов для топливных элементов, активных элементов сенсоров, биомедицинских материалов, гетерогенных катализаторов различных химических процессов и др. Комплекс физико-химических свойств таких материалов определяется как природой металла, так и электронной структурой углеродного компонента.

Ранее нами сообщалось о формировании металлоуглеродного композита в условиях ИК-пиролиза композиций-предшественников на основе ПАН и соединений Gd, Fe, Co [1–3]. Под действием некогерентного ИК-излучения происходит структурирование ПАН с образованием развитой системы полисопряжения, формирующей графитоподобную структуру, и восстановление металла с участием водорода, выделяющегося при деструкции полимерной цепи ПАН. В результате образуется наноконкомпозит, в котором металлические наночастицы диспергированы в структуре углеродной матрицы.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования взаимодействия металлоорганического соединения  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  и соли  $\text{CoCl}_2$  с по-

лимерной цепью ПАН на начальных стадиях ИК-пиролиза, роль образующихся наночастиц Со в структурировании ПАН и формировании углеродной фазы наноконкомпозита, а также некоторые свойства Со-углеродных наноконкомпозитов.

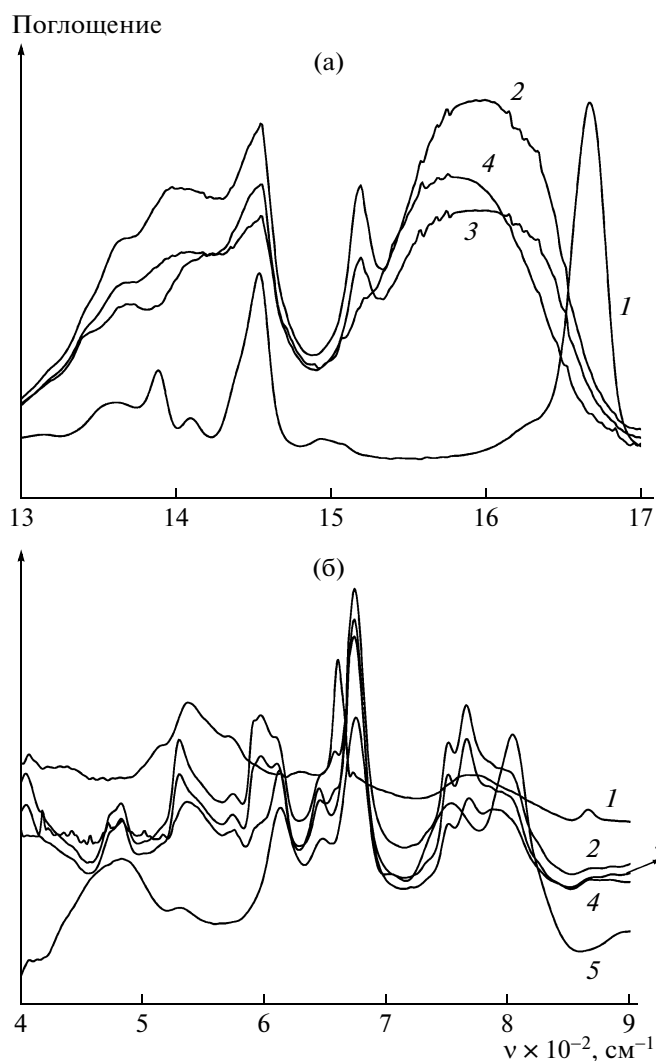
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАН синтезировали в присутствии окислительно-восстановительной каталитической системы по методике [1]. Пленки композиций-предшественников получали из совместного раствора в ДМФА (Acros Organics, 99%) ПАН и ацетилацетоната кобальта (Acros Organics, 99%) или хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics, 99%) с последующим удалением растворителя при  $T = 90^\circ\text{C}$ . Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 мас. %, концентрация кобальта в полимере – 10 и 20 мас. %.

Пиролиз проводили в ИК-камере лабораторной установки ИК-пиролиза [1] в две стадии: предварительный отжиг на воздухе при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 15 мин, затем при  $200^\circ\text{C}$  также в течение 15 мин; основной отжиг в атмосфере Ag или в вакууме при  $T = 600\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Время экспозиции при выбранной интенсивности ИК-излучения 2 мин. Интенсивность ИК-излучения оценивали по температуре нагрева образца.

Фазовые и структурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы “Rigaku” с фокусировкой по Бреггу–Брентано на  $\text{FeK}_\alpha$ -излучении в непрерывном режиме.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00416a).



**Рис. 1.** ИК-спектры пленок PAN/Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в области поглощения групп С=О (а) и связей Со–О и Со–N (б): 1 – исходная пленка PAN; 2–5 – пленка PAN/Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, исходная (2), прогретая 1 ч при 100 (3), 150 (4) и 200°C (5).

Магнитные характеристики порошков нанокompозитов исследовали на вибрационном анизометре при комнатной температуре. Контроль абсолютной величины магнитного момента осуществлялся по никелевому эталону массой 7 мг (0.385 Гс см<sup>3</sup>).

Электрическое сопротивление пленок нанокompозитов измеряли четырехзондовым методом с линейным расположением зондов с использованием измерительного комплекса ВИК УС 07.

ИК-спектры в области 400–4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре IFS-66v/s. Образцы для регистрации спектров готовили в виде пленок (*d* = 10–12 мкм), зажатых в держателе спектрометра. Пленки для исследования ИК-спектров получали путем высушивания на

кварцевых подложках 3%-ных растворов PAN и композиций PAN и Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> или CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Пленки прогревали в течение 1 ч при *T* = 100, 150 и 200°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано взаимодействие Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и CoCl<sub>2</sub> с PAN в интервале температур от комнатной до 200°C. На рис. 1 представлено сравнение ИК-спектров пленок PAN и композиции PAN/Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> до и после прогрева при *T* = 100, 150 и 200°C в областях поглощения С=О-групп и связей Со–О и Со–N. Как видно из рис. 1а (спектр 2), полоса поглощения амидной С=О-группы сдвинута в сторону длинных волн более чем на 60 см<sup>-1</sup> по сравнению с полосой в пленке PAN из ДМФА (1670 см<sup>-1</sup>). Сильное уширение полосы объясняется ее слиянием с полосой ацетилацетонатной группировки (1591 см<sup>-1</sup>). Полоса поглощения нитрильной группы в присутствии Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, хотя и значительно слабее (2 см<sup>-1</sup>), также сдвигается в область длинных волн по сравнению со спектром исходной пленки PAN. Такое поведение ИК-спектров свидетельствует об образовании прочного тройного комплекса между Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, амидными группами растворителя, остаточное количество которого присутствует в пленке, и нитрильными группами PAN. Подтверждением этого является сильный сдвиг полосы поглощения связей Со–О в Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в области 570 и 421 см<sup>-1</sup> в пленке непрогретого PAN/Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в область 530 и 480 см<sup>-1</sup> (рис. 1б, спектр 2). Наблюдаемые сдвиги полос поглощения Со–О являются результатом сильного искажения ацетилацетонатного комплекса за счет связывания как с амидным растворителем, так и с нитрильной группой полимера.

Прогревание пленок PAN/Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в течение 1 часа при 100°C приводит к незначительному снижению интенсивностей полос поглощения как от растворителя, так и от лиганда и нитрильной группы полимера (рис. 1а, спектр 3). При повышении температуры до 150°C наблюдается рост интенсивности и существенный сдвиг в длинноволновую область (до 1585 см<sup>-1</sup>) полосы поглощения С=О-группы (рис. 1а, спектр 4). Это может быть связано с образованием сопряженных двойных связей, поглощающих в этой области спектра (1613 см<sup>-1</sup> (С=N) и 1581 см<sup>-1</sup> (С=C)), и координацией Со с системой сопряжения.

В спектре пленки PAN/Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, прогретой при 200°C (рис. 2а, спектр 3), в области от 1670 до 1200 см<sup>-1</sup> наблюдается широкое общее поглощение за счет слияния полос колебаний полисопряженной системы и ацетилацетонатных лигандов Со, отчетливо проявляются связи N–H

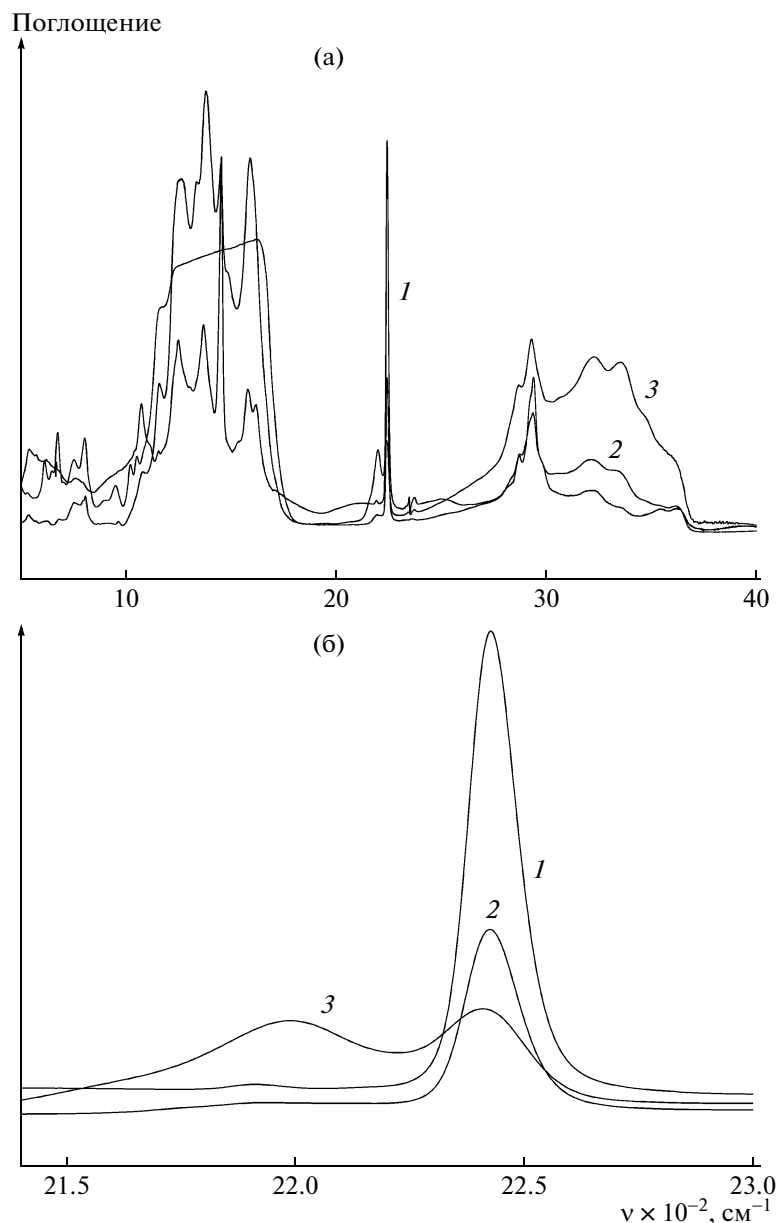


Рис. 2 ИК-спектры пленок, прогретых при 200°C (а), область поглощения нитрильных групп (б): 1 – ПАН, 2 – ПАН/CoCl<sub>2</sub>, 3 – ПАН/Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

(3500–3200 см<sup>-1</sup>) группировки –C=C=NH, а полоса нитрильной группы расщепляется на две: 2241 и 2199 см<sup>-1</sup> (рис. 2б, спектр 3). При этом коротковолновая полоса характеризует нитрильные группы, не вступившие в реакцию циклизации, а длинноволновая, по-видимому, соответствует концевой нитрильной группе участка сопряжения. Небольшой сдвиг этих полос в длинноволновую область по сравнению с положением поглощения нитрильных групп в спектре пленки ПАН, прогретой при 240°C в отсутствие соединения металла (2245 и 2203 см<sup>-1</sup>), указывает на слабое взаимодействие Co с концевой нитрильной

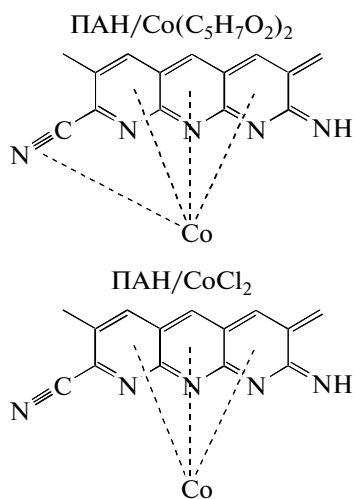
группой участка сопряжения. Широкие интенсивные полосы в области 804 и 450–525 см<sup>-1</sup> указывают на координацию Co с образующейся системой сопряжения, возможно с участием кислорода ацетилацетонатного лиганда Co.

В ИК-спектре композиции на основе ПАН и CoCl<sub>2</sub>, прогретой при 200°C, наблюдается увеличение интенсивности в области поглощения сопряженных двойных связей (1620–1200 см<sup>-1</sup>) по сравнению со спектром пленки ПАН, прогретой при той же температуре (рис. 2а, спектры 1 и 2). При этом имеют место перераспределение интенсивностей полос, уширение и расщепление их,

что может быть связано с взаимодействием Co с образующейся системой сопряжения. На координацию Co к системе сопряженных двойных связей указывает и поглощение в области  $800\text{ см}^{-1}$ .

Существенные различия наблюдаются в области поглощения нитрильных групп. В отличие от ИК-спектров пленок ПАН и композиции ПАН/ $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  в спектре ПАН/ $\text{CoCl}_2$ , прогретой при  $200^\circ\text{C}$ , полоса поглощения нитрильной группы не сдвигается в длинноволновую область и не расщепляется. При  $T = 240^\circ\text{C}$  появляется лишь небольшое плечо в области  $2224\text{ см}^{-1}$ , возможно за счет возникновения водородной связи  $=\text{N}-\text{H}\dots\text{N}\equiv\text{C}$  между участками сопряжения. Такое поведение спектра указывает на отсутствие координации металла с нитрильной группой полимера, наблюдаемое для ПАН/ $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ .

Таким образом, в присутствии соединения кобальта в условиях ИК-облучения при интенсивности ИК-света, обеспечивающей нагрев образца до  $200^\circ\text{C}$ , образуется система сопряженных двойных связей  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}=\text{C}$ . При этом природа лиганда оказывает существенное влияние на характер взаимодействия металла с системой сопряжения. В случае  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  металл координируется преимущественно с сопряженной системой. Кроме того, имеет место слабое взаимодействие Co с концевой нитрильной группой участков сопряжения. В случае  $\text{CoCl}_2$  отсутствует координация металла с концевой нитрильной группой, и Co сильнее взаимодействует с сопряженной системой, выполняя роль допанта, что проявляется в увеличении интенсивности поглощения в области  $1620-1200\text{ см}^{-1}$ .



Как уже упоминалось, реакция циклизации нитрильных групп, приводящая к образованию сопряженных  $\text{C}=\text{N}$ -связей, развивается уже при  $T = 150^\circ\text{C}$ . В условиях термического отжига формирование системы сопряженных  $\text{C}=\text{N}$ -связей происходит при  $T = 200-220^\circ\text{C}$  на воздухе в тече-

ние 14–16 ч. Образование нафтиридиновых структур протекает в инертной атмосфере при  $T = 400-450^\circ\text{C}$  за 8 ч [4]. Наблюдаемая интенсификация процесса структурирования ПАН под действием ИК-излучения в присутствии  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  и  $\text{CoCl}_2$  объясняется, по-видимому, как специфическим действием ИК-излучения на колебательную энергию макромолекулы ПАН, так и влиянием металла.

Увеличение интенсивности ИК-излучения приводит к удалению растворителя, разрушению комплекса и восстановлению Co до нульвалентного состояния. При этом развиваются процессы карбонизации, приводящие к образованию в структуре ИК-пиролизованного ПАН (ИК-ПАН) графитоподобной слоевой структуры. В результате формируется наноккомпозит ИК-ПАН/Co, в углеродной структуре которого диспергированы наночастицы Co [3].

Ранее нами было показано [5], что происходящие при ИК-облучении ПАН структурные превращения приводят к образованию различных аморфных фаз, главными из которых являются графитоподобная ( $d_{002} = 3.35-3.80\text{ \AA}$ ), полинафтенная ( $d = 4.7\text{ \AA}$ ), представляющая собой клатратную структуру, состоящую из нафтиридиновых циклов, разделенных метиленовыми мостиками, и промежуточная (широкое гало с полушириной  $\theta \sim 15^\circ$  и  $d_{max} = 3\text{ \AA}$ ), являющаяся набором молекул продуктов деструкции ПАН и их фрагментов с различной химической структурой. С увеличением интенсивности ИК-излучения растет содержание графитоподобной фазы за счет снижения содержания других фаз.

Особенности структуры ИК-ПАН, формирующейся в присутствии наночастиц Co, исследованы в зависимости от интенсивности ИК-пиролиза в интервале температур от  $700$  до  $1200^\circ\text{C}$ . На рис. 3 в качестве примера приведена дифрактограмма образца ИК-ПАН/Co, полученного при  $T = 700^\circ\text{C}$  [3]. На дифрактограмме идентифицируются пики в области углов рассеяния  $2\theta = 30-35^\circ$  и  $55-58^\circ$ ,  $65-68^\circ$ ,  $101-104^\circ$ , характерные для графитоподобной фазы и фазы металлического Co, имеющего гранецентрированную кубическую решетку.

На рис. 4 представлены фрагменты дифрактограмм образцов, полученных при  $T = 700$ ,  $1000$  и  $1200^\circ\text{C}$ . Как видно, пики отражения от графитоподобной фазы наноккомпозитов, полученных при  $T = 700-1100^\circ\text{C}$ , несимметричны и имеют наплыв в области углов рассеяния  $2\theta = 25-30^\circ$ . Асимметрия со стороны малых углов может быть связана с наличием турбостратной структуры углерода. С увеличением температуры ИК-отжига до  $T = 1200^\circ\text{C}$  пик отражения от графитоподобной фазы приобретает более симметричную форму, становится более интенсивным и узким, что

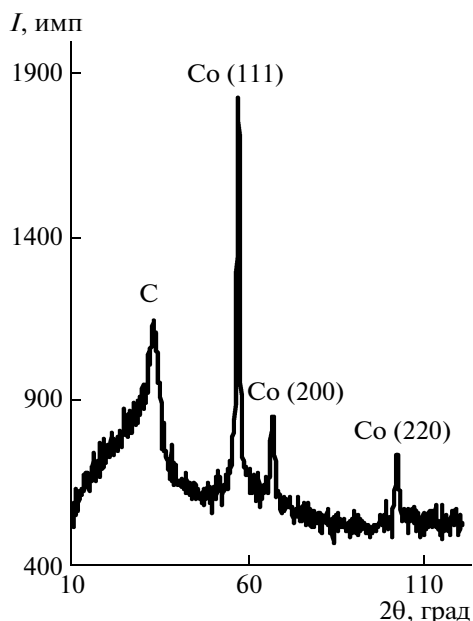


Рис. 3. Дифрактограмма образца ИК-ПАН/Со, полученного при 700°C [3].

указывает на уменьшение искаженности структуры и увеличение размеров кристаллитов.

На рис. 5 приведена зависимость межплоскостных расстояний  $d_{002}$  ИК-ПАН от интенсивности ИК-пиролиза. Как видно из рисунка, с увеличением интенсивности ИК-пиролиза имеет место уменьшение параметра  $d_{002}$ , и при  $T = 1200^\circ\text{C}$  величина  $d_{002}$  достигает значения  $3.38 \text{ \AA}$ , что соответствует параметру  $d_{002}$  кристаллического графита [6]. Следует отметить, что ИК-пиролиз ПАН в отсутствие металлоорганического соединения приводит к формированию графитоподобной структуры с параметром  $d_{002} = 3.42 \text{ \AA}$  [1], т.е. присутствующие в системе наночастицы Со катализируют процесс структурирования ИК-ПАН.

Поскольку Со является ферромагнитным металлом, представлялось целесообразным исследовать магнитное поведение Со-углеродных наноконпозитов. Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что наноконпозиты, полученные при  $T = 700\text{--}1200^\circ\text{C}$ , проявляют гистерезисный характер перемагничивания, т.е. являются ферромагнитными. В таблице приведены магнитные характеристики наноконпозитов ИК-ПАН/Со.

Как видно из таблицы, для всех образцов константа прямоугольности петли гистерезиса  $k_n$ , представляющая собой отношение остаточной намагниченности  $M_R$  к намагниченности насыщения  $M_S$ , меньше 0.5. Такая величина характерна для одноосных, однодоменных частиц [7]. Тот факт, что в рассматриваемых системах  $k_n \leq 0.5$ ,

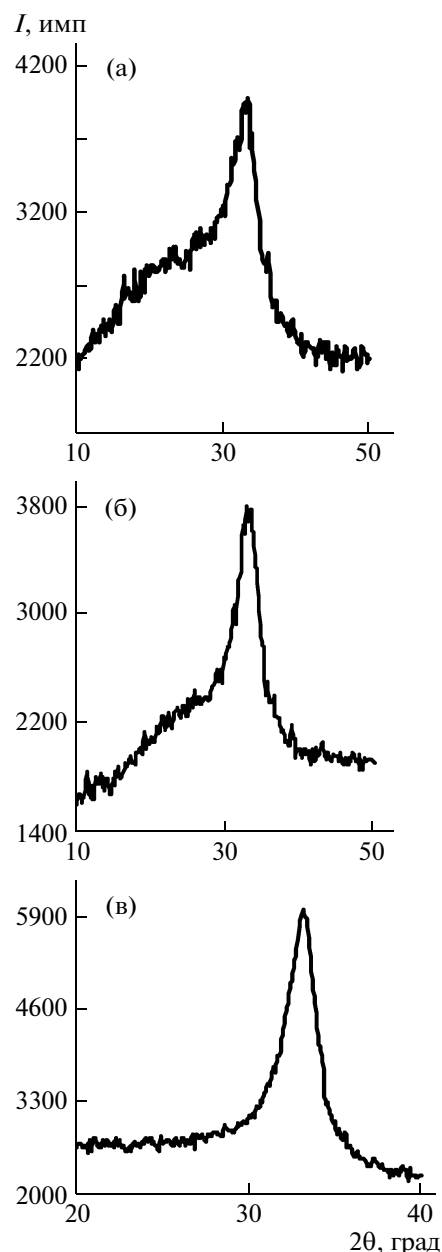


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов ИК-ПАН/Со, полученных при 700 (а), 1000 (б) и 1200°C (в), демонстрирующие профили отражения от графитоподобной фазы.

связан, скорее всего, с относительно большой долей суперпарамагнитных частиц, которыми обычно становятся частицы кобальта с размерами, меньшими 10 нм. Анализ приведенных нами в работе [3] кривых распределения по размерам кристаллитов Со показал, что содержание таких частиц в наноконпозитах, полученных при  $T = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$ , варьируется в пределах от 12 до 27%.

Проведено сравнительное исследование зависимости электропроводности ИК-ПАН и

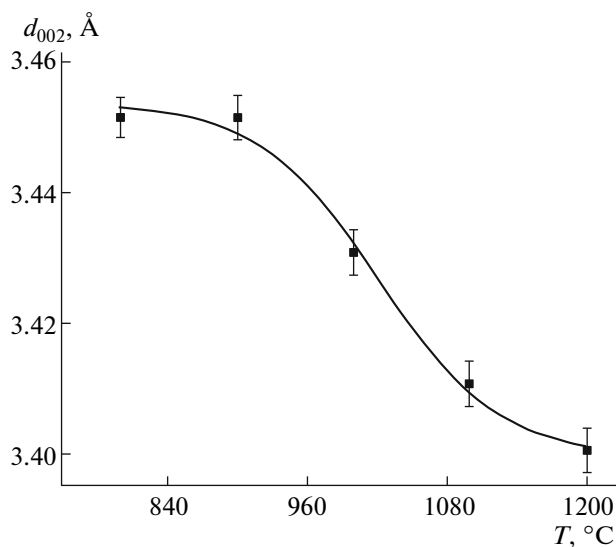


Рис. 5. Зависимость межплоскостных расстояний  $d_{002}$  графитоподобной фазы от интенсивности ИК-пиролиза.

ИК-ПАН/Со от интенсивности ИК-пиролиза. На рис. 6 приведена зависимость логарифма электропроводности нанокompозитов от интенсивности ИК-пиролиза. Видно, что в одинаковых условиях получения величина проводимости нанокompозита  $\sigma_{нк}$  всегда выше проводимости ИК-ПАН  $\sigma_{ик-пан}$ . При этом с увеличением интенсивности ИК-пиролиза  $\Delta = \sigma_{нк} - \sigma_{ик-пан}$  уменьшается. Один и тот же уровень проводимости достигается в присутствии Со при более низких интенсивностях ИК-пиролиза. По-видимому, металлические наночастицы играют роль своеобразных “мостиков”, облегчающих перескок электронов проводимости между областями сопряжения. По мере совершенствования углеродной структуры ИК-ПАН их роль нивелируется.

Магнитные характеристики нанокompозитов ИК-ПАН/Со, полученных при ИК-пиролизе композиции на основе ПАН и  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  при  $T = 700\text{--}1100^\circ\text{C}$

T, °C	$H_c$ , Э	$M_S$ , Гс см <sup>3</sup> /г	$M_R$ , Гс см <sup>3</sup> /г	$\kappa_{п}$
700	112	18.8	5.3	0.28
800	61	15.4	3.04	0.2
900	133	24.5	6.7	0.27
1000	193	29.6	9.8	0.33
1100	184	26.7	7.8	0.29

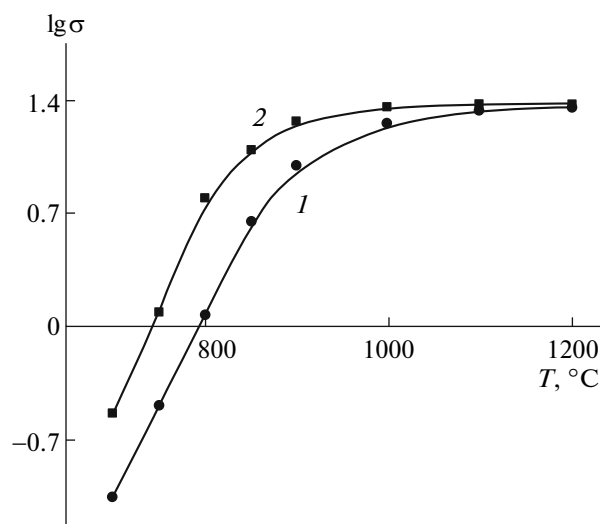


Рис. 6. Зависимость логарифма проводимости от интенсивности ИК-излучения ИК-ПАН (1) и нанокompозитов ИК-ПАН/Со (2), полученных в условиях ИК-пиролиза композиции на основе ПАН и  $\text{CoCl}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом показано, что нагрев тройного комплекса, образованного  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  с ДМФА и нитрильными группами ПАН, при  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч на воздухе приводит к образованию сопряженных структур. При этом Со преимущественно координируется к участкам сопряженных связей. Кроме того, имеет место слабое взаимодействие Со с концевой нитрильной группой участков сопряжения. В случае хлорида кобальта отсутствует его координация с концевой нитрильной группой, и Со более сильно взаимодействует с сопряженной системой, выполняя роль допанта, что проявляется в увеличении интенсивности поглощения в области  $1600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ .

Наблюдаемая интенсификация процесса структурирования ПАН под действием ИК-излучения в присутствии  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  и  $\text{CoCl}_2$  объясняется, по-видимому, как специфическим действием ИК-излучения на колебательную энергию макромолекулы ПАН, так и влиянием металла.

Увеличение интенсивности ИК-излучения способствует к удалению растворителя, разрушению комплекса и восстановлению Со до нульвалентного состояния. При этом развиваются процессы карбонизации, приводящие к образованию в структуре ИК-ПАН графитоподобной слоистой структуры. В результате формируется нанокompозит ИК-ПАН/Со, в углеродной структуре которого диспергированы наночастицы Со.

Образующиеся в системе наночастицы Со участвуют в структурировании графитоподобной фазы нанокompозита. С увеличением интенсивности ИК-пиролиза параметр  $d_{002}$  уменьшается, и

при  $T = 1200^\circ\text{C}$  величина  $d_{002}$  достигает значения  $3.38 \text{ \AA}$ , что соответствует  $d_{002}$  кристаллического графита.

Исследованы магнитные свойства наноконкомпозитов и показано, что существенный вклад в магнитное поведение наноконкомпозитов вносят суперпарамагнитные наночастицы Со. При исследовании зависимости электропроводности от условий получения показана роль наночастиц Со в увеличении проводимости.

Авторы выражают искреннюю признательность Э.Л. Дзидзигури за квалифицированную съемку рентгенограмм наноконкомпозитов и полезные дискуссии при обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Багдасарова К.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 977.
2. Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Перов Н.С., Максимочкина А.В., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 4. С. 718.
3. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 342.
4. Renshler C.L., Sylwester A.P. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 20. № 20. P. 452.
5. Козлов В.В., Королев Ю.М., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 836.
6. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения (справочно-расчетные таблицы) М.: Металлургия, 1970.
7. Madsen K.N. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 241. P. 220.



УДК 541.64:532.135

## ПЕРЕХОД ХАОС–ПОРЯДОК В КРИТИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ ТЕЧЕНИЯ СДВИГА РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПЗИТОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. В. Г. Куличихин\*, А. В. Семаков\*, В. В. Карбушев\*,

**Н. А. Платэ**, S. J. Picken\*\*

\* Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\* Delft University of Technology  
Julianalaan 136, NL-2628 BL Delft

В работе проанализированы два необычных экспериментальных эффекта, впервые обнаруженные для расплавов (растворов) полимеров, наполненных частицами Na-монтмориллонита и алмаза детонационного синтеза. Эффекты состоят в снижении вязкости расплава полимера при введении определенного содержания частиц и формировании частицами в сильных течениях регулярной морфологии, что визуально выглядит как система концентрических колец. Иными словами, при определенных условиях происходит переход к стратифицированному течению, и вязкость этой регулярной гетерофазной системы может быть ниже, чем вязкость полимерной матрицы. Таким образом, оба эффекта являются связанными, и основная проблема здесь – выявление причин регулярного текстурирования, наблюдающегося в сильных течениях и для ненаполненных вязкоупругих полимеров. В качестве рабочей гипотезы рассматривается версия об особой эластической неустойчивости, которая выражается либо в формировании регулярных спиральных структур, либо в нерегулярной эластической турбулентности. Частицы наполнителя играют роль трассеров, выявляющих рельеф текстуры.

Наноккомпозиты на основе полимерных матриц, представляющие собой полимеры, наполненные наночастицами различной природы, в настоящее время привлекают пристальное внимание исследователей как источники новых материалов (зачастую на основе крупнотоннажных полимеров), обладающих уникальным комплексом конструкционных и функциональных свойств. Что касается конструкционных пластиков, то наиболее популярными “нанонаполнителями” являются алюмосиликаты различной природы [1], углеродные нанотрубки и нановолокна [2], а также наноалмазы детонационного способа синтеза [3]. В литературе имеются сведения о существенном усилении таких полимеров, как полиолефины, полиамиды, полиэферы, некоторые эластомеры и т.п. [4–6], при введении наночастиц. При этом основное внимание уделялось характеристикам и в некоторых случаях модификации поверхности наночастиц, способам совмещения частиц с полимерными матрицами и,

конечно же, структуре и свойствам готовых наноккомпозитов. Вопросы, связанные с переработкой таких гетерофазных систем, зачастую оказывались “за кадром” как несущественные, и простое прессование или полив пленки казались достаточными для получения наноккомпозита.

Между тем, условия переработки оказывают сильное влияние на свойства готового продукта, поскольку определяют морфологию гетерофазной композиции. Среди таких условий ключевое значение имеют реологические свойства системы, ибо для наноккомпозитов в основном используются традиционные для полимеров способы переработки (экструзия, литье под давлением и другие), в которых течение является определяющей стадией. Реология наноккомпозитов обсуждалась в некоторых работах, как правило, с позиций особенностей течения интеркалированных и эксфолированных систем [7–10], однако во многих случаях авторы не обращали внимания на равномерность распределения и размеры частиц, реально присутствующих в полимерах. Благодаря высокой поверхностной энергии и наличию на поверхности функциональных групп наночастицы склонны к агломерации. Разрушить агломераты достаточно трудно, и проведение реологических экспериментов и их интерпретация без контроля морфологии не правомерны, тем более, что, говоря о наночастицах, авторы зача-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32152, 05-03-08028 и 08-03-12035), а также The Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO) и Российского фонда фундаментальных исследований (Dutch-Russian Foundation) (код проекта 047.017.033).

E-mail: klch@ips.ac.ru (Куличихин Валерий Григорьевич).

стую имеют дело с микро-, а иногда и с макроагрегатами.

Наиболее интересным эффектом, обнаруженным при исследовании реологических свойств жидких прекурсоров нанокмполитов, является снижение вязкости расплава исходного полимера при определенном содержании наночастиц [11–13]. Этот эффект эпизодически упоминался и ранее (см., например, работу [14]) для эластомеров, наполненных сажей или аэросилом, однако должного обоснования не получил. В случае наночастиц Na-монтмориллонита (Na-ММТ) он был обнаружен для различных полимерных матриц, и такая “не-эйнштейновская” зависимость вязкости от объемной доли наполнителя стала объектом пристального изучения разными научными группами. Были предложены различные механизмы снижения вязкости, включающие предпочтительную адсорбцию высокомолекулярных фракций полимера на поверхности частиц [15], интеркаляцию макромолекул в межслоевые пространства кристаллической структуры Na-ММТ и снижение средней плотности сетки зацеплений макромолекул в объеме, формирование макромолекулами плотных адсорбционных слоев на поверхности частиц и их частичное скопление относительно матричного полимера, реализацию в зазорах между частицами более высокого градиента скорости, чем рассчитанный, исходя из геометрии рабочего узла [16] и т.д. В ряде случаев суждения о механизме течения были основаны на отрывочных данных, полученных лишь при одной скорости сдвига, поэтому не представлялось возможным выявить общую картину изменения вязкоупругих свойств композиций при введении наполнителя.

Кроме того, как уже указывалось выше, реологические данные интерпретировали в отрыве от морфологии, реализуемой при тчении. Практически всегда принималось, что поле сдвига не изменяет морфологию, полученную при смешении композиции, поэтому роль частиц анализировали только с позиций внесения нарушений в ламинарный поток. Но даже эти нарушения приводят к тому, что в вязкоупругих жидкостях частицы наполнителя могут образовывать протяженные последовательности (“струны”) [17, 18], причем формирование такой морфологии предопределяется упругостью полимерной матрицы, в частности критерием Вайссенберга  $Wi$ , который в общем случае можно выразить соотношением между первой разностью нормальных напряжений и касательными напряжениями ( $Wi \sim N_1/\sigma$ ) [19]. Формирование “струн”, как правило, происходит при  $Wi > 1$ .

В работах нашей группы было показано [20–22], что в ротационных течениях гетерофазных систем частицы дисперсной фазы могут образовывать не только дуги определенной длины

(вдоль линий тока), но и замкнутые окружности. Этот эффект был впервые обнаружен для расплавов смесей несовместимых полимеров, а затем и для некоторых наполненных полимерных систем. Если в случае жидких смесей полимеров (вязкоупругих эмульсий) движущейся силой процесса является деформация в поле сдвига капель дисперсной фазы, которая при наличии в системе крупных капель завершается формированием замкнутых колец, то для гетерофазной системы с твердыми частицами наполнителя механизмы упорядочения остаются непознанными.

Цель настоящей работы – совместный анализ реологических свойств и формируемой при сдвигом тчении морфологии для разработки хотя бы умозрительного на данной стадии механизма упорядочения частиц, сопровождаемого аномальным снижением вязкости гетерофазной системы.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве полимерных матриц использовали полимеры с различной полярностью и гидрофильностью: ароматический полисульфон (ПСФ) на основе бисфенола А и дихлордиметилсульфона, низкомолекулярный ПИБ, раствор высокомолекулярного ПИБ в цетане, сополимер стирола с акрилонитрилом, гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) и другие. Наполнителями служили натуральный Na-монтмориллонит Cloisite Na<sup>+</sup> производства фирмы “Southern Clay Products” (США) и Na-монтмориллонит, модифицированный диоктадецилдиметил аммоний хлоридом (Cloisite 20A). Смешение проводили механическим способом, вводя частицы наполнителя в расплавы полимеров с использованием лабораторного червячно-плунжерного смесителя с рабочим объемом 5 мл.

Для анализа связи реологического поведения гетерофазных систем с морфологией потока применяли стандартные ротационные реометры ПИРСР-1 с рабочим углом конус–плоскость [23] и “Rheostress 600” (“Thermo Haake”, Германия) с рабочими узлами конус–плоскость и плоскость–плоскость. Внешний вид образцов после определенного режима сдвигового течения анализировали визуально после разборки рабочего узла.

Кроме того, для визуализации потока в отраженном свете использовали простую модификацию рабочего узла реометра ПИРСР-1, заменив верхнюю, неподвижную металлическую измерительную плоскость на прямоугольную призму полного внутреннего отражения [21]. Такая модификация дает возможность с помощью горизонтального микроскопа и фото- или кинокамеры наблюдать развитие морфологии потока *in situ*. Использование полого приводного вала, стеклянной плоскости и соответствующего осветите-

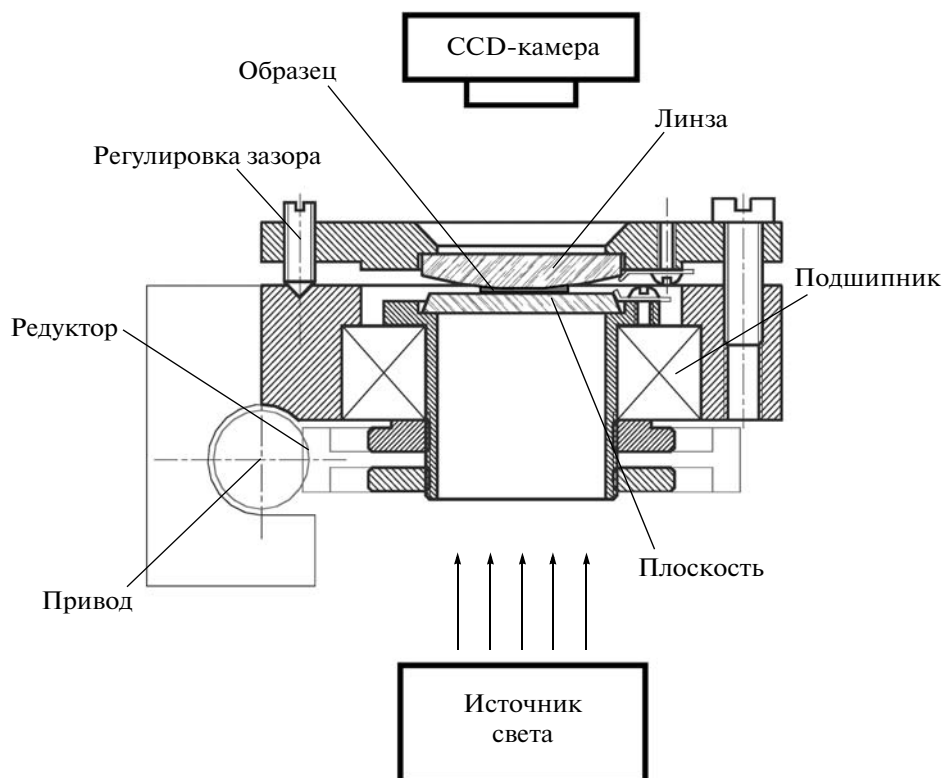


Рис. 1. Рабочий узел для визуализации потока. Пояснения в тексте.

ля позволяет проводить эксперименты по визуализации потока и на просвет.

Аналогичным образом можно использовать устройство с рабочим узлом линза–плоскость, выполненными из оптического стекла (рис. 1). В данном устройстве вращается плоскость, а стеклянная сфера неподвижна. Габариты устройства позволяют помещать его на предметный столик микроскопа или использовать web-камеру с выводом изображения на экран компьютера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании морфологии потока для системы раствор высокомолекулярного ПИБ + 7% частиц глины Cloisite Na<sup>+</sup> в рабочем узле сфера–плоскость было обнаружено, что в достаточно сильных течениях (скорость сдвига  $\dot{\gamma} > 10 \text{ с}^{-1}$ ) частицы выстраиваются вдоль линий тока, формируя дуги, а в пределе – и концентрические окружности (рис. 2). Процесс начинается вблизи точки касания сферы с плоскостью, и упорядочение наиболее ярко выражено в средней части зазора, в то время как на периферии потока наблюдается лишь тенденция к формированию колец. По-видимому, это объясняется определяющей ролью скорости и напряжения сдвига в переходе хаотически распределенных частиц в упорядоченную морфологию, которые максимальны в точке касания

сферы с плоскостью и снижаются вдоль радиуса из-за нелинейного увеличения ширины зазора в данной геометрии. Аналогичные картины были получены и для других систем полимер–наполнитель, причем чем меньше размер частиц, тем более эластичная матрица необходима, чтобы вызвать процесс упорядочения.

В качестве стартовых точек формулирования движущих сил регулярной аранжировки частиц в сильном сдвиговом течении рассматриваются два подхода. Один из них основан на гипотезе об изменении структуры расплава (раствора) матричного полимера в этих условиях, второй – на специфическом изменении полей скоростей и напряжений при наличии в потоке твердых неоднородностей, каковыми являются частицы.

Для анализа первого фактора необходимо дополнить морфологические картины кривыми течения гетерофазных композиций. В качестве примера на рис. 3 приведены соответствующие данные для расплавов сополимера стирол–акрилонитрил, наполненных частичками натурального и модифицированного монтмориллонита. В отличие от классических представлений, основанных на уравнении Эйнштейна, постулирующего, что вязкость суспензий должна возрастать с увеличением объемной доли наполнителя, в случае природной глины вязкость минимальна не для исходного расплава сополимера стирол–ак-

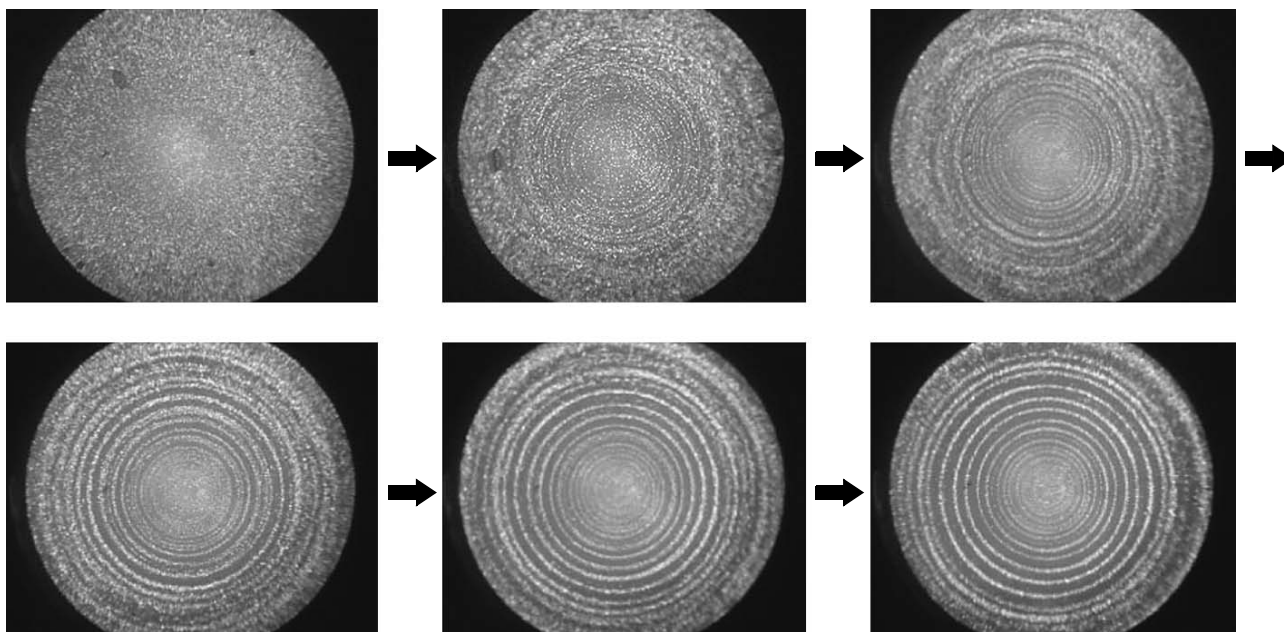


Рис. 2. Последовательные стадии формирования частицами регулярной морфологии для системы раствор ПИБ + 7% немодифицированной глины. Фотографии получены с интервалом 10 мин.

рилонитрил, а для наполненной системы с определенным содержанием частиц (5%). Этот эффект наблюдается для всех скоростей деформации, т.е. зависимости вязкости от скорости сдвига расположены практически параллельно вдоль вертикальной оси. Заметим, что он вызван не деструкцией сополимера в процессе приготовления наполненных композиций, ибо исходный полимер был также подвержен такому же температурно-деформационному воздействию, как и смеси.

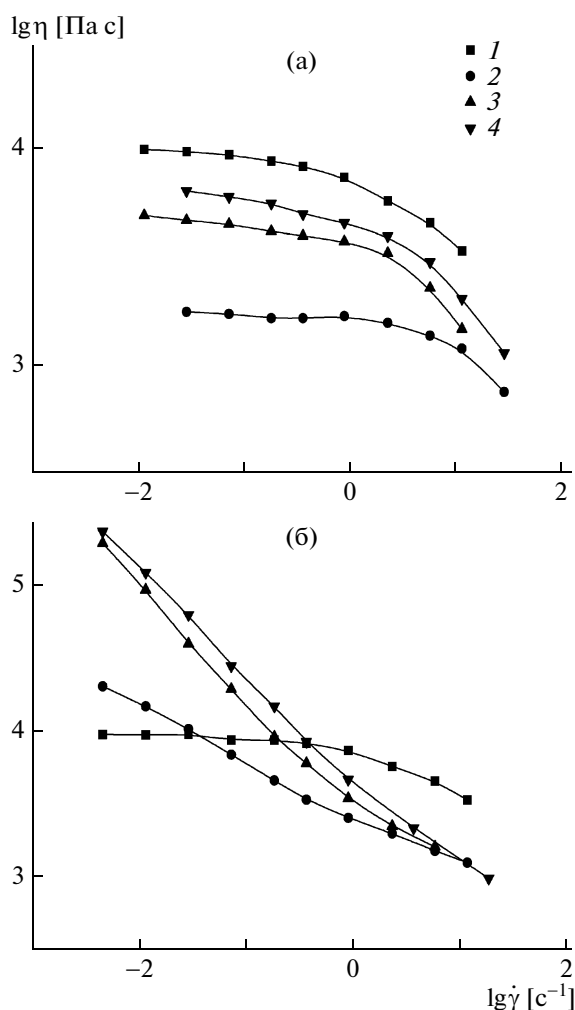
В случае модифицированной (гидрофобизованной) глины ситуация с эволюцией вязкости по мере роста содержания дисперсной фазы выглядит более естественно: вязкость повышается с объемной долей наполнителя при низких скоростях сдвига (вплоть до появления тенденции к пределу текучести) и снижается при высоких. Кстати, аналогичная зависимость была получена ранее для системы ПП–Na–ММТ [24]. Возможно, не стоит говорить о “не-эйнштейновской” зависимости вязкости от степени наполнения системы частицами, поскольку это может происходить не при всех скоростях деформации, и в случае немодифицированной глины увеличение вязкости могло бы наблюдаться при более низких скоростях, чем реализовано в эксперименте. Разница в поведении систем на основе одной и той же полимерной матрицы – сополимера стирол–акрилонитрил и различных глин, по-видимому, обусловлена спецификой взаимодействия нитрильных групп с поверхностью частиц разной гидрофильности и различной степенью интерка-

ляции макромолекул сополимера в межслоевые пространства исследованных глин [25].

Тем не менее, если проанализировать зависимость, представленную на рис. 3б, то и здесь очевидно снижение вязкости со степенью наполнения. Это происходит в области сильных течений, т.е. в тех же условиях, что и формирование кольцевой морфологии в гетерофазных системах. По-видимому, указанные эффекты взаимосвязаны, и можно говорить о снижении вязкости со степенью наполнения для стратифицированных (слоистых) течений.

Если представить себе гомогенный расплав, помещенный в ячейку сдвигового реометра (рис. 4), то в отсутствие скольжения момент импульса передается гомогенно от подвижного элемента ячейки к неподвижному (трансляционная мода, рис. 4а). При появлении в системе анизотричных частичек, которые способны вращаться в сдвиговом потоке, в системе появляется вторая мода диссипации – ротационная. При низких скоростях сдвига наличие двух мод увеличивает общее гидродинамическое сопротивление системы (рис. 4б), приводя к повышению вязкости. В таких условиях наличие частиц вызывает нарушение ламинарности потока. Однако при высоких скоростях сдвига возможны локализация мод (рис. 4в) и переход к стратифицированному течению. Формирование кольцевой морфологии указывает на реальность подобной ситуации.

В общем случае вязкость двухкомпонентной смеси складывается из вкладов, обусловленных вяз-



**Рис. 3.** Зависимости вязкости от скорости сдвига для расплавов сополимера стирол–акрилонитрил, наполненных гидрофильной (а) и гидрофобизованной глиной (б). а: 1 – сополимер стирол–акрилонитрил, 2–4 – сополимер + 5 (2), 10 (3) и 20% Cloisite Na<sup>+</sup> (4); б: 1 – сополимер стирол–акрилонитрил, 2–4 – сополимер + 5 (2), 10 (3) и 20% Cloisite 20A (4).

костью компонентов и их объемными долями. Для гомогенной смеси полимеров, состоящей из  $i$  компонентов, работает правило логарифмической аддитивности вязкости или среднегеометрическое приближение:

$$\lg \eta = \sum_i \varphi_i \lg \eta_i \quad (1)$$

Для стратифицированных течений выполняется среднегармоническое приближение [26]

$$\frac{1}{\eta} = \sum_i \frac{\varphi_i}{\eta_i} \quad (2)$$

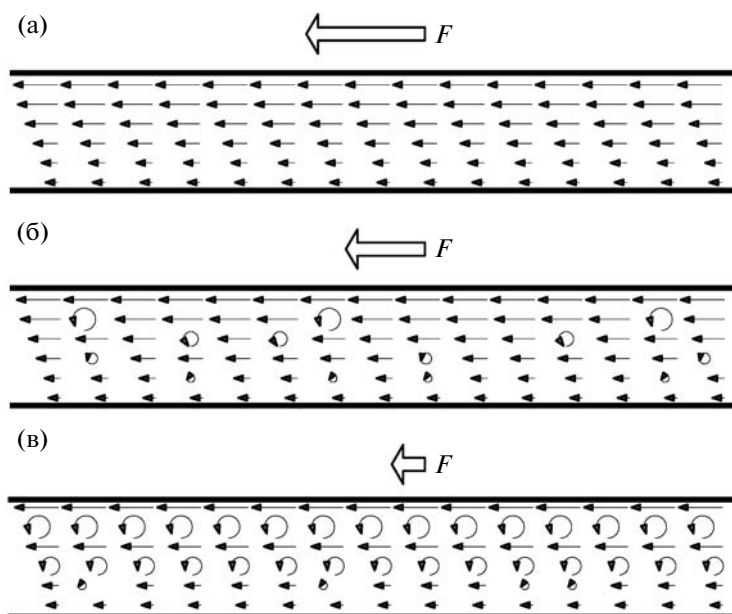
и вязкость смеси для такой системы существенно ниже, чем для первой. Концентрационные зависимости вязкости для модельной системы с компонентами, имеющими вязкости 10 и 100, рас-

считанные для обсужденных выше случаев с добавлением линейного среднеарифметического приближения, приведены на рис. 5. Если при определенных условиях имеет место переход от гомогенного (классического, сегментального) к гетерогенному (стратифицированному) течению, то вязкость системы должна снижаться. Возможно, это и наблюдается при высоких скоростях сдвига для систем сополимер стирол–акрилонитрил–глина (рис. 3).

Таким образом, в первом приближении мы показали, что снижение вязкости наполненных систем с содержанием второго компонента при высоких скоростях сдвига может быть связано с полойным течением, т.е. фазовой сегрегацией обоих компонентов и формированием регулярных чередующихся слоев полимер–наполнитель. Что же касается причин формирования кольцевой морфологии, то для этого необходимо внимательно рассмотреть, что же происходит с индивидуальным расплавом полимера в этих условиях.

Поведение полимеров при высоких скоростях деформирования неоднократно рассматривалось в литературе. Известно [27], что для монодисперсных эластомеров кривая течения имеет своеобразный вид: ньютоновская ветвь при низких и умеренных скоростях сдвига переходит в параллельную оси скорости ветвь при высоких скоростях, т.е. скорость течения резко возрастает практически при постоянном напряжении. В случае капиллярного течения это означает резкое увеличение объемного расхода материала. Однако идеям о повышении производительности экструзионного оборудования в этом режиме не удалось сбыться, поскольку на экструдатах появляются дефекты: шероховатость поверхности – “акуля кожа”, спирализация, нерегулярное волнообразное изменение толщины и т.п. В работах Виноградова с соавторами [27, 28] эффект “срыва” или “спурта” объясняется вынужденным переходом системы в высокоэластическое состояние, вызывающим потерю контакта с измерительной поверхностью. При отрыве от стенки прибора (в свободном состоянии) система релаксирует, переходит в вязкотекучее состояние, снова прилипает к поверхности, затем отлипает при интенсивном деформировании и т.д. Иногда такое нерегулярное течение характеризуют как скольжение–прилипание.

В случае ротационных течений явление “спурта” проявляется в виде нерегулярности потока (“эластической турбулентности”), начинающейся от периферии рабочего узла конус–плоскость и распространяющейся к центру. Однако нам удалось обнаружить и регулярную текстуру практически для всех индивидуальных расплавов полимеров, исследованных в данной работе. В качестве примера приведем фотографию образца поликарбоната на измерительном конусе (рис. 6),



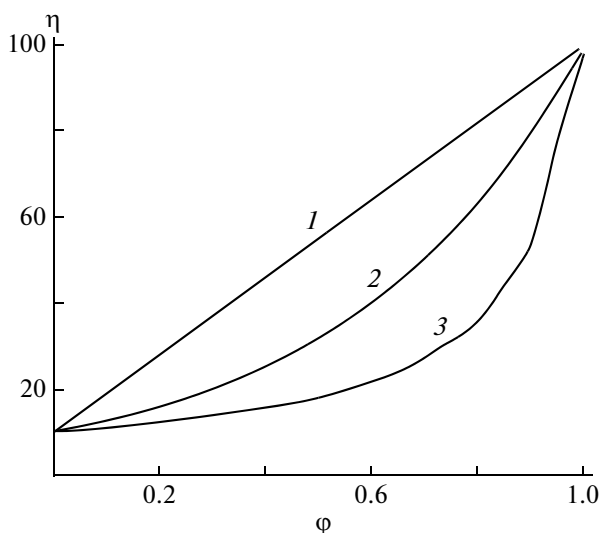
**Рис. 4.** Схема, поясняющая переход от ламинарного течения ненаполненной системы (а) к нерегулярной суперпозиции трансляционной и ротационной мод (б) и к стратифицированному течению (в) в гетерофазной системе.

полученного после достижения режима “спурта” и разборки рабочего узла.

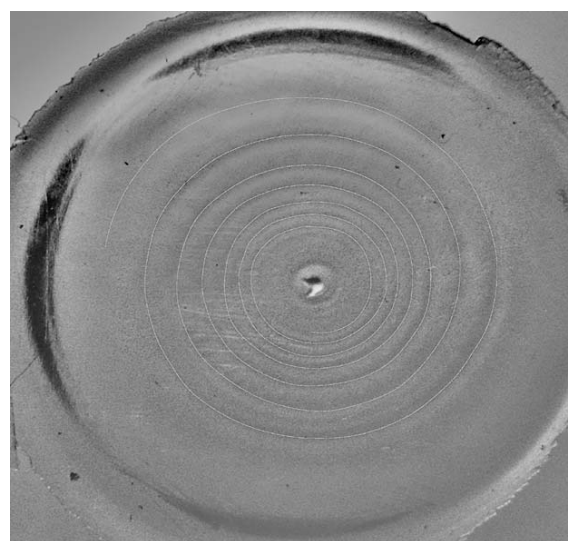
Удивительно, но мы опять сталкиваемся с кольцевой текстурой. Поверхность образца имеет спиральную волнообразную структуру, которую на больших расстояниях можно рассматривать как систему концентрических колец. Обнаруженная текстура потребовала внимательного рассмотрения реограмм, т.е. зависимостей вязкости,

напряжения сдвига и первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в совокупности с морфологией потока. В качестве примера такое сопоставление приведено для ПИБ и наполненных систем на его основе на рис. 7.

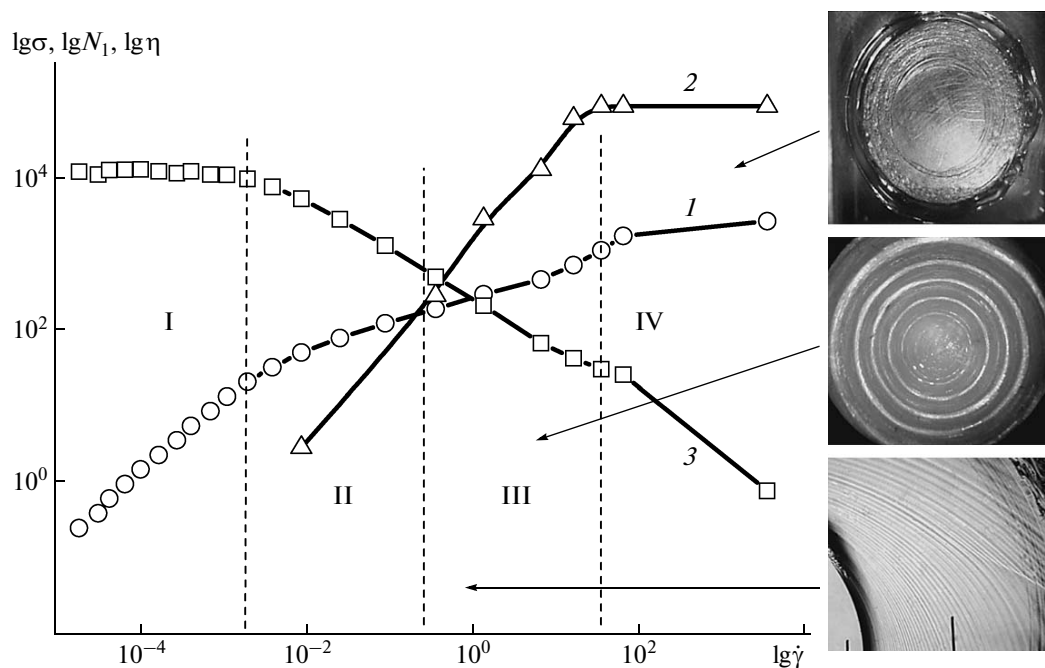
Для любого расплава полимера характерно существование четырех зон по скорости сдвига. Зона I соответствует ньютоновскому течению или течению с неразрушенной структурой. В зоне II происходит снижение плотности флуктуационной сетки зацеплений, что сопровождается сни-



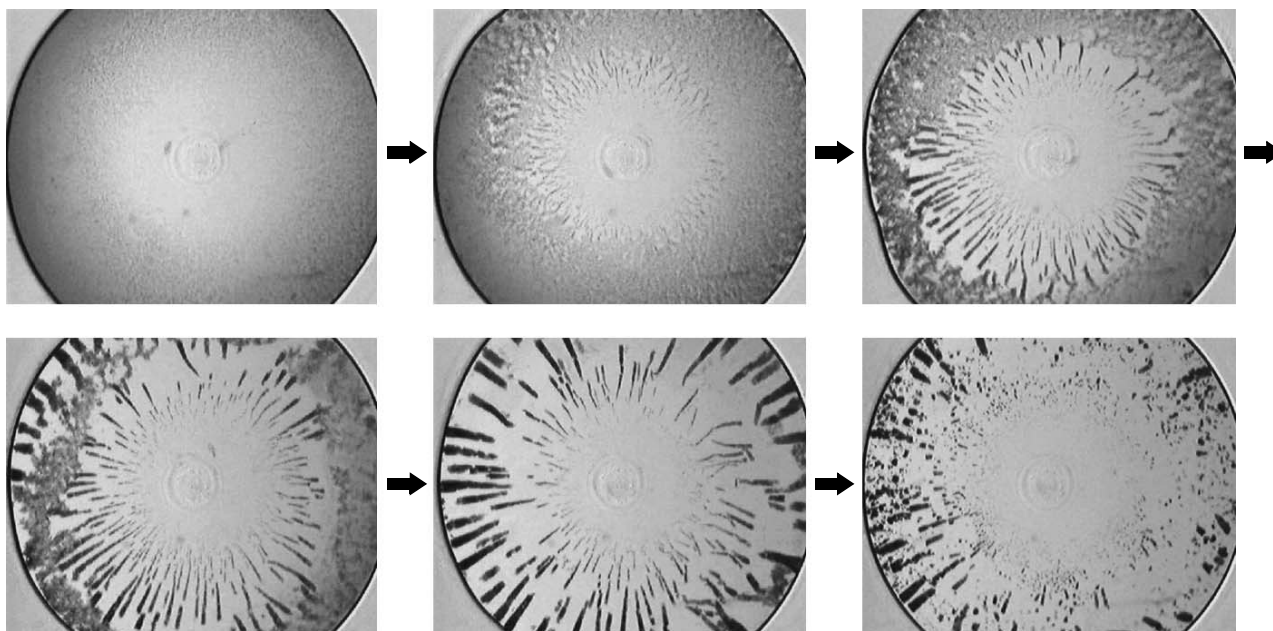
**Рис. 5.** Концентрационная зависимость вязкости для случаев среднеарифметического (1), среднегеометрического (2) и среднегармонического (3) приближений. Пояснения в тексте.



**Рис. 6.** Внешний вид образца поликарбоната, полученного на режиме срыва.



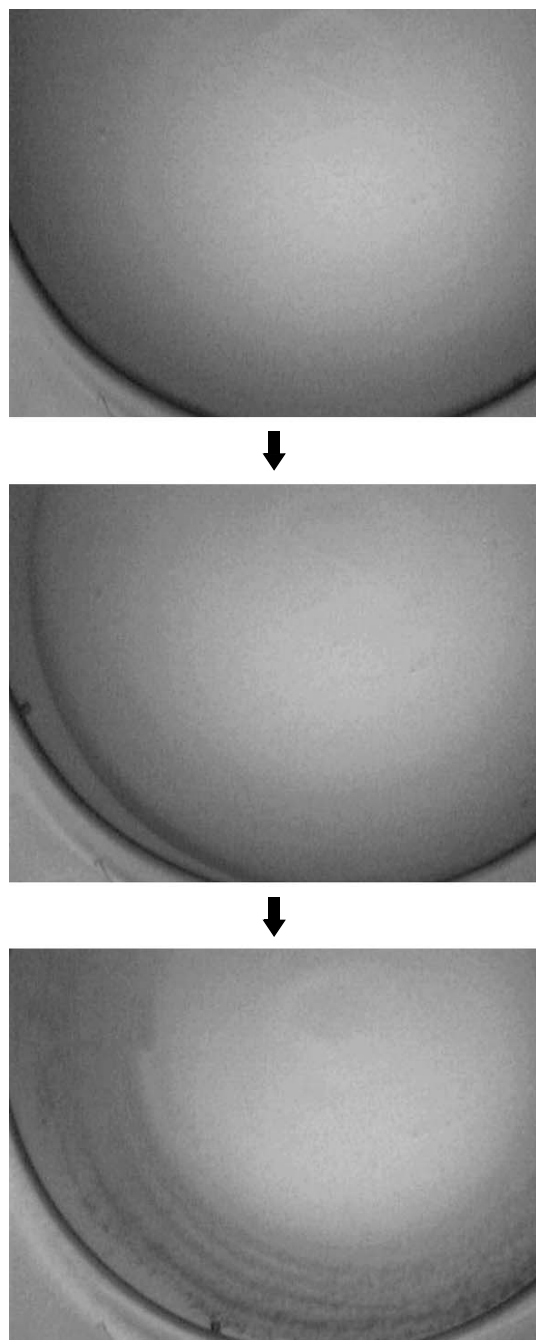
**Рис. 7.** Зависимости касательных (1) и нормальных (2) напряжений, а также вязкости (3) от скорости сдвига для расплава ПИБ. Микрофотографии соответствуют различным режимам течения для индивидуального расплава и наполненной системы. Пояснения в тексте.



**Рис. 8.** Различные стадии текстурирования водных суспензий частиц наноалмаза в присутствии ПАВ–Tween 80.

жением вязкости. Важное значение для понимания процессов, происходящих в деформируемом расплаве, имеет зона III, в которой эластическая реакция на внешнее воздействие, выраженная первой разностью нормальных напряжений, становится выше, чем пластическая (диссипатив-

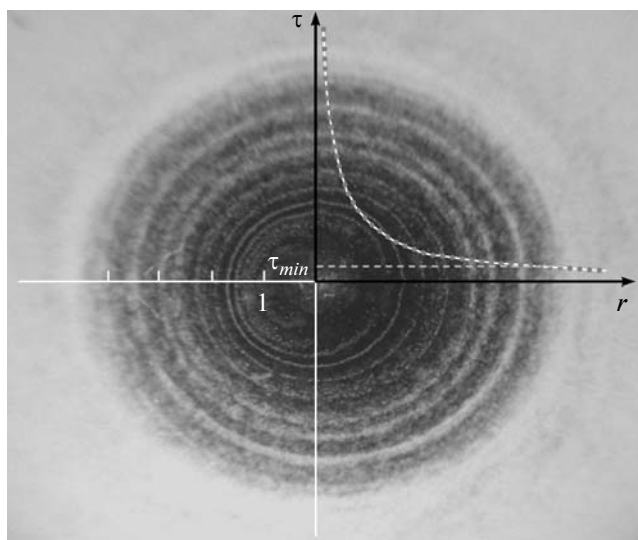
ная) реакция, отражающаяся величинами напряжения сдвига. Зона III может рассматриваться как “предсрывная”, поскольку накопленные при течении упругие деформации превращают нормально текучий при более низких скоростях расплав в некое подобие эластомера с физической



**Рис. 9.** Текстурирование суспензий наноалмаза в 1%-ном водном растворе ГПЦ. Показаны различные фазы формирования спиральной структуры течения.

структурной сеткой. Зона IV отвечает режиму “спурта”, и оба напряжения мало меняются в ней при повышении скорости сдвига.

На верхней микрофотографии показана зона неустойчивого течения, ясно видная на периферии образца. Нижняя микрофотография демонстрирует кольцевую текстуру расплава ПИБ, возникающую в “предсрывной” зоне III. Наконец, средняя микрофотография относится уже к нано-



**Рис. 10.** Микрофотография образца ПИБ, наполненного 7% частиц Na-ММТ, сделанная через 24 ч после формирования кольцевой морфологии. На рисунке показаны эпюра напряжений и масштаб размера вдоль радиуса.

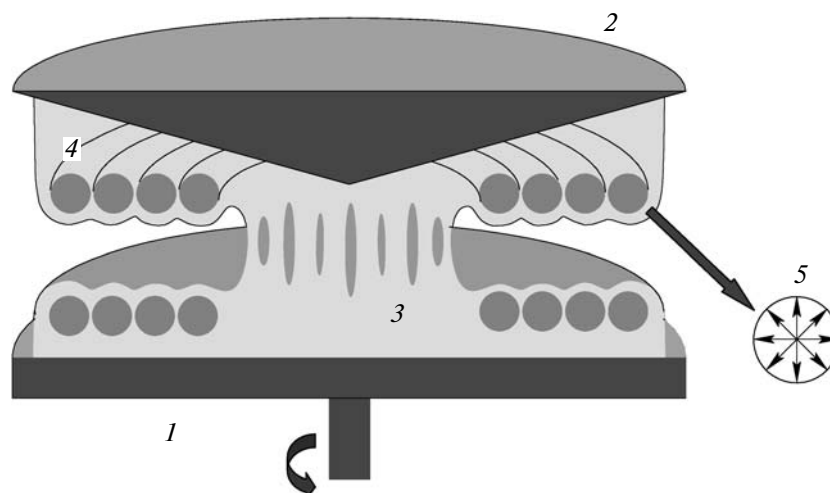
композиту ПИБ–глина. Именно в этой зоне частицы наполнителя формируют концентрические кольца и происходит переход к стратифицированному течению.

Прежде всего необходимо сформулировать возможные причины такого текстурирования индивидуального расплава. Таких причин может быть две. Первая относится к возможности фракционирования полимера по ММ в сильных сдвиговых течениях. Такая возможность основана на теоретической работе Marrucci и Ianniruberto [29], в которой предсказывается миграция низкомолекулярных фракций в сильных течениях на периферию потока. Близкий по смыслу экспериментальный результат был получен в работе [30], в которой было показано, что при течении расплава смеси полимеров маловязкий компонент мигрирует в зону вблизи стенки и в случае капиллярного течения образует оболочку, окружающую высоковязкий компонент.

Вторая причина состоит в специфическом текстурировании расплава, т.е. формировании в сильных течениях протяженных участков, отличающихся по структуре (или ориентации) от остального материала. В общем случае речь идет о “регулярной” эластической турбулентности, которая характерна как для низкомолекулярных, так и полимерных жидкостей, и проявляется в виде формирования вихрей в стесненных условиях – в ячейках типа конус–плоскость, сфера–плоскость и т.п.

Опыты, выполненные нами с неупругими вязкими жидкостями, свидетельствуют о том, что





**Рис. 11.** Схематическое представление текстурирования расплава в сильных течениях сдвига: 1 – плоскость, 2 – конус, 3 – зона “течения”, 4 – зона текстурирования, 5 – распределение нормальных напряжений в единичном вихре.

сдвиговое течение при определенных условиях становится неустойчивым и может сопровождаться возникновением вихревых потоков. Так в суспензии вода–частицы наноалмаза–ПАВ в ячейке сфера–плоскость возникают ротационные моды движения. Изначально однородная взвесь частиц распадается на систему вращающихся “веретен” (рис. 8). Эта ситуация напоминает образование вихрей Тэйлора [31], когда силы инерции начинают доминировать над вязкими силами, и поток распадается на систему вихрей. В данном примере гидродинамическая неустойчивость возникает при малых скоростях сдвига, и она инициирована наличием инерционных сил. Таким образом, одна из предполагаемых причин текстурирования потока маловязкой жидкости состоит в гидродинамической, тэйлоровской неустойчивости, которая может видоизменяться при появлении упругой составляющей тензора напряжений. Так, при добавлении к водной суспензии наноалмаз–ПАВ всего 1% водорастворимого полимера ГПЦ вместо веретенообразных структурных элементов образуется система спиралей, а в пределе – кольцевая текстура (рис. 9).

Таким образом, ключевой гипотезой в проблеме формирования частицами замкнутых окружностей является текстурирование расплава в результате “регулярной неустойчивости”. Она зарождается вблизи вершины конуса или сферы (максимальные напряжения и скорости сдвига), хотя стесненные условия не дают ей развиваться. Именно поэтому визуально в центре образца кольца либо дефектные, либо их не видно вообще. С расширением зазора (удалением от вершины конуса вдоль радиуса) регулярные вихри становятся стабильными и легко просматриваются на прозрачных рабочих узлах. При расширении зазора выше определенного критического значе-

ния вихри становятся нерегулярными, что соответствует нашему обычному пониманию явления эластической турбулентности. Такая ситуация показана на микрофотографии (рис. 10), сделанной на следующие сутки после формирования колец частицами Na-ММТ в жидком расплаве ПИБ, что подчеркивает стабильность сформированной текстуры. Из рисунка следует, что при движении вдоль радиуса к центру необходимо преодолеть величину минимального напряжения  $\tau_{min}$ , чтобы появились регулярные кольцевые вихри. При приближении к центру образца, несмотря на то, что напряжения растут (эпюра напряжений показана на рисунке), регулярность нарушается из-за геометрической стесненности.

Для рабочего узла конус–плоскость можно представить себе следующую схему (рис. 11). Неустойчивость (по всей видимости, спиральная) делит микрообъемы расплава полимера на “сильные” и “слабые” участки, и в последних как трейссеры концентрируются частицы наполнителя. Нормальные напряжения в единичном вихре направлены вдоль радиуса, и именно они могут быть причиной разрушения образца на режиме “срыва”. Другими словами, когда величина нормальных напряжений превышает когезионную прочность расплава, он разрушается. Гипотеза о когезионном разрушении расплава на режиме срыва является новой и должна быть подтверждена в будущем прямыми измерениями распределения нормальных напряжений вдоль радиуса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymer – Clay Nanocomposites / Ed. by T.J. Pinnavaia, G.W. Beall. New York: Wiley, 2000.

2. Zhang P., Huang Y., Guebelle P.H., Klein P.A., Hwang K.C. // Solids and Structures. 2002. V. 39. P. 3893.
3. Долматов В.Ю. // Российские нанотехнологии. 2007. V. 2. № 7–8. С. 19.
4. Krishnamoorti R., Giannelis E.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 4097.
5. Garcia-Lopez D., Picazo O., Merino J.C., Pastor J.M. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. P. 945.
6. Okamoto M., Morita S., Kim Y.H., Kotaka T., Tateyama H. // Polymer. 2001. V. 42. P. 1201.
7. Lim Y.T., Park O.O. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. P. 220.
8. Wagener R., Reisinger T.J.G. // Polymer. 2003. V. 44. P. 7513.
9. Куличихин В.Г., Антонов С.В., Макарова В.В., Семаков А.В., Singh P. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 170.
10. Kulichikhin V., Antonov S., Parandoosh S., Cleary G., Feldstein M. Pat. 7.456.331. USA. 2008.
11. Mackay M.E., Dao T.T., Tuteja A., Ho D.L., Horn van B., Kim H.C., Hawker C.J. // Nature Mater. 2003. V. 2. P. 762.
12. Kulichikhin V. // Abstrs 4 Annual Eur. Conf. on Rheology. Napoli, Italy, 2007. P. 44.
13. Mackay M.E., Hanson D.J. // J. Rheol. 1998. V. 42. P. 1505.
14. Shumsky V.F., Lipatov Y., Kulichikhin V.G., Semakov A.V., Getmanchuk I.P. // Rheol. Acta. 1993. V. 32. № 4. P. 352.
15. Goosens H.J.G.P. // European Polymer Congress. Programme and Book for Abstracts. IL7.3.7. Portoroz, 2007.
16. Kulichikhin V. // European Polymer Congress. Programme and Book for Abstracts. OC7.3.17. Portoroz, 2007.
17. Lyon M.K., Mead D.W., Elliot R.E., Leal L.G. // Rheol. 2001. V. 45. P. 881.
18. Vermant J., Raynau L., Mewis J., Ernst B., Fuller G.G. // J. Colloid. Interface Sci. 1999. V. 211. P. 221.
19. Giesekus H. // Z. Angew. Math. Mech. 1978. V. 58. P. 26.
20. Kulichikhin V., Plotnikova E., Subbotin A., Plate N. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. P. 49.
21. Куличихин В.Г., Плотникова Е.П., Терешин А.К., Субботин А.В., Цамалашвили Л.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2235.
22. Куличихин В., Семаков А., Карбушев В. // Abstrs Nanotechnology International Forum. Scientific and Technological Sections. Moscow, 2008. V. 1. P. 297.
23. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Кулапов А.К., Богомолов В.М., Шахрай А.А., Рогов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
24. Куличихин В.Г., Цамалашвили Л.А., Плотникова Е.П., Баранников А.А., Кербер М.Л., Fischer H. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 944.
25. Козлов А.В., Семаков А.В., Ребров А.В., Куличихин В.Г. // Матер. 22 Симпозиума по реологии. Валдай, 2004. С. 69.
26. Abramowitz M., Stegun I. [http://en.wikipedia.org/wiki/Generalized\\_mean](http://en.wikipedia.org/wiki/Generalized_mean)
27. Виноградов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. V. 13. № 2. P. 294.
28. Vinogradov G.V. // Polym. Eng Sci. 1981. V. 21. № 6. P. 339.
29. Ianniruberto G., Grec F., Marrucci G. // Ind. Eng Chem. Res. 1994. V. 33. P. 2404.
30. Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Antipov E.M., Parsamyan I.L., Plate' N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 363.
31. Taylor G.I. // Trans. Roy. Soc. London. A. 1923. V. 223. P. 289.

УДК 541.64:532.135

## САМООРГАНИЗАЦИЯ И УПРУГАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПРИ ТЕЧЕНИИ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. В. Семаков, В. Г. Куличихин

Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

*Авторы посвящают эту статью памяти  
академика Николая Альфредовича Платэ,  
чей неизменный интерес и внимание  
стимулировали постановку настоящей работы,  
способствовали ее выполнению и пониманию  
полученных результатов*

Работа посвящена обсуждению вопросов, связанных с возникновением упругой неустойчивости при течении полимеров. Предложена модель ротационной динамики макромолекул в полях сдвига различной конфигурации в форме нелинейного конечно-разностного уравнения Шредингера, описывающего самоорганизацию системы взаимосвязанных макромолекул-ротаторов. Показано, что самоорганизация макромолекул сопровождается переходом хаос—порядок, создающим предпосылки для упругой неустойчивости течений, в основе которой лежит бифуркационный механизм. Самоорганизация макромолекул в сдвиговых полях характеризуется ростом масштабов пространственной корреляции макромолекул и может сопровождаться образованием реологических спиральных и фибриллярных сверхрешеток.

При переработке полимеров обычно используют устойчивые режимы течения. Упругость, присущая полимерным жидкостям, оказывает комплексное влияние на режим течения, в том числе и на стабильность, часто нарушая ее. Нестабильность потока растворов и расплавов полимеров наблюдается во многих практически важных процессах переработки полимеров. Она имеет место при экструзии, литье, изготовлении нитей и полимерных покрытий. Нестабильность и нерегулярность течения ограничивают возможности интенсификации технологических процессов и считаются, как правило, нежелательными факторами. Поэтому выяснение механизмов возникновения неустойчивости при течении полимеров является одной из важнейших задач реологии и теории переработки полимеров.

При отсутствии упругости неустойчивость течения связывают с инерционным эффектом, приводящим к неустойчивости типа Тэйлора—Куэтта [1]. Giesekeus [2, 3] обнаружил возникновение вто-

ричных течений в упругих растворах полиизобутилена в декалине при малых числах Тэйлора ( $Ta = 0.01$ ) и высказал предположение о чисто упругой природе неустойчивости. Позднее Larson, Muller, Shaqfeh [4] экспериментально подтвердили существование такого рода неустойчивости для упругой несжимаемой жидкости, затем ими же было теоретически предсказано возникновение чисто упругой неустойчивости для моделей Олдройда и Максвелла при  $Ta = 0$  [5].

Согласно Larson, неустойчивость течения в ячейке Тэйлора—Куэтта, имеющая упругую природу, обусловлена возмущением основного сдвигового течения возникновением радиального течения при интенсивном деформировании. Факторами, определяющими возникновение упругой неустойчивости, являются число Вайссенберга  $Wi$  и геометрия измерительной ячейки — кривизна линий тока  $r$  и толщина зазора  $d$ . Так, например, для модели Максвелла в геометрии цилиндр—цилиндр критические значения параметров, при которых возникает упругая неустойчивость, определяются соотношением  $(d/r)^{0.5} Wi = 5.92$  [6].

Важным концептуальным моментом в изучении упругой неустойчивости стало открытие и описание явления “срыва” течения полимеров как проявление высокоэластической природы макромолекул в сильных течениях [7], принципиальным было также обнаружение кольцевых

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32152, 05-03-08028 и 08-03-12035), а также The Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO) и Российского фонда фундаментальных исследований (Dutch-Russian Foundation) (код проекта 047.017.033).

E-mail: sav@ips.ac.ru (Семаков Александр Васильевич).

морфологических структур при течении смесей полимеров [8].

Перечисленные работы стимулировали дальнейшие исследования упругой неустойчивости при течении растворов и расплавов полимеров в сдвиговых полях различной конфигурации. Такого рода неустойчивости были обнаружены при течении полимеров в ячейках с геометрией плоскость–плоскость [9], конус–плоскость [10], цилиндр–цилиндр с азимутальным градиентом давления (Taylor–Dean flow) [11] и в узких искривленных каналах [12, 13]. Эти результаты позволяют по-новому подойти к осмыслению хорошо известных и в то же время важных для практики проявлений упругой неустойчивости, таких как образование на поверхности экструдатов “акульей кожи” [14], кавитации [15] и разрушения расплавов полимеров [16].

В теоретической гидродинамике неустойчивость связывают с нелинейностью уравнений Эйлера [17]. В последние десятилетия в гидродинамике достигнут существенный прогресс в понимании их фундаментальных свойств. Он заключается в том, что исходные уравнения в ряде случаев могут быть преобразованы к нелинейному уравнению Шредингера [18–21]

$$i\psi_t + \psi_{xx} + \frac{1}{2}|\psi|^2\psi = 0 \quad (1)$$

Класс задач, сводящихся к нелинейному уравнению Шредингера, широк и богат своими практическими приложениями. Это проблема устойчивости плазмы в магнитном поле, течение сверхтекучих жидкостей, поведение спиновых систем [22]. Следовательно, нелинейные свойства данного уравнения имеют фундаментальное значение в гидродинамике в целом и, как мы полагаем, в гидродинамике упругих полимерных жидкостей, в частности.

Такие подходы в гидродинамике послужили отправной точкой исследований в математике, связанных с изучением геометрии потоков. В этих работах установлена тесная связь неевклидовой геометрии Лобачевского с решениями нелинейного уравнения Шредингера [23]. Например, в работе [24] показано, что при течении идеальной жидкости с постоянной скоростью вдоль линий тока решения нелинейного уравнения Шредингера представляют собой геодезические кривые на поверхностях равных давлений – псевдосферических поверхностях постоянной отрицательной кривизны. Геометрическая трактовка гидродинамических уравнений и их решений имеет важное теоретическое и прикладное значение. Полагаем, что такой геометрический подход будет полезен и при описании морфологии потоков упругой полимерной жидкости.

Работы, напрямую связывающие упругую неустойчивость течения полимеров с решениями

нелинейного уравнения Шредингера, в литературе не представлены. В связи с этим цель настоящей работы – разработка модели ротационной динамики макромолекул в форме кватернионного конечно-разностного аналога нелинейного уравнения Шредингера, описывающего упругую неустойчивость течения полимеров в сдвиговых полях различной конфигурации.

## МОДЕЛЬ РОТАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛЕ СДВИГА

С целью молекулярного описания упругой неустойчивости течения полимеров рассмотрим решеточную модель системы непроницаемых возбужденных молекулярных клубков в виде контактирующих друг с другом упругих эллипсоидов, способных стерически взаимодействовать друг с другом и вращаться относительно центра масс. Модель предполагает наличие свободного объема, достаточного для осуществления ротационных движений. При взаимодействии частицы стремятся занять параллельное положение относительно друг друга. На частицы действует также внешнее ориентирующее сдвиговое поле.

Для вывода уравнения движения клубков определим функцию Гамильтона системы частиц. С этой целью вначале рассчитаем энергию ориентационного взаимодействия системы упругих эллипсоидов, расположенных в узлах равномерной сетки с фиксированным размером ячейки. Положим, что центр массы упругих эллипсоидов локализован в узлах сетки и частицы имеют только вращательные степени свободы. Форму эллипсоидов охарактеризуем эксцентриситетом, а их пространственное положение – вектором, совпадающим с направлением больших осей  $S_n$  (модуль  $S_n$  – эксцентриситет эллипса). Дальнейшие расчеты выполняли, полагая, что частицы при контакте могут испытывать большие деформации, и их упругий потенциал описывается моделью Муни–Ривлина.

В среде Comsol Multiphysics методом конечных разностей с учетом больших деформаций было проведено компьютерное моделирование деформационного поведения контактирующих друг с другом эллипсоидальных эластичных частиц и рассчитана энергия стерического взаимодействия.

Удельная упругая энергия деформации  $w_1$  как функция модуля упругости, эксцентриситетов и угла между направлениями больших осей эллипсоидов имеет вид

$$w_1 = -\beta E (1 + |S_n||S_{n+1}|) \lg \frac{1 + S_n \cdot S_{n+1}}{1 + |S_n||S_{n+1}|}, \quad (2)$$

где  $E = 6(C_{01} + C_{10})$  – начальный модуль упругости частиц ( $C_{01}, C_{10}$  – параметры модели Муни–Рив-

лина),  $\mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1}$  – скалярное произведение векторов  $\mathbf{S}_n$  и  $\mathbf{S}_{n+1}$ .

Компьютерное моделирование поворота эллипсоидальных частиц в упругом поле сдвига позволило аппроксимировать удельную энергию деформации частицы выражением

$$w_2 = -\alpha\tau \lg(1 + \mathbf{h}_e \cdot \mathbf{S}_n) \quad (3)$$

Здесь  $\tau$  – напряжение сдвига,  $\mathbf{h}_e$  – единичный вектор поля сдвига. В формулах (2) и (3)  $\alpha$  и  $\beta$  – числовые множители, имеющие порядок единицы.

Тогда полная энергия – функция Гамильтона системы макромолекул-ротаторов с учетом кинетической энергии

$\sum_{i,j}^N \frac{I_{i,j} \omega_{i,j}^2}{2}$  записывается как

$$H = -\alpha\tau \sum_{i,j}^N \lg(1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{h}_e) - \quad (4)$$

$$-\beta E \sum_{i,j}^N (1 + |\mathbf{S}_n| |\mathbf{S}_{n+1}|) \lg \frac{1 + \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1}}{1 + |\mathbf{S}_n| |\mathbf{S}_{n+1}|} + \sum_{i,j}^N \frac{I_{i,j} \omega_{i,j}^2}{2},$$

где  $i, j$  – индексы узлов решетки,  $I$  – момент инерции,  $\omega$  – циклическая частота вращения.

При выводе уравнения, описывающего ротационные движения частиц на решетке, ограничимся приближением, при котором потенциальная энергия частиц много больше кинетической энергии вращения. В этой модели рассматриваем только упругое взаимодействие частиц без обмена импульсом движения. Тогда функция Гамильтона имеет вид

$$H = -\alpha\tau \sum_{i,j}^N \lg(1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{h}_e) - \quad (5)$$

$$-\beta E \sum_{i,j}^N (1 + |\mathbf{S}_n| |\mathbf{S}_{n+1}|) \lg \frac{1 + \mathbf{S}_n \cdot \mathbf{S}_{n+1}}{1 + |\mathbf{S}_n| |\mathbf{S}_{n+1}|}$$

Пусть  $\mathbf{S}_n$  удовлетворяют классическому уравнению движения

$$\frac{\partial \mathbf{S}_{i,j}}{\partial t} = \{ \mathbf{S}_{i,j}, H \}, \quad (6)$$

где  $\{ \mathbf{S}_{i,j}, H \}$  – скобки Пуассона, представляющие собой производную Ли по направлению, заданную в векторном пространстве  $\mathbf{R}^3$ :

$$\{ A, B \} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_n \frac{\partial A}{\partial S_n^\alpha} \frac{\partial B}{\partial S_n^\beta} S_n^\gamma, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  – символ Леви–Чивиты. При вычислении скобок Пуассона учтем, что векторное произведение  $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^3 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} e_\alpha b_\beta e_\gamma$  ( $e_i$  – единичные векторы), а величины  $1 + |\mathbf{S}_n| |\mathbf{S}_{n+1}|$  не зависят от направления. Тогда эволюцию частиц на решетке запишем в виде векторного уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}_{i,j} = \frac{\alpha\tau}{1 + \mathbf{h}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i,j}} \mathbf{h}_{i,j} \times \quad (8)$$

$$\times \mathbf{S}_{i,j} + \frac{\beta E}{1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}} \mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}$$

В уравнении (8) величина  $\alpha\tau$  характеризует эффективное напряжение поля сдвига, а  $\beta E$  – упругий потенциал стерически взаимодействующих частиц. Отметим и другую особенность этого уравнения. Оно описывает поведение не самих эллипсоидальных частиц – ротаторов (обладающих моментом инерции), а безмоментных квази-частиц – упругих возбуждений, связанных с отклонением формы макромолекул от равновесной, сферической формы.

Можно провести аналогию между поведением упругих взаимодействующих частиц в механическом поле сдвига и поведением во внешнем магнитном поле частиц, обладающих спином. Ishimori [25] показал, что поведение цепочки частиц с непрерывным изотропным спином подчиняется уравнению

$$\mathbf{S}_t = \mathbf{S} \times \mathbf{S}_{xx} \quad (9)$$

и эволюция спиновых состояний  $S = (S_1, S_2, S_3)$  в решеточной модели может быть представлена

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S}_{i,j} = \mathbf{h}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i,j} + \quad (10)$$

$$+ \frac{2J}{1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}} \mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}$$

с функцией Гамильтона

$$H = -h \sum_{i,j}^N (S_{i,j}^z - 1) - \quad (11)$$

$$- 2J \sum_{i,j}^N \lg \left( \frac{1}{2} (1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}) \right),$$

где  $h$  – внешнее магнитное поле,  $J$  – обменный интеграл, характеристика локального магнитного поля,  $S_{i,j}^z$  – проекция спина на ось  $z$ .

Канонические переменные  $(q_n, p_n)$  спиновой модели, удовлетворяющие коммутационным соотношениям  $\{q_n, p_m\} = \delta_{nm}$  ( $\delta_{nm}$  – символ Кронекера) и  $\{q_n, q_m\} = \{p_n, p_m\} = 0$ , выражаются через проекции вектора  $\mathbf{S}_n$ :  $q_n = \arctan \frac{S_n^y}{S_n^x}$ ,  $p_n = S_n^z$ .

Уравнение (10) может быть представлено в форме дифференциального конечно-разностного нелинейного уравнения Шредингера:

$$i \frac{\partial}{\partial t} q_{i,j} = \sum q_{i\pm 1, j\pm 1} - 4q_{i,j} + |q_{i,j}|^2 \sum q_{i\pm 1, j\pm 1}, \quad (12)$$

где переменные  $q$  и  $S$  связаны соотношениями

$$1 + |q_{i,j}|^2 = \frac{2}{1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i+1, j+1}} \quad (13a)$$

$$i(q_i, \tilde{q}_{i-1, j-1} - \tilde{q}_i, q_{i-1, j-1}) = \frac{2\mathbf{S}_{i,j} \cdot (\mathbf{S}_{i+1, j+1} + \mathbf{S}_{i-1, j-1})}{(1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i+1, j+1})(1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i-1, j-1})} \quad (136)$$

Нелинейное уравнение Шредингера (1) – интегрируемое уравнение. Решения этого уравнения описывают процесс распространения в среде уединенных волн – солитонов или их суперпозиции (многосолитонные решения) [26]. В задачах гидродинамики этим решениям могут соответствовать вихревые структуры. Например, уравнение (9) является частным случаем уравнения Хашимото  $\mathbf{S}_t = \mathbf{S}_x \times \mathbf{S}_{xx}$ , описывающего образование и динамику вихрей. Пространственные представления таких решений принято называть поверхностями Хашимото [27].

Таким образом, механическая модель упруго взаимодействующих молекулярных клубков и модель спиновой системы в классическом приближении описываются одним и тем же уравнением. С точки зрения математического описания данные модели идентичны, и результаты, полученные для спиновой системы, полностью применимы для механической модели.

Поскольку уравнение (8) описывает эволюцию частиц, важно установить в явном виде связь предыдущих состояний частиц на решетке с их последующими состояниями:  $S_{i,j}^n = \hat{T}(S_{i,j}^{n-1})$ . Уравнение (8) содержит два слагаемых, представляющих собой векторные произведения, описывающие вращения частиц во внешнем поле сдвига и в локальном поле соседних частиц соответственно.

Описание вращений удобно представлять с помощью кватернионов [28] – четверок чисел

$$S_{i,j} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}, \text{ где индекс } 0 \text{ обозначает скалярную, а}$$

1, 2, 3 – векторную часть кватерниона. В трехмерном пространстве поворот вектора  $\mathbf{S}_{i,j}$  до совмещения его с вектором  $\mathbf{S}'$  задается унитарным преобразованием пространства:  $S' = \lambda \circ S \circ \tilde{\lambda}$ , где кватернион вращения задается параметрами вращения Кэли–Клейна:

$$\lambda = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) \\ -(\mathbf{S} \times \mathbf{S}')_1 \sin(\varphi/2) \\ -(\mathbf{S} \times \mathbf{S}')_2 \sin(\varphi/2) \\ -(\mathbf{S} \times \mathbf{S}')_3 \sin(\varphi/2) \end{pmatrix}, \tilde{\lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_0 \\ -\lambda_1 \\ -\lambda_2 \\ -\lambda_3 \end{pmatrix} \text{ – сопряженный кватернион, } \varphi = \angle(\mathbf{S}, \mathbf{S}'), \circ \text{ – операция умножения кватернионов.}$$

Непосредственное сопоставление слагаемого

$$\frac{1}{1 + \mathbf{S}_{i,j} \cdot \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}} \mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1} \text{ и соответствующей ему}$$

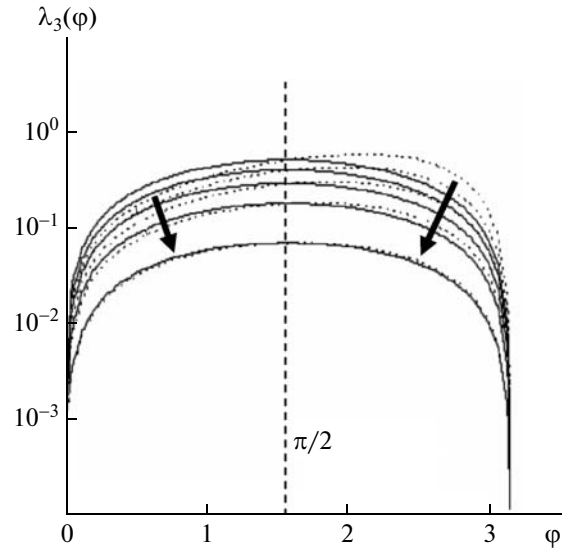


Рис. 1. Зависимость значений кватерниона вращения  $\lambda_3$  (сплошные линии) и второго слагаемого уравнения (8) (пунктир) от угла  $\varphi$  между векторами  $\mathbf{S}_n, \mathbf{S}_{n+1}$  (лежащими в плоскости  $x-y$ ) для убывающих значений  $|\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}|$ : 0.51, 0.41, 0.31, 0.21, 0.11 и 0.01 (показано стрелками).

компоненты кватерниона вращения  $\lambda_3$  для разных значений углов между векторами, лежащими в плоскости  $x-y$ , показывает идентичность этих выражений, если выполнено условие  $|\mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}| \ll 1$  (рис. 1). Отметим, что физически значимый диапазон углов между направлениями ориентации соседних клубков и ориентацией клубка по отношению к полю сдвига лежит в интервале от 0 до  $\pi/2$ . Следовательно, слагаемым уравнения (8), при условии малых возмущений  $|\mathbf{S}_{i,j}| \ll 1$ , соответствуют кватернионы вращения:

$$\lambda_1 = \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2) \\ -(\mathbf{h}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_1 \sin(\varphi/2) \\ -(\mathbf{h}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_2 \sin(\varphi/2) \\ -(\mathbf{h}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_3 \sin(\varphi/2) \end{pmatrix}$$

$$\lambda_2 = \begin{pmatrix} \cos(\psi/2) \\ -(\mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_1 \sin(\psi/2) \\ -(\mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_2 \sin(\psi/2) \\ -(\mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_3 \sin(\psi/2) \end{pmatrix}$$

Ограничение углов вращений и приближение малых амплитуд возмущений позволяют осуществить переход к изоморфному кватернионному представлению вращений  $\mathbf{r} \in \mathbf{R}^3 \rightarrow \mathbf{S} \in \mathbf{R}^4$ . Уравнение (8) можно представить в следующем конечно-разностном виде:

$$S_{i,j}^n = \lambda_1 \circ S_{i,j}^{n-1} \circ \tilde{\lambda}_1 + \lambda_2 \circ S_{i,j}^{n-1} \circ \tilde{\lambda}_2 \quad (14)$$

Оно показывает, что в результате действия внешнего и локального полей  $n$ -е состояние частицы может быть получено из предыдущего,  $(n-1)$ -го состояния последовательной комбинацией соответствующих трехмерных вращений. Такое локальное преобразование векторного пространства, заданное оператором временного сдвига  $\hat{T}$ , представляет собой нелинейное дискретное кубическое отображение области предшествующих состояний в область текущих состояний, в чем можно убедиться прямой подстановкой кватернионов вращений в уравнение (14).

Для обеспечения непрерывности и изотропности поворотов больших осей макромолекул целесообразно определить оператор, задающий поворот не на полный угол, а на долю угла между векторами. Тем самым вводим еще один дополнительный параметр – восприимчивость, характеризующую способность макромолекулярного клубка к ориентации во внешнем или локальном поле. Кватернион вращения  $\lambda$ , обеспечивающий поворот вектора  $\mathbf{S}$  на  $1/k$ -ю долю угла в направлении поля  $\mathbf{h}$  задается выражением

$$\lambda_k(\mathbf{h}_{i,j}, \mathbf{S}_{i,j}) = |\lambda_0|^{1/k} \begin{pmatrix} \cos(\varphi/2k) \\ -\text{norm}(\mathbf{h}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i,j})_1 \sin(\varphi/2k) \\ -\text{norm}(\mathbf{h}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i,j})_2 \sin(\varphi/2k) \\ -\text{norm}(\mathbf{h}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i,j})_3 \sin(\varphi/2k) \end{pmatrix}. \quad (15)$$

где  $\text{norm}(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}$  – нормированный вектор,  $\lambda_0$  – скалярная часть кватерниона вращения на  $\angle(\mathbf{h}, \mathbf{S})$ , что следует из решения кватернионного уравнения  $\lambda^k = q$ . С учетом сделанных допущений первое слагаемое уравнения (14) запишем в виде  $\hat{R}(h, S_{i,j}^{n-1}) = \lambda_k(h, S_{i,j}^{n-1}) \circ S_{i,j}^{n-1} \circ \tilde{\lambda}_k(h, S_{i,j}^{n-1})$ , где  $\hat{R}(h, S_{i,j}^{n-1})$  – оператор вращения клубка в поле сдвига  $\mathbf{h}$ . Аналогично определим кватернион вращения, обусловленный действием локального поля

$$\lambda_m(\mathbf{S}_{i,j}, \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}) = |\lambda_0|^{1/k} \begin{pmatrix} \cos(\psi/2m) \\ -\text{norm}(\mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_1 \sin(\psi/2m) \\ -\text{norm}(\mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_2 \sin(\psi/2m) \\ -\text{norm}(\mathbf{S}_{i,j} \times \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})_3 \sin(\psi/2m) \end{pmatrix} \quad (16)$$

на угол, составляющий  $1/m$  долю полного угла вращения  $\varphi = \angle(\mathbf{S}_{i,j}, \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1})$ .

Ориентационное взаимодействие клубков не должно зависеть от порядка следования векторов в некоммутативном операторе вращения. Следовательно, оператор, задающий вращение в локальном поле, должен быть симметричным. Простейший симметричный оператор вращения

представляет собой линейную комбинацию двух несимметричных операторов  $\hat{R}_m$ , в которых изменен порядок следования аргументов:

$$\hat{Q}_m(\mathbf{S}_{i,j}, \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}) = \frac{1}{2}(\hat{R}_m(\mathbf{S}_{i,j}, \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}) + \hat{R}_m(\mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}, \mathbf{S}_{i,j})) = \frac{1}{2}[\lambda_m(\mathbf{S}_{i,j}, \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}) \circ S \circ \tilde{\lambda}_m(\mathbf{S}_{i,j}, \mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}) + \lambda_m(\mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}, \mathbf{S}_{i,j}) \circ S \circ \tilde{\lambda}_m(\mathbf{S}_{i\pm 1, j\pm 1}, \mathbf{S}_{i,j})]$$

С учетом сделанных допущений модифицированное конечно-разностное уравнение, описывающее эволюцию ротационных мод, примет вид

$$S_{i,j}^n = \alpha |\mathbf{h}| \hat{R}_k(h, S_{i,j}^{n-1}) + \beta E \sum_{i,j}^{i\pm 1, j\pm 1} \hat{Q}_m(S_{i,j}^{n-1}, S_{i\pm 1, j\pm 1}^{n-1}) \quad (17)$$

Данное уравнение может быть обобщено для произвольного числа решеток (слоев). При этом учитываем взаимодействие произвольного клубка не только с ближайшими четырьмя соседними клубками, но и с клубками, расположенными в соседних верхних и нижних слоях ( $l \pm 1$ ):

$$S_{i,j,l}^n = \alpha |\mathbf{h}| \hat{R}_k(h, S_{i,j,l}^{n-1}) + \beta E \sum_{i,j,l}^{i\pm 1, j\pm 1, l\pm 1} \hat{Q}_m(S_{i,j,b}^{n-1}, S_{i\pm 1, j\pm 1, l\pm 1}^{n-1}) \quad (18)$$

Уравнение (18) описывает эволюцию системы частиц в фазовом пространстве векторов  $\mathbf{S}_{i,j,l}^n$ . Поскольку исследуемая система консервативна, фазовый объем в процессе эволюции должен быть постоянным и фазовые траектории должны лежать внутри ограниченного объема. В качестве меры фазового объема естественно взять  $1/N \sum_{i,j,l}^N |S_{i,j,l}^{n-1}|$ . Тогда уравнение (18) с учетом нормировки примет вид

$$S_{i,j,l}^n = \frac{N}{\sum_{i,j,l} |S_{i,j,l}^{n-1}|} \left[ \alpha |\mathbf{h}| \hat{R}_k(h, S_{i,j,l}^{n-1}) + \beta E \sum_{i,j,l}^{i\pm 1, j\pm 1, l\pm 1} \hat{Q}_m(S_{i,j,b}^{n-1}, S_{i\pm 1, j\pm 1, l\pm 1}^{n-1}) \right] \quad (19)$$

Уравнение (19) моделирует поведение упругой полимерной жидкости, для которой реализованы вращательные степени свободы движения макромолекул, учтено ориентационное взаимодействие, исключены внутреннее трение и перемещение частиц по пространственной решетке в поле сдвига. Модель описывается четырьмя основными параметрами: вектором поля сдвига  $\mathbf{h}$ , восприимчивостью частиц к воздействию поля сдвига  $1/k$  (относительной величиной угла поворота частицы на итерационном шаге), величиной

локального поля  $E$  и способностью к вращению в поле соседней частицы  $1/m$ . Решения уравнения в виде полей деформации (напряжений) и ориентации частиц можно рассматривать как упруго-деформационное поведение представительного (ассоциированного) элемента течения, движущегося вместе с потоком.

### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ И СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В этом разделе исследованы частные случаи возникновения самоорганизации частиц в сдвиговых полях различной конфигурации. Наибольший интерес представляет моделирование самоогласованного поведения частиц в полях сдвига, имеющих симметрию полярного и аксиального вектора.

Для численных расчетов использовали одно- и трехслойные решеточные модели. На начальном этапе в узлах решетки задавали состояния клубков (частиц), характеризуемые нормально распределенными случайными значениями  $|S_{i,j,l}|$  и равновероятной пространственной ориентацией. Расчеты, программно реализованные в среде MATLAB, выполняли итерационным методом. Использовали компьютер с процессором Core 2 Duo с тактовой частотой 3 ГГц и оперативной памятью 4 Гб, ограничившись расчетами молекулярной динамики на малых одно- и трехслойных решетках  $N \times N \times (1)3 \leq 100 \times 100 \times (1)3$ .

Поля деформации частиц рассчитывали в виде проекции вектора состояния частицы на направление ориентирующего поля. Поле углов ориентации и связанное с ним поле параметра порядка  $\Gamma_{i,j} = \frac{1}{2}(3\cos^2(\varphi_{i,j}) - 1)$  находим по углам между ориентацией больших осей частиц и направлением сдвигового поля. Для изображения ориентации частиц в плоскости решетки рассчитывали векторное поле, образованное проекциями:  $(S_1, S_2)_{i,j}$ . Локальную работу вычисляли в виде скалярного произведения  $A_{i,j} = S_{i,j} \cdot \mathbf{h}$ .

#### *Самоорганизация частиц в отсутствие поля сдвига*

Уравнение (19) позволяет моделировать два крайних случая. Один из них предполагает отсутствие межмолекулярного взаимодействия ( $E = 0$ ) и изучение поведения системы частиц под влиянием только внешнего поля сдвига. Тогда полученные решения должны соответствовать решениям континуальной теории упругости. Другой вариант состоит в моделировании поведения системы частиц только с учетом ориентационного взаимодействия ( $h = 0$ ). В этом случае возможна

самоорганизация частиц, сопровождаемая образованием упорядоченных структур.

Изучение неустойчивости течений в полях сдвига целесообразно начать с анализа ротационного поведения частиц в отсутствие внешнего поля:

$$S_{i,j,l}^n = \frac{N\beta E}{N} \times \sum_{i,j,l} |S_{i,j,l}^{n-1}| \times \sum_{i\pm 1, j\pm 1, l\pm 1} \hat{Q}_m(S_{i,j,l}^{n-1}, S_{i\pm 1, j\pm 1, l\pm 1}^{n-1}) = \hat{T}(S_{i,j,l}^{n-1})$$

Оператор временного сдвига  $\hat{T}$ , как было показано выше, осуществляет нелинейное кубическое отображение четырехмерного векторного подпространства состояний  $S_{i,j,l}^{n-1}$  в подпространство  $S_{i,j,l}^n$ . В теории динамического хаоса хорошо известно, что кубическая нелинейность, даже в одномерном варианте, в зависимости от параметров преобразования может порождать как стационарные, так и неустойчивые фазовые потоки [29].

На данном этапе работы речь не идет об исследовании универсальных свойств многомерного отображения (19). Задача состоит в том, чтобы ответить на основные вопросы, имеющие непосредственное отношение к проблеме упругой неустойчивости. Возможна ли самоорганизация? Если “да”, то какова предельная геометрия фазовых траекторий системы частиц на больших временах? Каков размер областей кооперативного поведения частиц? Имеются ли в фазовом пространстве зоны неустойчивого движения, и какова их природа?

Рассмотрим трехслойную модель и положим, что начальное состояние частиц на решетках задаются случайной функцией

$$S_{i,j,l}^0 = F(s, \sigma) \text{norm} \left( \begin{pmatrix} 0 \\ 1 - 2 \text{rnd}(1) \\ 1 - 2 \text{rnd}(1) \\ 1 - 2 \text{rnd}(1) \end{pmatrix}_{i,j,l} \right).$$

$F(s, \sigma)$  — функция, генерирующая случайные значения длины векторов состояний, соответствующих закону нормального распределения с параметрами:  $s = 0.001$  — среднее значение,  $\sigma = 0.1s$  — полуширина. Посредством функции  $1 - 2 \text{rnd}(1)$  генерируем осевые проекции векторов, равномерно распределенные от  $-1$  до  $1$ , и соответственно задаем равномерное распределение ориентаций векторов состояний в пространстве. Иными словами, концы векторов  $S_{i,j}$  распределены случайным образом в шаровом слое со средним радиусом  $s$  и эффективной толщиной  $\sigma$ .



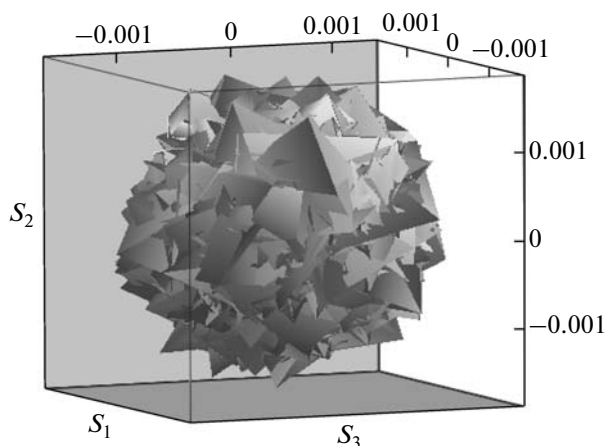


Рис. 2. Начальное фазовое пространство состояний.

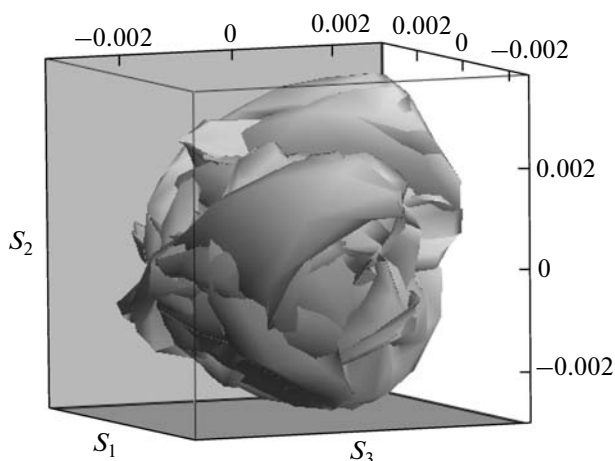


Рис. 3. Фазовое пространство состояний после 20-й итерации при отсутствии поля сдвига.

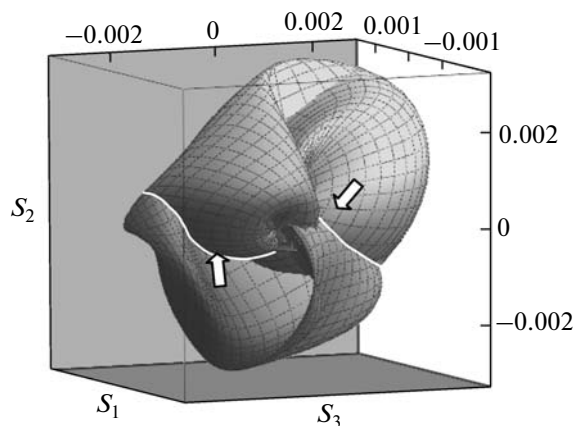


Рис. 4. Фазовое пространство состояний после 250-й итерации при отсутствии поля сдвига. Стрелками показаны линии самопересечения аттрактора.

Для анализа состояний выберем срединный слой трехрешеточной модели. Начальное состояние частиц на этой решетке изображено на рис. 2 в виде поверхности Хашимото, “натянутой” на систему векторов  $S_{i,j}$ . В начальном хаотическом состоянии она представляет собой поверхность с многочисленными самопересечениями, расположенную внутри шарового слоя.

Исследуем на примере модели с параметрами  $E = 0.25$ ,  $m = 4$ , как эта поверхность будет трансформироваться в фазовом пространстве в результате последовательного воздействия оператора  $\hat{T}(S_{i,j,l}^{n-1})$ . Численный эксперимент показывает, что по мере выполнения итераций поверхность состояний преобразуется в гладкую поверхность сложной геометрии (рис. 3). Кроме того, трансформация сопровождается выходом поверхности из шарового слоя в центральную область сферы с появлением слабо возбужденных состояний, вплоть до нулевых.

По мере роста числа итераций процесс разворачивания поверхности замедляется, и она после нескольких сотен итераций достигает предельной конфигурации (рис. 4) и представляет собой аттрактор. Это означает, что траектории, отвечающие малым возбуждениям решетки, стянуты к этой предельной поверхности. Таким образом, в системе взаимосвязанных ротаторов идет процесс самоорганизации, состоящий в образовании областей кооперативного поведения частиц.

Наиболее упорядочены периферийные области фазового пространства, соответствующие большим возбуждениям частиц (частицам-эллипсоидам с большим эксцентриситетом). Менее упорядочены центральные области, соответствующие слабо возбужденным состояниям. Упорядочение этих областей идет в последнюю очередь или, возможно, даже приостанавливается. Из рис. 5 следует, что центральная область фазового пространства после 250 итераций не упорядочена (показана стрелкой) и представляет собой область хаотического движения. На рис. 6 приведены исходная и конечная функции распределения  $|S_{i,j}|$ . Видно, что исходное распределение частиц по размерам расщепляется и образуются две спекции частиц — упорядоченных и неупорядоченных. Иными словами самоорганизация частиц сопровождается переходом хаос—порядок.

Порядок относительного расположения частиц нарушается при уменьшении абсолютных значений векторов  $S_{i,j}$  и в результате разбегания фазовых траекторий. Для оценки пространственных размеров кооперативного поведения частиц определим значения координат, где парные корреляционные функции

$$G_{i,j} = \frac{1}{N^2} \sum_m \sum_k (S_{i+k,j+k} S_{i,j} - \langle S_{i,j}^2 \rangle)$$

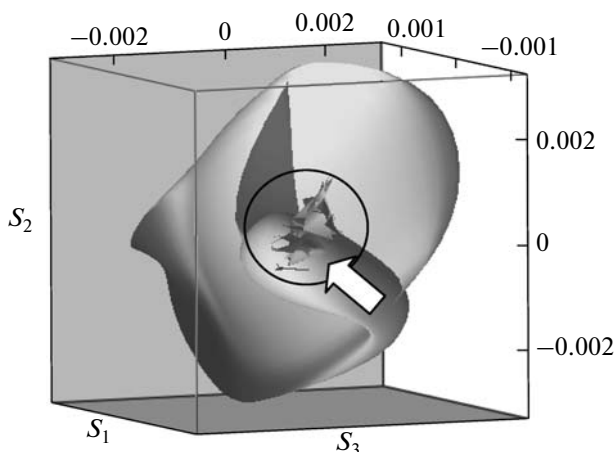


Рис. 5. Область хаотического движения в фазовом пространстве состояний после 250-й итерации при отсутствии поля сдвига.

проекций  $S_{i,j}$  на координатные оси достигают нуля (рис. 7). Поскольку эти функции для направлений  $x$  и  $y$  несколько отличаются друг от друга, для оценки масштабов пространственной корреляции выполним усреднение. Расчеты показывают, что максимальный размер упорядоченных областей для параметров модели  $E = 0.25$ ,  $m = 4$  составляет  $\sim 20 \times 20$  частиц.

Анализируемый аттрактор представляет собой псевдосферическую поверхность с самопересечениями. Линии самопересечения являются зонами бифуркационного разделения фазовых потоков. На рис. 4 стрелкой показаны видимые внешние границы самопересечения. Это означает, что под воздействием силового поля фазовые траектории на таких границах могут изменить направление и начать движение в другой области аттрактора. Аттрактор из-за самопересечений имеет внутреннюю ячеистую структуру. Внутренняя сторона ячеек представляет односвязную поверхность, т.е. фазовый поток в результате бифуркаций может быть разделен и локализован внутри ячеек. Таким образом, бифуркации создают предпосылки упругой неустойчивости течений.

Вблизи равновесия выражение для энергии системы частиц в поле сдвига (5) допускает разложение в ряд по четным степеням параметра порядка — углу ориентации частиц и его градиенту. Вид этого разложения соответствует разложению свободной энергии в теории фазовых переходов Ландау [30]. Это означает, что переход хаос—порядок, возникающий в сильных течениях упругой жидкости, может быть описан не только путем численного расчета, но и теоретически, исходя из анализа коэффициентов разложения по парамет-

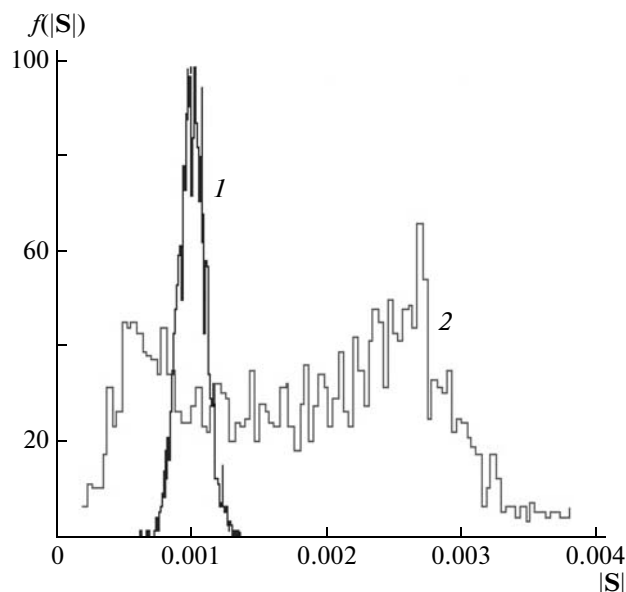


Рис. 6. Начальное (1) и конечное (2) весовые распределения  $|S_{i,j}|$  при отсутствии поля сдвига.

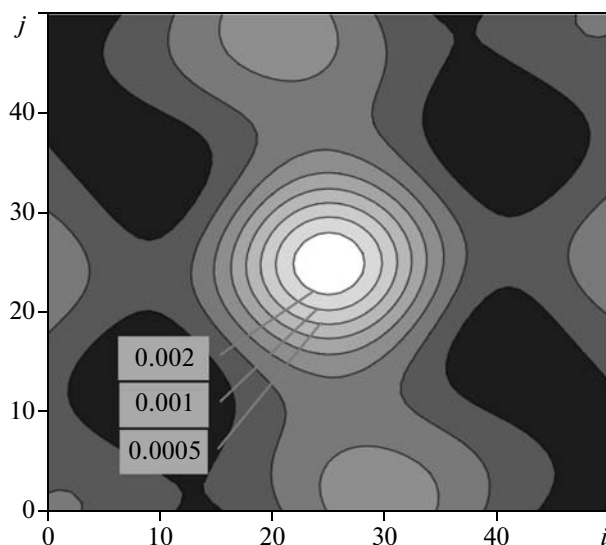
ру порядка<sup>2</sup>. Кинетика таких переходов описывается уравнением Ландау, идентичным нелинейному уравнению Шредингера (1).

#### Неустойчивость и образование структур в аксиально-симметричных полях сдвига

Проанализируем влияние механических полей сдвига, имеющих симметрию аксиального вектора, на процесс упорядочения макромолекул. Речь пойдет о моделировании вращения макромолекул при течении в измерительных ячейках типа плоскость—плоскость, сфера—плоскость, в которых реализованы торсионные поля сдвига, интенсивность которых является функцией расстояния от оси вращения  $h(r) \sim r^\alpha$ .

Рассмотрим вначале упорядочение частиц в отсутствие локального поля,  $E = 0$ ,  $|\mathbf{h}| = 0.2$ ,  $k = 5$ . Зададим поле сдвига  $h_{i,j} = \frac{\text{norm}(0, i - N/2, j + N/2, 0)}{[(0, i - N/2, j + N/2, 0)]^{0.5} + 0.1}$  — вихревое аксиально-симметричное с полюсом в центре решетки:  $(N/2, N/2)$ ;  $i, j$  — координаты узлов решетки, для устранения расходимости в полюсе введено слагаемое 0.1. Первая же итерация нарушает ориентационный хаос частиц, изменяя хаотическое распределение ориентации частиц в плоскости решетки. После шестидесятой итерации частицы полностью упорядочены (рис. 8a)

<sup>2</sup> В данной статье термодинамика перехода не рассматривается.



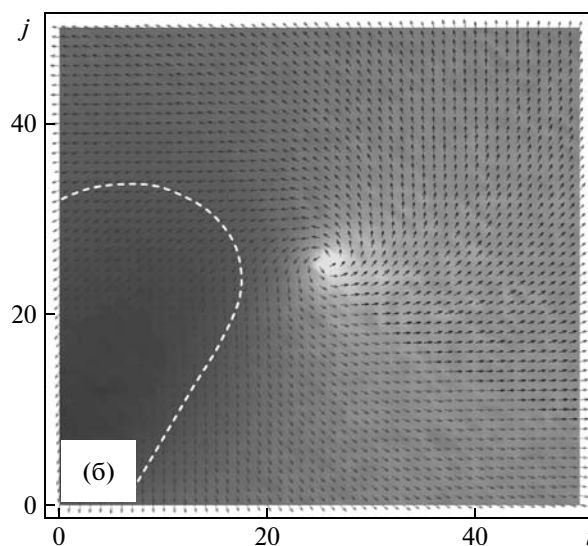
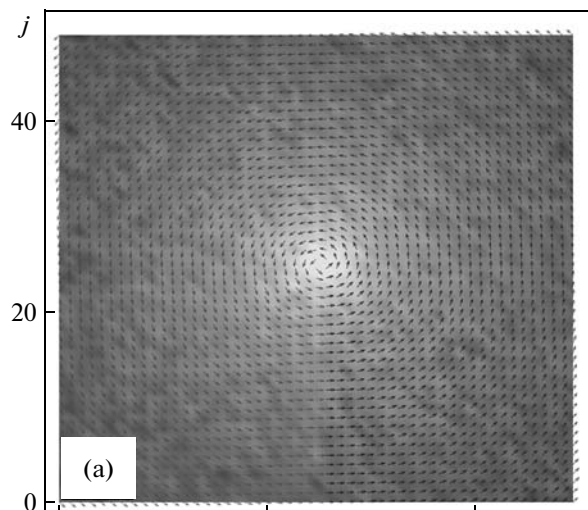
**Рис. 7.** Карта уровней двумерной корреляционной функции состояний  $G_1(i, j)$  в отсутствие поля сдвига, соответствующая 250-й итерации.

и расположены вдоль концентрических силовых линий поля сдвига. Никаких аномалий в ориентационном и деформационном поведении системы невзаимодействующих частиц не наблюдается. Добавим радиальную составляющую к аксиально-симметричному полю сдвига:

$$h_{i,j} = \frac{\text{norm}(0, i - N/2, j + N/2, 0)}{[(0, i - N/2, j + N/2, 0)]^{0.5} + 0.1} + 0.25 \text{norm}(0, i - N/2, j - N/2, 0).$$

Этот случай важен, поскольку при сжатии среды (сведения в рабочее положение верхнего и нижнего узлов измерительной ячейки) возникают радиальные составляющие поля сдвига. Компьютерное моделирование такой ситуации показывает, что частицы ориентируются вдоль спиральных силовых линий поля сдвига и предельное состояние достигается после нескольких десятков итераций (рис. 8б). Отличие от предыдущего случая состоит в том, что при наличии радиальной составляющей силового поля нарушается симметрия деформационного состояния, о чем свидетельствует асимметричное поле деформации — часть частиц на решетке сжата (светлые области), другая — растянута (темные области). Другими словами, в сильных сдвиговых полях с радиальной компонентой создаются предпосылки для кавитации или “срыва” вблизи полюса измерительных ячеек типа сфера—плоскость. Отметим, что полученное решение согласуется с решениями этой задачи в рамках теории упругости.

От частных случаев ориентационного поведения невзаимодействующих частиц перейдем к анализу структур, возникающих в аксиально-симметричных полях сдвига при наличии ориен-



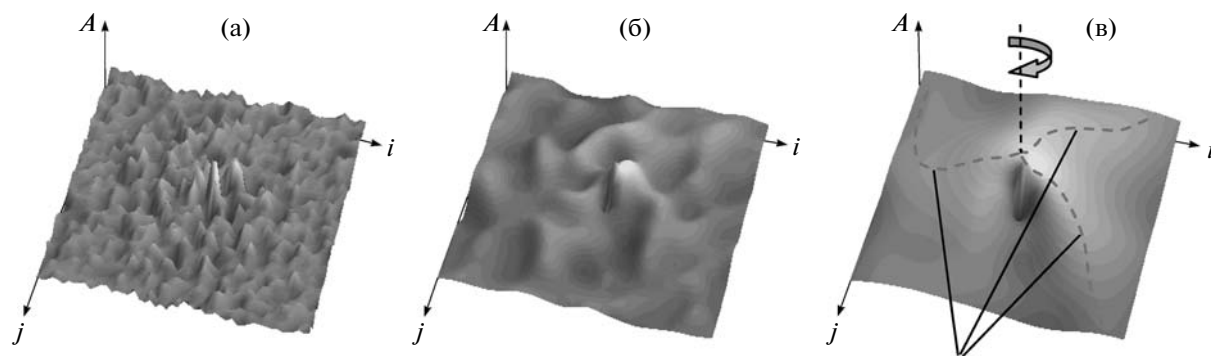
**Рис. 8.** Предельная ориентация частиц в плоскости решетки  $(S_1, S_2)_{i,j}$  на фоне карты уровней работы деформирования  $A_{i,j} = S_{i,j} \cdot \mathbf{h}$  в аксиальном поле сдвига при отсутствии радиальной компоненты (а) и ее наличии (б); темная область карты напряжений (б) соответствует растягивающим напряжениям, светлая — сжимающим, граница областей выделена пунктиром.

тационного взаимодействия. Суперпозиция поля сдвига и локального поля частиц порождает спиральные структуры. Зарождение и эволюция такой структуры показаны на рис. 9 для однослойной модели с параметрами

$$h_{i,j} = \frac{\text{norm}(0, i - N/2, j + N/2, 0)}{[(0, i - N/2, j + N/2, 0)]^{0.5} + 0.1},$$

$$|\mathbf{h}| = 0.01, \quad k = 2, \quad E = 0.25, \quad m = 10.$$

Вблизи центра вращения генерируются разбегающиеся к периферии спиральные волны напряжений сжатия и растяжения. Возникает три-



**Рис. 9.** Поверхности работы деформирования  $A_{i,j} = S_{i,j} \cdot h$  в аксиальном поле сдвига, соответствующие 1-й (а), 20-й (б) и 150-й (в) итерациям; параметры однослойной модели:  $h = 0.01$ ,  $k = 2$ ,  $E = 0.25$ ,  $m = 10$ .

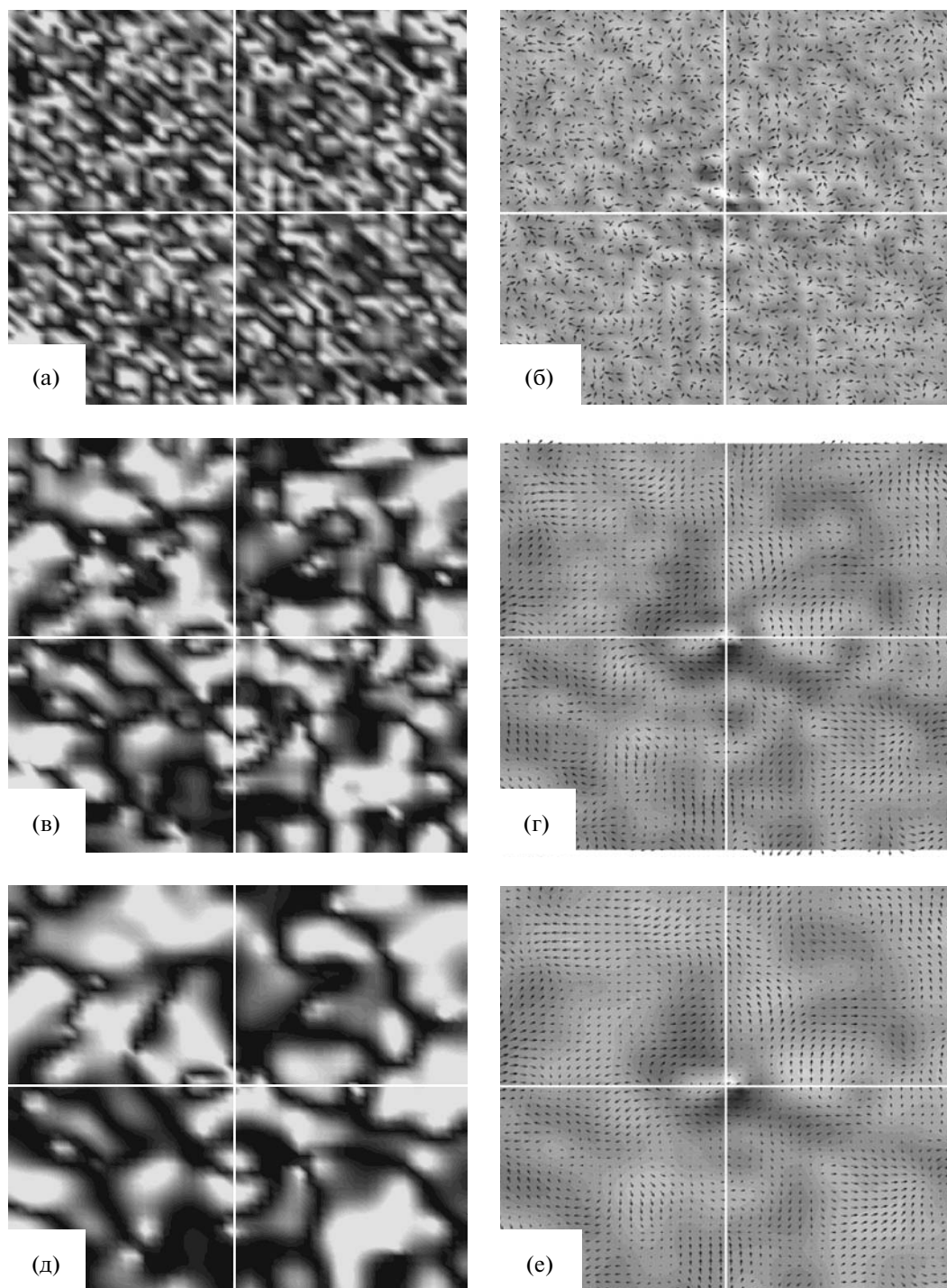
плет спиралей чередующихся областей растяжения–сжатия. Центр спиральной структуры имеет особенность в виде двух экстремумов, соответствующих максимумам работы сжатия и растяжения. Такая ситуация аналогична действию поля сдвига с радиальной компонентой. Следовательно, зоны отрицательных деформаций сопряжены с появлением радиальной составляющей поля сдвига. Эта компонента силового поля – результат ориентационного самосогласованного взаимодействия частиц. Так как процесс самоорганизации частиц сопровождается бифуркациями, результирующее силовое поле становится неустойчивым. В подобной ситуации можно прогнозировать, что частицы будут ориентироваться в усредненном силовом спиральном поле с флуктуациями полевых характеристик, соизмеримых с размерами областей упорядоченного движения частиц. Результаты компьютерного моделирования подтверждают данные предположения. На картах полей параметра порядка и ориентации частиц в плоскости решетки (рис. 10) видно, что со временем возникает крупномасштабная циркуляция векторного поля, и вдоль силовых линий поля формируются рукава спиральной структуры.

Такие спиральные структуры в гомофазных расплавах полимеров, возникающие в аксиально-симметричных сдвиговых полях, обнаружены экспериментально [31]. Как правило, они наблюдаются при скоростях деформации, близких к условию “срыва” потока. На рис. 11 приведен фрагмент, показывающий характер течения полиизобутилена в прозрачной ячейке сфера–плоскость. При когезионном разрушении расплава вблизи границы разрыва сплошности среды отчетливо видна спиральная текстура поверхности полимера, трансформирующаяся в дальнейшем в систему концентрических гребней. На рис. 11а рамкой выделен фрагмент потока, в котором происходит образование двойных спиралей, т.е. через удвоение периода. Это указывает на бифуркаци-

онный механизм формирования спиральной структуры в аксиальном поле сдвига.

Спиральная структура потока характеризуется радиальным распределением нормальных напряжений, приводящих к модуляции показателя преломления среды. Данное обстоятельство позволяет визуализировать картину течения еще до “срыва” с помощью двухлучевого интерферометра, в котором центральный пучок когерентного оптического излучения проходит через каплю полимерной жидкости, сдвигаемой в ячейке сфера–плоскость, а опорный – по периферии прозрачной измерительной ячейки. На рис. 12а представлено интерференционное изображение течения полибутена вблизи полюса ячейки сфера–плоскость, показывающее, что еще до “срыва” формируется периодическая структура течения. Кроме того, вблизи полюса линзы образуется темная серповидная область растягивающих напряжений, создающая предпосылки для возникновения в ней кавитации и “срыва”. На рис. 12б приведена фотография области “срыва” в проходящем свете, полученная при более высоких скоростях сдвига. Периодическая текстура поверхности образовавшегося кавитационного пузырька также отражает спиральную структуру течения и наличие границ бифуркационного разделения потоков.

Таким образом, при деформировании системы взаимодействующих частиц в аксиально-симметричных сдвиговых полях возникает упругая ротационная неустойчивость. Она характеризуется появлением локальных зон растяжения и сжатия, образующих спиральную структуру потока. Другой вывод из анализа течения состоит в том, что самоорганизация макромолекул в сдвиговых полях сопровождается образованием областей отрицательных растягивающих напряжений, что создает предпосылки для развития кавитации и разрушения расплавов.



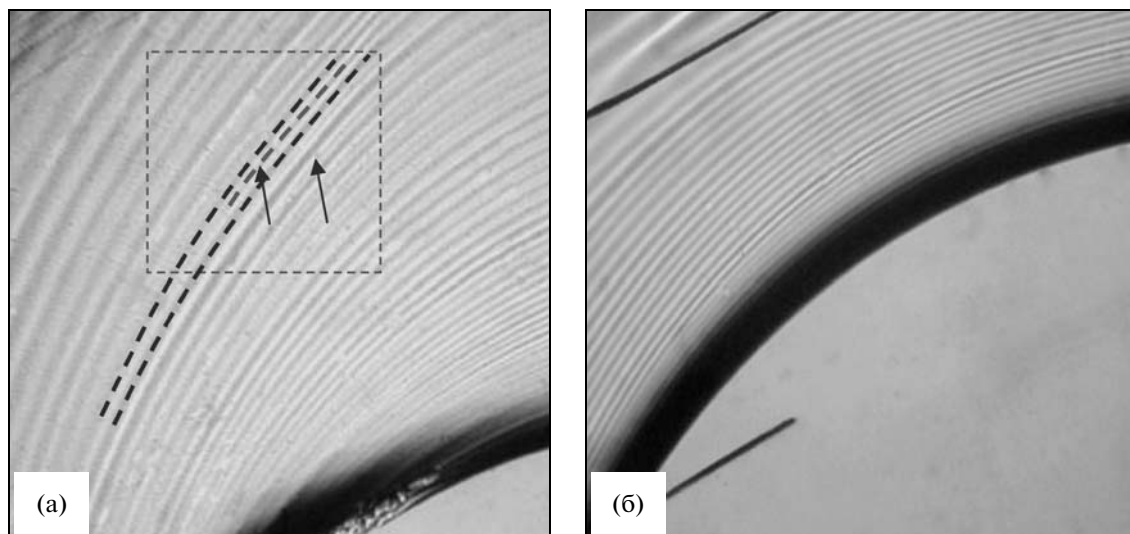
**Рис. 10.** Карты уровней параметра порядка  $(\Gamma_3)_{i,j}$  в направлении, ортогональном решетке (а, в, д) и ориентации частиц в плоскости решетки  $(S_1, S_2)_{i,j}$  на фоне карт уровней работы деформирования (б, г, е), соответствующие 1-й (а, б), 10-й (в, г) и 20-й (д, е) итерациям, размер решетки  $50 \times 50$ .

*Неустойчивость и образование структур  
в коллинеарном сдвиговом поле*

Интерес представляет также моделирование неустойчивости течения в коллинеарных полях сдвига, имеющих симметрию полярного вектора,

т.е. моделировании фрагментов течений Пуазейля, Куэтта, Тэйлора–Куэтта.

Решение уравнений (7), (8) для случая однородного коллинеарного поля сдвига  $h = (0, 0, 0, h_3)$  показало, что при отсутствии взаимодействия ( $E = 0$ ) клубки вытягиваются и ориентируются строго

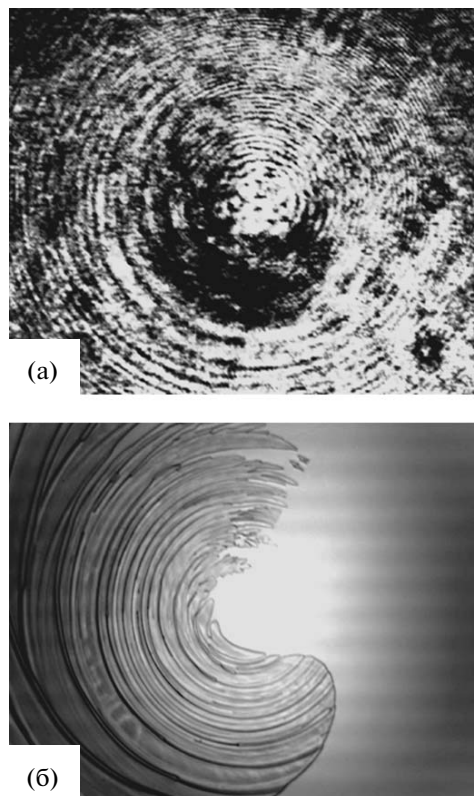


**Рис. 11.** Спиральные текстуры поверхности, образующиеся при разрушении расплава полиизобутилена на периферии потока в ячейке сфера–плоскость; в рамке показана зона раздвоения спиралей, расстояние между рисками 1 мм.

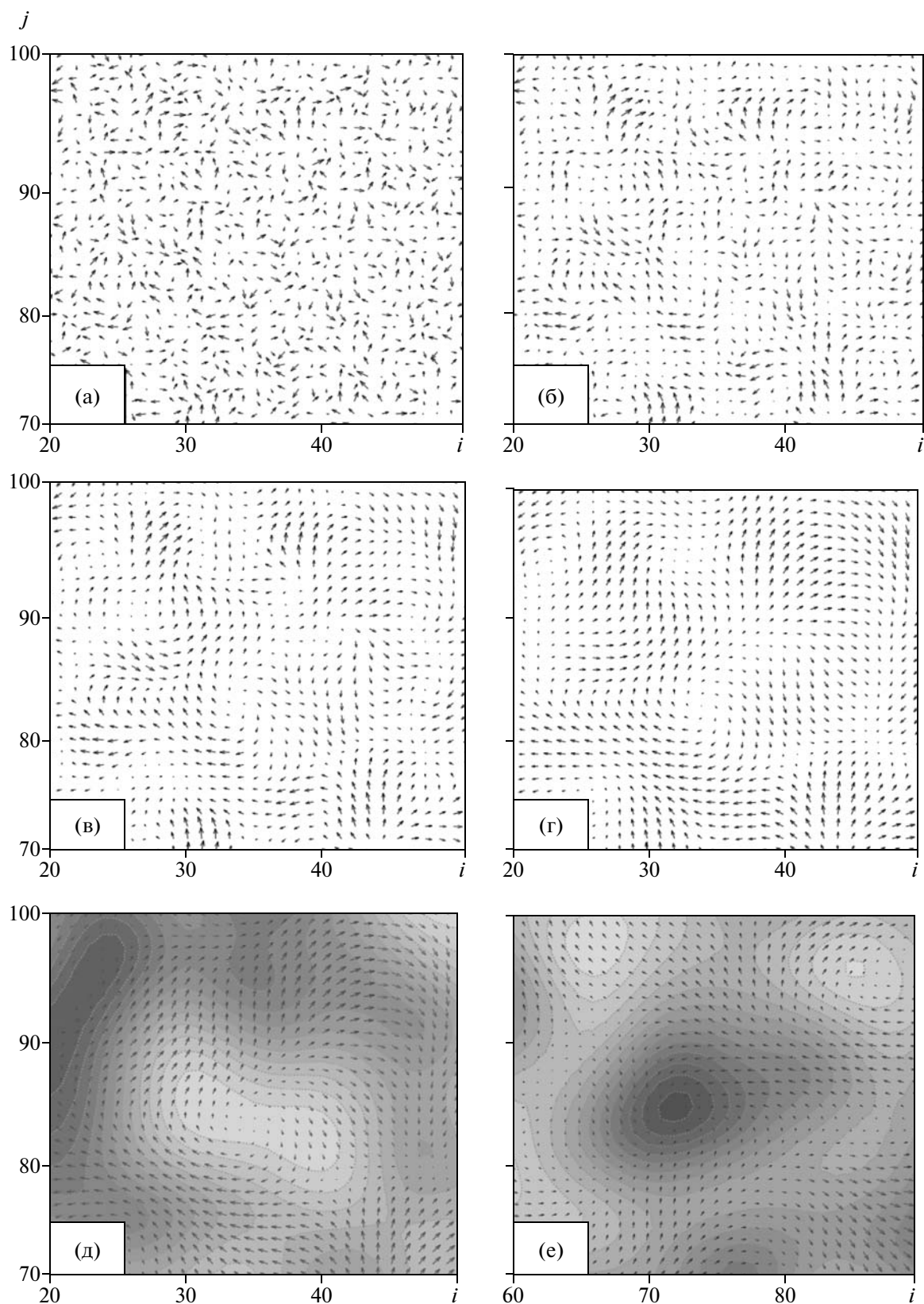
вдоль поля. При увеличении локального поля до значений, сопоставимых с внешним ориентирующим полем, поведение системы молекулярных клубков меняется — оно становится неустойчивым по отношению к случайным начальным условиям. При неизменных статистических параметрах начальных распределений частиц каждый раз при запуске итерационной процедуры возникают новые, стабильные во времени пространственные структуры. Каковы закономерности их формирования?

С целью ответа на этот вопрос рассмотрим поведение взаимодействующих частиц в поле сдвига на примере однослойной решеточной модели с параметрами:  $h_3 = 0.1$  (поле направлено перпендикулярно плоскости решетки),  $k = 20$ ,  $E = 0.25$ ,  $m = 10$ , размер решетки  $100 \times 100$ . Чтобы проследить процесс возникновения упругой неустойчивости, рассмотрим эволюцию векторных полей ориентации  $(S_1, S_2)_{i,j}$  на двух небольших участках решетки размером  $30 \times 30$  (рис. 13). В ходе итерационного процесса появляются области ближнего порядка в относительной ориентации частиц, с компонентами, отличными от направления ориентирующего поля (рис. 13а–13г). Размер и форма этих областей со временем меняются: мелкие области сливаются в более крупные, образуя в пределах анализируемых зон предельные структуры в виде вихрей (рис. 13д, 13е).

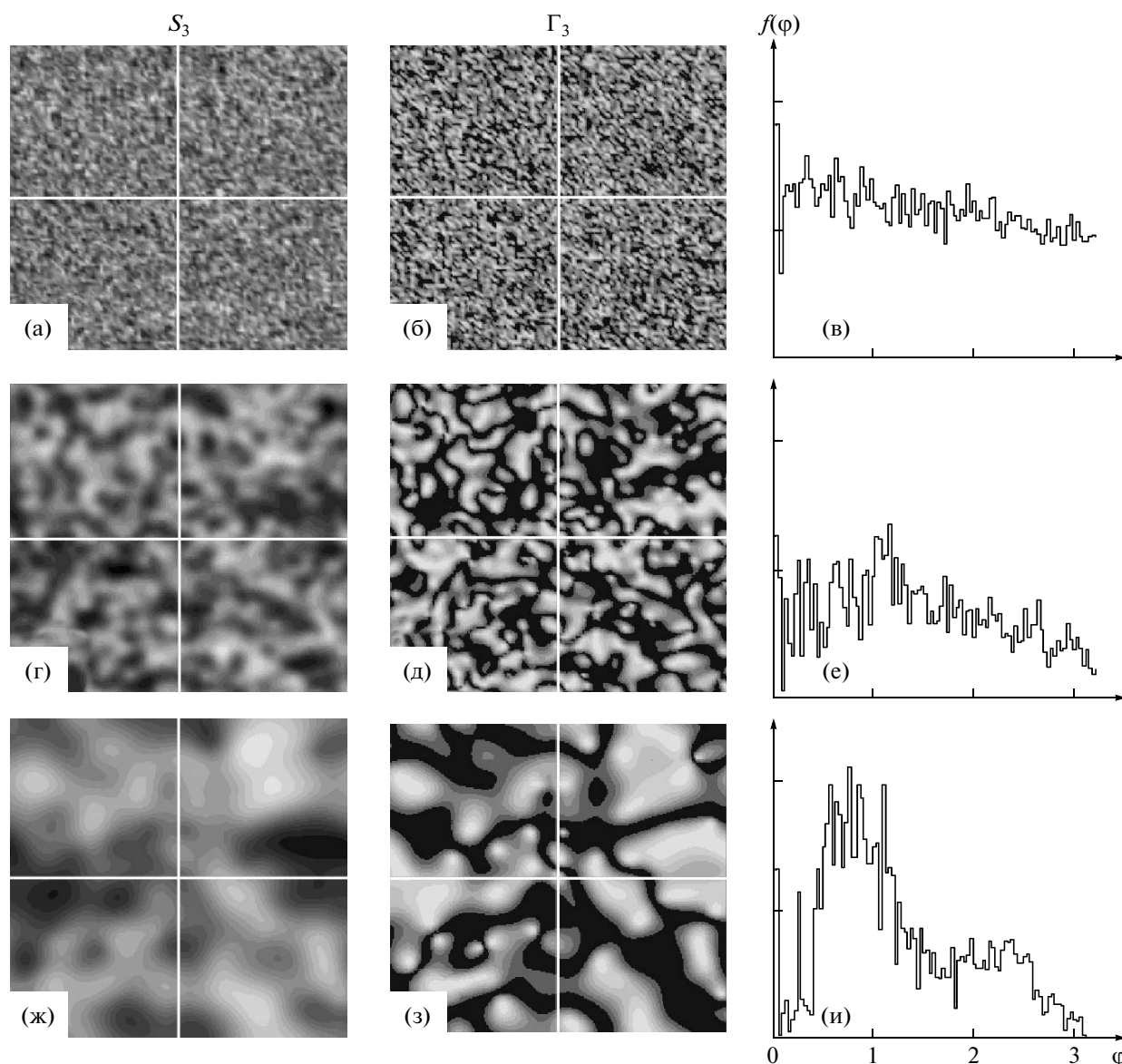
При совмещении карты векторного поля с картой поля деформации в направлении ориентирующего поля  $(S_3)_{i,j}$  (рис. 13д) видно, что зоне вихря соответствует семейство вложенных друг в друга линий равных растягивающих деформаций.



**Рис. 12.** а — Интерференционное изображение структуры течения полибутена в ячейке сфера–плоскость до “срыва”; светлые участки соответствуют сжимающим нормальным напряжениям, темные — растягивающим; вблизи полюса видна серповидная темная область формирующейся кавитационной зоны; б — изображение зоны “срыва” в проходящем свете.



**Рис. 13.** Стадии развития вихревой неустойчивости в коллинеарном поле сдвига с правовинтовой (а–д) и левовинтовой (е) направлениями циркуляции  $S_{i,j}$ , соответствующие 1-й (а), 10-й (б), 30-й (в), 40-й (г) и 64-й (д, е) итерациям.



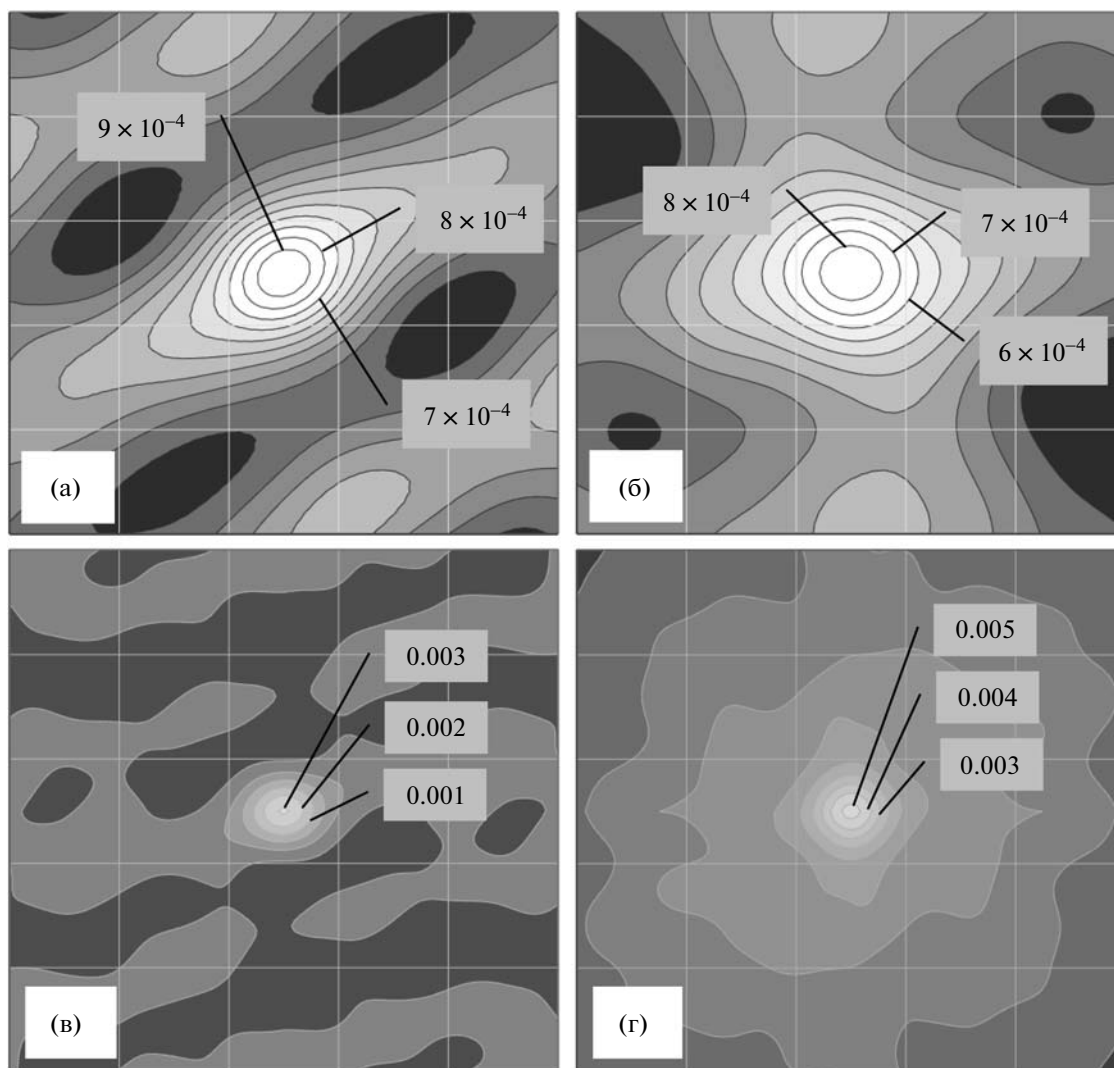
**Рис. 14.** Деформации  $S_3$  (а, г, ж), параметр порядка  $\Gamma_3$  (б, д, з) и функции углового распределения  $f(\phi)$  (в, е, и) частиц в коллинеарном поле сдвига после 1-й (а–в), 30-й (г–е) и 200-й (ж–и) итераций. Светлые области соответствуют максимальным, темные – минимальным значениям  $S$  и  $\Gamma$ ; поле сдвига однородно и направлено перпендикулярно плоскости рисунков; размер решетки  $100 \times 100$ .

В центре вихря деформация в направлении внешнего поля максимальна и монотонно убывает к его периферии. С аналогичной вихревой структурой упорядочения частиц образуются и области сжимающих напряжений (рис. 13е).

Таким образом, в результате действия коллинеарного поля сдвига и ориентационного взаимодействия частиц при  $E > h$  появляется упругая вихревая неустойчивость потока, нарушающая обычный переход от хаотического к упорядоченному состоянию, которая вызвана появлением локализованных ротационных мод движения частиц.

Упругая неустойчивость однослойной модели, реализованная в мультислойном варианте, дает представление о пространственных структурах, возникающих в коллинеарном поле сдвига. Моделирование поведения системы взаимодействующих частиц на мультислойных решетках учитывает кооперативные взаимодействия в соседних слоях. На рис. 14 приведены результаты моделирования ориентационного поведения частиц, размещенных в узлах трехслойной решетки. Свойства срединного (второго) слоя представлены в виде карт полей деформаций, параметра порядка и функций углового распределения ориен-





**Рис. 15.** Двумерные корреляционные функции спиральной (а, б) и фибриллярной (в, г) сверхрешеток, сформированных в аксиальном и коллинеарном полях сдвига (60-я итерация); а –  $G_1(i, j)$ , в –  $G_2(i, j)$ ; б, г –  $G_3(i, j)$ ; размер решетки  $50 \times 50$  (а, б) и  $100 \times 100$  (в, г).

таций частиц, рассчитанных относительно направления ориентирующего поля.

После первой итерации сохраняется начальное хаотическое распределение размеров и углов ориентации, среднее значение параметра порядка  $\Gamma = 0$ , угловое распределение – равномерно (рис. 14а–14в). После нескольких десятков итераций начинают формироваться упорядоченные области. Появляются зоны растягивающих и сжимающих деформаций в виде светлых и темных областей соответственно. В областях наибольших деформаций частицы ориентируются преимущественно в направлении поля сдвига. Параметр порядка в таких областях существенно отличается от значений в смежных, пограничных зонах. Для смежных зон характерно расположение частиц, близкое к ортогональному. Равномерное угловое распределение ориентаций на этой

стадии нарушается: увеличивается доля частиц, ориентированных в направлении поля сдвига (рис. 14г–14е). С ростом числа итераций области упорядоченности увеличиваются в размерах за счет слияния соседних мелких областей. Процесс роста областей упорядочения и изменения углов ориентации относительно сдвигового поля не безграничен и имеет асимптотический предел, достигаемый после нескольких сотен итераций. Например, предельное угловое распределение ориентаций (для заданных параметров модели) имеет бимодальный вид с незначительной долей частиц, ориентированных строго вдоль поля (рис. 14ж–14и).

Структурообразование потока в коллинеарном поле сдвига можно представить как процесс образования колончатых структур – упругих “трубок”, ориентированных в направлении поля

сдвига. “Трубка” присуща структура вложенных изоэнергетических поверхностей (для однородного коллинеарного поля сдвига они совпадают с изоповерхностями деформации). “Трубки” локализованы в пространстве и в определенной мере автономны, обособлены. Упругие “трубки”, возникшие в результате вихревой неустойчивости, имеют специфическую хиральную упорядоченность частиц. Это означает, что при реализации трансляционных степеней движения частицы будут двигаться в потоке по поверхностям равных напряжений, совершая винтовое движение.

Подводя итог рассмотрению влияния процесса самоорганизации на течение в аксиальном и коллинеарном полях сдвига, проведем сравнительный анализ корреляционных функций систем частиц. На рис. 15 представлены корреляционные функции, рассчитанные в плоскости и поперек решетки. В случае аксиального поля, силовые линии которого лежат в плоскости решетки, корреляционная функция, рассчитанная в плоскости решетки (рис. 15а), фиксирует два масштаба корреляции. Один из них конечный, в пределах решетки, а другой заведомо превышает размер решетки. В направлении, ортогональном решетке (рис. 15б), корреляционная функция периодична, и ее положительные значения распространяются на расстояния, многократно превышающие поперечный размер решетки. В случае коллинеарного поля сдвига масштабы пространственной корреляции также принимают макроскопический характер (рис. 15в и 15г). Область кооперативного поведения частиц в отсутствие поля относительно невелика: ее образуют несколько сотен частиц. Во внешнем силовом поле масштабы скоррелированного поведения частиц многократно возрастают, и в нем участвуют уже сотни миллионов частиц. В итоге упругие полимерные жидкости в результате самоорганизации частиц в полях сдвига приобретают новое качество, образуя спиральные или фибриллярные сверхрешетки.

Таким образом, в работе предложена модель ротационной динамики макромолекул в полях сдвига различной конфигурации в форме кватернионного варианта конечно-разностного нелинейного уравнения Шредингера, описывающая процессы самоорганизации взаимодействующих частиц. Показано, что самоорганизация сопровождается переходом хаос—порядок. При наложении внешнего механического поля сдвига при  $E > h$ , соответствующего условию  $Wi > 1$ , возникает упругая неустойчивость течения, в основе которой лежит бифуркационный механизм. Упругая неустойчивость в свою очередь порождает неоднородные поля напряжений и приводит к стратификации течения с образованием спиральных или фибриллярных сверхрешеток. В интенсивных механических полях сдвига при достиже-

нии локальных растягивающих нормальных напряжений значений предела когезионной прочности возможны процессы кавитации и последующего разрушения расплава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taylor G.I. Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1923. V. 223. P. 289.
2. Giesekus H. // Rheol. Acta. 1966. V. 5. P. 239.
3. Giesekus H. Progress in Heat and Mass Transfer. Oxford; New York: Pergamon Press, 1972. V. 5. P. 187.
4. Muller S.J., Larson R.G., Shaqfeh E.G. // Rheol. Acta. 1989. V. 28. P. 499.
5. Larson R.G., Shaqfeh E.G., Muller S.J. // J. Fluid Mech. 1990. V. 218. P. 573.
6. Larson R.G. // Rheol. Acta. 1992. V. 31. P. 213.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борисенкова Е.К., Ярлыков Б.В., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганова В.Г., Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
8. Kulichikhin V., Plotnikova E., Subbotin A., Plate N. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. P. 49.
9. McKinley G.H., Byars J.A., Brown R.A., Armstrong R.C. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1991. V. 40. № 2. P. 201.
10. McKinley G.H., Öztekin A., Byars J.A., Brown R.A. // J. Fluid Mech. 1995. V. 285. P. 123.
11. Joo Y.L., Shaqfeh E.G. // Phys. Fluids. A. 1992. V. 4. № 3. P. 524.
12. Groisman A., Steinberg V. // Nature. 2000. V. 405. P. 53.
13. Steinberg V., Groisman A. Pat. 6632014 USA. 2003.
14. Petrie Cr.J.S., Denn M.M. // AIChE J. 2004. V. 22. № 2. P. 209.
15. Pakdel P., McKinly G.H. // Phys. Fluids. 1998. V. 10. № 5. P. 1058.
16. Joshi Y.M., Denn M.M. // Rheology Review / Ed. by D.M. Binding, K. Walters. Aberystwyth: British Soc. Rheology, 2004. P. 1.
17. Gibbon J.D., Holm D.D., Kerr R.M., Roulstone I. // Nonlinearity. 2006. V. 19. № 8. P. 1969.
18. Volobuev A.N., Tolstonogov A.P. // J. Eng. Thermophys. 1994. V. 66. № 2. P. 199.
19. Mikalian K.O. // Physic. Review. E. 1996. V. 53. № 4. P. 3551.
20. Nore C., Abid M., Brachet M. // Lecture Notes in Physics. Small-Scale in Three-Dimensional Hydrodynamic and Magnetohydrodynamic Turbulence. 1995. V. 462. Pt. II. P. 105.
21. Kuznetsov E.A. // J. Nonlin. Math. Phys. 2006. V. 13. № 1. P. 64.
22. Aranson I. // Reviews of Modern Physics. 2002. V. 74. № 1. P. 99.
23. Hoffmann T. Dr. Th. Berlin: Tehn. Univ., 2000. P. 112.

24. *Grice G.* Dissertation of Master of Science. The School of Mathematics. University of New South Wales, 2004. P. 65.
25. *Ishimori Y.* Dr. Th. Kyoto: Kyoto Univ., 1983. P. 70.
26. <http://eqworld.ipmnet.ru/en/solutions/npde/npde1401.pdf>
27. *Hoffmann T.* Discrete Differential Geometry. Basel: Birkhäuser Basel, 2008. Pt. 1. P. 95.
28. *Амелькин Н.И.* Кинематика и динамика твердого тела. М.: Изд-во МФТИ, 2000. С. 64.
29. *Алексеев К.Н., Берман Г.П., Цифринович В.И., Фришман А.М.* // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 7. С. 81.
30. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. М.: Наука, 1970. Ч. 1. Т. 5. С. 583.
31. *Куличихин В.Г., Семаков А.В., Карбушев В.В., Платэ Н.А., Рикен С.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 11. С. 2044.

УДК 541.64:539(2+3):532.135

## СТРУКТУРА И ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ МЕЗОМОРФНЫХ СОПОЛИЭФИРОВ<sup>1</sup>

© 2009 г. Э. Ф. Олейник\*, О. Б. Саламатина\*, С. Н. Руднев\*, С. В. Котомин\*\*,  
Е. А. Егоров\*\*\*, В. В. Жиженков\*\*\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\* Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*\* Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

*Светлой памяти Н.А. Платэ посвящается*

Измерены термодинамические характеристики неупругой деформации (работа  $W_{\text{деф}}$ , теплота  $Q_{\text{деф}}$  и запасаемая образцом энергия  $\Delta U_{\text{деф}}$ ) ароматических в основной цепи сополимеров (СПЭ) *n*-гидроксibenзойной кислоты и полиэтилентерефталата (Родран и СКБ-1), *n*-гидроксibenзойной, нафталиндикарбоновой и терефталевой кислот с добавками гидрохинона и диоксифенила (НХ-6000 и НХ-7000). Образцы деформировали в режиме активного одноосного сжатия до  $\epsilon_{\text{деф}} \approx 50\%$  при комнатной температуре. Все СПЭ – частично кристаллические объекты со степенью кристалличности (в зависимости от предыстории) 5–30% и температурой плавления кристаллитов 275–350°C. Стеклообразная компонента материала, видимо, включает в себя две стеклообразные структуры С-1 и С-2 с разными  $T_c$  (90–120 и 250–270°C соответственно). Все сосуществующие структуры материала при нагружении накапливают остаточную деформацию  $\epsilon_{\text{ост}}$ . Измерена кинетика термически стимулированного возврата  $\epsilon_{\text{ост}}$ . Восстановление деформации в компоненте С-1 происходит в интервале от  $T_{\text{комн}}$  до 120°C, а в кристаллической фазе – в интервале плавления. Возврат  $\epsilon_{\text{ост}}$  в компоненте С-2 начинается при  $T > 120^\circ\text{C}$ . Все структурные компоненты СПЭ вступают в деформацию при разных  $\epsilon_{\text{деф}}$ . Вначале деформируется компонента С-1, затем при  $\epsilon_{\text{деф}} \approx 10\text{--}15\%$  в деформацию вовлекается компонента С-2. Кристаллиты вступают в деформацию при  $\epsilon_{\text{деф}} > 20\text{--}25\%$  ( $\epsilon_y = 8\text{--}10\%$ ). В СПЭ всегда возникает два вида деформации: обратимая неупругая (запаздывающе-упругая) и истинная пластическая необратимая деформация. Все СПЭ деформируются легче, чем “классические” стеклообразные полимеры (полистирол, полиметилметакрилат и др.). Напряжение в пределе текучести и модуль сжатия в СПЭ меньше на  $\approx 40\text{--}50\%$ . По-видимому, мезоморфная структура ЖК-стекол облегчает элементарные пластические процессы в них. Термодинамические характеристики деформации фазы С-1 СПЭ сравнивали с поведением “классических” стеклообразных полимеров, не образующих ЖК-мезофаз. На начальной стадии нагружения почти вся затраченная механическая работа деформации  $W_{\text{деф}}$  запасается в фазе С-1 в виде  $\Delta U_{\text{деф}}$ , точно так же, как и в “классических” стеклообразных полимерах. Это значит, что неупругая деформация ЖК-стекла начинается с появления мелкомасштабных локализованных межмолекулярных сдвигов неконформационного типа. Стадия зарождения таких сдвигов лимитирует общую кинетику деформации как мезоморфных, так и “классических” стеклообразных полимеров. Зарождение слабо зависит от жесткости цепей, что противоречит модели вынужденной высокоэластичности. Кристаллиты в СПЭ деформируются, по-видимому, по кристаллографическим механизмам. Структура и механизм деформации промежуточной компоненты С-2 пока не известны.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32609, 09-03-00048 и 09-03-90455).

E-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru (Олейник Эдуард Федорович).

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия исследование структуры и свойств макромолекулярных ЖК-систем является одной из активно развивающихся областей академической полимерной науки и материаловедения. Начало изучения цепных ЖК-систем на основе полимеров гребнеобразного строения в СССР и России было положено работами Н.А. Платэ и его учеников (В.П. Шибеева, Я.С. Фрейдзона, Р.В. Тальрозе) [1, 2]. Позже коллеги Н.А. Платэ по ИНХС РАН (Е.М. Антипов, Ю.Б. Америк, В.Г. Куличихин) продолжили исследование более широкого круга мезоморфных полимеров, среди которых есть и ароматические (в основной цепи) поли-, гомо- и сополиэфиры [3–5].

ЖК-полимеры уже продемонстрировали множество интересных структурных особенностей [5–7], новые электрические и оптические свойства [8], оказались объектами с интересным реологическим поведением [9]. Представления о мезоморфном состоянии полимеров расширили структурную картину макромолекулярного состояния вещества. К сожалению, немного известно об особенностях и природе механического и деформационного поведения ЖК-полимеров, хотя многие важные особенности их свойств в жидкой ЖК-фазе подробно рассмотрены де Женом [10]. Информация о механическом поведении полимеров с ЖК-упорядочением в стеклообразном состоянии в литературе практически отсутствует. И это не удивительно, поскольку до недавнего времени такие объекты не существовали.

Рассматриваемые в настоящей статье сополиэфиры плохо кристаллизуются при охлаждении (в силу нерегулярности строения их цепей), и присущая им выше  $T_c$  ЖК-упорядоченность сохраняется в стеклообразной фазе. Несомненно, вопрос о влиянии ЖК-мезоморфизма на деформационное поведение стеклообразных полимеров представляет научный и, возможно, практический интерес, поскольку многие из исследуемых полиэфиров потенциально являются хорошими инженерными пластиками. Здесь уместно отметить, что такой интерес к роли ЖК-мезоморфизма в деформационном отклике полимерных систем возник благодаря многократному обсуждению этой проблемы с Н.А. Платэ.

Несмотря на высокую активность исследователей в области структуры и механического поведения стекол [11–15], механизмы неупругой деформации некристаллических твердых тел различной химической природы остаются плохо понятыми по сравнению с деформационными процессами в кристаллах. Это утверждение справедливо и для стекол цепной природы [15–18],

хотя в последние годы изучение термодинамики пластичности ряда полимеров [11, 18–20] позволило выделить лимитирующую кинетическую стадию процесса и предложить новые механизмы их деформации [21, 22].

В отечественной литературе продолжают доминировать представления о вынужденно-высокоэластическом (ВВЭ) механизме пластической деформации стеклообразных полимеров [23]. Однако сейчас стало ясно [21], что конформационное разворачивание клубков в макромолекулярных стеклах не является трудной и тем более лимитирующей стадией в кинетике их деформации. Было показано, что конформационное распутывание клубков – это лишь специфический способ подстройки ковалентно связанных цепей к мелкомасштабным (неполимерным по своей природе) процессам зарождения носителей неупругой деформации в стекле [21, 22]. Гибкость цепей излученных до сих пор стеклообразных полимеров вполне достаточна, чтобы обеспечить такую подстройку.

В литературе опубликовано лишь несколько работ по термодинамике деформации материалов с цепями повышенной жесткости. Имеются данные по Вектре и некоторым другим ароматическим в основной цепи сополиэфирам (СПЭ) [24–27]. Эти исследования привели авторов к довольно неожиданному выводу: механизм пластической деформации всех СПЭ не отличается от такового для “классических”, не способных к мезоморфизму стеклообразных полимеров. Пластические процессы в СПЭ развиваются легче, чем в “классических” полимерных стеклах. Повышенная жесткость цепей СПЭ не препятствует сравнительно легкому пластическому течению полимерного блока. Это несколько удивительно, поскольку макромолекулы СПЭ (Вектра, например [25]) сильно вытянуты, и их склонность к конформационным превращениям ограничена.

Для полужестких цепей СПЭ характерен в основном персистентный механизм гибкости, хотя повороты вокруг некоторых одинарных связей разрешены [25]. Некоторые из изучаемых в настоящей работе СПЭ, возможно, содержат в своей структуре короткие последовательности из звеньев ПЭТФ [27], конформационные повороты в которых должны идти легче, чем в ЖК-образующих цепных фрагментах. Однако общая жесткость цепей СПЭ все-таки высока (на что указывает их способность к ЖК-упорядочению), и разворачивание клубков в СПЭ по типу ВВЭ-модели должно быть затруднено.

Выяснение характерных особенностей пластичности объектов, демонстрирующих явное противоречие с ВВЭ-моделью, представляет ин-

терес для полимерной науки. Отметим также, что СПЭ оказались лучшими на сегодня инженерными пластиками [28], и их практическое применение, ограниченное пока лишь экономическими факторами, по-видимому, не за горами. Поэтому изучение деформационного поведения СПЭ интересно и с практической точки зрения.

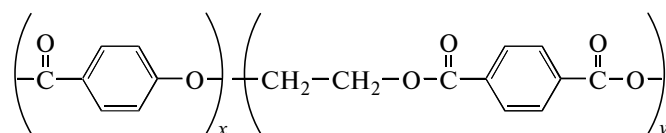
В настоящей статье мы попытаемся объяснить особенности и механизмы пластической деформации нескольких СПЭ. Данные по термодинамике их деформации позволят взглянуть на общие вопросы пластичности стеклообразных полимеров в более широком контексте, чем это предлагается в ВВЭ-модели. Мы постараемся количественно сравнить параметры деформации в стеклообразной компоненте СПЭ и в не образующих ЖК-структуру “классических” стеклообразных полимерах. Механизмы деформации

кристаллитов и промежуточной структурной компоненты СПЭ будут затронуты лишь ограниченно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили СПЭ отечественного и зарубежного производства: Родран (Rodrun LC-500 фирмы “Unitika LTD”, Япония), СКБ-1 (Научно-исследовательский институт химических волокон и композиционных материалов, Санкт-Петербург), НХ-6000 и НХ-7000 (“DuPont”, США).

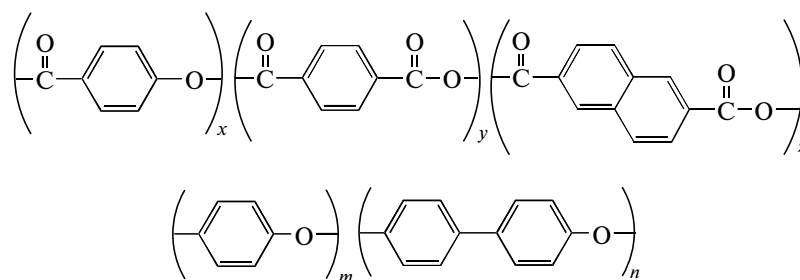
Химическое строение Родрана и СКБ-1, полученных сополимеризацией *n*-гидроксibenзойной кислоты (ГБК) и ПЭТФ [29, 30], описывается формулой



с мольным соотношением компонентов 80 : 20 (Родран) и 60 : 40 (СКБ-1).

Продукты НХ-6000 и НХ-7000 – сополиэфиры ГБК, терефталевой и нафталиндикарбоновой

(НДК) кислот с добавками гидрохинона и диоксифенила – имеют более сложную химическую структуру



с мольным соотношением компонентов  $x : y : z : m : n = 62 : 12 : 6 : 10 : 10$  (НХ-6000) и  $62 : 15 : 3 : 10 : 10$  (НХ-7000).

Полимеры получали от производителей в виде гранул. Твердые образцы для механических испытаний (кроме Вектры [26]) получали заполнением стеклянных трубок с внутренним диаметром 8 и длиной 50–90 мм расплавом СПЭ при 300–350°C с последующим естественным охлаждением до комнатной температуры. После удаления стеклянных трубок из полученных заготовок вытачивали цилиндры ( $\varnothing = 2\text{--}4$  мм и  $h = 4\text{--}6$  мм) [28].

В приготовленных таким образом образцах возникла ориентация, которая видна в спектрах ПМР [27]. Однако рентгеновские измерения показали, что степень ориентации невелика, и не оказывает заметного влияния на механические свойства СПЭ. Это позволило отнести полученные в работе механические характеристики к изотропному (или близкому к таковому) состоянию изучаемых материалов.

Исследованные сополиэфиры – частично кристаллические объекты, но степень их кристалличности, по данным рентгеноструктурного ана-

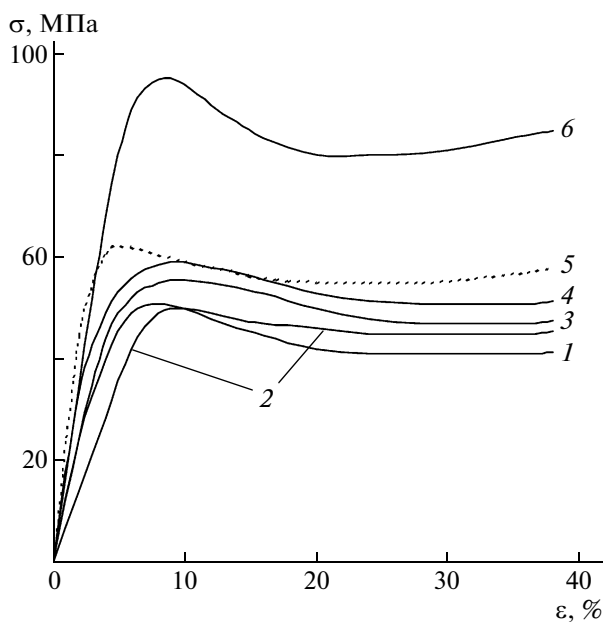


Рис. 1. Диаграммы  $\sigma$ - $\varepsilon$  (одноосное сжатие,  $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$ ) для исследованных полимеров: 1 – Родран, 2 – СКБ-1, 3 – НХ-6000, 4 – НХ-7000, 5 – Вектра, 6 – ПММА.

лиза, невелика и составляет 8–12% для Родрана, СКБ-1 [27] и Вектры (после длительного отжига до 30%) [26] и 5–8% для НХ-6000 и НХ-7000. Температура плавления кристаллитов составляет 275–285°C (Родран, СКБ-1, Вектра [26, 27]) и 320–350°C (НХ-6000, НХ-7000). Стеклообразная компонента с замороженным в ней ЖК-порядком и  $T_c = 80$ –120°C доминирует в структуре СПЭ (ее доля составляет более 80% от общего содержания стеклообразной фазы). В дальнейшем эту компоненту мы будем называть С-1 (стеклообразная компонента 1).

Деформирование и измерение механических характеристик образцов проводили на испытательной машине MiniMat 2000 (“Rheometric Scientific”) в режиме одноосного сжатия при скорости нагружения  $0.04 \text{ мин}^{-1}$  и  $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}} = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Изменение размеров деформированных образцов (термостимулированный возврат (ТСВ)  $\varepsilon_{\text{ост}}$ ) при нагревании с постоянной скоростью (10 град/мин) регистрировали на термомеханическом анализаторе TMA-943 (“DuPont Instruments”). Зависимость скорости возврата от температуры ( $d\varepsilon_{\text{ост}}/dT = f(T)$ ) будем называть в дальнейшем кривой ТСВ.

Изменения теплоемкости  $C_p$  исходных и деформированных образцов в интервале температур 20–350°C измеряли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-910 (“DuPont Instruments”) при скорости нагревания 20 град/мин.

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре, изготовленном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (рабочая частота 30 МГц). Запись спектров проводили в виде первой производной сигнала поглощения по магнитному полю.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

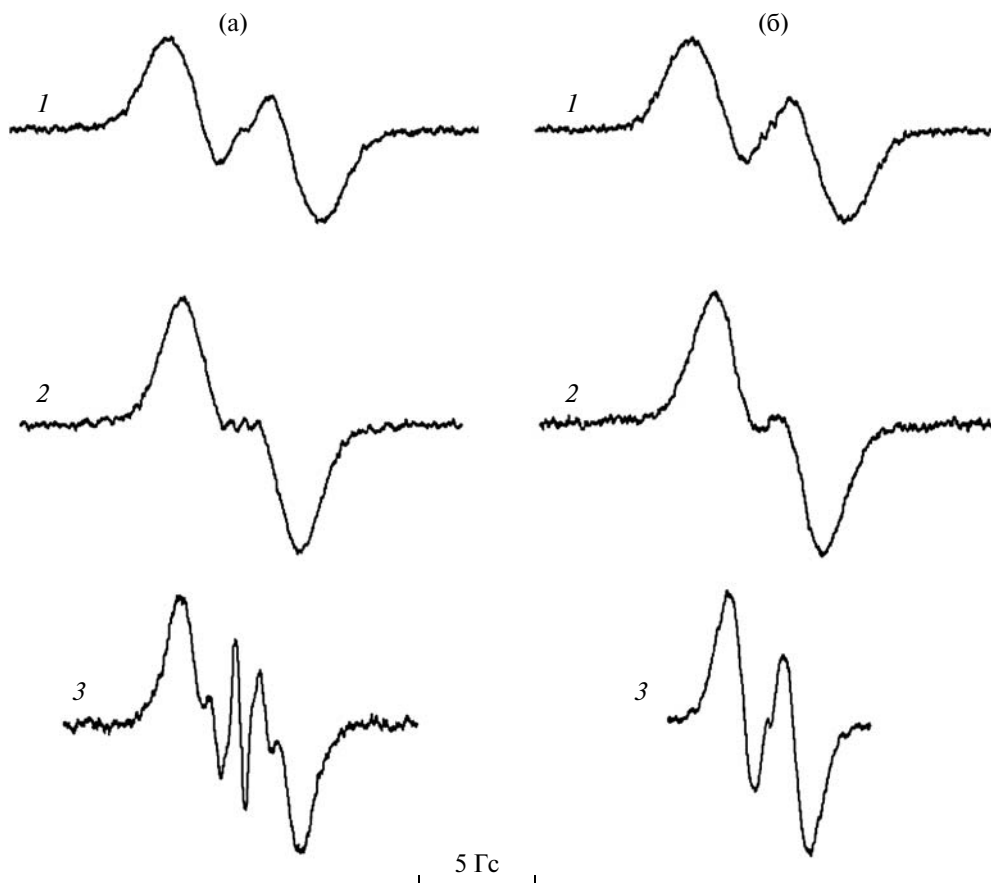
На рис. 1 показаны инженерные диаграммы  $\sigma$ - $\varepsilon$  для всех исследованных СПЭ, а в таблице представлены их механические характеристики. На рис. 1 и в таблице для сравнения приведены также характеристики некоторых “классических”, нежидкокристаллических линейных и эпоксиаминного сшитого стеклообразных полимеров.

Механические характеристики СПЭ и некоторых “классических” стеклообразных полимеров

Полимер	$E$ , ГПа	$\sigma_y$ , МПа	$\varepsilon_y$ , %	$\varepsilon_Q^*$ , %	$\tau^* = \varepsilon_Q/\varepsilon_y$	$T_c$ , °C
Родран	1.4	50	8.0	3.0	0.37	80–100
СКБ-1	0.9	50	10.0	5.0	0.50	100–120
НХ-6000	1.3	55	10.0	3.0	0.30	80–120
НХ-7000	2.0	66	10.0	3.0	0.30	80–120
Вектра	3.1	62	5.0	3.5	0.70	80–120
ПММА	2.8	95	7.0	4.5	0.65	105
ПК	2.0	70	8.5	3.0	0.35	150
ПС	3.0	100	5.5	2.5	0.45	100
ЭАСП**	4.3	140	9.0	8.0	0.90	145

\* Момент начала выделения тепла  $Q_{\text{деф}}$ .

\*\* Эпоксиаминный сшитый полимер.



**Рис. 2.** Спектры ПМР для образцов НХ-6000 (а) и НХ-7000 (б) при комнатной и высокой (выше  $T_c$ ) температуре и различной ориентации оси симметрии образцов  $Z$  относительно магнитного поля  $H_0$ : а –  $T = 20$  (1, 2) и  $300^\circ\text{C}$  (3); ось  $Z$  параллельна (1, 3) и перпендикулярна  $H_0$  (2); б –  $T = 20$  (1, 2) и  $250^\circ\text{C}$  (3), ось  $Z$  параллельна (1) и перпендикулярна  $H_0$  (2, 3).

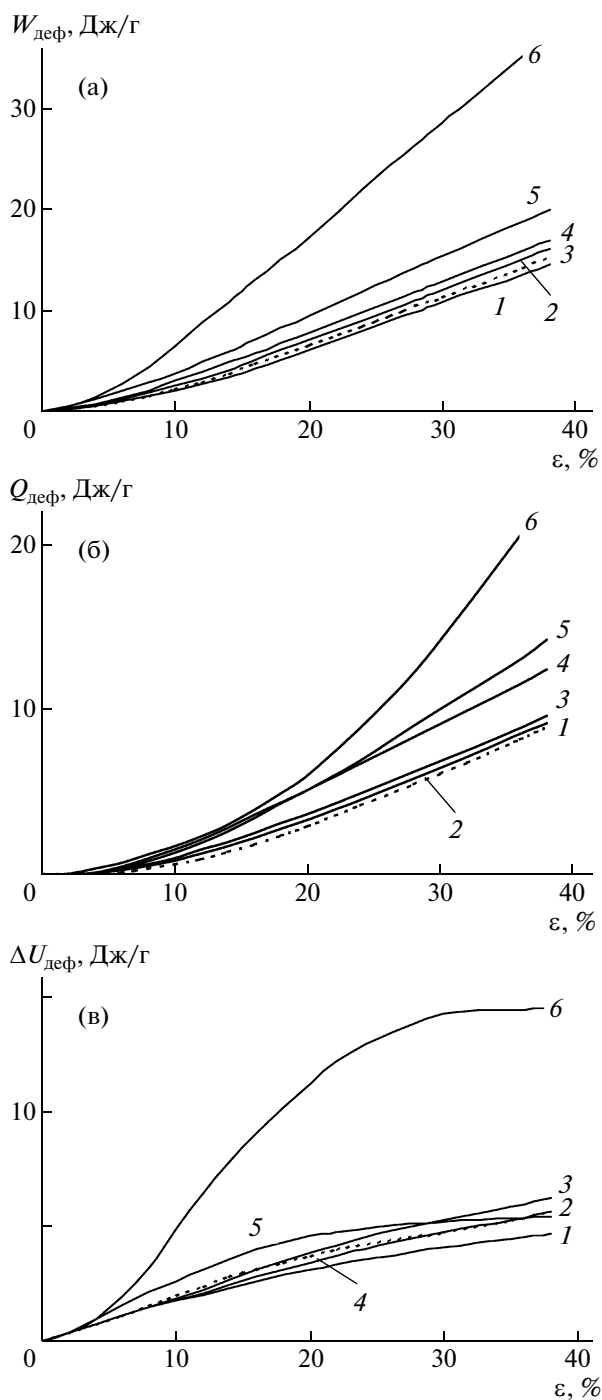
На рис. 2 приведены спектры ПМР образцов НХ-6000 и НХ-7000, которые указывают на существование в них ЖК-порядка и некоторой ориентации. Спектры измерены для двух положений оси симметрии  $Z$  образцов (параллельно и перпендикулярно магнитному полю спектрометра  $H_0$ ) при комнатной и высокой (выше  $T_c$ ) температурах. При высоких температурах в широком (как у твердого тела) спектре четко проявляется “тонкая структура”, характерная для ЖК-мезофазы. Вопрос о структуре мезофазы обсуждался в работах [27, 31], где приведены также ПМР-спектры СПЭ другого химического строения. Угловая зависимость формы спектров (спектры 1 и 2 на рис. 2) свидетельствует о существовании некоторой ориентации материала вдоль направления  $Z$ . Вопрос о структурной организации ориентированных областей СПЭ будет рассмотрен ниже.

На рис. 3 приведены кривые затрачиваемой на деформацию СПЭ механической работы  $W_{\text{деф}}$ , выделяющейся при деформировании теплоты  $Q_{\text{деф}}$  и запасаемой образцами избыточной энергии

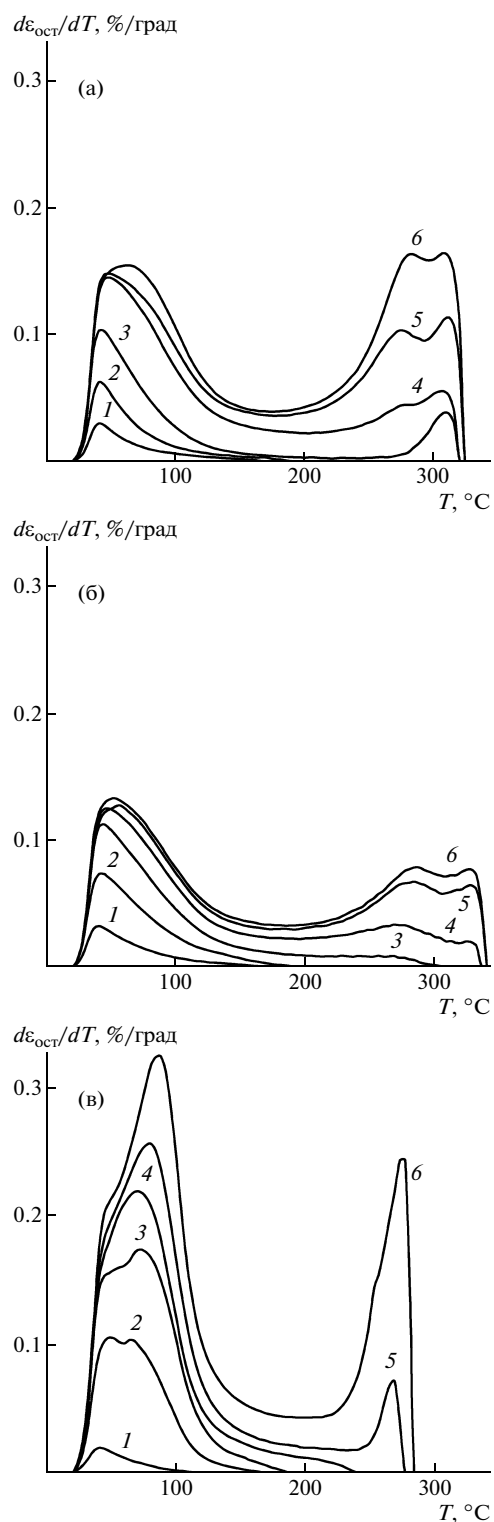
$\Delta U_{\text{деф}}$  в функции деформации  $\epsilon_{\text{деф}}$ . Для сравнения показаны соответствующие кривые для ПММА [32]. Видно, что характер зависимостей всех термодинамических характеристик деформации СПЭ от  $\epsilon_{\text{деф}}$  качественно такой же, как и для немезоморфных полимерных стекол [11, 19, 20]. Однако количество работы  $W_{\text{деф}}$ , затрачиваемой на деформацию СПЭ при всех  $\epsilon_{\text{деф}}$ ,  $Q_{\text{деф}}$  и  $\Delta U_{\text{деф}}$ , заметно меньше, чем для обычных стеклообразных полимеров. Кроме того, в отличие от немезоморфных полимерных стекол для СПЭ стационарность значений запасаемой энергии не достигается в исследуемом интервале  $\epsilon_{\text{деф}}$  [11, 19, 33].

Важную информацию о природе пластичности дают кривые ТСВ. На рис. 4 они показаны для образцов НХ-6000, НХ-7000 и Вектры с различными  $\epsilon_{\text{ост}}$ . Аналогичные кривые для Родрана и СКБ-1 приведены в работе [27]. Кривые ТСВ для всех СПЭ очень похожи и отличаются от кривых для немезоморфных стеклообразных полимеров лишь более отчетливо выраженными пиками на





**Рис. 3.** Изменение работы  $W_{\text{деф}}$  (а), теплоты  $Q_{\text{деф}}$  (б) и запасемой образцом внутренней энергии  $\Delta U_{\text{деф}}$  (в) исследованных полимеров в зависимости от деформации  $\varepsilon$  одноосного сжатия ( $T_{\text{деф}} = 20^\circ\text{C}$ ): 1 – Родран, 2 – СКБ-1, 3 – НХ-6000, 4 – НХ-7000, 5 – Вектра, 6 – ПММА.



**Рис. 4.** Кривые термостимулированного возврата  $\varepsilon_{\text{ост}}$  для исследованных образцов: а – НХ-6000, деформированный до  $\varepsilon_{\text{ост}} = 1.0$  (1), 2.8 (2), 7.9 (3), 18.2 (4), 33.6 (5) и 41.0% (6); б – НХ-7000, деформированный до  $\varepsilon_{\text{ост}} = 2.2$  (1), 6.0 (2), 11.9 (3), 17.7 (4), 30.0 (5) и 42.5% (6); в – Вектра, деформированная до  $\varepsilon_{\text{ост}} = 1.0$  (1), 7.3 (2), 14.6 (3), 20.0 (4), 30.3 (5) и 43.9% (6).  $T_{\text{деф}} = T_{\text{комн}}$ ,  $\dot{\varepsilon}' = 0.04 \text{ мин}^{-1}$ , скорость нагревания 10 град/мин.

низкотемпературной (ниже  $T_c$ ) части кривых возврата (пики НТВ) [11, 19]. Такое “расщепление” спектров ТСВ на отдельные пики, по-видимому, возникает из-за размораживания цепных движений  $\beta$ -типа при нагревании образцов СПЭ.

На рис. 4 также видно, что деформированные СПЭ демонстрируют заметный возврат  $\varepsilon_{\text{ост}}$  в области температур 120–270°C. Фаза С-1 находится при этих температурах в высокоэластическом состоянии, и в разгруженных образцах не может сохраняться связанная с ней  $\varepsilon_{\text{ост}}$ . Поэтому следует предположить, что в изучаемых СПЭ имеется еще одна, высокотемпературная стеклообразная фаза с  $T_c \approx 250\text{--}270^\circ\text{C}$ , в которой при деформации образцов также накапливается  $\varepsilon_{\text{ост}}$ . Доля фазы С-2, оцененная по соотношению площадей под кривыми возврата  $\varepsilon_{\text{ост}}$ , достигает  $\approx 20\%$  от общего содержания стеклообразной фазы в СПЭ. Информация о структуре компоненты С-2 в литературе отсутствует. Она может быть построена из несовершенных, неравновесных кристаллитов с широким распределением по размерам и  $T_{\text{пл}}$  либо представляет собой вторую стеклообразную фазу. Экспериментально мы не наблюдали фазового разделения в исследуемых СПЭ.

Кроме того, во всех СПЭ существует истинная, необратимая пластическая деформация (течение), которая не восстанавливается при нагревании деформированных образцов до  $T_{\text{пл}}$  кристаллитов. Ее величина (при  $\varepsilon_{\text{ост}} = 40\%$ ) достигает 10–15% для НХ-6000 и НХ-7000 и 20–25% для Родрана и СКБ-1. Эта деформация, по-видимому, связана с относительным смещением центров тяжести клубков в стеклообразном материале в ходе его деформирования и с пластичностью кристаллитов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкая степень кристалличности и существенная доля стеклообразной компоненты в изучаемых полимерах позволяют думать, что возмущения, вносимые кристаллитами в макрокопическое механическое поведение СПЭ, не слишком значительны. Кривые ТСВ (рис. 4) показывают, что деформация сополиэфиров всегда начинается с отклика компоненты С-1 [27]. Материал фазы С-2 включается в деформацию заметно позже, после достижения образцами макрокопического предела текучести  $\varepsilon_y$ , а кристаллиты — лишь при  $\varepsilon_{\text{деф}} \approx 20\text{--}25\%$ . Другими словами, пластичность СПЭ зарождается в фазе С-1 и затем распространяется на фазу С-2 и кри-

сталлиты. Поэтому рассмотрим прежде всего деформацию фазы С-1.

### *Пластическая деформация стеклообразной компоненты С-1 в СПЭ*

Из рис. 1 видно, что диаграммы  $\sigma$ – $\varepsilon$  для СПЭ и немезофазных полимерных стекол, деформированных в аналогичных условиях, качественно подобны [11, 19, 20]. На них отчетливо виден зуб текучести (хотя относительно нерезкий), после которого процесс переходит в стадию макрокопического пластического течения. Для СПЭ, как и для всех изотропных полимерных стекол, характерно слабое деформационное упрочнение [11, 19, 20]. Измерены диаграммы  $\sigma$ – $\varepsilon$  для образцов, ориентированных параллельно и перпендикулярно течению расплавов при приготовлении. Диаграммы в обоих случаях практически не различались, несмотря на ориентационные эффекты, наблюдаемые в ПМР-спектрах (рис. 2). Это показывает, что механические свойства СПЭ практически не чувствительны к возникающей при изготовлении образцов ориентации цепей.

Однако на диаграммах  $\sigma$ – $\varepsilon$  отчетливо видны существенные количественные различия поведения СПЭ и обычных стеклообразных полимеров, например ПММА. Для всех СПЭ, за исключением Вектры [26], значения модуля сжатия при  $T_{\text{комн}}$  ( $E = 0.9\text{--}2.0$  ГПа) гораздо ниже, чем для изотропных ПММА и ПС ( $E = 2.8\text{--}3.0$  ГПа). Даже для ПК, наиболее легко деформируемого из немезофазных стеклообразных полимеров,  $E = 2.0\text{--}2.2$  ГПа (таблица).

Исследуемые сополиэфиры имеют в максимуме зуба текучести сравнительно низкие напряжения  $\sigma_y \approx 50\text{--}65$  МПа. Для ПММА они составляют 95 МПа [11, 34, 35], для ПС — 100 МПа, для ПК — 70 МПа и для полиимидов — более 150 МПа [36]). Кроме того, для СПЭ характерны пониженные напряжения начала пластического течения  $\sigma_{\text{теч}} \approx 45$  МПа в отличие от ПММА (60 МПа). Такое поведение проявляется на фоне высокой плотности упаковки цепей СПЭ, т.е. при сравнительно низкой концентрации свободного объема в них [37, 38], что является следствием ЖК-упорядочения.

Более низкие механические характеристики СПЭ свидетельствуют о том, что ЖК-стекла сопротивляются деформированию слабее, чем “классические” полимеры, т.е. повышенная жесткость цепей СПЭ не препятствует, а скорее способствует склонности этих материалов к деформации. ЖК-порядок в стекле СПЭ является естественным следствием высокой жесткости цепей. Параллельная упаковка мезогенных фрагментов в доменах СПЭ, возможно, облегча-

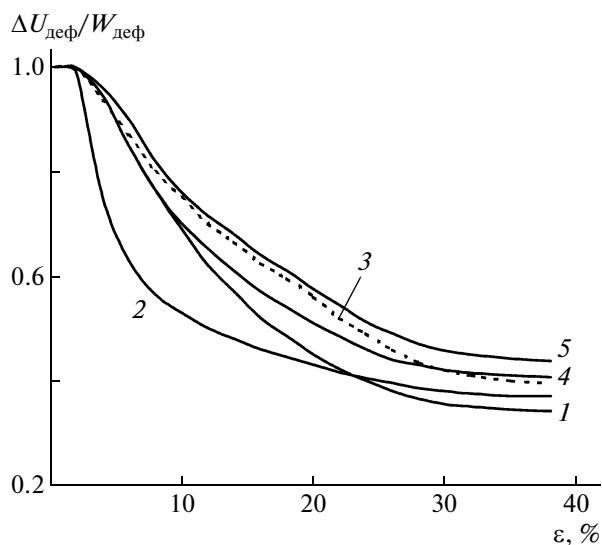


Рис. 5. Изменение отношения  $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$  при деформации для исследованных образцов: 1 – Вектра, 2 – NH-7000, 3 – СКБ-1, 4 – Родран, 5 – NH-6000.

ет взаимное локальное проскальзывание малых фрагментов цепей под действием внешнего напряжения и тем самым способствует зарождению локальных сдвигов, с которых и начинается неупругая деформация изученных полимерных стекол [11, 19, 20, 22].

Здесь уместно вспомнить, что для ЖК-структур характерна пониженная вязкость расплавов, обусловленная облегченным проскальзыванием цепей [39]. Этот эффект возможно реализуется и

в стеклообразном мезоморфном состоянии СПЭ, но лишь для коротких фрагментов цепей.

Приведенное на рис. 5 отношение запасаемой при деформации избыточной энергии  $\Delta U_{\text{деф}}(\epsilon_{\text{деф}})$  к затраченной работе  $W_{\text{деф}}(\epsilon_{\text{деф}})$  при неупругом деформировании показывает, что в случае малых  $\epsilon_{\text{деф}}$  вся работа превращается во внутреннюю энергию деформированного образца, т.е. идет на образование деформационных дефектов, которые несут избыточную энергию и локальную пластическую деформацию. Очевидно, что эти дефекты неконформационной природы. Известно, что конформационные перестройки в цепях не возникают при столь малых деформациях даже в гибкоцепных полимерах [21, 22].

Ситуация в точности похожа на деформационное поведение немезофазных полимерных стекол [19–21]. Это значит, что в стеклообразных СПЭ, точно так же, как и во всех других стеклообразных полимерах, неупругая деформация начинается с возникновения возбужденных деформационных дефектов (ВД) в основном сдвиговой природы (рис. 4 и работа [27]). Дефекты появляются в локальных областях сдвиговой неустойчивости материала [15].

Термостимулированный возврат  $\epsilon_{\text{ост}}$  начинается во всех СПЭ с появления широкого асимметричного низкотемпературного ( $T_{\text{макс}} \approx 40^\circ\text{C}$ ) пика возврата (кривые 1 на рис. 4), точно так же, как в немезофазных стеклообразных полимерах [11, 19, 20]. Этот пик связан с релаксацией некоторой доли ВД при нагреве деформированного материала. Только по мере накопления образцом больших

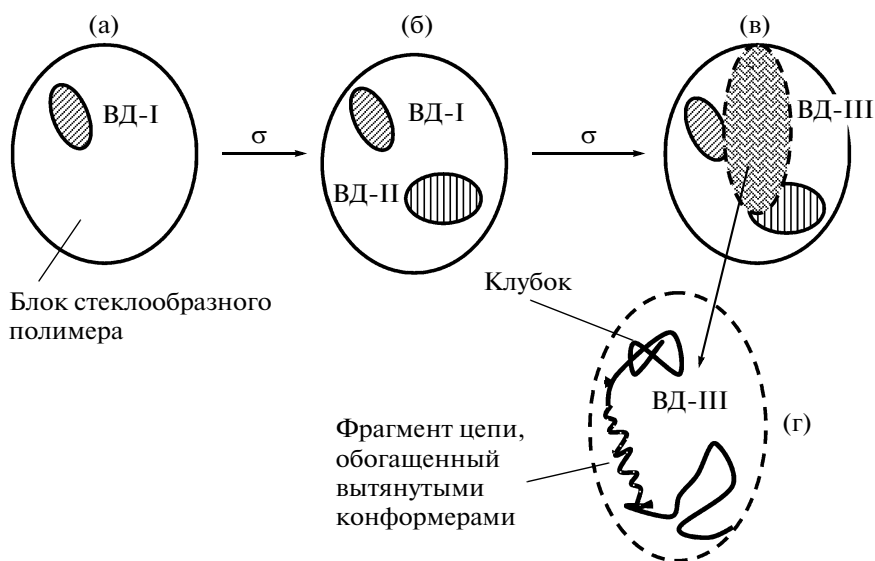


Рис. 6. Схема процессов слияния (объединения) изолированных мелкомасштабных возбужденных деформационных дефектов ВД при деформации стеклообразных полимеров. Пояснение в тексте.

деформаций ( $\epsilon_{\text{ост}} \approx 18\text{--}28\%$ , кривые 4–6 на рис. 4) на кривых ТСВ становятся видны пики цепных движений  $\beta$ - и  $\alpha$ -типов (максимумы на кривых ТСВ при  $T \approx 55\text{--}65$ ,  $80\text{--}85$  и  $90\text{--}110^\circ\text{C}$  (см. также работу [27])). Это значит, что часть  $\epsilon_{\text{ост}}$ , связанная с движениями цепей  $\beta$ - и  $\alpha$ -типов, появляется в полимерном стекле после возникновения в нем ВД.

Приведенные результаты позволяют предложить общий для всех стеклообразных полимеров, мезоморфных и обычных, механизм неупругой деформации [19–22]. Деформация полимерного стекла сначала идет как накопление отдельных ВД, а затем при росте концентрации последних возникает их взаимодействие, по-видимому, в форме слияния отдельных ВД [19–22]. Цепи подстраиваются к процессу зарождения ВД при возрастании  $\epsilon_{\text{деф}}$  образца [11, 19, 20]. Схема такого процесса приведена на рис. 6.

На ранних стадиях деформации в стеклообразном материале появляются изолированные, слабо взаимодействующие между собой, возбужденные мелкомасштабные деформационные состояния (ВД-1 и ВД-2 на рис. 6а и 6б) с избыточными локальными энергией  $\Delta U_{\text{лок}}$  и деформацией  $\epsilon_{\text{лок}}$ . При увеличении концентрации ВД они начинают “перекрывать”, взаимодействовать. По нашему мнению, такое взаимодействие происходит вследствие слияния изолированных ВД (рис. 6в) [11, 20, 22], что является термодинамически выгодным процессом. Слияние отдельных ВД приводит к появлению гораздо более крупномасштабных, объединенных ВД,  $\epsilon_{\text{лок}}$  в которых достигает теперь значительных величин. Такие локальные смещения и деформации уже не могут происходить только за счет растяжения связей и раскрытия валентных и поворотных углов в цепях (как это было в начальных ВД). И тогда аккомодация деформации в большом дефекте идет за счет растяжения локального сегмента цепи, входящего в увеличенный ВД. В новом ВД появляется вытянутый фрагмент цепи, обогащенный *транс*-конформерами (рис. 6г). В отличие от конформационного распутывания в ВВЭ-модели разворачивание цепного фрагмента в увеличенном ВД происходит не прямо под действием напряжения, а лишь в материале, содержащем возбуждения, принесенные сюда слившимися ВД. Накопленная в слившемся ВД избыточная  $\Delta U_{\text{лок}}$  облегчает разворачивание. Во всяком случае, эксперименты показывают, что разворачивание цепей никогда не становится трудным при деформировании всех изученных до сих пор полимерных стекол.

Такой ход процесса подтверждается тем, что вытянутые конформеры в цепях при низкотемпературной деформации стеклообразных полиме-

ров всегда появляются только при накоплении в материале критической концентрации ВД и никогда – без них [11, 20, 22]. Описанное локальное разворачивание цепных фрагментов снижает локальные напряжения на связях и углах цепи, за счет чего облегчается сброс части избыточной энергии, накопленной в области материала в объединенном ВД. Другими словами, слияние отдельных ВД в большой дефект – это локальная релаксация материала. При этом происходит деформационное тепловыделение. Такой процесс по сути является гибелью ВД. В том месте, где произошло конформационное растяжение цепи, новые ВД, по-видимому, не возникают. Равенство скоростей гибели ВД и их зарождение приводит к развитию стационарного по энергии деформационного процесса.

Вид кривых  $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$  и качественно и количественно одинаков для всех полимерных стекол независимо от их химического строения и гибкости цепей, что свидетельствует о подобии развития в них деформационного процесса. Эти результаты прямо демонстрируют неадекватность ВВЭ-модели для стеклообразных полимеров. Из приведенных результатов видно, что создаваемые деформацией новые структурные элементы стекла, ВД, не являются упругими возбуждениями, поскольку  $\epsilon_{\text{ост}}$  и  $\Delta U_{\text{деф}}$  сохраняются в материале после полной разгрузки образца [11, 19, 20]. Чисто упругие деформации развиваются при активном нагружении всех изученных полимерных стекол до  $\epsilon_{\text{деф}} \approx 1\text{--}2\%$  и быстро и полностью исчезают (релаксируют) при разгрузке вместе с гукской частью  $\Delta \epsilon_{\text{деф}}^{\text{гук}}$ .

Возникающие при действии внешней силы ВД конечно мелкомасштабны, поскольку при низкотемпературной деформации крупномасштабная молекулярная подвижность в кристаллических и стеклообразных твердых телах заморожена [22, 23]. Геометрический масштаб ВД такой же, как в неполимерных стеклах [19, 40–44], т.е. длинная цепь или протяженные ее фрагменты не могут участвовать в образовании первичных ВД.

Измерения плотности деформированных сжатием всех изученных до сих пор стеклообразных полимеров демонстрируют, что образцы после деформации до  $\epsilon_{\text{деф}} = 10\text{--}15\%$  не разуплотняются. Плотность образцов либо не меняется, либо даже увеличивается [45–47]. Такое поведение стеклообразных полимеров при деформации указывает не на дилатационную природу ВД, а на их в основном сдвиговую структуру. Именно поэтому возникающие в стекле возбужденные состояния

предложено называть сдвиговыми трансформациями [11, 19–22, 43, 44].

ВД в разгруженном стекле долго сохраняются при низких температурах. Лишь нагрев деформированных образцов выше  $T_c$  восстанавливает их до макроскопически исходного состояния и размеров (в большинстве случаев), и память о возбужденной деформацией структуре стекла полностью пропадает. Ситуация такая же, как в кристаллах, где дислокации, основные носители пластичности в них, отжигаются полностью лишь при нагреве выше  $T_{пл}$ .

ВД, по-видимому, не существуют в хорошо отожженном, недеформированном стекле и появляются в нем только под действием внешней силы. Таким образом, они не являются термофлуктуационными структурами, а активированы в основном механически. Такое поведение снова напоминает кристаллы. Хорошо отожженные монокристаллы не содержат дислокаций (или их очень мало) [41]. Но дислокации появляются при механическом нагружении, т.е., как и в стекле, они являются новыми для нагруженного кристалла структурными деформационными дефектами, которые ведут всю дальнейшую пластическую деформацию.

В предложенном механизме неупругой деформации цепных стекол распутывание клубков невозможно без участия ВД (рис. 6). Однако важно отметить, что механизм распутывания клубков на стадии слияния ВД [21], вероятно, осложнен для СПЭ в основном персистентным характером гибкости их цепей. Чем разворачивание цепей СПЭ отличается от аналогичного процесса в гибкоцепных стеклообразных полимерах, пока не понятно.

Деформационное тепловыделение при нагружении СПЭ начинается рано ( $\epsilon_0$  в таблице), так же рано, как в поликарбонате, но заметно раньше, чем в полиимиде и эпоксиаминном сшитом полимере [33]. Такое раннее тепловыделение свидетельствует о том, что процессы релаксации накопленной образцом энергии  $\Delta U_{деф}$  идут быстро и легко начинаются при малых  $\sigma$ . Таким образом, повышенная жесткость цепей СПЭ и отсутствие в них склонности к конформационным перегруппировкам не препятствуют начальным процессам релаксации  $\Delta U_{деф}$ , на что указывают низкие значения параметра диссипации  $\tau$  (таблица [11, 32]). И это одна из причин достаточно хорошей стойкости СПЭ к высокоскоростным и ударным нагрузкам [28, 48].

Развитие деформации в СПЭ после достижения макроскопического предела текучести идет несколько по-другому, чем в классических стеклообразных полимерах. Все СПЭ, кроме Вектры,

не достигают стационарности по  $\Delta U_{деф}$  (рис. 3в). Это значит, что скорости нуклеации и гибели ВД не выравниваются. Трудно представить себе, что нуклеация ВД ускорялась в процессе деформации. Поэтому отсутствие энергетической стационарности в СПЭ скорее всего связано с затруднениями, возникающими на поздних стадиях релаксации  $\Delta \epsilon_{деф}^{лок}$ . Такое поведение отличает ЖК-стекла от обычных стеклообразных полимеров. Механизм этого замедления релаксации  $\Delta \epsilon_{деф}^{лок}$  пока не ясен.

Интересен факт практической нечувствительности механических свойств СПЭ к ориентации, видимой в спектрах ПМР. По нашему мнению, такое поведение обусловлено доменной структурой исследуемых объектов [27]. Ориентация изучаемых в настоящей работе СПЭ не связана с существованием длинных ориентированных цепей, проходящих через весь блок образца или большую его часть, а обусловлена ориентацией доменов из ЖК-структур. Эти домены, по-видимому, не велики по размерам. В каждом из них мезогенные фрагменты цепей упорядочены и ориентированы. Общая ориентация образца определяется концентрацией доменов с данной ориентацией. Именно ориентация фрагментов цепей в доменах видна в ПМР-спектрах исходных твердых образцов (рис. 2). В изотропном образце все домены тоже ориентированы, но концентрации доменов всех пространственных ориентаций близки. Поэтому образец демонстрирует макроскопическую изотропию. Отсутствие длинных ориентированных цепей в исходных образцах СПЭ объясняет нечувствительность их механического поведения к ориентации, наблюдаемой в ПМР-спектрах.

#### *Деформация структурной компоненты С-2*

Как уже сказано выше, стеклообразная фаза С-2 присутствует во всех СПЭ и ведет себя “странно” в ТСВ-экспериментах. Возврат накопленной деформации начинается только при  $T > 120^\circ\text{C}$  (выше  $T_c$  фазы С-1) и продолжается вплоть до  $T_{пл}$  кристаллитов (рис. 4). Какие структуры в полимере могут размягчаться (а возврат  $\epsilon_{ост}$  может происходить только при размягчении материала) в указанном температурном интервале? Только два типа структур могут вести себя так: это стекло с высокой  $T_c$  и кристаллиты. Трудно представить себе существование во всех исследованных СПЭ кристаллитов, дающих очень широкое распределение по  $T_{пл}$ . Такие кристаллиты не обнаруживаются в рентгеновских исследованиях, весьма детальных для некоторых СПЭ [49–52]. Было предположено, что в частично кристалли-

ческом ПЭТФ существуют неравновесные, несовершенные и дефектные кристаллиты [49–51]. Однако это доказательство трудно признать убедительным.

Учитывая сказанное выше, более вероятным является предположение о существовании в СПЭ кроме основной стеклообразной компоненты С-1 второй стеклообразной компоненты С-2. Можно привести несколько аргументов в обоснование такого предположения.

1. Для всех исследованных СПЭ в литературе приводятся  $T_c = 80–120^\circ\text{C}$  [49–51, 53–57]. Эти значения, на наш взгляд [27], слишком низки. Так, частично кристаллический ПЭТФ имеет  $T_c \approx 70–95^\circ\text{C}$  в зависимости от степени кристалличности [27], т.е. его  $T_c$  не сильно отличается от  $T_c$  СПЭ. Как же это возможно при высоком содержании в СПЭ фрагментов ГБК и НДК, ведущих к повышению жесткости цепей и обеспечивающих появление ЖК-упорядоченности?

2. Производители Родрана дают для температуры потери формы (теплостойкости) ориентированных образцов значение  $190^\circ\text{C}$  [29]. Трудно себе представить, что основная стеклообразная компонента С-1 материала начинает терять форму лишь при достижении температуры, на  $100^\circ\text{C}$  превышающей экспериментально измеренную  $T_c$ .

3. В литературе неоднократно обсуждался вопрос о двухкомпонентном характере стеклообразной фазы в некоторых СПЭ с  $T_c$  высокотемпературной компоненты порядка  $230^\circ\text{C}$  [57]. В ряде работ для сополиэфиров ГБК–ПЭТФ обнаружены два перехода типа стеклования [49, 53–56, 58], причем наиболее высокие  $T_c$  достигают при этом значений 150 и даже  $190^\circ\text{C}$  [54, 56, 57].

4. Спектры ПМР показывают, что многие СПЭ являются твердыми телами только ниже температур  $190–200^\circ\text{C}$  [31, 59]. Вопрос о возможном существовании в них второй стеклообразной компоненты подробно обсужден в работе [27].

Учитывая изложенное выше, можно предположить, что компонента С-2, существующая во всех изученных СПЭ, является именно стеклообразной с высокими  $T_c$ . На кривых ТСВ полимеров Н-6000 и Н-7000 (рис. 4) ясно видны пики с  $T_{\text{макс}} = 270–280^\circ\text{C}$ , которые в случае справедливости высказанной гипотезы дают интервал расстекловывания промежуточной стеклообразной компоненты С-2. Примерно при этих же температурах видны переходы и на ДСК-термограммах указанных материалов (рис. 7), а также СКБ-1 и Родрана [27].

Пока трудно считать упомянутые пики убедительными аргументами в пользу высоких  $T_c$  фазы

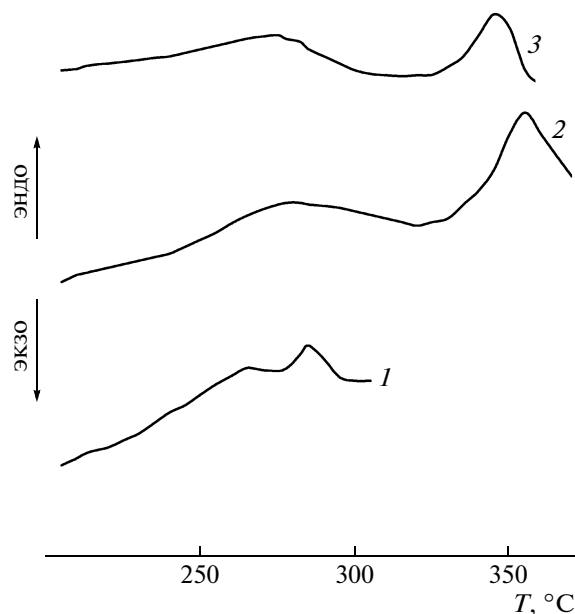


Рис. 7. ДСК-термограммы деформированных образцов в области высоких температур: 1 – Вектра, 2 – НХ-7000, 3 – НХ-6000.  $\varepsilon_{\text{ост}} \approx 40\%$ , скорость нагревания  $20$  град/мин.

С-2, однако эта промежуточная компонента несомненно присутствует в СПЭ и накапливает в своей структуре заметные количества  $\varepsilon_{\text{ост}}$ . Поэтому структура этой фазы должна быть изучена, так как именно она определяет повышенную теплостойкость рассматриваемых материалов и влияет на их механическое поведение при высоких температурах. Следует учесть, что в таком случае фаза С-2 должна быть морфологически непрерывной по образцу и образовывать теплостойкий каркас материала.

Можно предположить также, что стеклообразная фаза С-2, вступая в деформацию гораздо позже фазы С-1, определяет нестационарный по  $\Delta U_{\text{деф}}$  характер пластичности СПЭ.

#### Пластическая деформация кристаллитов СПЭ

Кривые ТСВ (рис. 4) недвусмысленно указывают на то, что кристаллиты всех СПЭ, несмотря на их незначительное количество, участвуют в пластической деформации изучаемых материалов. Как и в деформации подавляющего большинства полимерных кристаллов [60, 61], механизм процесса связан, по-видимому, с рождением и ростом дислокаций.

Участие кристаллитов в процессе деформации СПЭ имеет одну общую особенность: кристаллиты вступают в деформационный процесс достаточно поздно, когда суммарная деформация в компонентах С-1 и С-2 достигает значений 20–

30%. Это — гораздо позже достижения материалом макроскопического зуба текучести ( $\epsilon_y = 8-10\%$  в большинстве СПЭ). Аналогичная картина наблюдается и при деформации частично кристаллического (степень кристалличности  $\approx 50\%$ ) ПЭТФ [27]. Ситуация здесь принципиально отличается от деформационного поведения ПЭ при  $T_{\text{комн}}$ , когда деформация начинается в каучукоподобной аморфной фазе. Кристаллиты ПЭ вовлекаются в деформационный процесс в момент достижения образцом макроскопического зуба текучести [61].

Позднее вступление кристаллитов СПЭ в деформацию может быть обусловлено двумя причинами: стеклообразным состоянием аморфной фазы и морфологией кристаллитов. В ПЭ тонкие и широкие ламели окружены аморфной фазой, что приводит к сильному взаимодействию пластических процессов в каждой из фаз, т.е. к сильному взаимному деформационному стеснению. Возможно, морфология СПЭ отличается от ПЭ, что влияет на связь между деформацией в разных компонентах материала и приводит к позднему вовлечению кристаллита в пластичность.

Эти результаты показывают, что деформация в частично кристаллических полимерах может идти по различным механизмам в зависимости от состояния аморфной фазы в них — стеклообразного или каучукоподобного.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет сформулировать некоторые выводы о механизме и особенностях неупругой и пластической деформации частично кристаллических СПЭ.

1. В структуре всех СПЭ при  $T_{\text{комн}}$  сосуществуют три компонента: основная стеклообразная С-1 с встроенным в нее ЖК-порядком, кристаллиты и промежуточная С-2, доли которых в общем объеме материала составляют  $\approx 70$ , 10 и 20% соответственно. Структура последней не известна, хотя косвенные результаты и соображения указывают на ее стеклообразную природу. Если это так, то фаза С-2 определяет высокие  $T_c$  СПЭ и их высокотемпературные механические свойства. Возможно, материал С-2 представляет собой кондис-фазу [62], и в этом случае она должна быть непрерывной по образцу.

2. Основная стеклообразная фаза всех СПЭ деформируются неупруго и пластически заметно легче, чем стеклообразные полимеры, не имеющие ЖК-порядка в структуре. Макроскопические механические характеристики изотропных СПЭ при комнатной температуре (модуль сжатия, напряжение текучести, работа и теплота де-

формации) заметно ниже таковых (на 40–50%) для множества обычных, немезофазных стеклообразных полимеров. СПЭ более склонны к пластическим деформациям, несмотря на сравнительно высокую жесткость их цепей и повышенную плотность упаковки.

3. Стеклообразная структурная компонента С-1 определяет механическое поведение изученных материалов при  $\epsilon_{\text{деф}} < 30\%$ . Компонента С-2 и кристаллиты вовлекаются в деформацию после того, как деформация С-1 исчерпывается.

4. Отмеченные особенности неупругой и пластической деформации СПЭ позволяют думать, что существующий в стеклообразном состоянии С-1 ЖК-мезоморфизм определяет высокую склонность стеклообразного материала СПЭ к деформации. Доменная ЖК-структура [27], по видимому, облегчает мелкомасштабные перестройки, отвечающие за образование ВД в стекле С-1 при нагружении. Параллельная укладка цепей в доменах может облегчать локальные межмолекулярные сдвиги коротких цепных фрагментов, необходимые для возникновения ВД. Именно отсутствие таких структурных особенностей в “классических” стеклообразных полимерах делает процессы зарождения ВД в них более трудными.

5. Механизм деформации фазы С-1 в СПЭ такой же, как и в других стеклообразных полимерах [11, 19, 20, 22]. Процесс начинается с зарождения ВД уже при напряжениях, меньших  $0.5\sigma_y$ , и контролирует кинетику деформации ЖК-стекла. Короткие фрагменты цепей начинают разворачиваться лишь при развитой деформации (при  $\epsilon_{\text{деф}} > \epsilon_y$ ), однако это разворачивание (распрямление) идет совсем иначе и в других условиях по сравнению с механизмом, предложенным в процессе ВВЭ. Детальный механизм такого распрямления полиэфирных цепей пока не ясен. Полученные результаты лишь показывают, что ВВЭ-модель не реализуется при пластической деформации СПЭ.

Вывод о том, что механизм деформации стеклообразной ЖК-фазы всех СПЭ не отличается от механизма, действующего в других полимерных стеклах, приводит к весьма важному заключению. ЖК-структура стекла облегчает протекание самой трудной стадии деформации — зарождения первичных ее носителей. Поэтому разработка новых инженерных (конструкционных) пластиков, нехрупких с высоким уровнем свойств и хорошей перерабатываемостью, должна идти по пути создания новой химии макромолекул. Цепи должны содержать группы, облегчающие начальные сдвиги в стекле (ВД) и другие химические группы, которые способствовали бы течению расплава полимера. Мезогенные ЖК-фрагменты СПЭ

удовлетворяют обоим требованиям. Однако, по-видимому, можно найти химические группы, которые удовлетворяли бы обоим требованиям по отдельности. Химическое строение новых макромолекул может дать более широкие возможности для модификации свойств конструкционных пластиков. Поиск таких химических фрагментов и введение их в скелет полимерных цепей является сегодня важной задачей синтетической полимерной химии.

Авторы благодарят фирму "Unitika LTD" (Япония), Научно-исследовательский институт химических волокон и композиционных материалов (Санкт-Петербург) за предоставление гранул СПЭ, Е.М. Антипова за измерение рентгенограмм и обсуждение структуры СПЭ, В.Г. Куличихина за полезное обсуждение их химических особенностей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Шibaев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
2. Plate N., Shibaev V. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum, 1987.
3. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
4. Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. Химия жидких кристаллов и мезофазных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
5. Антипов Е.М., Задорин А.Н., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 833.
6. Biswas A., Blackwell J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3146, 3152, 3158.
7. Hanna S., Romo-Urbe A., Windle A.N. // Nature. 1993. V. 336. № 6455. P. 546.
8. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Voiko N.I. // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 5. P. 729.
9. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Знание, 1977.
10. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
11. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
12. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992.
13. Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992.
14. Кристалл М.М. // Физ. мезомеханика. 2004. Т. 5. № 5. С. 5.
15. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В. // Физ. мезомеханика. 2006. Т. 9. № 3. С. 9.
16. Argon A.S. // Encyclopedia of Material Science and Technology / Ed. by R.W. Cahn, P. Hansen, E.J. Kramer. Weinheim: VCH Publ., 1993. V. 6. P. 461.
17. Haward R.N. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by R.N. Haward. London: Appl. Sci. Publ., 1973. Ch. 1.
18. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by R.N. Haward, R.J. Young. London: Chapman and Hall, 1997.
19. Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Shenogin S.V., Kotelyanskiy M.I., Paramzina T.V., Nazarenko S.I. // e-Polymers. 2006. № 029.
20. Oleinik E. // High Performance Polymers / Ed. by E. Baer, S. Moet. Munshen: Hanser Verlag, 1990. P. 60.
21. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2107.
22. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котелянский М.И. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 5. С. 773.
23. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
24. Salahshoor-Kordestani S., Hanna S., Windle A.N. // Polymer. 2000. V. 41. P. 6619.
25. Alhaj-Mohammed M.H., Davies G.R., Jawad S.A., Ward I.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. B. 1988. V. 26. № 8. P. 1751.
26. Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Парамзина Т.В., Кравченко М.А., Шантарович В.П., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1815.
27. Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котомин С.В., Жиженков В.В., Егоров Е.А., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1927.
28. Economy J., Goranov K. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 117. P. 221.
29. Suenaga J.I., Okada T. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 97.
30. Юльчибаев Б.А., Перфилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 166.
31. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Горшкова И.А., Савицкий А.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1312.
32. Salamatina O.B., Hohne G.W.H., Rudnev S.N., Oleinik E.F. // Thermochim. Acta. 1994. V. 247. P. 1.
33. Oleinik E.F., Salamatina O.B., Rudnev S.N., Shenogin S.V. // Polym. Adv. Technol. 1995. V. 6. № 1. P. 1.
34. Boyce M.C., Haward R.N. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by R.N. Haward, R.J. Young. London: Chapman and Hall, 1997. Ch. 5. P. 213.
35. Hasan O.A., Boyce M.C., Li X.S., Berko S. // J. Polym. Sci. B. 1993. V. 31. P. 185.
36. Rudnev S.N., Salamatina O.B., Voennyi V.V., Oleinik E.F. // Colloid Polym. Sci. 1991. V. 269. P. 460.
37. McGullagh C.M., Yu Z., Jamieson A.M., Blackwell J., McGervey J.D. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 6100.
38. Шантарович В.П., Густов В.В., Олейник Э.Ф., Кевдина И.Б., Саламатина О.Б., Азаматова З.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1985.
39. Куличихин В.Г. Реологические свойства жидкокристаллических полимеров // Жидкокристаллические полимеры



- ские полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 331.
40. Котелянский М.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1993.
  41. Бернштейн М.Л., Зайновский В.А. Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
  42. Deng D., Argon A.S., Yip S. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1989. V. 329. P. 613.
  43. Argon A.S., Kuo H.Y. // Mater. Sci. Eng. 1979. V. 39. № 1. P. 101.
  44. Argon A.S., Shi L.T. // Phil. Mag. A. 1982. V. 46. № 2. P. 275.
  45. Bowden P.B. // The Physics of Glassy Polymers / Ed. by R.N. Haward. London: Appl. Sci. Publ., 1973. P. 279.
  46. Crist B. // Material Science and Technology / Ed. by R. Cahn, P. Haasen, E. Kramer. New York: VCH, 1993. V. 12. P. 427.
  47. Meijer H.E.H., Govaert L.E. // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 8–9. P. 915.
  48. Ecomoty J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 1.
  49. Антипов Е.М., Левченко А.А., Волегова И.А., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1322.
  50. Antipov E.M., Artamonova S.D., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W. // Liquid-Crystalline Polymer Systems / Ed. by A.I. Isayev, T. Kyu, S.Z.D. Cheng. Washington: Am. Chem. Soc., 1996. Ch. 17. P. 259.
  51. Antipov E.M., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W. // J. Macromol. Sci., Phys. 1996. V. 35. № 5. P. 591.
  52. Hanna S., Romo-Urbe A., Windle A.N. // Nature. 1993. V. 366. № 6455. P. 546.
  53. Menczel J., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1433.
  54. Sun T., Lin Y.G., Winter H.H., Porter R.S. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1257.
  55. Годовский Ю.К., Волегова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 419.
  56. Древаль В.Е., Луцейкин Г.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1958.
  57. Gedde U.W., Buerger D., Boyd R.H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 988.
  58. Meesiri W., Menszel J., Gaur U., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 719.
  59. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 11. С. 1965.
  60. Galeski A. // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1643.
  61. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
  62. Wunderlich B., Grebowich J. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60–61. P. 1.

УДК 541.64:539.3

## ВКЛАД РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВЯЗКОУПРУГИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2009 г. М. М. Фельдштейн

Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Релаксационные процессы сопровождают все стадии жизни и эксплуатации вязкоупругих, чувствительных к давлению полимерных адгезивов, способных образовывать прочное адгезионное соединение с субстратами различной химической природы при приложении к пленке адгезива небольшого внешнего давления в течение нескольких секунд. Настоящий обзор посвящен сравнению адгезионных и релаксационных свойств ряда типичных адгезивов, чувствительных к давлению: адгезивов на основе полиизобутилена, бутилкаучука, триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол, сополимеров алкилакрилатов, силиконового адгезива и чувствительных к давлению адгезивов на основе смесей высокомолекулярного поливинилпирролидона с олигомерным полиэтиленгликолем. Показано, что на всех трех стадиях жизни адгезионных соединений (под прижимающим усилием на стадии образования адгезионного соединения, после снятия внешнего давления на стадии релаксации адгезионного материала и под действием усилия отрыва адгезионной пленки от поверхности субстрата) прочность адгезионных соединений определяется крупномасштабными релаксационными процессами, характеризующимися длительными временами релаксации от 150 до 800 с. Все изученные адгезивы, чувствительные к давлению, можно условно разделить на две группы: первая – текучие адгезивы, которые относительно быстро релаксируют, и остаточное напряжение после релаксации отсутствует; вторая – упругие адгезивы, способные запасать механическую энергию в ходе деформации, которые характеризуются значительно более длительными временами релаксации, и остаточные напряжения после релаксации в них сохраняются. Условия процесса разрыва адгезионного соединения адгезива с субстратом (например, степень и скорость деформации) также существенно влияют на процесс релаксации.

### ВВЕДЕНИЕ

Адгезивы, чувствительные к давлению (АЧД), представляют собой липкие полимеры, способные образовывать прочные адгезионные соединения с субстратами различной химической природы под действием небольшого прижимающего усилия (порядка 1–10 Па) в течение весьма непродолжительного периода времени (1–5 с) [1, 2]. Они принадлежат к особому классу полимеров, которые при формировании адгезионного соединения под действием прижимающего внешнего усилия находятся преимущественно в вязкотекучем состоянии, а в процессе разрушения адгезионной связи под действием усилия отрыва проявляют свойства высокоэластических слабо сшитых полимеров, таких как слабо вулканизованные каучуки [3, 4]. Текучесть адгезива необходима для смачивания поверхности субстрата и образования хорошего адгезионного контакта [5]. В то же время высокая когезионная прочность адгезионного материала, свойственная вулканизованным каучукам, необходима для придания прочности

образующейся адгезионной связи. В процессе разрушения адгезионного соединения адгезив деформируется, сопротивляясь отрыву пленки адгезива от субстрата и поглощая большое количество механической энергии. Поскольку высокая текучесть и достаточно большая когезионная прочность обычно исключают друг друга, не удивительно, что круг существующих АЧД весьма узок и ограничивается рядом каучуков: полиизобутиленом, сополимерами алкилакрилатов, сополимерами этилена с винилацетатом, а также полиуретанами и полисилоксаном [6]. Между тем все более широкое применение АЧД в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине и в быту делает актуальной задачу разработки новых АЧД с заданными функциональными свойствами [7]. Создание новых АЧД требует понимания механизмов возникновения чувствительной к давлению адгезии и знания молекулярных структур, обеспечивающих свойства АЧД.

Для объяснения механизмов адгезии предложен ряд теорий, например теория адсорбции молекул адгезива на поверхности субстрата [8, 9],

E-mail: mfeld@ips.ac.ru (Фельдштейн Михаил Майорович).

диффузионная теория Воюцкого–Васенина [10–12], впоследствии развитая другими исследователями [13, 14], электронная теория Дерягина [15], теория механического “запирания” адгезива в дефектах поверхности субстрата [16]. За исключением электронной теории, перечисленные теории рассматривают в основном стадию образования адгезионной связи, игнорируя процесс разрушения адгезионного соединения. В этой связи они не могут предсказать прочность адгезионного соединения и имеют ограниченное применение. Анализ процесса разрушения адгезионных соединений АЧД посвящено множество исследований, описанных в ряде обзоров и фундаментальных монографий [1, 3, 4, 17]. Все они принимают во внимание большие деформации растяжения и фибрилляцию адгезионного материала в ходе его отрыва от поверхности субстрата и составляют основу так называемой реологической теории чувствительной к давлению адгезии. В основе данной теории лежит получивший широкую известность критерий Далквиста, согласно которому полагается, что АЧД обладают модулем упругости  $G'$  в диапазоне 0.01–0.10 МПа [18]. Отмечено также, что все АЧД характеризуются определенными значениями температуры стеклования в интервале  $-100...0^\circ\text{C}$  [19]. Однако эти условия необходимы, но не достаточны для проявления полимерами свойств АЧД.

Представления о молекулярных структурах, ответственных за чувствительную к давлению адгезию вязкоупругих полимеров и полимерных композитов, были развиты только недавно в ходе всестороннего исследования структуры и свойств смесей высокомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП) и жидкого олигомерного ПЭГ [19, 20]. В исходном состоянии ПВП и ПЭГ не обладают адгезией, однако она возникает при их смешении в узком диапазоне составов [20]. Путем сравнения молекулярной структуры и свойств смесей ПВП–ПЭГ, обладающих различной адгезией, было установлено, что чувствительная к давлению адгезия требует определенного сочетания высокой когезионной прочности с достаточно обширным свободным объемом. В системе ПВП–ПЭГ высокая когезионная прочность является результатом образования полимер-олигомерного комплекса неэквивалентной стехиометрии, обусловленного водородным связыванием между атомами кислорода карбонильных групп в звеньях цепи ПВП и протонами гидроксильных групп на концах более коротких цепей ПЭГ [21–24]. Большой свободный объем при этом возникает вследствие протяженности и гибкости относительно коротких цепей ПЭГ, выполняющих роль нековалентных сшивок между длинными макромолекулами ПВП [25, 26].

С целью установления физического смысла обнаруженной линейной зависимости между си-

лой отслаивания  $P$  (Н) адгезионных пленок ПВП–ПЭГ от ПЭ-субстрата под углом  $180^\circ$  и работой одноосного растяжения до разрыва тех же пленок было выведено уравнение, устанавливающее связь между адгезией отслаивания, разрывной прочностью адгезионной пленки  $\sigma_b$  (Па), коэффициентом диффузии  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) макромолекулярного сегмента длиной  $a$  (м) и временем релаксации  $\tau$  (с):

$$P = bl \frac{aD\tau}{3kT} \sigma_b^2, \quad (1)$$

где  $b$  и  $l$  – ширина и толщина пленки адгезива (м),  $T$  – температура,  $k$  – константа Больцмана [19, 20].

При выводе этого уравнения сделан целый ряд достаточно серьезных упрощений и допущений. Во-первых, не был учтен вклад межмолекулярных взаимодействий на поверхности раздела между адгезивом и субстратом, что допустимо только для применения уравнения (1) к индивидуальным адгезивам, а не для сравнения свойств адгезивов разного химического состава. Во-вторых, принято, что механизм деформации адгезива под действием усилия отрыва лежит в области линейной вязкоупругости и удовлетворительно описывается простейшей моделью Максвелла, т.е. игнорируется существование спектра времен релаксации и предполагается, что релаксационные свойства АЧД в первом приближении могут быть охарактеризованы неким средним временем релаксации.

В силу этих допущений уравнение (1) не применимо для количественных расчетов, но полезно для качественных оценок вклада когезионной прочности, диффузионной подвижности и времени релаксации в адгезионную прочность вязкоупругих полимеров. Приведенное уравнение и следующее из него признание специфического баланса между высокой когезионной прочностью и достаточно большим свободным объемом как фактора, ответственного за чувствительную к давлению адгезию, положено в основу разработанного в ИНХС РАН метода молекулярного конструирования новых АЧД на основе полимер-олигомерных и интерполимерных комплексов [27–29].

Вклад диффузии в адгезию описывается в рамках диффузионной теории Воюцкого–Васенина [10–12]. Она постулирует, что высокая диффузионная подвижность адгезионного полимера необходима для достаточно глубокого проникновения макромолекул адгезива или их сегментов через границу раздела с субстратом. Диффузионная теория поэтому не в состоянии объяснить прилипание АЧД к таким субстратам, как металлы, минералы и стекла, диффузионное проникновение макромолекул в которые практически исключено [16]. Однако уравнение (1) выведено без обраче-

ния к постулатам диффузионной теории адгезии, исключительно на основе рассмотрения процесса деформации пленки адгезива при отслаивании от субстрата. В рамках указанного уравнения высокая диффузионная подвижность адгезива необходима для развития больших деформаций растяжения, сопровождающих разрыв адгезионной связи. Совершенно новым предсказанием, вытекающим из уравнения (1), является важность длительных времен релаксации для высокой адгезионной прочности.

Настоящая статья представляет собой сжатый обзор основных результатов детального исследования зависимости между адгезией и релаксацией АЧД, впервые предпринятого в ИНХС РАН. Более подробно результаты представлены в ряде последних публикаций нашей лаборатории [30–33]. Эти исследования были предприняты в ИНХС РАН по инициативе и при участии академика Н.А. Платэ.

#### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ

Материал настоящего обзора основывается на результатах исследования пяти коммерческих АЧД различных классов и гидрофильного адгезива на основе смесей высокомолекулярного ПВП ( $M_w = 1.5 \times 10^6$ , BASF, Германия) с ПЭГ ( $M = 400$ , “Dow Corning”, США), разработанного и полученного как описано ранее [34]. В качестве типичных коммерческих АЧД использовали силиконовый адгезив BIO-PSA<sup>®</sup> 7-4302 (“Dow Corning”, США), акриловые адгезивы Gelva<sup>®</sup> Multipolymer emulsions 737 и 3011 (“Cytec Surface specialties Inc.”, США), триблок-сополимер стирол–изопрен–стирол DURO-TAK<sup>®</sup> 34-4230 (“National Starch & Chemical”, США), а также два типа ПИБ с разной ММ: Orpanol B12,  $M_w = 51 \times 10^3$  и Orpanol B15,  $M_w = 88 \times 10^3$  (BASF, Германия). Компонентами для лабораторного приготовления адгезионных композиций служили блок-сополимер стирол–изопрен–стирол Vector 4111 (“Dexco Polymers”, США), бутиловый каучук 065 и низкомолекулярный ПИБ Vistanex LM-MH (“Exxon Chemicals”, США), клеящий агент Regalite R 9100 (“Hercules”, США) и пластификатор Isolene 400 (“Elementis Performance Polymers”, США).

Адгезионные и релаксационные свойства АЧД сопоставляли, основываясь на применении метода линейной дилатометрии – по измерению толщины пленки адгезива под действием сдвигающей силы и после снятия прижимающей нагрузки [35], а также метода зондирования липкости (Probe Tack Test) на анализаторе TAxT2 (“Stable Micro Systems”, Англия [30]).

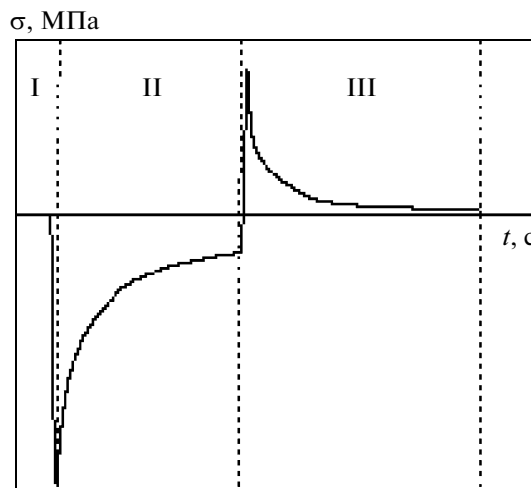


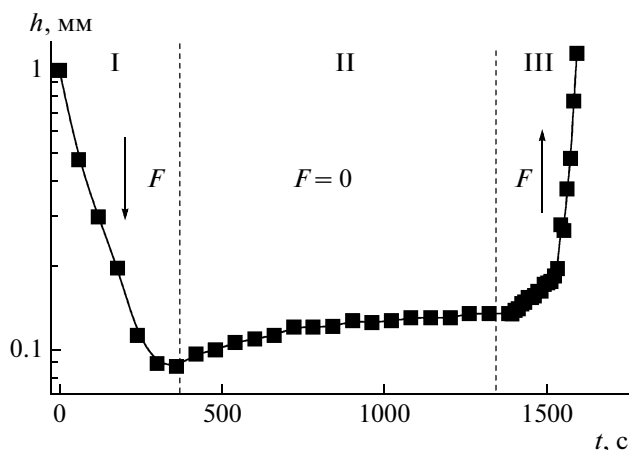
Рис. 1. Типичная кривая номинальное напряжение–время, получаемая в ходе эксперимента по зондированию липкости: I – погружение штока в адгезионный слой (сжатие), II – релаксация прижимающего напряжения в течение времени контакта, III – отрыв штока от поверхности адгезионной пленки.

При зондировании липкости деформация адгезионной пленки под действием прижимающего усилия поддерживается постоянной, и оценка липкости складывается из трех последовательных стадий (рис. 1). Первая стадия представляет собой образование адгезионного соединения АЧД с субстратом. В ходе этой стадии происходит сжатие адгезионной пленки толщиной 0.5 мм под действием стального цилиндрического штока (зонда) с плоским концом, в течение которого шток достигает поверхности пленки адгезива с заданной постоянной скоростью, погружается в нее на глубину 0.1 мм и затем останавливается. На второй стадии эксперимента адгезив релаксирует в течение заданного времени контакта (от 1 до 1000 с). На обеих стадиях эксперимента прибор регистрирует силу сжатия. Наконец, на третьей стадии шток удаляется от поверхности пленки с заданной скоростью 0.1 мм/с, при этом прибор измеряет силу, требующуюся для отрыва штока от поверхности адгезионного слоя, а также величину деформации (подъема штока над поверхностью адгезионной пленки). По существу, Probe Tack Test имитирует процесс оценки липкости посредством прижатия пальца к липкой пленке.

#### ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

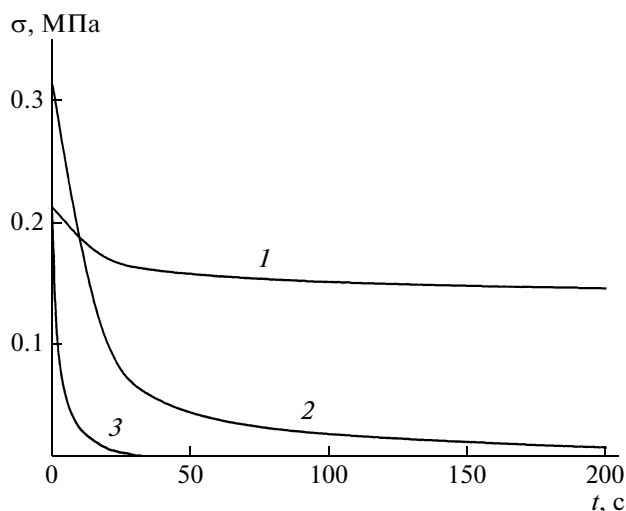
##### *Адгезия как трехстадийный процесс*

Зависимость толщины слоя адгезива ПВП–ПЭГ (36 мас. % ПЭГ в смеси) от времени под действием приложенного прижимающего усилия, после снятия нагрузки и в процессе отрыва штока



**Рис. 2.** Изменение толщины адгезионного слоя  $h$  под действием сжимающей нагрузки в процессе формирования адгезионного соединения (I), после снятия прижимающего усилия (II) и на стадии отрыва штока dilatометра от поверхности адгезива ПВП–ПЭГ (36 мас. %) (III) [33, 35].

дилатометра от поверхности адгезива представлена на рис. 2 [33, 35]. Сила прижатия и отрыва составляла 0.2 Н. Как уже говорилось выше, чувствительная к давлению адгезия представляет собой непрерывный процесс, состоящий из трех последовательных стадий [33]: образование адгезионного соединения под усилием сжатия, сопровождаемое уменьшением толщины слоя адгезива под штоком; релаксация адгезива после снятия нагрузки, ведущая к частичному восстановлению первоначальной толщины, и разрыв адгезионной связи под приложенной силой отрыва, в процессе которого адгезив растягивается в направлении усилия отрыва до момента его когезионного разрыва или адгезионного разрушения связи. Первая и третья стадии – обязательные составные части непрерывного процесса адгезии, тогда как стадия релаксации может быть опущена в зависимости от условий эксперимента. Несмотря на необязательность стадии релаксации, именно она имитирует процесс службы адгезионных соединений липких лент и пластырей, и вследствие этого ее механизм заслуживает тщательного изучения. В силу непрерывности процесса адгезии поведение материала на каждой предыдущей стадии влияет на прочность адгезионного соединения, измеряемого на третьей стадии, и процесс релаксации служит механизмом “памяти”, обеспечивающим связь между предшествующими и последующими стадиями процесса. Как будет показано ниже, третья стадия разрушения адгезионного соединения сама по себе также представляет собой сложный многостадийный процесс. В последующем обсуждении будет рассмотрена релаксация адгезива на каждой последовательной



**Рис. 3.** Релаксация напряжения сжатия для адгезивов DURO-TAK® 34-4230 (1), BIO-PSA® 7-4302 (2) и Oppanol B15 (3).

стадии процесса адгезии и релаксационные свойства адгезивов будут сопоставлены с их адгезией.

#### *Влияние релаксации адгезивов под прижимающим усилием в ходе образования адгезионного соединения на его прочность*

Хотя количественная характеристика вкладов релаксационных процессов в адгезию АЧД в литературе практически отсутствует, тем не менее важность релаксации для адгезии широко признана. Достаточно давно и хорошо изученное влияние на адгезию длительности контакта под приложенным прижимающим давлением на стадии образования адгезионного соединения [36–39] или скорости отрыва (отслаивания) пленки адгезива от субстрата [40, 41] в литературе единодушно объясняется вкладом релаксационных процессов. Целью настоящего обзора является количественная оценка вкладов релаксации в адгезию АЧД.

На рис. 3 представлены кривые релаксации напряжения сжатия трех типов АЧД – триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол, силиконового адгезива и ПИБ. Эти кривые хорошо аппроксимируются суммой трех экспонент [42, 43]:

$$G_t = G_{eq} + \sum_{i=1}^{i=n} G_i \exp(-t/\tau_i), \quad (2)$$

где  $G_{eq}$  – равновесный модуль релаксации,  $\tau$  – время релаксации (с),  $G_i$  – модуль, относящийся к релаксационному процессу, описываемому временем релаксации  $\tau_i$ . Найденные значения времен релаксации и соответствующих им модулей представлены в таблице. Установлено, что для

Времена и модули релаксации акрилового (Gelva® 3011), ПИБ (Oppanol®), силиконового (BIO-PSA® 7-4302) и триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол (DURO-TAK® 34-4230) адгезивов на стадии образования адгезионного соединения под прижимающим давлением

Адгезив	$G_{eq}$ , МПа	$G_1$ , МПа	$\tau_1$ , с	$G_2$ , МПа	$\tau_2$ , с	$G_3$ , МПа	$\tau_3$ , с
BIO-PSA® 7-4302	$0.025 \pm 0.0007$	$0.8 \pm 0.02$	$3.3 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.02$	$21.4 \pm 0.8$	$0.2 \pm 0.005$	$150 \pm 5.4$
Oppanol B15	0	$0.57 \pm 0.01$	$1.2 \pm 0.03$	$0.4 \pm 0.01$	$7.2 \pm 0.2$	$0.07 \pm 0.003$	$48 \pm 1.8$
Oppanol B12	0	$0.2 \pm 0.01$	$1.8 \pm 0.04$	$0.17 \pm 0.01$	$5 \pm 0.4$	$0.02 \pm 0.005$	$35 \pm 3.4$
DURO-TAK® 34-4230	$0.6 \pm 0.005$	$0.2 \pm 0.006$	$5.3 \pm 0.3$	$0.1 \pm 0.004$	$44.5 \pm 2.9$	$0.2 \pm 0.004$	$770.7 \pm 56.1$
Gelva® 3011	$0.035 \pm 0.0006$	$0.08 \pm 0.003$	$5.1 \pm 0.3$	$0.06 \pm 0.002$	$43.4 \pm 3.04$	$0.05 \pm 0.001$	$355.7 \pm 20.3$

всех изученных АЧД типичны следующие диапазоны времен и модулей релаксации:  $G_{eq} = 0–0.6$  МПа,  $G_1 = 0.08–0.8$  МПа,  $\tau_1 = 1–6$  с,  $G_2 = 0.06–0.5$  МПа,  $\tau_2 = 5–50$  с,  $G_3 = 0.02–0.2$  МПа,  $\tau_3 = 30–800$  с.

Влияние длительности контакта под прижимающим давлением на кривые зондирования липкости для двух типичных представителей АЧД – текучего силиконового адгезива BIO-PSA® 7-4302 и упругого, физически сшитого адгезива на основе блок-сополимера стирол–изопрен–стирол DURO-TAK® 34-4230 показано на рис. 4 и 5. Другие изученные АЧД, релаксационные и адгезионные свойства которых не приведены на рисунках, подробно описаны в работах [42, 43]. Они включали ПИБ, который относится к тому же типу текучих адгезивов, что и силиконовый BIO-PSA® 7-4302, и акриловый адгезив Gelva® 3011, обладающий адгезионными и реологиче-

скими свойствами, аналогичными DURO-TAK® 34-4230. Таким образом, все исследованные АЧД можно условно разделить на две группы. Первую группу составляют достаточно быстро и практически полностью релаксирующие АЧД (ПИБ и силиконовый адгезив), вторую – адгезивы, запаасающие значительное количество механической энергии в ходе деформации на стадии образования адгезионного соединения. Такие адгезивы релаксируют до величины остаточного напряжения, соответствующего пределу текучести материала (блок-сополимер стирол–изопрен–стирол). Акриловый АЧД Gelva® 3011 занимает промежуточное положение между этими двумя группами. Он релаксирует до весьма невысокого значения остаточного напряжения, соответствующего равновесному модулю релаксации (таблица), однако скорость его релаксации значительно меньше, чем для текучих адгезивов первой группы, и сопоставима со скоростью релаксации блок-сополимера стирол–изопрен–стирол. Интересно отметить, что для него и акрилового адге-

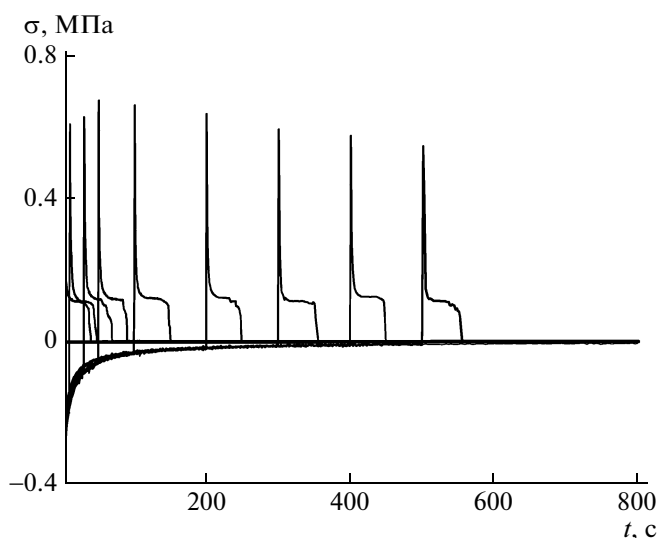


Рис. 4. Влияние времени контакта на кривые зондирования липкости силиконового адгезива BIO-PSA® 7-4302. Глубина погружения зонда в адгезионный слой 0.1 мм, скорость отрыва штока 0.1 мм/с.

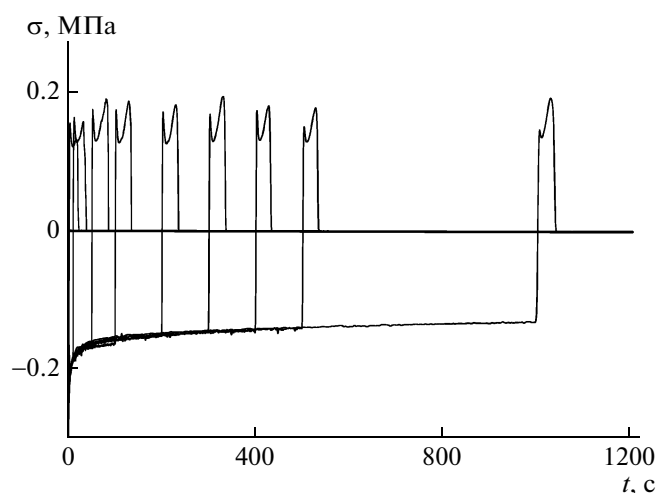


Рис. 5. Кривые зондирования липкости для адгезива DURO-TAK® 34-4230 при различном времени контакта.

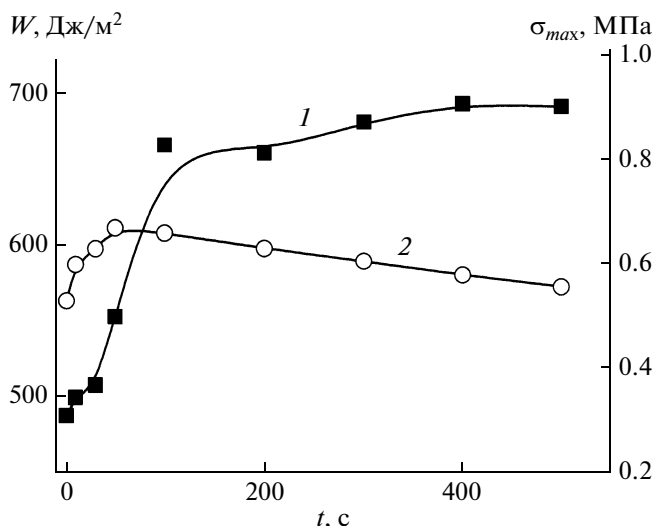


Рис. 6. Энергия отрыва штока  $W$  (1) и максимальные напряжения отрыва  $\sigma_{max}$  (2) как функция времени контакта для силиконового адгезива BIO-PSA® 7-4302.

зива наблюдаются два максимума на участке, соответствующем отрыву штока от поверхности адгезионного материала (рис. 5). Наличие одного пика (рис. 4) или первого максимума на кривой, изображенной на рис. 5, связано с началом процесса кавитации АЧД и распада адгезива на фибриллы, растягивающиеся в направлении приложенной силы отрыва [44]. Появление второго максимума на кривых отрыва обычно характерно для химически или физически сшитых АЧД [33].

Быстрые релаксационные процессы отвечают восстановлению равновесной конформации макромолекул, а длительные процессы связаны с крупномасштабными перестройками надмолекулярной структуры полимеров [42]. Сложный механизм деформации адгезивов в процессе зондирования липкости не позволяет придать определенный физический смысл релаксационным процессам, описываемым малыми и промежуточными значениями времен релаксации, поскольку вдобавок к мелкомасштабным преобразованиям структуры эти времена релаксации отражают также вклад податливости прибора и установления полного адгезионного контакта. Однако, согласно уравнению (1), высокая адгезионная прочность требует вклада релаксационных процессов, характеризующихся длительными временами релаксации. В этой связи представляет интерес проследить корреляцию между длительными временами релаксации  $\tau_3$  и адгезией АЧД. Уникальное преимущество метода зондирования липкости заключается в том, что релаксационные свойства материала на стадии образования адгезионного соединения и его адгезионная прочность могут быть одновременно определены в ходе одного и того же эксперимента.

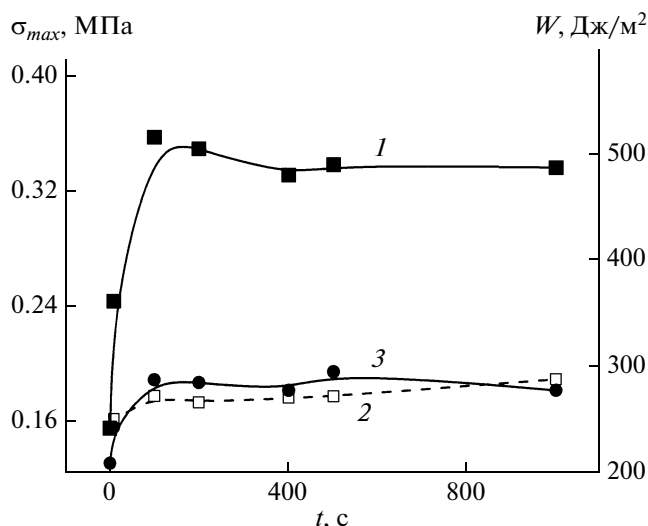
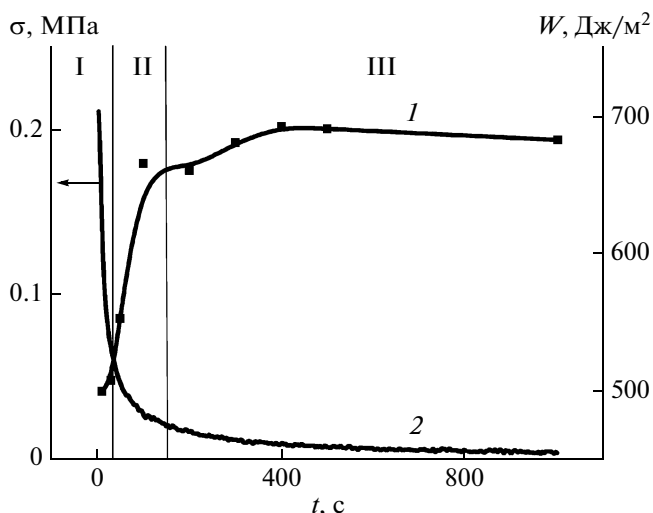


Рис. 7. Действие времени контакта на практическую работу адгезии (1) и величину пиков напряжения отрыва штока (2, 3) от адгезива DURO-TAK® 34-4230.

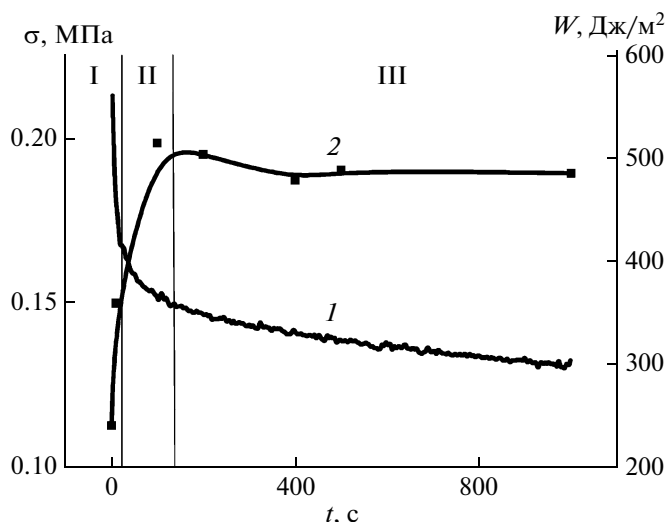
Форма кривых напряжение–деформация на стадии отрыва штока от поверхности адгезионной пленки характеризует механизм деформации адгезива в эксперименте по зондированию липкости [44], тогда как прочность адгезионной связи оценивают в терминах максимального усилия отрыва  $\sigma_{max}$  и количества механической энергии, затраченной на отрыв. Последняя величина называется “практической” работой адгезии и обозначается символом  $W$ . Влияние длительности контакта на величины  $\sigma_{max}$  и  $W$  для типичных представителей первой и второй групп АЧД – силиконового адгезива и адгезива на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол изображено на рис. 6 и 7 [31, 32].

Как показывает сравнение данных рис. 6 и 7 с величинами длительного времени релаксации, приведенными в таблице, установление адгезионной связи максимальной прочности для всех изученных в настоящей работе АЧД требует времени контакта, соответствующего величине длительного времени релаксации. Этот вывод полностью подтверждает справедливость уравнения (1) относительно предсказания связи между временами релаксации и адгезией АЧД.

Корреляция между кинетикой релаксации и нарастанием практической работы адгезии приведена на рис. 8 и 9 для тех же типичных представителей двух групп адгезивов. На кривых релаксации напряжения–прижатия адгезионной пленки видны три участка, соответствующие периодам быстрой, промежуточной и медленной релаксации. Во всех случаях достижение максимальной адгезионной прочности совпадает с окончанием



**Рис. 8.** Влияние времени контакта на практическую работу адгезии (1) и релаксация прижимающего напряжения (2) адгезива BIO-PSA® 7-4302. I – быстрая стадия, II – промежуточная стадия, III – медленная стадия.



**Рис. 9.** Сравнение релаксации прижимного напряжения (1) с изменением практической работы адгезии (2) в зависимости от времени контакта для АЧД на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол DURO-TAK® 34-4230. I – быстрая стадия, II – промежуточная стадия, III – медленная стадия.

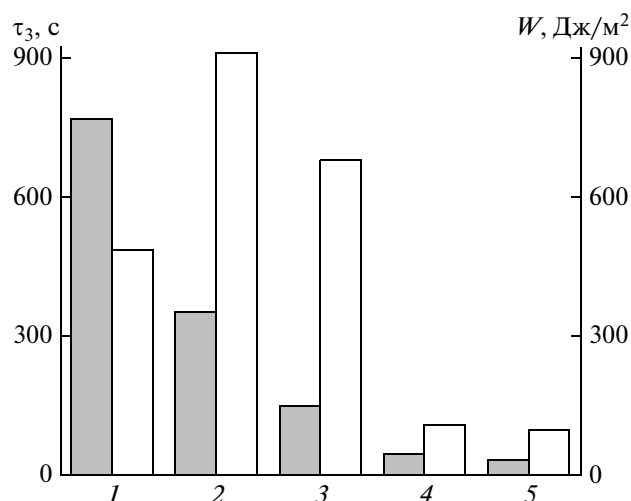
промежуточного периода и началом медленной релаксации.

Как следует из уравнения (1), высокая адгезия является результатом компромисса между величинами когезионной прочности, коэффициента диффузии и времени релаксации адгезива. Однако при переходе от стекол к жидкостям величины когезионной прочности и времени релаксации уменьшаются, тогда как коэффициент диффузии возрастает. Это означает, что сильная адгезия требует не как можно более длительного времени релаксации, а того времени релаксации, которое соответствует максимальной величине произведения  $\sigma_b^2 D \tau$ . Какая же величина времени релаксации является оптимальной для высокой адгезии?

Корреляция между величинами практической работы адгезии и длительного времени релаксации для всех АЧД, описанных в данном обзоре, продемонстрирована на рис. 10. Адгезия появляется, когда величина  $\tau_3$  начинает превышать 50 с, и растет, проходя через максимум для акрилового АЧД Gelva® 3011 при  $\tau_3 = 330–380$  с. Дальнейшее увеличение длительного времени релаксации ведет к постепенному снижению адгезии. Хорошая адгезия достигается, когда величина длительного времени релаксации находится в диапазоне от 150 до 800 с.

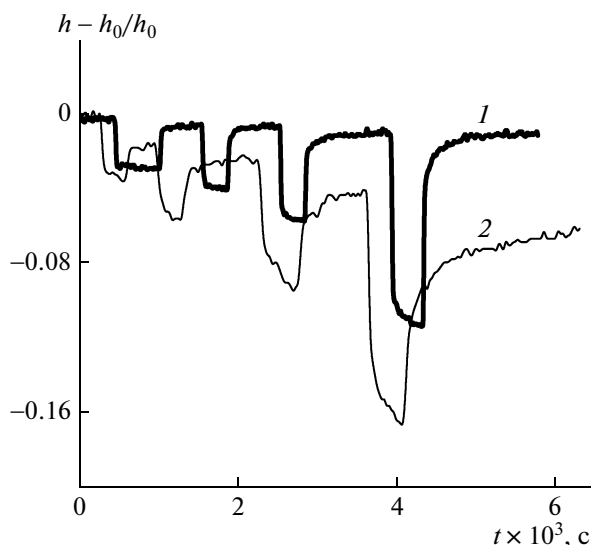
*Влияние релаксации адгезивов после снятия прижимающей нагрузки на адгезионные свойства*

На рис. 11 приведены кривые плоскопараллельного сжатия и упругого восстановления деформации для АЧД на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол и смеси высокомолекулярного ПВП с 36 мас. % ПЭГ 400 [30]. Деформационное поведение реальных АЧД (рис.



**Рис. 10.** Длительные времена релаксации (темные столбики) и практическая работа адгезии (светлые) для адгезивов DURO-TAK® 34-4230, триблок-сополимер стирол–изопрен–стирол (1), акриловый Gelva® 3011 (2), силиконовый BIO-PSA® 7-4302 (3) и двух сортов ПИБ – Oppanol B15 (4) и B12 (5).





**Рис. 11.** Профили плоскопараллельного сжатия и релаксации для АЧД на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол (1) и смеси ПВП с 36% ПЭГ (2) при ступенчатом возрастании прижимающей силы 0,5, 1, 2 и 5 Н.

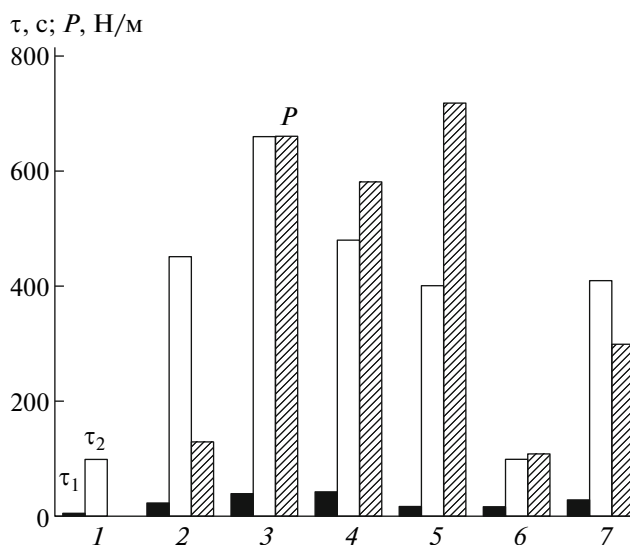
11) хорошо описывается моделью Бургерса, предложенной для деформации вязкоупругого тела [45].

Под действием сжимающей нагрузки зазор  $h$  между верхней (подвижной) и нижней (неподвижной) пластинами тестера, равный толщине пленки, постепенно уменьшается (рис. 11). Чем больше сжимающее усилие, тем больше сжатие. При сравнимой сжимающей нагрузке адгезив ПВП–ПЭГ сжимается в большей степени, чем АЧД на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол, указывая, что адгезив ПВП–ПЭГ мягче. Деформация образца под сжимающей нагрузкой частично обратима. После снятия прижимающего усилия образец частично восстанавливает первоначальную форму. Как видно на рис. 11, для АЧД на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол характерно лучшее упругое восстановление по сравнению с адгезивом ПВП–ПЭГ. Для последнего случая более выражена диссипация механической энергии за счет вязкого течения.

В соответствии с моделью Бургерса кривая упругого восстановления материала после снятия сжимающего усилия описывается суммой экспонент [45]:

$$J = J_0 + \sum_{i=1}^{i=n} J_i (1 - e^{-t/\tau_i}), \quad (3)$$

где  $J$  – податливость материала ( $\text{Па}^{-1}$ ),  $\tau$  – время запаздывания (с). При  $t \rightarrow \infty$   $J_0 \rightarrow 0$ . Для расчета соответствующего модуля релаксации условно примем, что  $G_i = 1/J_i$ . Для всех использованных

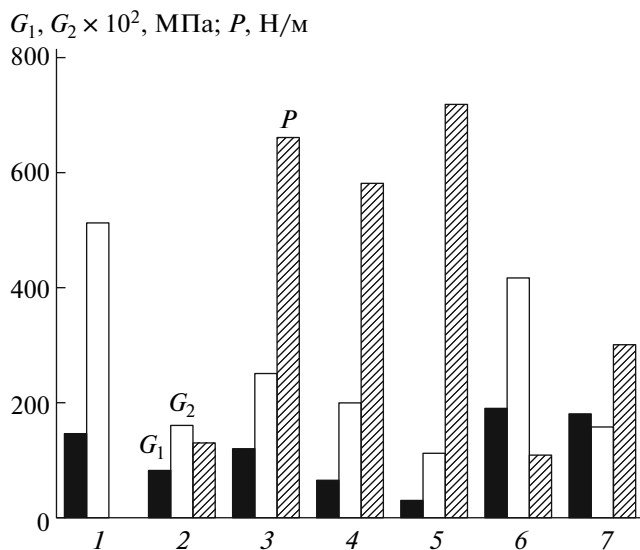


**Рис. 12.** Влияние пластификаторов (Изолен И и низкомолекулярный ПИБ) и клеящего агента (Реголит Р) на времена запаздывания  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и адгезию отслаивания  $P$  для адгезивов на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол, БК и адгезива сравнения DURO-TAK 34-4230: 1 – триблок-сополимер стирол–изопрен–стирол, 2 – триблок-сополимер + И, 3 – триблок-сополимер + Р, 4 – триблок-сополимер + И + Р, 5 – DURO-TAK 34-4230, 6 – БК, 7 – БК + ПИБ.

в данной работе адгезивов кривые упругого восстановления деформации после снятия сжимающего усилия хорошо описываются суммой двух экспонент, т.е. кратким  $\tau_1$  и длительным  $\tau_2$  временами запаздывания.

Корреляция между релаксационными и адгезионными свойствами АЧД на стадии релаксации адгезива после снятия прижимающего давления представлена на рис. 12 и 13. В исходном состоянии триблок-сополимер стирол–изопрен–стирол и бутилкаучук (БК) обладают незначительными адгезионными свойствами. Однако смешение триблок-сополимера с пластификатором (Изоленом И) и клеящим агентом (Регалитом Р), а также пластификация бутилкаучука низкомолекулярным ПИБ приводят к появлению адгезии. Пластификация триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол позволяет получить липкие смеси со сравнительно низкой адгезией, для улучшения которой требуется введение клеящего агента. В то же время пластификация бутилкаучука увеличивает адгезию, в результате чего добавления клеящего агента не требуется.

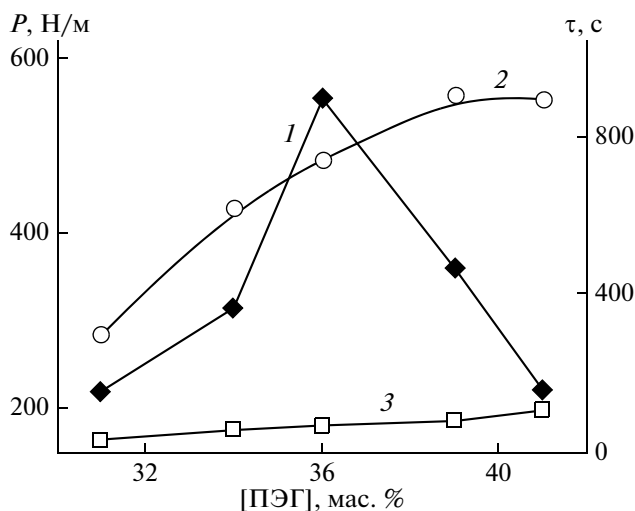
В качестве АЧД сравнения, обладающего оптимальной адгезией, использовали коммерческий АЧД на основе триблок-сополимера стирол–изопрен–стирол DURO-TAK 34-4230, для которого прочность адгезии отслаивания  $P$  под углом  $180^\circ$  составляет порядка 775 Н/м. Релакса-



**Рис. 13.** Действие пластификаторов (И и низкомолекулярного ПИБ), а также клеящего агента (P) на модули релаксации и адгезию отслаивания  $P$  триблочносополимера стирол–изопрен–стирол, БК и адгезива сравнения DURO-TAK 34-4230. 1 – триблочносополимер стирол–изопрен–стирол, 2 – триблочносополимер + И, 3 – триблочносополимер + P, 4 – триблочносополимер + И + P, 5 – DURO-TAK 34-4230, 6 – БК, 7 – БК + ПИБ.

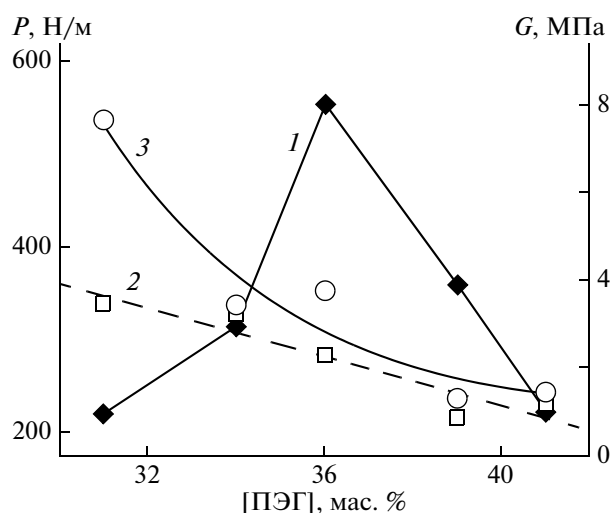
ционные свойства этого эталонного АЧД характеризуются следующими показателями:  $\tau_1 = 17$  с,  $G_1 = 0.74$  МПа и  $\tau_2 = 356\text{--}400$  с,  $G_2 = 2.48$  МПа (рис. 12 и 13).

Адгезионные свойства смесей ПВП–ПЭГ можно регулировать изменением концентрации ПЭГ. Влияние концентрации ПЭГ на адгезию отслаивания  $P$  пленок ПВП–ПЭГ от ПЭ-субстрата, а также на их релаксационные свойства показано на рис. 14 и 15. Величина адгезии отслаивания проходит через максимум при содержании ПЭГ в смеси 36 мас. %. Максимальная адгезия соответствует составу смеси, в которой полностью сформирован стехиометрический комплекс ПВП–ПЭГ [19–23]. Дальнейшее повышение концентрации ПЭГ приводит к пластификации комплекса несвязанным ПЭГ. Малое время запаздывания лишь относительно слабо увеличивается с ростом концентрации ПЭГ в смеси, тогда как длительное время запаздывания возрастает существенно (рис. 14). Как следует из рис. 14 и 15, максимальная адгезия наблюдается в смесях с содержанием ПЭГ 34–39%, когда времена запаздывания лежат в пределах 10–65 и 120–450 с, а величины соответствующих модулей релаксации изменяются между 0.5–2.6 и 0.8–3.8 МПа. Релаксационные свойства смеси ПВП с 36% ПЭГ 400 характеризуются  $\tau_1 = 26\text{--}46$  с,  $G_1 = 1.30\text{--}2.17$  МПа и  $\tau_2 = 325\text{--}430$  с,  $G_2 = 2.94\text{--}3.3$  МПа.



**Рис. 14.** Адгезия отслаивания  $P$  под углом  $180^\circ$  (1) и времена запаздывания  $\tau_1$  (2) и  $\tau_2$  (3) адгезивов на основе смеси ПВП–ПЭГ.

В области концентрации ПЭГ 31–34%, в которой наблюдается преимущественно адгезионный механизм отслаивания пленки АЧД от субстрата [34], рост адгезии всегда сопровождается существенным увеличением длительного времени запаздывания (рис. 14). При концентрациях ПЭГ  $> 36\%$ , при которых разрушение адгезионного соединения происходит преимущественно по когезионному механизму, величина длительного времени запаздывания продолжает возрастать значительно слабее, тогда как адгезия начинает уменьшаться. В гидрофильных адгезивах ПВП–ПЭГ наилучшая адгезия наблюдается при длительном времени запаздывания 325–445 с.



**Рис. 15.** Действие концентрации ПЭГ на адгезию отслаивания  $P$  под углом  $180^\circ$  (1) и модули, соответствующие малым  $G_1$  (2) и длительным  $G_2$  (3) временам запаздывания для адгезивов ПВП–ПЭГ.

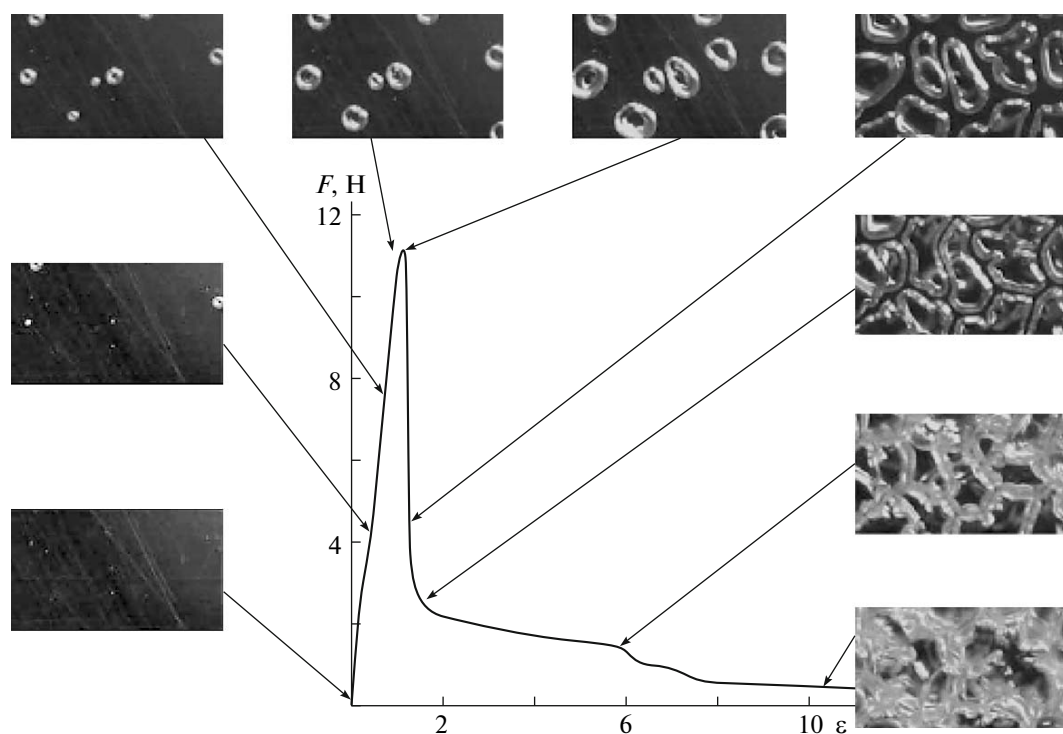


Рис. 16. Кривая напряжение–деформация и микромеханика разрушения адгезионного соединения системы ПВП–ПЭГ (36 мас. %) по данным зондирования липкости [46]. Скорость поднятия штока 1 мкм/с.

Обобщение данных, приведенных в этом разделе как для гидрофобных, так и для гидрофильных адгезивов, позволяет сформулировать следующие релаксационные критерии чувствительной к давлению адгезии.

1. Релаксационное поведение АЧД после снятия давления предпочтительно характеризуется двумя временами запаздывания в диапазонах 10–70 и 300–660 с соответственно.

2. Для наилучшей адгезии модуль релаксации  $G_2$ , соответствующий длительному времени запаздывания, предпочтительно должен быть больше модуля  $G_1$ , соответствующего малому времени запаздывания. Величины  $G_2$  и  $G_1$  являются мерами энергии, поглощенной на преимущественно крупномасштабную и мелкомасштабную деформацию АЧД, а количество поглощенной механической энергии служит мерой прочности адгезионных соединений. Это означает, что для адгезии особенно важны механизмы крупномасштабной деформации, которые в свою очередь требуют вклада высокой молекулярной подвижности.

3. Оптимальная адгезия достигается, когда абсолютные величины модулей  $G_2$  и  $G_1$  составляют 2.5–3.3 и 0.70–2.20 МПа.

Таким образом, как и на стадии формирования адгезионного соединения под прижимающей нагрузкой, так и после снятия ее в полном соответствии с предсказанием уравнения (1) адгезия АЧД

требует вклада релаксационных процессов, характеризующихся преимущественно длительным временем запаздывания.

#### *Релаксационные процессы, сопровождающие разрушение адгезионных соединений*

В эксперименте по зондированию липкости АЧД на основе смеси ПВП–ПЭГ микроскопический механизм, сопровождающий отрыв под углом  $90^\circ$  плоского жесткого субстрата (штока) от пленки адгезива, разделяется на четыре стадии (рис. 16) [46]. На первой происходит гомогенная деформация адгезива до достижения максимального разрывного усилия (максимум на кривой). На второй стадии в области максимума на кривой напряжение–деформация наблюдается кавитация адгезионной пленки. На микрофотографиях, представленных на рис. 16 и сделанных в направлении приложенного разрывающего усилия, образующиеся полости выглядят как белые пятна, тогда как сплошной адгезионный слой образует темный фон. На третьей стадии происходит быстрый латеральный рост полостей. Этот процесс сопровождается снижением разрывного усилия вплоть до достижения плато, когда увеличение размеров полостей замедляется. Наконец, на последней стадии наблюдаются удлинение и уменьшение толщины стенок между полостями, их слияние и удлинение образовавшихся таким об-

разом фибрилл. Эта последняя стадия процесса разрушения адгезионного соединения называется фибрилляцией [44]. Такой механизм разрушения адгезионного соединения типичен для любых АЧД [44]. Таким образом, стадия разрушения адгезионного соединения в свою очередь представляет собой многостадийный процесс.

Релаксация адгезионного полимера вносит вклад во все стадии процесса разрушения адгезионного соединения. Для характеристики релаксации как свойства материала обычно принимается во внимание только область линейной деформации. Однако на стадии отрыва штока от поверхности пленки адгезива деформации растяжения достигают многие сотни и даже тысячи процентов. Поэтому ниже будет изучена релаксация АЧД при больших деформациях растяжения. В связи с этим измеренные величины не могут рассматриваться лишь только как релаксационные свойства материала, а должны также интерпретироваться как характеристики процесса разрушения адгезионного соединения, которые зависят от условий проведения данного процесса, например от скорости растяжения пленки адгезива. Чтобы избежать путаницы определяемых таким образом релаксационных характеристик АЧД на разных стадиях разрыва адгезионной связи с истинными свойствами адгезионного материала, в дальнейшем будем называть времена и модули релаксации характеристическими временами  $\tau$  и модулями  $E$  упругого восстановления.

Учитывая сказанное, описанное ниже исследование ставит своей целью получить ответы на вопросы, которые обычно не возникают в рамках классического изучения релаксации: как релаксация зависит от скорости отрыва адгезионной пленки от субстрата, как меняется механизм релаксации по мере одноосного растяжения адгезива?

Другая отличительная особенность нашего исследования заключается в том, что релаксация всегда рассматривается в контексте адгезии. С этой целью в качестве объекта изучения снова обращаемся к смесям ПВП–ПЭГ, их адгезию легко регулировать в широких пределах изменением состава смеси.

Релаксация адгезива ПВП–ПЭГ хорошо описывается уравнением [42]

$$E_t = E_{eq} + \sum_{i=1}^{i=n} E_i \exp(-t/\tau_i) \quad (4)$$

( $E_i$  – релаксационные модули растяжения). Как и триблок-сополимер стирол–изопрен–стирол, смеси ПВП–ПЭГ относятся ко второй группе адгезивов, которые запасают энергию в ходе образования адгезионного соединения и релаксируют до достижения остаточного напряжения  $E_{eq}$ .

В зависимости от состава композиций и условий эксперимента (скорости растяжения) кривые релаксации адгезивов ПВП–ПЭГ адекватно описываются суммой двух или трех экспонент. Характеристика релаксационного поведения текучих смесей, содержащих 41% ПЭГ, а также других смесей при малой скорости деформации требует введения трех экспонент, тогда как во всех других случаях адекватное описание процесса релаксации может быть получено двумя экспонентами в уравнении (4). По этой причине ниже будет рассмотрено влияние относительного удлинения на релаксацию смеси ПВП с 36% ПЭГ, принимая во внимание два характеристических времени упругого восстановления, тогда как эффекты скорости растяжения и состава смесей ПВП–ПЭГ анализируются с помощью трех экспонент.

Рисунки 17–19 иллюстрируют влияние относительного удлинения пленок смеси ПВП с 36% ПЭГ 400 и скорости их одноосного растяжения на величины характеристических времен и модулей упругого восстановления. Оба значения характеристических времени упругого восстановления  $\tau_1$  и  $\tau_2$  увеличиваются по мере относительного удлинения образца и повышения скорости растяжения (рис. 17). С ростом скорости деформирования эта зависимость становится более выраженной. Величины характеристического равновесного модуля упругого восстановления показаны на рис. 18. При низкой скорости растяжения (10 мм/мин)  $E_{eq}$  увеличивается. Наибольший рост наблюдается при степенях растяжения  $\varepsilon = 1-2$ , при которых  $E_{eq}$  повышается от 0 до 90 кПа. По мере дальнейшего растяжения рост  $E_{eq}$  замедляется. При высокой скорости растяжения (100 мм/мин) равновесный характеристический модуль увеличивается со степенью растяжения почти линейно. В области  $\varepsilon = 2-4$  величины модуля практически не зависят от скорости деформирования.

Равновесный модуль упругого восстановления  $E_{eq}$  характеризует количество энергии, запасенной адгезионным материалом под прижимающим усилием на стадии образования адгезионного соединения. При малой скорости растяжения материал успевает отрелаксировать в процессе деформации, и количество запасенной энергии не велико. Такое поведение типично для вязких жидкостей и несшитых линейных полимеров. При растяжении со скоростью 100 мм/мин материал ведет себя как сшитый эластомер, запасая упругую энергию в процессе деформации. По мере деформирования адгезива способность запасать энергию увеличивается, и при  $\varepsilon = 2-4$  значения  $E_{eq}$  уже не зависят от скорости деформации.

Влияние степени и скорости деформации на величины характеристических модулей восстановления, соответствующих различным време-

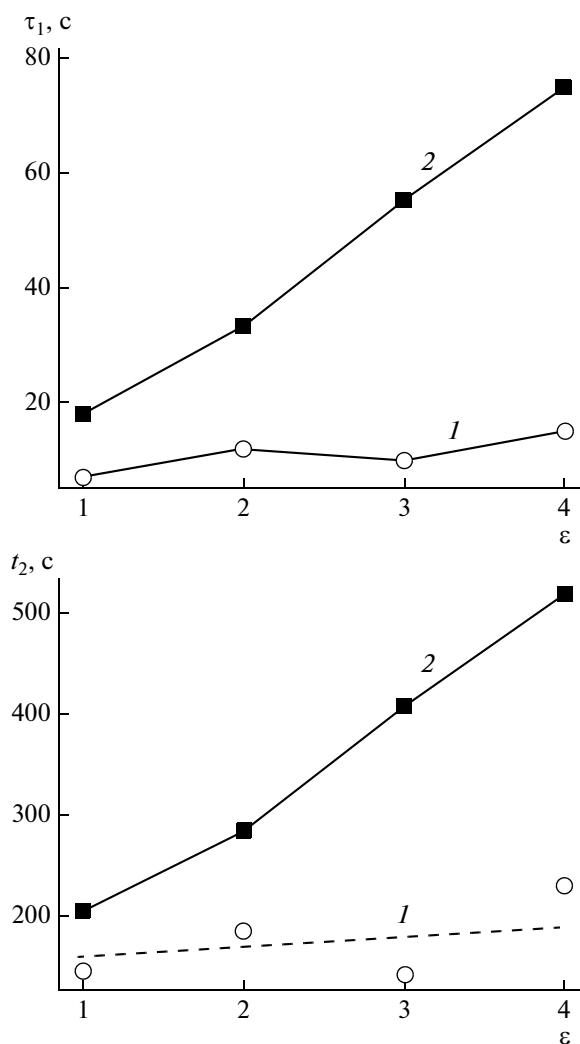


Рис. 17. Влияние относительного удлинения при скорости растяжения 10 (1) и 100 мм/мин (2) на характеристические времена упругого восстановления для смеси ПВП с 36 мас. % ПЭГ.

нам упругого восстановления, показаны на примере  $E_1$  на рис. 19. При медленном растяжении значения  $E_1$  и  $E_2$  слабо понижаются по мере растяжения адгезива, тогда как при быстрой деформации они резко возрастают.

Влияние скорости растяжения на релаксацию адгезива ПВП–ПЭГ при фиксированной величине относительного удлинения 300% ( $\epsilon = 3$ ) показано на рис. 20–22. Десятикратное увеличение скорости деформации от 10 до 100 мм/мин не влияет на величины малых и промежуточных времен упругого восстановления, характеризующих быстрые релаксационные процессы. Однако длительное время восстановления имеет тенденцию уменьшаться с повышением скорости растяжения (рис. 20). Равновесный модуль упругого восстановления возрастает при относительно мед-

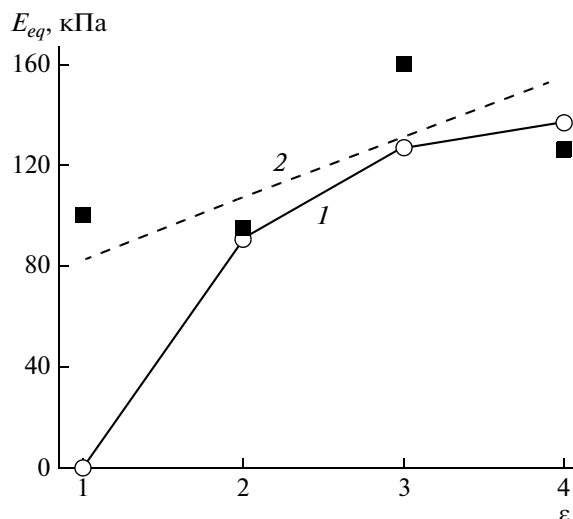


Рис. 18. Влияние относительного удлинения  $\epsilon$  и скорости растяжения на величины равновесного характеристического модуля упругого восстановления  $E_{eq}$  адгезива ПВП с 36 мас. % ПЭГ-400. 1 – 10 мм/мин, 2 – 100 мм/мин.

ленном растяжении, достигая предельной величины при деформировании со скоростью от 50 до 100 мм/мин (рис. 21). Характеристические модули восстановления  $E_1$  и  $E_2$ , соответствующие малым и промежуточным временам восстановления, увеличиваются со скоростью деформации, тогда как  $E_3$  уменьшается (рис. 22).

Представленные данные свидетельствуют о том, что условия процесса разрыва адгезионного соединения АЧД с субстратом, такие как степень и скорость деформации, существенно влияют на релаксацию. Эффект увеличения степени растяжения демонстрирует синергизм с действием скорости деформации. Релаксационное поведение контролируется двумя факторами: длительным характеристическим временем упругого восстановления и величиной равновесного характеристического модуля восстановления. Время упругого восстановления увеличивается с ростом степени деформации адгезива и уменьшается с повышением скорости деформирования. Величина характеристического модуля возрастает в обоих случаях [32].

Как видно на рис. 23, длительное характеристическое время упругого восстановления уменьшается с увеличением концентрации ПЭГ в смесях с ПВП от 30 до 45%, в которых адгезия проходит через максимум при содержании ПЭГ 36%. Величины малого и промежуточного времен восстановления практически не зависят от состава смеси. Таким образом, в соответствии с уравнением (1) именно медленные релаксационные процессы ответственны за адгезию АЧД на стадии разрушения адгезионного соединения. Равновес-

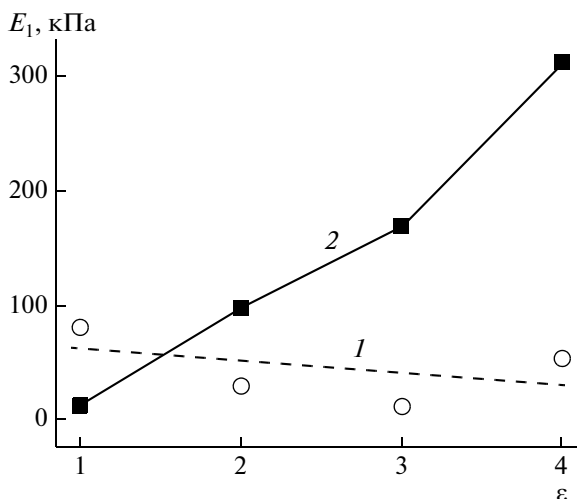


Рис. 19. Взаимосвязь между характеристическим модулем упругого восстановления  $E_1$ , относительным удлинением и скоростью растяжения смеси ПВП с 36 мас. % ПЭГ 10(1) и 100 мм/мин (2).

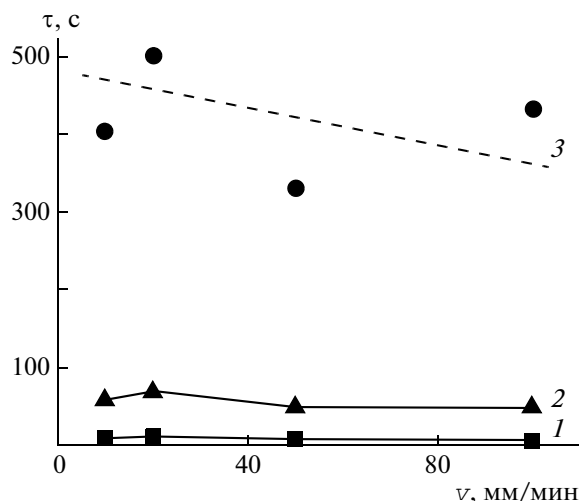


Рис. 20. Влияние скорости растяжения  $v$  на характеристические времена  $\tau_1$  (1),  $\tau_2$  (2) и  $\tau_3$  (3) упругого восстановления адгезива ПВП–ПЭГ.  $\varepsilon = 3$ .

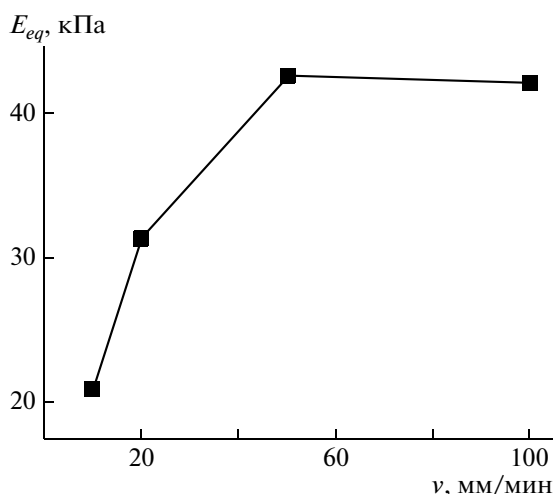


Рис. 21. Равновесный характеристический модуль упругого восстановления как функция скорости растяжения  $v$  модельного АЧД на основе смеси ПВП с 36% ПЭГ.  $\varepsilon = 3$ .

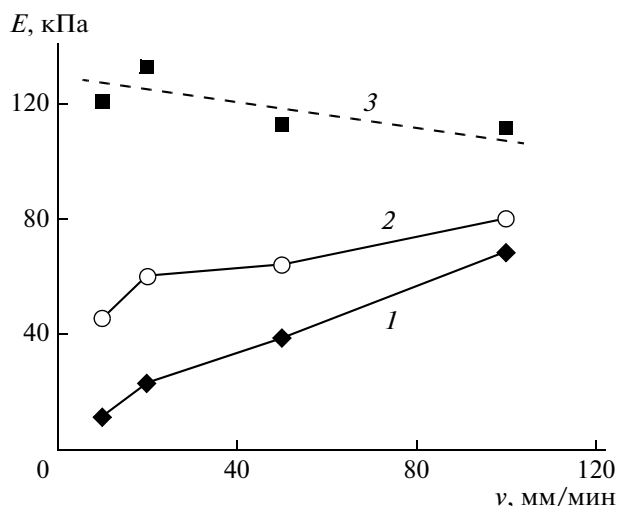
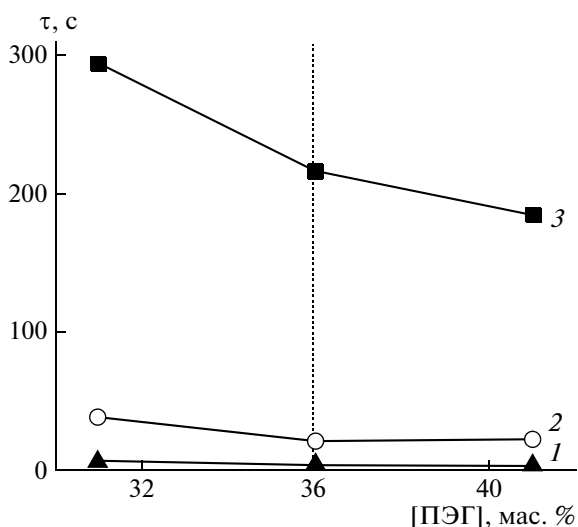


Рис. 22. Влияние скорости растяжения  $v$  на характеристические модули  $E_1$  (1),  $E_2$  (2) и  $E_3$  (3) упругого восстановления адгезива ПВП–ПЭГ.  $\varepsilon = 3$ .

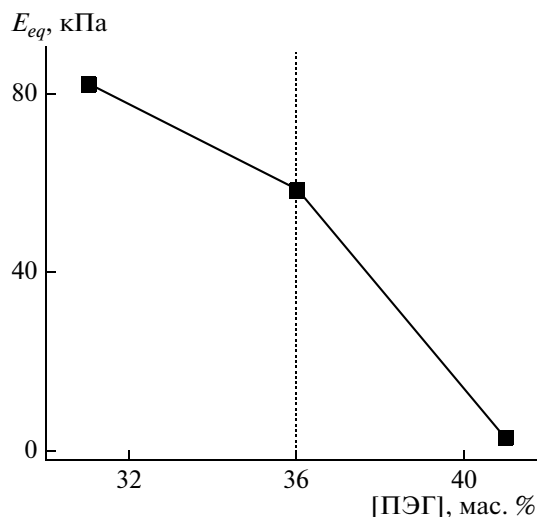
ный характеристический модуль упругого восстановления, определяющий количество запасенной в ходе деформации адгезива энергии, уменьшается по мере повышения концентрации пластификатора ПЭГ (рис. 24), так же как и модули, соответствующие различным характеристическим временам восстановления (рис. 25). Данные на рис. 23–25 показывают, какие релаксационные свойства АЧД на стадии разрыва адгезионной связи благоприятствуют высокой адгезии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чувствительная к давлению адгезия представляет собой непрерывный процесс, состоящий из трех последовательных стадий: образования адгезионного соединения под действием внешнего давления, релаксации адгезива после снятия прижимающего усилия и разрушения адгезионной связи под действием усилия отрыва. Релаксация адгезионного материала является механизмом, обеспечивающим связь между свойствами адге-



**Рис. 23.** Характеристические времена упругого восстановления  $\tau_1$  (1),  $\tau_2$  (2) и  $\tau_3$  (3) для адгезивов ПВП – ПЭГ различного состава. Пунктирной линией отмечена композиция, обладающая максимальной адгезией. Скорость растяжения 100 мм/мин,  $\varepsilon = 3$ .



**Рис. 24.** Влияние содержания ПЭГ в смесях с ПВП на величину равновесного характеристического модуля упругого восстановления. Пунктирной линией отмечена композиция, обладающая максимальной адгезией. Скорость растяжения 100 мм/мин,  $\varepsilon = 3$ .

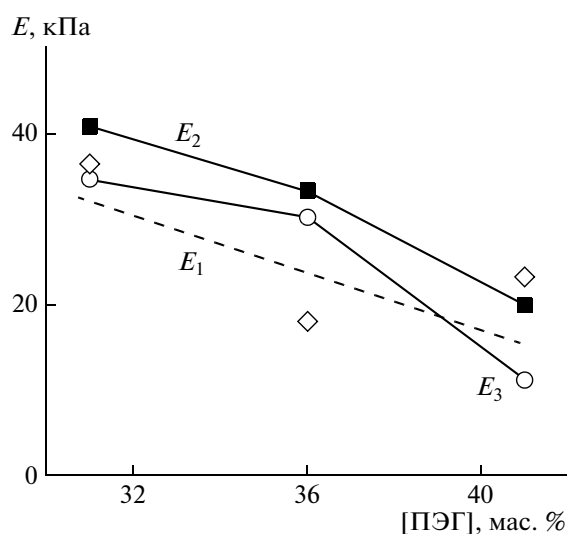
жива на каждой последующей стадии адгезионно-го процесса.

По релаксационным свойствам на стадии формирования адгезионного соединения все изученные АЧД можно разделить на две группы. Текучие адгезивы первой группы демонстрируют относительно быструю и полную релаксацию напряжения сжатия, тогда как упругие адгезивы второй группы релаксируют значительно медленнее и запасают часть механической энергии под действием прижимающей нагрузки. В полном соответствии с уравнением (1) высокая адгезия требует вклада релаксационных процессов, характеризуемых величиной длительного времени релаксации 150–800 с. Минимальные значения длительного времени релаксации характерны для текучих АЧД, тогда как максимальными величинами длительного времени релаксации обладают упругие сетчатые адгезивы.

На стадии упругого восстановления деформации АЧД после снятия прижимающего усилия, для которой характерна деформация сдвига, чувствительная к давлению адгезия требует вклада релаксационных процессов, описываемых двумя временами запаздывания, отличающимися друг от друга в  $\sim 10$  раз. Малые времена запаздывания (10–70 с) отвечают скорости высвобождения механической энергии, запасенной в процессе восстановления равновесной конформации макромолекул адгезива. Длительные времена запаздывания (300–660 с) отражают вклад крупномасштабного преобразования надмолекулярной структуры адгезива, которое связано с трансляци-

онным движением и самодиффузией полимерных сегментов и макромолекул адгезива.

Релаксационные процессы, сопровождающие последнюю стадию разрушения адгезионного соединения, определяются не только свойствами АЧД, но существенно зависят также от степени и скорости деформирования адгезионного материала. Однако и на этой стадии жизни адгезионного соединения решающий вклад в адгезию АЧД вносят медленные релаксационные процессы, характеризующиеся длительными временами упругого



**Рис. 25.** Характеристический модуль восстановления адгезивов ПВП–ПЭГ различного состава. Скорость растяжения 100 мм/мин,  $\varepsilon = 3$ .

восстановления деформации адгезива. Полученные данные подтверждают справедливость уравнения (1) в описании вклада релаксационных процессов в адгезию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology / Ed. by D. Satas, Warwick, Rhode Island: Satas and Associates, 1999.
- Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein, Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009.
- The Mechanics of Adhesion / Ed. by D.A. Dillard, A.V. Pocius. Amsterdam; Boston; London; Elsevier, 2002.
- Fundamentals of Pressure Sensitivity // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein, Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009.
- Soboleva O.A., Semakov A.V., Antonov S.V., Kulichikhin V.G.* // Fundamentals of Pressure Sensitivity // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009. P. 1.1–1.24.
- Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009.
- Applications of Pressure-Sensitive Products // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009.
- Good R.J., Chaudhury M.K., van Oss C.J.* // Fundamentals of Adhesion / Ed. by L.H. Lee. New York: Plenum Press, 1991.
- Chaudhury M.K.* // Mater. Sci. Eng. 1996. V. R16. P. 97.
- Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Химия, 1960.
- Vasenin R.M.* // Adhesive Age. 1965. V. 8(5). P. 18.
- Vasenin R.M.* // Adhesive Age. 1965. V. 8(5). P. 30.
- Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
- Creton C., Schach R.* // Fundamentals of Pressure-Sensitivity // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009. P. 2.1 – 2.23.
- Deryaguin B.V., Smilga V.P.* // Adhesion, Fundamentals and Practice. London: McLaren and Son, 1969. P. 152.
- Кинлок Э.* Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991.
- Adhesion Science and Engineering. Surfaces. Chemistry and Application / Ed. by M.K. Chaudhury, A.V. Pocius. Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2002.
- Dahlquist C.A.* // Treatise on Adhesion and Adhesives / Ed. by R.L. Patrick. New York: Marcel Dekker, 1969. V. 2. P. 219.
- Feldstein M.M.* // Fundamentals of Pressure-Sensitivity // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009. P. 10.1–10.43.
- Фельдштейн М.М.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1905.
- Feldstein M.M., Roos A., Chevallier C., Creton C., Dormidontova E.D.* // Polymer. 2003. V. 44. № 6. P. 1819.
- Feldstein M.M., Shandryuk G.A., Platé N.A.* // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 971.
- Feldstein M.M., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A., Platé N.A.* // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 981.
- Novikov M.B., Roos A., Creton C., Feldstein M.M.* // Polymer. 2003. V. 44. № 12. P. 3559.
- Li Y., Zhang R., Chen H., Zhang J., Suzuki R., Ohdaira T., Feldstein M.M., Jean Y.C.* // Biomacromolecules. 2003. V. 4. P. 1856.
- Feldstein M.M.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7719.
- Feldstein M.M., Cleary G.W., Platé N.A.* // Developments in Pressure-Sensitive Products / Ed. by I. Benedek. Boca Raton; London; New York: CRC Taylor & Francis, 2006. P. 473–503.
- Feldstein M.M., Cleary G.W., Singh P.* // Technology of Pressure-Sensitive Adhesives and Products // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009. P. 7.1–7.80.
- Фельдштейн М.М., Куреева П.Е., Киселева Т.И., Гдалин Б.Е., Новиков М.Б., Аносова Ю.В., Шандрюк Г.А., Singh P., Cleary G.W.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 7. С. 1137.
- Novikov M.B., Borodulina T.A., Kotomin S.V., Kulichikhin V.G., Feldstein M.M.* // J. Adhesion. 2005. V. 81. № 1. P. 77.
- Novikov M.B., Gdalin B.E., Anosova J.V., Feldstein M.M.* // J. Adhesion. 2008. V. 84. № 2. P. 164.
- Feldstein M.M., Novikov M.B., Creton C.* // Fundamentals of Pressure Sensitivity // Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009. P. 11.1–11.62.
- Feldstein M.M., Creton C.* // Pressure-Sensitive Design. Theoretical Aspects / Ed. by I. Benedek. Leiden; Boston; VSP-Brill: 2006. P. 27–62.
- Chalykh A.A., Chalykh A.E., Novikov M.B., Feldstein M.M.* // J. Adhesion. 2002. V. 78. № 8. P. 667.
- Feldstein M.M., Kulichikhin V.G., Kotomin S.V., Borodulina T.A., Novikov M.B., Roos A., Creton C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. P. 522.
- Hammond F.H.* // ASTM Spec. Techn. Publ. 1964. V. 360. P. 123.



37. *Zosel A.* // *Advances in Pressure-Sensitive Adhesive Technology* / Ed. by D. Satas. Warwick, Rhode Island: Satas and Associates, 1992. V. 1.
38. *Zosel A.* // *J. Adhesion Sci. Technol.* 1997. V. 11. № 11. P. 1447.
39. *Creton C., Leibler L.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. P. 545.
40. *Lakrout H., Sergot P., Creton C.* // *J. Adhesion.* 1999. V. 69. P. 307.
41. *Creton C., Fabre P.* // *Adhesion Science and Engineering. The Mechanics of Adhesion* / Ed. by D.A. Dillard, A.V. Pocius. Amsterdam; Boston; London; Elsevier: 2002.
42. *Ferry J.D.* *Viscoelastic Properties of Polymers.* New York: Wiley, 1980.
43. *Tshoegl N.W.* // *Mechan. Time-Depend. Materials.* 1997. V. 1. P. 3.
44. *Creton C., Shull K.R.* // *Fundamentals of Pressure Sensitivity. Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives and Products* / Ed. by I. Benedek, M.M. Feldstein. Boca Raton; London; New York; CRC – Taylor and Francis, 2009. P. 6.1–6.24.
45. *Schramm G.A.* *Practical Approach to Rheology and Rheometry.* Karlsruhe: Haake Rheometers, 1994. P. 104.
46. *Roos A., Creton C., Novikov M.B., Feldstein M.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002 V. 40. P. 2395.

УДК 541.64:542.954

## POLY(ETHER ETHER KETONE) DERIVATIVE MEMBRANES – A REVIEW OF THEIR PREPARATION, PROPERTIES AND POTENTIAL

© 2009 г. Johannes Carolus Jansen and Enrico Drioli

*Institute on Membrane Technology, ITM-CNR, Via P. Bucci 17/C, 87030 Rende (CS), Italy  
e-mail: e.drioli@itm.cnr.it.*

**Abstract**—The present paper gives an overview of the properties and performance of membranes of a poly(ether ether ketone) derivative with a cardo group in the chain, known in the literature as PEEKWC or PEK-C. This is one of the typical examples of a new polymer, emerged in the last two decades, with the potential to be applied as a membrane material in a wide range of application fields. Due to the presence of the cardo group in the backbone, the polymer is soluble in several common organic solvents, in contrast to the traditional poly(ether ketone) (PEK) and poly(ether ether ketone) (PEEK). It is therefore much versatile and its solubility allows the use of nonsolvent-induced phase inversion techniques to prepare membranes with a wide range of different morphologies and transport characteristics. The present review will show the current state of the art and will testify that PEEKWC offers interesting perspectives in especially the fields of gas separation, biomedical applications and – in its sulfonated form – in fuel cells. Examples of successful application in microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, pervaporation, membrane contactors, catalytic membranes and some other applications, such as packaging and molecular imprinting will also be shown.

### FOREWORD

From the early stage of membrane research activities, polymer scientists have been interested in exploring the potentialities of their materials in developing new selective and permeable membranes, to be utilised in a large variety of different operations and industrial applications. **Prof. Nikolai Platé** was one of those outstanding polymer scientists who anticipated the future of polymeric membranes in the biomedical fields, in gas separations and various other areas. As an expert in polymer chemistry and polymer physics, his intuitions permitted the creation of an important membrane research activity at his Institute, which spread out over various Russian Research Centres in the subsequent years. It is a pleasure and an honour to dedicate this manuscript to his name.

### INTRODUCTION

In the last several decades, membrane-based operations have grown in importance in an increasing number of separation processes because of several advantages over the traditional technologies, also in important fields like water treatment, gas separation, food and beverage processing etc. Since the development of the first asymmetric cellulose acetate membranes by Loeb and Sourirajan [1], which enabled the achievement of fluxes of practical interest also for commercial applications, the polymeric membrane market has been dominated by a relatively small number of either rubbery, glassy or semi-crystalline polymers. By far the most common rubber is poly(dimethyl siloxane) (**PDMS**), which is mainly used in gas and vapour separation and in pervaporation. Semi-crystal-

line polymers such as polyamide (**PA**), polyethylene (**PE**), polypropylene (**PP**), poly(vinylidene fluoride) (**PVDF**) and poly(tetrafluoro ethylene) (**PTFE**) are mostly used for porous micro- and ultrafiltration (**UF**) membranes, because the crystalline domains would be impenetrable for diffusive transport in their dense membranes. Only amorphous glassy polymers find widespread application in the entire range from dense to porous membranes. Some of the most common glassy polymers used as membrane materials are commercial polymers like cellulose acetate (**CA**), polyimides (**PI**), poly(ether imide)s (**PEI**), polycarbonate (**PC**), polysulfone (**PSf**) and polyethersulfone (**PES**). The membrane market is dominated by the same polymers since years, without great changes.

At the same time, thanks also to polymer scientists like **Nikolai Platé**, there has been a continuous search for new materials, leading for instance to the evaluation of more sophisticated polymers such as glassy poly(vinyltrimethylsilane) [2] and amorphous polyacetylenes [3, 4] with a high free volume and consequently high permeability, or glassy perfluoropolymers [5] for applications which require a particular chemical or physical stability. Also the booming interest in sulfonated polymers such as Nafion<sup>®</sup> for fuel cell applications, driven by the search for alternative energy sources and conversion technologies, is a good example of how new polymeric membrane materials may be developed.

Whereas for instance perfluoropolymer membranes with their particular properties may open new markets, occasionally new polymers are presented that can simply compete with currently used commercial materials with similar properties. A typical

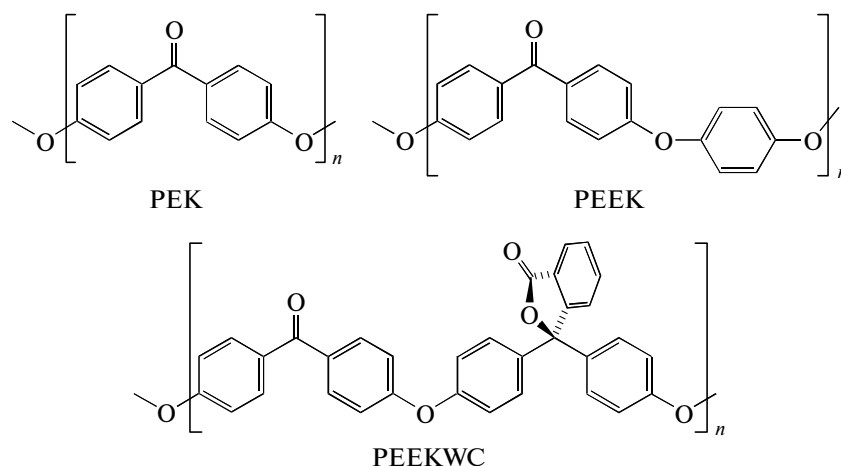


Fig. 1. Chemical structure of semi-crystalline PEK and PEEK, and amorphous glassy PEEKWC or PEK-C.

example is the poly(ether ether ketone) with phthalide-cardo group [6], obtained by solution polycondensation of phenolphthalein and dichlorobenzophenone, and in the literature usually abbreviated as PEEKWC or PEK-C (Fig. 1). As yet the polymer is not commercially available on the world market and its future applicability will depend on the necessity of EINECS/ELINCS registration and, for food or biomedical applications, on its eventual FDA approval. Nevertheless, it presents a series of favourable properties which makes it a truly interesting candidate as a new membrane material. An overview of properties and of potential application fields is described below.

#### Unsubstituted poly(ether ketone)s versus PEEKWC

The members of the polyetherketone family, such as poly(ether ketone) and poly(ether ether ketone), are generally semi-crystalline and are characterized by an extremely high thermal stability while they are virtually insoluble in common organic solvents and at low temperature. Generally, in organic solvents their solubility is limited to those solvents with boiling points higher than their own melting point, mainly because of their insoluble crystalline fraction. Indeed, only few examples of polyetherketone membranes have been reported, using very harsh conditions for their preparation. For instance solutions of PEK can be prepared in concentrated sulfuric acid [7–9], which might slightly sulfonate the polymer and thus facilitate its dissolution. Indeed, substituted PEEKs have a higher solubility in organic solvents than the parent polymer [10] because they are often amorphous. Also PEEKWC is an amorphous glassy polymer with quite similar properties as PES and PSf. It is miscible with the latter [11]. The  $T_g$  of PEEKWC was reported to be 228°C, and it also exhibits a secondary transition ( $\beta$ -transition) at about 70°C, which coincides with a small

change in the activation energy for the permeation of large penetrant molecules [12]. It may further present considerable enthalpy relaxation [13], and it can be foreseen that physical aging will cause time-dependent changes in the free volume and the transport properties.

#### Applications of PEEKWC

The amorphous character of PEEKWC, due to the presence of the bulky phenolphthalein moiety, which prevents regular packing of the polymer chains in a crystal lattice, confers it a good solubility in several common organic solvents, enabling the preparation of membranes by simple solution casting methods [14], while the polymer maintains the excellent chemical, mechanical and thermal properties of normal PEEK. It is part of a larger family of similar polymers with different pendant groups [15] and has been studied for various applications. Numerous papers on thin film guest-host systems study its potential for optical and electro-optical devices [e.g., 16–19]. The first reports on the use as membranes date back to 1987–1988 and were focused on ultrafiltration [20, 21], while its potential for gas separation has been recognized shortly after, in 1990, by two different groups [12, 22]. For instance Liu et al. found promising values for the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  selectivity and  $\text{O}_2/\text{N}_2$  selectivity of 32 and 5.7, respectively, at 25°C for a 50 micrometer thick dense membrane [12]. There has been a significant development in the preparation of PEEKWC gas separation membranes by phase inversion, recently resulting in asymmetric dense membranes with an ultra-thin dense skin of less than 40 nm, exhibiting a high permeance and high selectivity (table).

Comparison of the transport properties of an asymmetric dense PEEKWC flat film membrane and an asymmetric PEK hollow fibre membrane

PEEKWC flat film membrane after silicon coating [48]					PEK Hollow fibre membrane [8]	
Permeance <sup>a</sup>			Selectivity		Permeance GPU	Selectivity (M/CH <sub>4</sub> )
Gas (M)	m <sub>STP</sub> <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> h bar)	GPU <sup>b</sup>	(M/N <sub>2</sub> )	(M/CH <sub>4</sub> )		
Nitrogen	5.93 × 10 <sup>-3</sup>	2.19	1.00	0.97	0.126	1.00
Oxygen	3.77 × 10 <sup>-2</sup>	13.9	6.4	6.14		
Methane	6.14 × 10 <sup>-3</sup>	2.27	1.03	1.00		
Helium	0.521	193	88	85	4.95	39.3
Hydrogen	n.d. <sup>c</sup>	—	—	—		
CO <sub>2</sub>	0.187	69.2	32	30.5	0.972	7.71

<sup>a</sup> Effective skin thickness of 38 nm based on helium permeance.

<sup>b</sup> 1 GPU = 1 barrer/μm = 10<sup>-6</sup> m<sub>STP</sub><sup>3</sup>/(cm<sup>2</sup> s cm Hg).

<sup>c</sup> Not determined on the reported sample. However, the helium and hydrogen permeability are nearly identical [J.C. Jansen, *unpublished results*].

#### *PEEKWC and its derivatives – chemical and physical properties*

Besides PEEKWC itself, synthesised by polycondensation of phenolphthalein and the diphenylketone-dihalide, various other chemical modifications of PEEK have been reported. For instance, sulfonated PEEK has recently received considerable attention in view of possible application as a proton exchange membrane for fuel cell applications [23]. Analogously, the sulfonated form of PEEKWC is known since the early years [24, 25] and it has been proposed for a variety of applications, such as gas drying [26], fuel cell membranes [27–30] or for pervaporation [31, 32]. Nitrate PEEKWC has been reported as well [33, 34].

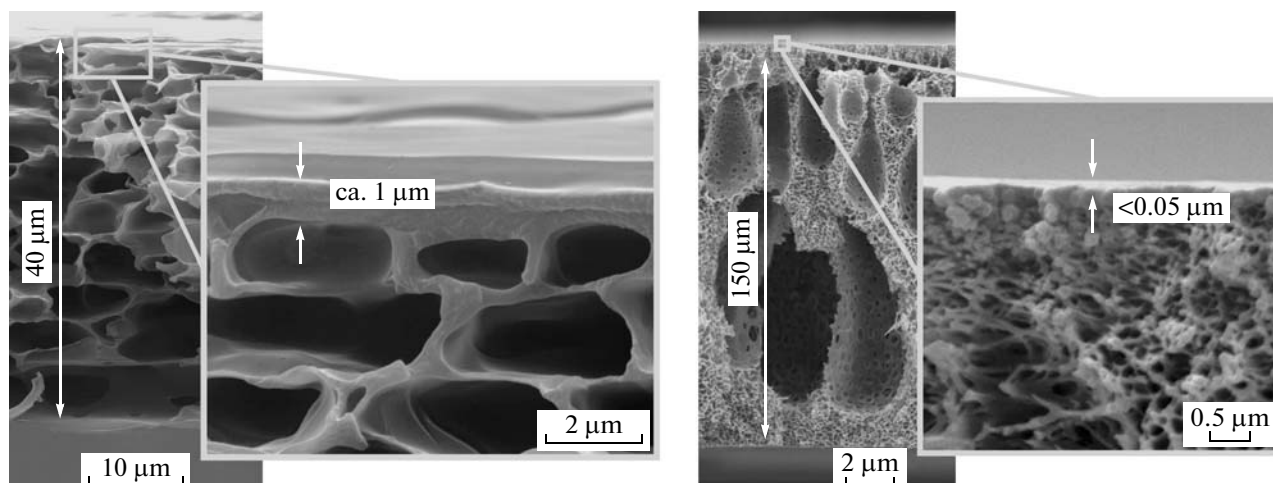
Light scattering analysis of PEEKWC samples by Siddiq et al. [35] show a polydispersity close to the ideal value of 2 for condensation polymers, and a molar mass distribution ranging from about 10 000 to 300 000 g/mol. Samples with a higher molar mass tend to have a much wider distribution, and can be fractionated by selective precipitation from *N,N*-dimethylformamide (DMF) with ethanol [36]. Dilute solutions of these fractions in chloroform present clusters that can be removed by filtration, after which the polydispersity drastically reduces. Jansen et al. used a polymer with a high molar mass and a distribution ranging from about 1000 g/mol to 5 000 000 g/mol, having a polydispersity of 16 according to multi-detector SEC analysis with light scattering and viscosity detection [37]. This polymer was fractionated into samples with a range of different molar masses and a narrower molar mass distribution, using *N,N*-dimethylacetamide (DMA) as the solvent and water as the nonsolvent. The molar mass was found to have a notable influence on the solution properties and, conse-

quently, on the membrane formation by the phase inversion process.

In spite of the suppression of the crystallinity of the parent polymer by the cardo group, the polymer preserves its excellent thermal stability, with an onset of weight loss of over 400°C in thermogravimetric analysis (TGA) [38]. In combination with the polymer's high *T<sub>g</sub>* this guarantees sufficient stability under demanding conditions and during membrane cleaning operations, heat sterilization included.

Depending on the conditions, the polymer may exhibit significant physical aging [39] and enthalpy relaxation phenomena [13]. Since this influences the free volume and thus the transport properties, it is relevant for applications that use dense membranes, in particular for gas separation.

Mechanical properties, such as fatigue [40] and friction-wear [41] have been studied as well, but such properties are probably more relevant for application as engineering plastic. Membranes are not usually subjected to wear or to periodic stresses and deformations. Nevertheless, such properties might gain some importance in for instance submerged modules, where fibres are in continuous motion to reduce fouling and polarization phenomena. For deformations near the ultimate tensile strength (UTS), failure occurs after several hundreds or thousands of cycles. These numbers increase to over 100 000 cycles at lower stresses of 0.3 UTS. For much smaller stresses and deformations in submerged membranes fatigue is therefore not expected to be a problem. In other applications such as ultrafiltration, the stresses on the membrane due to the internal pressure are relevant. Fibres are generally not subjected to longitudinal tensile forces but the internal pressure in hollow fibres (HF) exerts a transversal stress on the fibre wall. Although they operate in per-



**Fig. 2.** Morphology of two typical membranes prepared by dry phase inversion, having a cellular morphology (left) and by dry-wet phase inversion, having a sponge-like morphology with drop-like voids and an ultra thin dense skin (right) (Photos: J.C. Jansen).

pendicular direction, tensile tests may nevertheless give a first impression of the likely resistance of HF membranes to large internal pressures. Young's moduli ranging from 80 to 110 MPa and elongations at break of about 14–22% have been reported for a series of ultrafiltration membranes. Such values of the modulus would roughly correspond to a maximum transmembrane pressure of up to 10–16 MPa, well above the normal operating pressure of UF membranes [42].

### MEMBRANE PREPARATION

Its solubility in various organic solvents makes PEEKWC an excellent polymer for membrane preparation by phase inversion techniques in flat film as well as hollow fibre or capillary configuration, while the availability of several good volatile solvents enables the preparation of dense membranes by solvent evaporation under mild conditions.

#### *Flat film membranes*

A series of systematic studies on membrane formation by phase inversion techniques has been carried out. With aprotic polar solvents such as DMA and DMF asymmetric membranes with a porous skin are generally formed upon coagulation in water. Exposure to humid air before coagulation favours the formation of a sponge-like structure and reduces or completely eliminates the presence of macrovoids, especially in the case of DMF as the solvent [43, 44]. Under similar conditions polymer solutions in the more volatile tetrahydrofuran (THF) tend to give a cellular morphology with a dense skin.

Recently Tian et al. developed a special procedure to prepare membranes with controlled pore size distribution and with a pore arrangement according to a

honeycomb pattern, using water droplets as templates for pore formation [45]. This procedure was later proposed to prepare PEEKWC membranes with potential application as membrane contactors [46].

Also the use of supercritical CO<sub>2</sub> as the coagulant has been proposed [47], offering the advantage of a highly efficient removal of traces of residual solvent from the membrane and the easy control of the membrane morphology by changing the operative conditions. However, the difficult scale-up might impede mass production of membranes by this procedure.

In the case of organophilic good solvents such as chloroform and dichloromethane, alcohols can be used as the coagulant. In these systems, a careful optimization of the polymer concentration, the evaporation time, the presence of internal nonsolvents in the casting solution and other experimental conditions can provide asymmetric membranes with an ultra-thin dense skin of less than 50 nm [48] (Fig. 2). The skin thickness can be tuned by changing the evaporation time before immersion in the coagulation bath. On the other hand, if the casting solution contains a volatile solvent and a small amount of a non-volatile internal nonsolvent, asymmetric membranes with a dense skin can also be produced without the use of an external coagulation bath by the so-called dry phase inversion method [37, 49, 50]. However, compared to the membranes prepared by dry-wet phase inversion this results in a significantly thicker dense skin of about 1 micrometer.

#### *Hollow fibre membranes*

Detailed studies on the membrane morphology in relation to the spinning conditions of hollow fibre membranes have been presented by Tasselli et al. [42, 51, 52]. The characteristics of the hollow fibres can be

controlled by the polymer concentration, the height of the air gap and bore fluid composition [51]. Addition of poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) to the dope solution leads to a drastic increase in the dextrane rejection at the expense of the water permeability, and simultaneously suppresses the presence of macrovoids [42]. Instead, the presence of supersaturated vapour in the air gap increases the water permeability but reduces the selectivity due to the higher porosity of the outer skin. A similar effect is obtained when using aliphatic alcohols as the bore fluid: higher alcohols significantly increase the water permeability and reduce the dextrane rejection due to the formation of a more porous inner skin [52].

Due to the high molar mass of the polymer, PEEKWC solutions show non-Newtonian flow behaviour. Especially at high polymer concentrations they are strongly shear thinning and thus the high shear rates in the spinneret during a typical HF spinning process may induce significant anisotropy in the fibre when coagulation is fast enough to avoid relaxation of the oriented polymer chains [51].

#### GAS AND GAS/VAPOUR SEPARATION

One of the fields where PEEKWC has significant potential is preparation of gas separation membranes. This was first understood in 1990, simultaneously by Liu et al. [12] and by Drioli and Zhang [22]. Several studies have been presented since then on the permeability and gas transport properties of dense membranes of this polymer [53–55]. Independent sorption data and sorption kinetics of CO<sub>2</sub> in dense films were reported by Lufrano et al. [56]. The permselective properties of PEEKWC are in line with the well-known Robeson trade-off relation, and the interesting selectivity for several gas pairs (e.g., CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) is coupled with a moderate permeability. In order to achieve a commercially attractive throughput of the membranes, it is therefore essential to make them as thin as possible.

Jansen and co-workers presented different approaches to minimize the skin thickness in asymmetric membranes, prepared by phase inversion techniques (Fig. 2). The lowest thickness obtained by the so-called dry phase inversion was about 1 micrometer [37, 49, 50]. In this technique the polymer is dissolved in a volatile solvent, containing different amounts of a less volatile nonsolvent as well. Upon evaporation of the solvent, the increasing nonsolvent concentration causes phase inversion by a pore nucleation and growth mechanism, leading to the formation of a cellular void structure, while the rapid evaporation at the film-air interface is responsible for the formation of a dense skin.

Dry-wet phase inversion allows the further reduction of the skin thickness due to the accelerated solvent/nonsolvent exchange after immersion of the cast film into the coagulation bath. Analogous to the dry

phase inversion procedure, the presence of an internal nonsolvent favours the formation of a more open porous support structure and a thinner dense skin [57]. Under the proper conditions an effective skin thickness of less than 50 nm, determined on the basis of the helium permeability, can be obtained [48]. These membranes exhibit very high permeances, in combination with a high permselectivity, better than recently reported PEK membranes which are less permeable due to their semi-crystalline character (Table 1). The selectivity of PEEKWC membranes with an ultra-thin skin can be even higher than the typical value of thick dense PEEKWC membranes [58]. This may be due to the intrinsic differences between the properties of a bulk polymer and the same polymer confined in very thin films of dimensions similar to those of a single polymer chain. The higher selectivity is further due to enhanced enthalpy relaxation [13] and physical aging phenomena [39]. These phenomena are particularly important in thin polymer films and are responsible for a reduction of the free volume, and thus for changes in the transport properties [59].

#### *Gas and vapour transport of PEEKWC derivatives*

Sulfonated PEEKWC has been successfully applied in gas dehumidification [26]. Its strongly hydrophilic character results in a high water vapour permeability, which increases exponentially with the degree of sulfonation from about 2000 barrer for pure PEEKWC to 10<sup>4</sup> barrer for S-PEEKWC with a degree of sulfonation equal to 38%, as determined by the “cup method.” Its gas and methanol vapour permeability has been studied in view of possible application in fuel cells, confirming its very low permeability to permanent gases under dry conditions [27], less than 0.05 barrer at 25°C for oxygen, nitrogen and CO<sub>2</sub> and less than 1 barrer for helium and hydrogen. Quite discordant values for the oxygen and hydrogen permeability are reported in the literature [28]. This may be related to the strongly hygroscopic character of S-PEEKWC and the plasticization of the polymer by water, which makes the gas permeance particularly sensitive towards the degree of hydration of the polymer. Furthermore, one may hypothesize that the removal of the last traces of water under high vacuum would result in an increase of the free volume in case the polymer chains become so rigid that complete relaxation is inhibited. This should favour the permeability, so that the final permeability depends strongly on the sample preparation history. Li et al. also studied the effect of ionization of the sulfonic group on the hydrogen and nitrogen permeability in charged poly(aryl ether ketone)s [60].

According to modelling studies nitrated PEEKWC, should have a higher selectivity for instance for CO<sub>2</sub>/methane than the parent polymer [61]. However no experimental data are available to verify the model-

ling results. Also for alkylated PEEKWC only modeling results are available [62].

#### *Composite and hybrid membranes for gas separation*

Composite membranes of Hyflon® AD perfluoropolymer on a porous PEEKWC hollow fibre ultrafiltration membrane support were reported by Jansen et al. [63]. Interestingly, for supporting membranes with a thin PEEKWC skin with low surface porosity the Hyflon coating served as a “sealant” for the pores, giving the characteristic selectivity of the supporting PEEKWC membrane [64, 65]. In this case it is the PEEKWC skin that acts as the selective barrier for separation of the permanent gases, while the Hyflon coating serves as a protection against condensable vapours, which otherwise swell and plasticize the PEEKWC membrane. With increasing coating layer thickness, the transport resistance of the Hyflon film increased and the selectivity approached the typical values of Hyflon itself, in agreement with the resistance model developed by Henis and Tripodi [66].

Clarizia et al. have reported the preparation of PEEKWC/zeolite hybrid membranes but there was no improvement of the permselective properties compared to the pure polymer [67].

### PERVAPORATION

Dense asymmetric PEEKWC gas separation membranes have been screened for pervaporation of ethanol/water mixtures [48]. As for gas separation, also pervaporation requires dense membranes, although in some cases the membrane may be porous under dry conditions and then become effectively dense by swelling of the polymer matrix upon contact with the feed solution [68]. The water/ethanol selectivity of PEEKWC itself is too low to be interesting for pervaporation, because on the one hand its moderately hydrophobic character tends to favour the transport of organic species, whereas on the other hand the glassy nature causes a notable size selectivity, favouring the transport of the relatively small water molecules over the larger alcohol molecules. As a net result the polymer is slightly selective towards water.

Instead, the much more hydrophilic S-PEEK is suitable for pervaporative dehydration of organic solvents. It has been successfully applied in its pure form [32] or in combination with different additives [31] for pervaporative dehydration of acetic acid, where it showed high selectivity and a high water flux. Chen et al. report a total flux of 250 g/m<sup>2</sup> h and a separation factor of >100 for water/acetic acid mixtures with 10% water, and a flux of 800 g/m<sup>2</sup> h and a separation factor of 48 at 70% water in acetic acid. The use of additives in the polymer slightly reduced the selectivity but significantly improved the water flux [31].

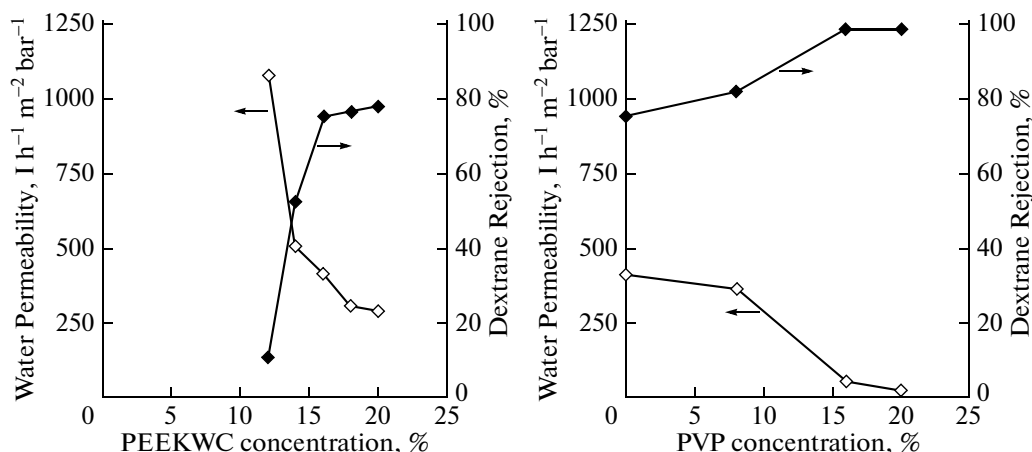
### NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS

Reverse osmosis (RO) membranes, largely applied in desalination [69] are on the borderline between the dense membranes for gas separation or pervaporation applications, and porous membranes for pressure driven filtration processes, while nanofiltration (NF) membranes usually consist of porous films. In some cases they can also be composed of dense polymers with an extremely high free volume [70] or of dense polymers which undergo so strong swelling in the solvent, that they can almost be considered porous. Both RO and NF membranes often contain charged groups or strong permanent dipoles to combine the size selectivity of the polymer matrix, with an additional electrostatic interaction to reject solutes with the opposite charge. To the best of our knowledge, no reverse osmosis membranes of PEEKWC have been reported so far, while the first nanofiltration membranes stem from 2005 by Qiu et al. [71]. The first papers are all based on photo-induced grafting of hydrophilic monomers like acrylic acid [71, 72], 2-hydroxy-ethyl methacrylate (HEMA) [73] or ionic monomers like sodium styrenesulfate (SSS) [74] and sodium allyl sulfonate (SAS) [75] on a porous ultrafiltration membrane support. Thus the actual separation is performed by the layer of graft polymer on top of the PEEKWC membrane. These membranes may reach nearly 100% sodium sulfate retention. Li et al. reported another approach to obtain nanofiltration membranes by in situ interfacial copolymerization of poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimer and trimesoyl chloride (TMC) on an existing ultrafiltration membrane [76].

Recently Buonomenna et al. reported very high retention values of several water soluble organic dyes, using pure PEEKWC nanofiltration membranes prepared by phase inversion methods, without any further treatment [77]. The very high retention of relatively small positively charged dyes such as methylene blue (320 g/mol) and neutral red (289 g/mol), and much lower values for neutral or negatively charged molecules, suggest an important role of local charges or dipoles in the selective skin of the membrane. Introduction of amino groups by plasma treatment enhanced the sensitivity towards the charge of the solutes, causing complete retention of positively charged methylene blue and complete permeation of methyl orange, having a similar molar mass but a negative charge [78]. This confirms the importance of electrostatic repulsion in nanofiltration.

### ULTRAFILTRATION AND MICROFILTRATION

The first reports on PEEKWC for membrane applications were on its potential use in ultrafiltration [20, 21]. Since then numerous studies have been conducted. Most of the previously mentioned nanofiltration membranes are based on flat ultrafiltration membrane supports prepared under different conditions [71–76]. The UF membranes were cast from pure solvents



**Fig. 3.** Dextrane rejection ( $M_w = 12$  kg/mol) and pure water permeability of PEEKWC hollow fibre ultrafiltration membranes as a function of the PEEKWC concentration (left) and as a function of the PVP concentration in the dope solution at 16% PEEKWC (right) (Courtesy F. Tasselli).

DMF [76] and *N*-methylpyrrolidone (NMP) [73], or from solvent/pore former mixtures NMP/PVP [72, 75], DMF/Poly(ethylene glycol) (PEG) [76] or DMA/PEG [79].

Tasselli et al. presented a series of systematic studies on the preparation of capillary PEEKWC ultrafiltration membranes and found that the dextrane rejection of the membranes increases and the water permeability decreases with increasing polymer content [51]. Nearly complete rejection can be realized by using PVP in the dope solution [42]. Trends are displayed in Fig. 3. In contrast, a high humidity in the air gap or the use of alcohols instead of water as the bore fluid improves the water permeability of the membranes, but at the expense of the dextrane rejection [52].

Some of these membranes were successfully applied in the ultrafiltration of kiwifruit juice [80] and in biomedical applications [81]. The high  $T_g$  and the good chemical stability allows thorough cleaning procedures to counteract the effect of fouling, as well as heat sterilization when aseptic operation is required.

### CATALYTIC MEMBRANES

Various studies have been conducted on the potential use of PEEKWC in catalytic membranes, either by supporting a catalytically active film like Nafion<sup>®</sup> [82] on a porous PEEKWC membrane or by dispersion of different types of catalytically active species in the dense or porous matrix.

**Cyclodextrin:** Various derivatives of cyclodextrin have been dispersed in the PEEKWC matrix [83] and its catalytic activity in the hydrolysis of *p*-nitrophenylacetate [84] and of phosphate esters [85] has been investigated. Modelling studies show that the cyclodextrin ring becomes slightly distorted in the polymer matrix [86] and this may have influence on its catalytic activity.

**Oxidation catalysts.** Photocatalytic membranes containing Decatungstate salts [87] were developed for the photooxidation of alcohols in water. However, under the conditions used for the photocatalytic reaction, a considerable degradation of the membranes took place in the case of PEEKWC and polysulfone. These materials were therefore unusable for the given application, in contrast to for instance PVDF and PDMS, which showed a much higher stability.

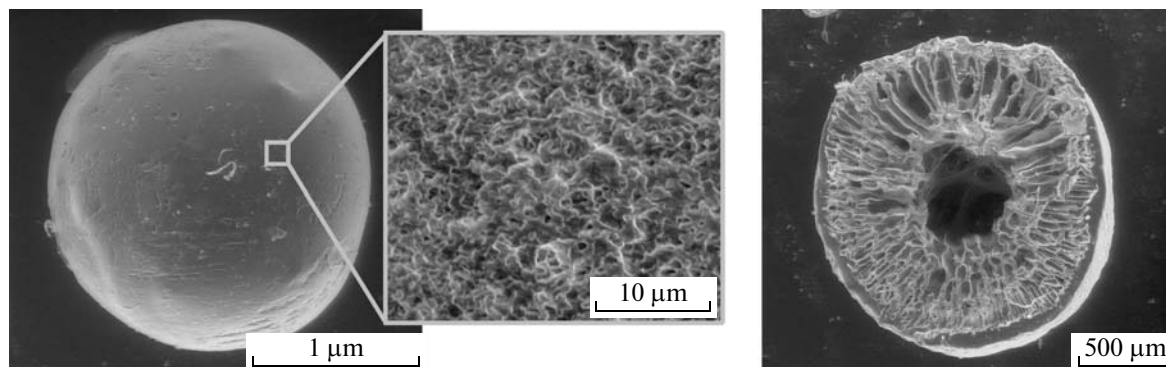
A better performance of PVDF membranes compared to those of PEEKWC was also observed in the case of membranes containing Ti(IV)/trialkanolamine complexes for the oxidation of dibenzylamine to nitrone [88]. Recently Buonomenna et al. developed PEEKWC microcapsules with an immobilized water soluble ammonium molybdate catalyst for the efficient and selective oxidation of benzyl alcohols and other alcohols to the corresponding aldehydes [89].

### BIOMEDICAL AND PHARMACEUTICAL APPLICATIONS

The most common medical applications of membranes are for controlled release of pharmaceutical products, for instance by transdermal drug delivery [90, 91]. Recently Figoli et al. have developed microcapsules of PEEKWC for potential use as controlled release systems [92–94]. An example is shown in Fig. 4.

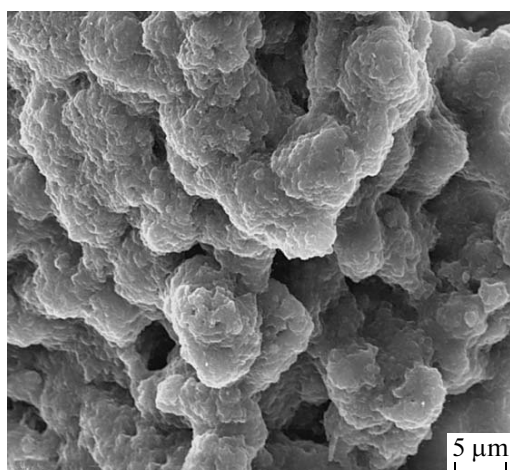
De Bartolo et al. have studied biocompatibility of PEEKWC membranes through plasma protein affinity studies, in relation to the surface morphology and physico-chemical properties. They demonstrated that PEEKWC has a lower affinity to plasma proteins than several commercial polymers [95–97]. Pure PEEKWC membranes [98] and their blends with polyurethane [99, 100] are also suitable for liver cell culture in





**Fig. 4.** External view and cross section of a PEEKWC microcapsule prepared by nonsolvent induced phase separation. Inset: zoom of the outer surface (Courtesy A. Figoli).

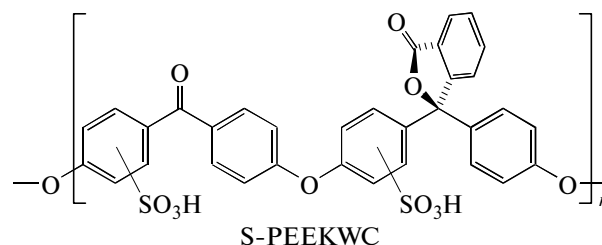
biohybrid systems (Fig. 5). Cell adhesion and metabolic behaviour of rat and human liver hepatocytes were investigated, and especially on the blend membrane with PU the cells were able to maintain their functions at high level over a long time span. Plasma treatment of the PEEKWC-PU blend membranes has been used as an approach to change the surface properties [101]. The immunomodulatory activity of herbal supplements were evaluated in a hollow fibre membrane bioreactor confirming the results of in vivo observations [102], demonstrating the usefulness of the bioreactor as the support system that reproduces physiological parameters such as a constant perfusion of medium, nutrients and oxygen, maintaining the in vitro integrity of lymphocyte viability and functions [81]. Rougher PEEKWC membranes are not equally successful for the growth of Hippocampus neuronal cells, which prefer smoother surfaces of fluorocarbon polymer [103].



**Fig. 5.** SEM image of pig hepatocytes in adhesion on PEEKWC-PU membrane. Cells establish intercellular junctions in a three-dimensional structure (Courtesy L. De Bartolo).

## FUEL CELLS

PEEKWC in its sulfonated form (S-PEEKWC, Fig. 6), offers interesting perspectives for application as fuel cell membranes [27–30]. Tresso et al. developed electrode devices with S-PEEKWC by employing silicon-based microfabrication techniques [104]. The sulfonated polymer itself is obtained by direct sulfonation of the parent polymer, which is usually carried out in solution/dispersion, using either  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [24, 25] or chlorosulfonic acid [105]. The latter method has the advantage that it suffers less from chain degradation. The  $\text{SO}_3\text{H}$  groups give a strongly hydrophilic character to the sulfonated PEEKWC. While this makes the polymer permeable for water vapour and suitable for gas drying [26] or pervaporation [31], the combination of strong water sorption and the presence of strongly acidic groups, makes this polymer also an excellent proton conductor, suitable for application as the solid electrolyte in fuel cells. At 100% relative humidity the proton conductivity of S-PEEKWC is 1 to 3 orders of magnitude lower than that of Nafion<sup>®</sup> 117. Nevertheless, it increases more rapidly with increasing temperature and with the degree of sulfonation (**DS**) and reaches for instance  $2.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  at 115°C and 100% relative humidity for  $\text{DS} = 0.82$  against  $2 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  for Nafion under the same conditions



**Fig. 6.** Generalized chemical structure of S-PEEKWC. The position and the degree of sulfonation depend on the experimental conditions of the sulfonation reaction but the preferential position is the *ortho*-position with respect to phenolic ether of the phenolphthalein unit [24].

[27]. Therefore at higher temperature the power density of sulfonated PEEKWC may exceed that of Nafion<sup>®</sup> membranes under the same conditions, as reported by Paturzo et al. [29, 106]. It thus offers interesting perspectives for high temperature fuel cell applications, desirable to reduce the problem of carbon monoxide poisoning of the catalyst. Another advantage of S-PEEKWC is the much lower methanol permeability than Nafion<sup>®</sup> 117 [27]. Although these measurements were done at low vapour activity by the time lag method under conditions quite different from those actually occurring inside the fuel cell, the results suggest that S-PEEKWC will exhibit reduced methanol crossover in direct methanol fuel cells. No significant improvement in performance is obtained upon blending of S-PEEKWC with zirconium phosphate sulfophenylphosphonate [107], which was reported to improve the performance of S-PEEK [108]. Also several heteropolyacids like tungstophosphoric acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), silicotungstic acid ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) and phosphomolybdic acid ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) were studied to improve the ion exchange capacity and general performance of S-PEEKWC membranes in relation to possible application in fuel cells [109].

#### MISCELLANEOUS APPLICATIONS

**Packaging:** The favourable combination of transport parameters for different gases makes PEEKWC/poly( $\alpha$ -pinene) blend membranes potentially suitable for packaging of fruit and vegetables [110]. In this case, rather than a barrier material, the blend offers a controlled respiration rate which provides the proper atmosphere for the packaging of fresh foods. For instance, some of the studied films have combination of a water vapour transmission rate (WVTR) of 10–100 g m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>, an O<sub>2</sub> permeability of about 1000 cm<sup>3</sup><sub>STP</sub> m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> and a CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> selectivity of 4–6.7. This is in the proper range for several fresh fruits and vegetables. Addition of antimicrobial additives has been suggested to further increase the shelf life of the packaged products [111].

**Textile:** Porous PEEKWC/PU blend membranes were demonstrated to have a high water vapour transmission rate, while they are impermeable to liquid water at low pressures. This offers perspectives for the use of these membranes as breathable waterproof textile materials [112].

**Membrane contactors:** Gugliuzza et al. hypothesized that the honeycomb patterned membranes, first developed by Tian et al. [45] could be used for contactor applications [46], where precise control of the average pore size, the pore size distribution and spatial arrangement of the pores are important. In membrane distillation tests under the same conditions a somewhat higher trans-membrane flux was obtained than with a commercial membrane.

**Molecular recognition membranes:** PEEKWC membranes with embedded  $\beta$ -cyclodextrin derivatives have been developed for selective recognition of naringin, the bitter component of grapefruits [113]. The presence of the cyclodextrin strongly enhanced the naringin absorption capacity of the membranes, which was nearly absent in a pure PEEKWC membrane, and the capacity increased with increasing cyclodextrin concentration in the dope solution.

#### Molecular Modelling Studies

Atomistic molecular modelling has proven to be a useful tool for the investigation of transport properties of small gas molecules in polymer membrane matrices. Several simulation studies have been reported on the properties of PEEKWC [61, 114] and its nitrated and sulfonated [61] and its alkylated derivatives [62]. It was found that the predicted gas transport properties of small gas molecules in the glassy polymer membrane show often a large scatter in simulated gas diffusion and solubility values, while the absolute values may differ significantly from the experimental results. The quality of the predictions of the transport properties based on molecular simulation depends principally on the quality of the membrane model. Numerical analysis of structural features of the membrane model should therefore be used for pre-selecting only the realistic ones for further simulations, using transition-state theory (TST) approach. This will reduce the scatter in predicted gas transport properties, as was demonstrated for gas solubility and diffusion in alkylated PEEKWC membranes [62].

#### CONCLUSIONS

The present review has shown that amorphous glassy PEEKWC is a highly versatile polymer for use as a membrane material, with similar physicochemical properties as its semi-crystalline counterparts PEK and PEEK, but with much better processability because of its higher solubility in organic solvents and the consequent ease of membrane preparation by phase inversion techniques. Lack of commercial availability, EINECS/ELINCS registration and FDA approval may hamper direct commercial introduction of such membranes, but a series of excellent properties makes this polymer and its sulfonated derivative nevertheless particularly interesting.

The combination of good chemical, thermal and physical properties confer PEEKWC membranes great potential in various fields, such as ultrafiltration, gas separation, biomedical applications and – in its sulfonated form – in fuel cells. This is especially due to the ease of formation of membranes of virtually any kind, from porous membranes for micro and ultrafiltration, to nearly dense or completely dense membranes for nanofiltration and gas separation. In fact, since its first appearance in the membrane field less

than two decades ago, tremendous progress has been booked in the PEEKWC membrane preparation and nowadays a careful control of the membrane porosity and of the morphology in general is possible.

The good permselectivity of the bulk polymer, in combination with the possibility to form asymmetric membranes with an ultra-thin dense skin of less than 40 nm, enables the production of gas separation membranes with an even higher selectivity than the bulk polymer. Very similar preparation conditions yield membranes with a good performance in the nanofiltration of small organic dye molecules, especially after plasma treatment of the membranes for enhancement of their selectivity.

The particular surface properties of PEEKWC grants this polymer a relatively low plasma protein affinity compared to several other polymers, which can be a major advantage in fouling-free cell culture systems. On the other hand, depending on the membrane treatment, the surface properties can be tailored to improve cell adhesion.

Finally, one of the main advantages of S-PEEKWC for fuel cell applications is its very low methanol permeability, an important factor to limit the methanol crossover in direct methanol fuel cells. Furthermore, the power density remains more stable at higher temperatures than the commercial and widely used Nafion<sup>®</sup> membranes, opening perspectives for the use in medium temperature fuel cells.

Summarizing we may conclude that PEEKWC is an extremely versatile polymeric membrane material, which offers particular advantages in series of specific applications and which justifies a strong and continuing research effort.

## REFERENCES

1. S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem.* **28**, 117 (1963).
2. N.A. Platé, S.G. Durgarjan, V.S. Khotimskii, V.V. Teplyakov, and Y.P. Yampol'skii, *J. Membr. Sci.* **52**, 289 (1990).
3. N.A. Platé, A.K. Bokarev, N.E. Kaliuzhnyi, E.G. Litvinova, V.S. Khotimskii, V.V. Volkov, and Y.P. Yampolskii, *J. Membr. Sci.* **60**, 13 (1991).
4. K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B.D. Freeman, and I. Pinnau, *Progr. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
5. A.Yu. Alentiev, Yu.P. Yampolskii, V.P. Shantarovich, S.M. Nemser, and N.A. Platé, *J. Membr. Sci.* **126**, 123 (1997).
6. H.C. Zhang, T.L. Chen, and Y.G. Yuan, *Chinese Patent CN 85,108,751* (1987).
7. P.J. Brown, S. Ying, and J. Yang, *AUTEX Res. J.* **2**, 101 (2002).
8. J.-P. Yang and P.J. Brown, *Chin. J. Polym. Sci.* **26**, 263 (2008).
9. J.-P. Yang and P.J. Brown, *E-Polymers* **076** (2007).
10. W. Risse and D.I. Sogah, *Macromolecules* **23**, 4029 (1990).
11. Q. Guo, J. Huang, T. Chen, H. Zhang, Y. Yang, C. Hou, and Z. Feng, *Polym. Eng. Sci.* **30**, 44 (1990).
12. W. Liu, T. Chen, and J. Xu, *J. Membr. Sci.* **53**, 203 (1990).
13. Z. Mingqiu, M. Kancheng, and Z. Hanmin, *Polym. J.* **25**, 541 (1993).
14. Y.P. Handa, J. Roovers, and P. Moulinié, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **35**, 2355 (1997).
15. Z. Wang, T. Chen, and J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 1127 (1997).
16. Q. Ren, Z.G. Wang, S.Y. Guo, X.D. Mu, G.H. Zhang, D. Xu, and S.B. Trivedi, *J. Mat. Sci. Lett.* **16**, 1389 (1997).
17. W. Shi, C. Fang, Z. Xu, Q. Pan, Q. Gu, D. Xu, H. Wei, and J. Yu, *Solid State Commun.* **113**, 483 (2000).
18. W. Shi, Z. Zhang, Q. Pan, Q. Gu, L. Ye, C. Fang, D. Xu, H. Wei, and J. Yu, *Macromolecules* **34**, 2002 (2001).
19. W. Shi, C. Fang, Q. Pan, Z. Qin, Q. Gu, D. Xu, and J. Yu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 1404 (2002).
20. T.L. Chen, Y.G. Yuan, and J.P. Xu, *Proc. ICOM '87 (Tokyo)*, 6PO1, p. 249
21. E. Drioli and H.C. Zhang, *Membrane Science and Technology (China)*, **2**, 5 (1988). (*Proc. ICOM'87, Tokyo*, June 1987, p. 410).
22. E. Drioli and H. Zhang, *Italian Patent, IT1224598*, 04/10/1990.
23. G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, and B. Bauer, *J. Membr. Sci.* **185**, 73 (2001).
24. T. Chen, Y. Yuan, M. Zhang, Z. Chen, and J. Xu, *Chin. J. Polym. Sci. (Engl. Ed.)* **8**, 217 (1990).
25. Y. Han, T. Yang Chen, Y. Yuan, M. Zhang, Z. Chen, and J. Xu, *Chin. J. Polym. Sci. Engl. Ed.* **8**, 217 (1990).
26. L. Jia, X. Xu, H. Zhang, and J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1231 (1996).
27. E. Drioli, A. Regina, M. Casciola, A. Olivetti, F. Trotta, and T. Massari, *J. Membr. Sci.* **228**, 139 (2004).
28. R. Gosalawit, S. Chirachanchai, A. Basile, and A. Iulianelli, *Desalination* **235**, 293 (2009).
29. L. Paturzo, A. Basile, A. Iulianelli, J.C. Jansen, I. Gatto, and E. Passalacqua, *Catalysis Today* **104**, 213 (2005).
30. J. Shan, G. Vaivars, H. Luo, R. Mohamed, and V. Linkov, *Pure Appl. Chem.* **78**, 1781 (2006).
31. J.H. Chen, Q.L. Liu, Y. Xiong, Q.G. Zhang, and A.M. Zhu, *J. Membr. Sci.* **325**, 184 (2008).
32. J.H. Chen, Q.L. Liu, A.M. Zhu, J. Fang, and Q.G. Zhang, *J. Membr. Sci.* **308**, 171 (2008).
33. F. Trotta, E. Drioli, and A. Gordano, *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1037 (2001).
34. A. Gordano, G. Clarizia, A. Torchia, F. Trotta, and E. Drioli, *Desalination* **145**, 47 (2002).
35. M. Siddiq, C. Wu, and B. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1995 (1996).
36. C. Wu, S. Bo, M. Siddiq, G. Yang, and T. Chen, *Macromolecules* **29**, 2989 (1996).
37. J.C. Jansen, M. Macchione, C. Oliviero, R. Mendichi, G.A. Ranieri, and E. Drioli, *Polymer* **46**, 11366 (2005).
38. Z.Y. Ren, W.Y. Liu, Y.M. Hou, Y. Zhu, L.K. Chang, and D.Z. Ma, *J. Therm. Anal. Calorim.* **63**, 153 (2001).

39. Y. Di, A. D'Amore, G. Marino, L. Nicolais, and B. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **57**, 989 (1995).
40. J. Zhou, A. D'Amore, G. Zhuang, T. He, B. Li, and L. Nicolais, *Polymer* **37**, 2103 (1996).
41. N. Tian, F. Yan, and W. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 696 (2004).
42. F. Tasselli, J.C. Jansen, F. Sidari, and E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **255**, 13 (2005).
43. M.G. Buonomenna, A. Figoli, J.C. Jansen, M. Davoli, and E. Drioli, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **752**, 3 (2003).
44. M.G. Buonomenna, A. Figoli, J.C. Jansen, and E. Drioli, *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 576 (2004).
45. Y. Tian, S. Liu, H. Ding, L. Wang, B. Liu, and Y. Shi, *Macromol. Chem. Phys.* **207**, 1998 (2006).
46. A. Gugliuzza, M.C. Aceto, F. Macedonio, and E. Drioli, *J. Phys. Chem. B* **112**, 10483 (2008).
47. S. Cardea, A. Gugliuzza, E. Schiavo Rappo, M. Aceto, E. Drioli, and E. Reverchon, *Desalination* **200**, 58 (2006).
48. J.C. Jansen, M.G. Buonomenna, A. Figoli, and E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **272**, 188 (2006).
49. J.C. Jansen, M. Macchione and E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **255**, 167 (2005).
50. M. Macchione, J.C. Jansen, and E. Drioli, *Desalination* **192**, 132 (2006).
51. F. Tasselli, J.C. Jansen, and E. Drioli, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 841 (2004).
52. F. Tasselli and E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **301**, 11 (2007).
53. Z. Wang, T. Chen, and J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 1725 (1997).
54. Z. Wang, T. Chen, and J. Xu, *Macromolecules* **33**, 5672 (2000).
55. Z. Wang, T. Chen, and J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **83**, 791 (2001).
56. F. Lufano, E. Drioli, G. Golemme, and L. Di Giorgio, *J. Membr. Sci.* **113**, 121 (1996).
57. J.C. Jansen, M.G. Buonomenna, A. Figoli, and E. Drioli, *Desalination* **193**, 58 (2006).
58. J.C. Jansen, M. Macchione, R. Raharjo, B.D. Freeman, and E. Drioli, *Desalination* **199**, 461 (2006).
59. Y. Huang and D.R. Paul, *Polymer* **45**, 8377 (2004).
60. L. Li, T. Chen, and J. Xu, *Membr. Sci. Technol.* **24**, 28 (2004).
61. E. Tocci, E. Bellacchio, N. Russo, and E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **206**, 389 (2002).
62. E. Tocci and P. Pullumbi, *Mol. Simul.* **32**, 145 (2006).
63. J.C. Jansen, F. Tasselli, E. Tocci, and E. Drioli, *Desalination* **192**, 207 (2006).
64. F. Tasselli, R. Aloe, J.C. Jansen, and E. Drioli, *Desalination* **200**, 61 (2006).
65. R. Aloe, Master Thesis, University of Calabria, Italy, 2006.
66. J.M.S. Henis and M.K. Tripodi, *J. Membr. Sci.* **8**, 233 (1981).
67. G. Clarizia, C. Algieri, A. Regina, and E. Drioli, *Micropor. Mesopor. Mat.* **115**, 67 (2008).
68. B. van der Bruggen, J.C. Jansen, A. Figoli, J. Geens, D. van Baelen, E. Drioli, and C. Vandecasteele, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13273 (2004).
69. N.A. Platé, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* **60**, 13 (1991).
70. A.V. Volkov, D.F. Stamatialis, V.S. Khotimsky, V.V. Volkov, M. Wessling, and N.A. Platé, *J. Membr. Sci.* **281**, 351 (2006).
71. C. Qiu, Z. Ping, and L. Zhang, *Acta Chim. Sin. (Chinese)* **63**, 1906 (2005).
72. C. Qiu, F. Xu, Q.T. Nguyen, and Z. Ping, *J. Membr. Sci.* **255**, 107 (2005).
73. C. Qiu, Q.T.N.L. Zhang, and Z. Ping, *Sep. Purif. Technol.* **51**, 325 (2006).
74. Z. She and Z.H. Ping, *Acta Chim. Sin. (Chinese)* **64**, 2027 (2006).
75. C. Qiu, Q.T. Nguyen, and Z. Ping, *J. Membr. Sci.* **295**, 88 (2007).
76. L. Li, B. Wang, H. Tan, T. Chen, and J. Xu, *J. Membr. Sci.* **269**, 84 (2006).
77. M.G. Buonomenna, L.C. Lopez, M. Davoli, P. Favia, R. d'Agostino, and E. Drioli, *Micropor. Mesopor. Mat.* (in press).
78. M.G. Buonomenna, A. Gordano, and E. Drioli, *Eur. Polym. J.* **44**, 2051 (2008).
79. X. Li, X. Zhao, C. Chen, and J. Li, *Transaction of Beijing Institute of Technology*, **27**, 933 (2007).
80. F. Tasselli, A. Cassano, and E. Drioli, *Sep. Purif. Technol.* **57**, 94 (2007).
81. L. De Bartolo, A. Piscioneri, G. Cotroneo, S. Salerno, F. Tasselli, C. Campana, S. Morelli, M. Rende, M.C. Caroleo, M. Bossio, and E. Drioli, *J. Biotechnol.* **132**, 65 (2007).
82. C. Espro, F. Arena, F. Tasselli, A. Regina, E. Drioli, and A. Parmaliana, *Catal. Today* **118**, 253 (2006).
83. C. Pagliero, M. Natoli, F. Trotta, and E. Drioli, *Proc. 8th Int. Symp. Cyclodextrins*, 613 (1996).
84. A. Gordano, F. Trotta, C. Manferti, and E. Drioli, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **44**, 433 (2002).
85. F. Trotta, E. Drioli, C. Manferti, and A. Gordano, *Sep. Purif. Technol.* **28**, 61 (2002).
86. E. Tocci, E. Drioli, D. Hofmann, and N. Russo, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **540**, 15 (2001).
87. M. Bonchio, M. Carraro, G. Scorrano, E. Fontananova, and E. Drioli, *Adv. Synth. Catal.* **345**, 1119 (2003).
88. M.G. Buonomenna, E. Drioli, R. Bertocello, L. Milanese, L.J. Prins, P. Scrimin, and G. Licini, *J. Catal.* **238**, 221 (2006).
89. M.G. Buonomenna, A. Figoli, I. Spezzano, and E. Drioli, *Catal. Commun.* **9**, 2209 (2008).
90. V.S. Markin, A.L. Iordanskii, M.M. Feldshtein, A.E. Vasilev, and N.A. Platé, *Pharm. Chem. J.* **28**, 738 (1994).
91. M.M. Feldstein, V.N. Tohmakhch, L.B. Malkhazov, A.E. Vasilev, and N.A. Platé, *Int. J. Pharm.* **131**, 229 (1996).
92. A. Figoli, G. De Luca, F. Lamerata, and E. Drioli, *Desalination* **199**, 115 (2006).
93. A. Figoli, G. De Luca, E. Longavita, and E. Drioli, *Sep. Sci. Technol.* **42**, 2809 (2007).

94. A. Figoli, G. De Luca, and E. Drioli, *It. J. Food. Sci.* **19**, 90 (2007).
95. L. De Bartolo, A. Gugliuzza, B. Cirillo, S. Morelli, and E. Drioli, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **752**, AA14.2.1 (2003).
96. L. De Bartolo, A. Gugliuzza, S. Morelli, B. Cirillo, A. Gordano, and E. Drioli, *J. Ma. Sci.: Mat. Medicine* **15**, 877 (2004).
97. L. De Bartolo, A. Gugliuzza, S. Morelli, B. Cirillo, A. Gordano, and E. Drioli, *Mat. Sci. Forum* **480–481**, 257 (2005).
98. L. De Bartolo, S. Morelli, M. Rende, A. Gordano, and E. Drioli, *Biomaterials* **25**, 3621 (2004).
99. L. De Bartolo, S. Morelli, M.C. Gallo, C. Campana, G. Statti, M. Rende, S. Salerno, and E. Drioli, *Biomaterials* **26**, 6625 (2005).
100. L. De Bartolo, S. Morelli, S. Salerno, C. Campana, A. Piscioneri, M. Rende, A. Bader, and E. Drioli, *Desalination* **199**, 261 (2006).
101. L.C. Lopez, P. Favia, and R. d'Agostino, *Desalination* **200**, 503 (2006).
102. L. De Bartolo, A. Piscioneri, S. Morelli, G. Cotroneo, F. Tasselli, M. C. Caroleo, and E. Drioli, *Desalination* **199**, 141 (2006).
103. L. De Bartolo, M. Rende, S. Morelli, G. Giusi, S. Salerno, A. Piscioneri, A. Gordano, A. Di Vito, M. Canonaco, and E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **325**, 139 (2008).
104. E. Tresso, L. Borello, E. Drioli, G. Gianolio, S. Guastella, D. Perrone, M. Quaglio, A.M. Rossi, I. Rosso, L. Scaltrito, and F. Trotta, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **885**, 15 (2006).
105. F. Trotta, E. Drioli, G. Moraglio, and E. Baima Poma, *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 477 (1998).
106. A. Basile, L. Paturzo, A. Iulianelli, I. Gatto, and E. Passalacqua, *J. Membr. Sci.* **281**, 377 (2006).
107. A. Regina, E. Fontananova, E. Drioli, M. Casciola, M. Sganappa, and F. Trotta, *J. Power Sources* **160**, 139 (2006).
108. G. Alberti, M. Casciola, E. D'Alessandro, and M. Pica, *J. Mater. Chem.* **14**, 1910 (2004).
109. E. Fontananova, A. Regina, E. Drioli, and F. Trotta, *Desalination* **200**, 658 (2006).
110. A.M. Torchia, G. Clariza, A. Figoli, and E. Drioli, *It. J. Food Sci.* **16**, 173 (2004).
111. A. Figoli, E. Drioli, J. Jansen, and M. Wessling, *Rassegna dell'Imballaggio* **16**, 16 (2004).
112. A. Gugliuzza, G. Clarizia, G. Golemme, and E. Drioli, *Eur. Polym. J.* **38**, 235 (2002).
113. E. Fontananova, A. Basile, A. Cassano, and E. Drioli, *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **47**, 33 (2003).
114. E. Tocci, D. Hofmann, D. Paul, N. Russo, and E. Drioli, *Polymer* **42**, 521 (2001).

УДК 541.64:547.245

## МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ<sup>1</sup>

© 2009 г. А. В. Волков, В. В. Волков, В. С. Хотимский

Учреждение Российской академии наук  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Представлен обзор цикла исследований, выполненных в ИНХС РАН, по разработке мембран на основе поли-1-триметилсилил-1-пропина для разделения жидкостей применительно к задачам пер-вапорационного выделения органических продуктов из ферментационных смесей (получение био-этанола и биобутанола) и наночистотационного разделения органических сред. Изучено влияние условий синтеза, молекулярно-массовых характеристик и микроструктуры цепи на свойства мем-бран. Показано, что мембраны на основе поли-1-триметилсилил-1-пропина, полученные на ката-лизаторах TaCl<sub>5</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> и NbCl<sub>5</sub>, обладают хорошей химической стабильностью в условиях разде-ления ферментационных смесей. На примере поли-1-триметилсилил-1-пропина впервые проде-монстрировано, что мембраны для наночистотации органических сред могут быть созданы на основе стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследователи открывают все большие возможности использования высокопроницаемых полимерных стекол в качестве мембранных материалов для газо- и пароразде-ления, первапорации, наночистотации органических сред, мембранных контакторов газ-жидкость и т.д. [1, 2]. Эти материалы имеют ко-эффициенты проницаемости на уровне высоко-проницаемых каучуков, но превосходят послед-ние по механическим и пленкообразующим свойствам, что позволяет формовать из них высо-копроизводительные мембраны с тонкими разде-лительными слоями. Специфика высокопрони-цаемых полимерных стекол заключается в суще-ственной неоднородности плотности упаковки цепей (микрогетерогенности) и высокой доле не-равновесного (неотрелаксированного) свободно-го объема в полимерной матрице.

Первым представителем высокопроницаемых полимерных стекол стал синтезированный в 1962 г. поливинилтриметилсилан (ПВТМС) [3, 4]. Не-ожиданно высокие коэффициенты проницаемо-сти ПВТМС разрушили привычные понятия о полимерных стеклах как о низкопроницаемых материалах [5, 6].

Следующий принципиальный скачок в обла-сти синтеза высокопроницаемых полимерных стекол связан с появлением самого высокопро-

ницаемого полимера — поли-1-триметилсилил-1-пропина (ПТМСП), впервые полученного в Киотском университете в 1983 г. [7]. Несмотря на большое число работ по синтезу полимер-ных материалов для мембран, ПТМСП до сих пор остается самым высокопроницаемым по-лимером. Например, коэффициенты проница-емости кислорода для ПТМСП и ПВТМС со-ставляют соответственно 9000 и 45 Барреров (10<sup>10</sup> см<sup>3</sup> см/см<sup>2</sup> с см рт. ст.).

Уникальные свойства ПТМСП как полимер-ного стекла (температура стеклования выше 300°C [8]) проявляются в высоких коэффициен-тах диффузии малых молекул, а также низкой се-лективности диффузии и проницаемости (напри-мер, α(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) = 1.5–1.7). В то же время ПТМСП как мембранный материал имеет редкие газораз-делительные и первапорационные свойства. Так, проницаемость бутана через ПТМСП выше, чем метана [9], причем селективность по бутану воз-растает при проницаемости смеси углеводородов [10]. При первапорационном разделении водно-органических смесей (например, водных раство-ров этанола) ПТМСП обладает селективностью по отношению к органическим компонентам [11, 12]. Таким образом, первапорационные и другие разделительные свойства ПТМСП определяются не селективностью диффузии, а селективностью растворения [13].

Столь редкие мембранные свойства ПТМСП определяются прежде всего структурной органи-зацией свободного объема этого полимерного стекла.

Величина и структура свободного объема в за-мещенных полиацетиленовых обусловлена наличи-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российско-го фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-08-00677-а).

E-mail: avolkov@ips.ac.ru (Волков Алексей Владимирович).

ем жесткой полиеновой цепи с боковыми заместителями. О существенной жесткости цепи замещенных полиацетиленов свидетельствует величина сегмента Куна, которая составляет 3.5–10.0 нм (15–40 звеньев в сегменте) в зависимости от структуры полимера. Следует отметить, что для полимера с виниловой цепью и таким же объемным боковым триметилсилильным заместителем (ПВТМС) сегмент Куна не превышает 15 нм (6 звеньев) [14, 15].

Первые же оценки свободного объема ПТМСП показали, что этот полимер характеризуется рекордно высокой долей неравновесного (неотрелаксированного) свободного объема: 20–26% образуемого системой сообщающихся “пустот” (элементов свободного объема, микропор) с размерами наиболее узких участков (межцепным расстоянием) 0.3–0.5 нм [16, 17].

Именно с этих позиций впервые удалось объяснить наблюдаемое Fujii [18] снижение селективности выделения третичного бутилового спирта из его водных растворов при первапарации через ПТМСП-пленки по сравнению с селективностью для менее разветвленных и объемных изомеров [16]. Действительно, поскольку сечение ориентированных в направлении координаты диффузионного переноса молекул *n*-бутанола, 2-бутанола и изобутанола меньше, чем характеристический размер наиболее узких участков сообщающихся нанопор ПТМСП, величины массопереноса для этих веществ имели высокие значения и слабо зависели от строения спирта (первапарационные потоки равны 6.41, 8.43 и 7.02 моль/(м<sup>2</sup> ч) для *n*-бутанола, 2-бутанола и изобутанола соответственно). Для значительно более объемного третичного бутанола наблюдалось снижение на порядок первапарационного потока (0.73 моль/(м<sup>2</sup> ч)), что проявлялось одновременно и в более низкой селективности выделения третичного бутанола ( $\alpha = 9$ ) из водных растворов по сравнению с менее объемными изомерами ( $\alpha = 61–63$ ).

Точка зрения на ПТМСП как на полимерный материал с рекордно высокой долей неотрелаксированного свободного объема является сегодня общепризнанной [16, 17, 19, 20]. Так, моделирование ПТМСП методами молекулярной динамики свидетельствует о наличии сообщающихся элементов свободного объема на уровне 1 нм, что согласуется с данными позитронной аннигиляции [21]. По закономерностям массопереноса ПТМСП ведет себя, скорее, как нанопористый (микропористый по номенклатуре ИЮПАК) углеродный материал, чем “типичный” стеклообразный полимер (например, полисульфон) [22].

Многолетние усилия синтетиков, направленные на создание стеклообразных полимеров с высокими величинами свободного объема, в опре-

деленной степени расширили данную группу материалов. Сегодня к ним относятся поли-4-метил-2-пентин [23–25], поли-1-триметилгермил-1-пропин [26, 27], аддитивный поли-5-триметилсилилнорборн-2-ен [28, 29], статистические сополимеры 2,2-*бис*-трифторметил-4,5-дифтор-1,3-диоксалана и тетрафторэтилена (например, AF-2400 [30, 31]), полибензодиоксан РИМ-1 (продукт конденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила) [32, 33] и некоторые другие. Это так называемые полимеры с присущей им микропористостью, которая реализуется в материале не путем использования специальных технологических приемов формования мембран, а при получении пленок из растворов полимеров в хорошем растворителе.

В настоящем обзоре рассмотрены транспортные и разделительные свойства ПТМСП в качестве нанопористого материала мембран для разделения жидкостей применительно к задачам первапарационного выделения органических продуктов из ферментационных смесей (получение биоэтанола и биобутанола) и нанопористого разделения органических сред.

#### ПЕРВАПАРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ ФЕРМЕНТАЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

Термин первапарация был впервые введен Kober в 1917 г. [34] для процесса массопереноса из жидкой фазы в паровую через непористую мембрану. Метод первапарационного разделения жидкостей заключается в том, что жидкая смесь (питающий поток) приводится в контакт с одной стороной непористой мембраны, а проникшие через мембрану пары (пермеат), обогащенные целевым компонентом разделяемой смеси, удаляются в виде пара с обратной стороны мембраны.

Для выделения спиртов из ферментационных смесей требуются органотфильные мембраны с повышенным сродством к органическим веществам, т.е. более проницаемые по целевым органическим компонентам, чем по воде. Так как молекулы органических веществ имеют размеры большие, чем молекулы воды, предпочтительный перенос органических компонентов через мембрану может осуществляться только в случае реализации сорбционного механизма разделения, т.е. селективность растворимости должна быть больше селективности диффузии. Разделение происходит по принципу термодинамического сродства между молекулами компонентов жидкой смеси и полимером мембраны. В отсутствие сильных специфических взаимодействий бинарной жидкой смеси с полимером мембраны это условие может быть выполнено в случае низких величин селективности диффузии [13, 35]. По-

следнее характерно для каучуков (ПДМС), а также для высокопроницаемых нанопористых полимерных стекол, прежде всего ПТМСП [11, 12, 36, 37].

ПДМС и мембраны на основе силиконовых каучуков (например, коммерческие мембраны MPF-50) наиболее изучены в качестве органоселективных материалов для получения биоэтанола [38–40] и биобутанола [41–44]. Первапорационные факторы разделения (селективности) бинарных смесей через мембраны на основе ПДМС по парам этанол–вода и бутанол–вода составляют ~7 и 40. Введением гидрофобного цеолита (силикалита) в такие мембраны могут быть достигнуты высокие факторы разделения (например, для смеси бутанол–вода более 100 [43]). Мембраны на основе силиконовых каучуков имеют стабильные характеристики при разделении ферментационных смесей, однако потоки пермеата через мембрану не достаточны для практического применения [43, 45].

Первая попытка использовать ПТМСП для первапорационного разделения смесей этанольной ферментации закончилась неудачей [38]. Были исследованы четыре типа мембран: сплошные мембраны из ПТМСП, силиконового каучука и силиконового каучука, наполненного цеолитом, а также микропористые мембраны из ПТФЭ, импрегнированные силиконовым каучуком. Наилучшие характеристики при первапорационном разделении 1.5%-ного водного раствора этанола получены для ПТМСП-мембран, селективность которых оказалась самой высокой – 18.3. Однако при переходе к реальным ферментационным смесям первапорационные характеристики ПТМСП резко ухудшились, и селективность разделения по этанолу снизилась до 3–5. Авторы предположили, что резкое ухудшение первапорационных свойств ПТМСП является результатом контакта полимера с лактатами и ацетатами (побочные продукты этанольной ферментации). Многократная промывка мембраны водой не привела к восстановлению ее исходных высоких разделительных свойств.

Следует отметить, что в работе [38] был использован ПТМСП, синтезированный с помощью  $TaCl_5$  в качестве катализатора. По данным ЯМР-спектроскопии ПТМСП, полученный на данном катализаторе, имеет случайное распределение *цис*- и *транс*-конфигураций в основной цепи, в то время как полимер, синтезированный на катализаторе  $NbCl_5$ , характеризуется более регулярной структурой [46] с преобладанием *цис*-конфигурации [47]. В работах [48, 49] установлена возможность управления конфигурацией 1,2-дизамещенных полиацетиленов в широком диапазоне *цис*-/*транс*-составов изменением условий синтеза и показана зависимость проницаемости газов и паров углеводородов от геометрического

строения полимера. В ряде исследований также наблюдалось, что условия синтеза ПТМСП существенно влияют на его мембранные (газоразделительные) свойства [36, 50–52]. Приведенные факты имеют большое значение для объяснения первапорационных свойств ПТМСП.

Коллективом исследователей из Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и Национальной лаборатории возобновляемой энергии (NREL, США) [53–58] проведен цикл работ по изучению первапорации модельных и реальных ферментационных смесей через образцы ПТМСП, синтезированные в различных условиях с использованием трех каталитических систем:  $TaCl_5/n-BuLi$ ,  $TaCl_5/Al(i-Bu)_3$  и  $NbCl_5$ . Полимеры были получены в ИНХС РАН в лаборатории синтеза селективно-проницаемых полимеров. Условия синтеза и характеристики исследованных образцов ПТМСП представлены в табл. 1 [55].

Все образцы ПТМСП показали хорошую стабильность первапорационных характеристик во времени (до 200 ч испытаний) при разделении бинарной смеси этанол–вода: высокие значения проницаемости (6–8 мгм/(м<sup>2</sup> ч)) и фактора разделения (15–20).

В литературе имеются данные о том, что первапорационные характеристики (поток и фактор разделения) сплошных мембран из образцов ПТМСП, синтезированных с использованием  $TaCl_5$  [59, 60] и  $TaCl_5/n-BuLi$  [61], значительно снижаются (в 2–4 раза) во времени. Например, у образцов ПТМСП, близких по молекулярно-массовым характеристикам к ПТМСП-1 и ПТМСП-3, за 2 недели первапорационного разделения смеси этанол–вода (7% этанола, 30°C) проницаемость уменьшалась до 1–3 мгм/(м<sup>2</sup> ч), а факторы разделения – до 9 [61]. Это в ~2 раза ниже аналогичных значений, полученных в работе [55].

Снижение первапорационных характеристик во времени объяснялось физическим старением ПТМСП, т.е. уменьшением высокой доли неравновесного свободного объема полимера в результате его релаксации [60]. Отжигом ПТМСП при 100°C в течение 4 ч удавалось добиться стабильных характеристик мембран во времени за счет существенного снижения первапорационного потока (в 4 раза) и фактора разделения [60].

Отметим, что в работе [55] все образцы сплошных мембран из ПТМСП (пленки) предварительно выдерживали в этаноле. Именно этим можно объяснить полученные стабильные свойства мембран при сохранении высоких потоков и факторов разделения при разделении бинарных смесей этанол–вода [55]. Данный вывод логично следует из результатов изучения релаксационного поведения ПТМСП, выполненных ранее в ИНХС РАН и представленных на рис. 1 [62]. Было иссле-



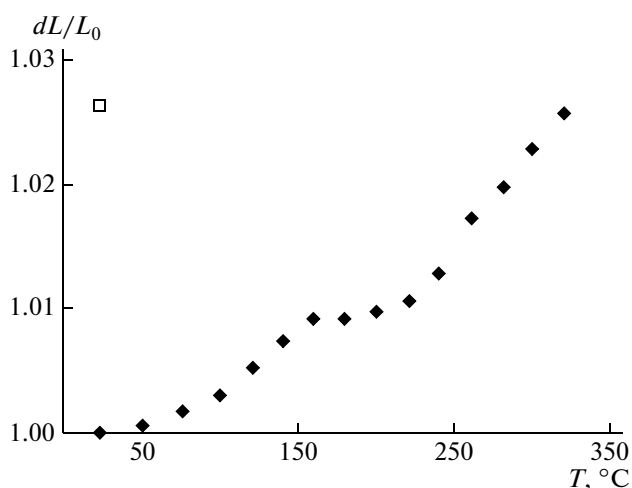
**Таблица 1.** Условия синтеза образцов ПТМСП\* и характеристическая вязкость  $[\eta]$  их растворов

Образец	Катализатор	Мольное соотношение $c_{\text{мон}}/c_{\text{кат}}$	$c_{\text{кат}}/c_{\text{сокат}}$	$T$ , °C	Выход, мас. %	$[\eta]$ (толуол, 25°C), дл/г
ПТМСП-1	TaCl <sub>5</sub> /н-BuLi	100	1	25	95	16.0
ПТМСП-2	TaCl <sub>5</sub> /н-BuLi	50	1	40	90	9.6
ПТМСП-3	TaCl <sub>5</sub> /н-BuLi	50	1	25	88	10.3
ПТМСП-4	TaCl <sub>5</sub> /Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	50	3	40	98	5.2
ПТМСП-5	TaCl <sub>5</sub> /Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	50	3	25	98	5.4
ПТМСП-6	TaCl <sub>5</sub> /Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	200	2	25	66	8.0
ПТМСП-7	NbCl <sub>5</sub>	50	—	25	98	0.6
ПТМСП-8	NbCl <sub>5</sub>	150	—	25	96	1.3

\* ММ определены для образцов ПТМСП-2:  $M_w = 1.65 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.63$ ; ПТМСП-4:  $M_w = 1.27 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.88$ ; ПТМСП-5:  $M_w = 0.92 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.19$ ; ПТМСП-8:  $M_w = 0.38 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 1.20$ .

довано изменение линейных размеров пленок ПТМСП-5 при их отжиге в атмосфере азота и при выдерживании в этаноле при комнатной температуре.

Отжиг образцов ПТМСП в виде прямоугольных пластин длиной 10–15 и шириной 5 мм проводили в интервале 50–350°C в атмосфере азота, выдерживая их в течение 15 мин при каждой температуре. Известно, что в пленках, сформованных из стеклообразных полимеров на твердых подложках, остаются тангенциальные напряжения, которые приводят к усадке образца в результате отжига. На рис. 1 представлено изменение относительной усадки пленок ПТМСП-5 в зависимости от температуры отжига. Как видно, при повышении температуры отжига уменьшаются линейные размеры полимерного образца, причем



**Рис. 1.** Зависимость относительной усадки пленок ПТМСП от температуры отжига. Темные точки — исходный образец, светлая — образец выдержан в этаноле.

усадка пленок имеет заметные величины при температурах существенно ниже (на 200–250°C) температуры стеклования ПТМСП. В интервале 50–160°C размеры образцов постепенно уменьшаются, на участке 160–220°C величина относительной усадки образцов практически не изменяется и, наконец, начиная с 220°C, вновь происходит рост относительной усадки образца. Отжиг ПТМСП-5 при 340–350°C приводит к разрушению образца, что сделало невозможным измерение его размеров.

Набухание пленок ПТМСП-5 в этаноле в течение нескольких суток и последующая их сушка на воздухе вызывала усадку образца, величина которой сравнима с усадкой при максимальной температуре отжига 320°C (рис. 1). Однако пленки сохраняли свои высокие прочностные свойства. В этой связи в работах [54, 55, 57, 58] сплошные мембраны ПТМСП выдерживали в этаноле перед первапорационными измерениями. Следует отметить, что ранее Nagai с соавторами [63] показали, что увеличение стабильности газоразделительных характеристик мембран из ПТМСП достигается предварительной выдержкой их в метаноле.

Помимо бинарных смесей в работе [55] была также изучена многокомпонентная модельная смесь, имитирующая состав смеси этанольной ферментации: вода (920 г/л), этанол (60 г/л), уксусная кислота (10 г/л), метилацетат (5 г/л), *n*-бутанол (2 г/л) и ацетон (2 г/л). Оказалось, что проницаемость образцов ПТМСП-1 и ПТМСП-2, синтезированных на катализаторе TaCl<sub>5</sub>/н-BuLi, значительно снижается во времени и не выходит на стационарный уровень даже после 250 ч первапорационного эксперимента. Содержание этанола в пермеате также оказалось гораздо ниже (200–250 г/л), чем при разделении бинарного водного раствора этанола (500–510 г/л) [55]. Эти результаты хорошо согласуются с полученными в работе

**Таблица 2.** Первапорационные характеристики образцов ПТМСП по отношению к многокомпонентной смеси (этанол – 60 г/л, уксусная кислота – 10 г/л, метилацетат – 5 г/л, *n*-бутанол – 2 г/л, ацетон – 2 г/л, вода – 920 г/л)

Образец	Содержание компонентов в пермеате, г/л				
	этанол	бутанол	ацетон	метилацетат	уксусная кислота
ПТМСП-5	420	52	64	200	6
ПТМСП-8	400	57	61	210	4

[38] данными по резкому снижению первапорационных характеристик мембраны ПТМСП при переходе от бинарной водно-этанольной смеси к реальной ферментационной смеси.

Ранее в работах [64, 65] было установлено, что величина сегмента Куна в ПТМСП существенно зависит от содержания *цис*-/*транс*-структур и составляет 3.7 нм (~14 звеньев) для полимеров, содержащих 60% *цис*-структур, что в несколько раз меньше, чем для образцов ПТМСП с 35% *цис*-структур – 9 нм (~36 звеньев). Это свидетельствует о том, что макромолекула ПТМСП, обогащенная *цис*-структурами, является более гибкой, чем обогащенная *транс*-структурами.

Таким образом, макроцепь ПТМСП, обогащенная *цис*-структурами, имеет в растворе более свернутую спиралевидную конформацию, чем макромолекула, обогащенная *транс*-структурами. При такой пространственной организации макроцепи объемные триметилсилильные группы, вероятно, могут экранировать и основную цепь, и алильные метильные группы. Вследствие этого в ПТМСП, обогащенном *транс*-структурами, реакционноспособные фрагменты =C–CH<sub>3</sub>, C–C и C=C основной цепи оказываются более доступными для различных химических реакций с активными продуктами биоферментации.

Низкая стабильность мембранных свойств ПТМСП, полученного при использовании каталитической системы TaCl<sub>5</sub>/*n*-BuLi, может быть также обусловлена наличием в полимере разветвлений, образующихся вследствие металлирования полимера и участия металлированного фрагмента в формировании активного каталитического комплекса [61]. При этом в полимерной цепи могут возникать фрагменты, содержащие связи, неустойчивые в кислых средах, например двойные связи в β-положении по отношению к кремнию. Известно, что связь Si–C в таких фрагментах склонна к распаду под действием кислот [66, 67], что, вероятно, и вызывает изменение свойств образцов ПТМСП-1 и ПТМСП-2 в процессе первапорации [55].

Вместе с тем мембраны из образцов ПТМСП-4, ПТМСП-5, ПТМСП-7 и ПТМСП-8, синтезированных на катализаторах TaCl<sub>5</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> и NbCl<sub>5</sub> и содержащих 50 и 60% *цис*-структур, имели высокие и устойчивые характеристики при

первапорационном разделении модельной ферментационной смеси в течение 450 ч лабораторных испытаний. В качестве примера в табл. 2 приведены данные по составу пермеата при первапорации модельной смеси на мембранах ПТМСП-5 и ПТМСП-8 [55]. Обе мембраны обеспечивают высокую степень концентрирования не только этанола, но также и бутанола, ацетона и метилацетата. При этом содержание уксусной кислоты в пермеате снижается по сравнению с ее содержанием в питающем потоке. Таким образом, уксусную кислоту можно отнести к низкопроникающим компонентам.

Более длительные лабораторные исследования стабильности первапорационных характеристик ПТМСП (образец ПТМСП-4) во времени были выполнены с использованием дрожжевой ферментационной смеси [58] (рис. 2). Как видно на рис. 2, хотя в начале процесса наблюдается снижение потока и концентрации этанола в пермеате, однако через ~200 ч непрерывного первапорационного удаления этанола характеристики мембраны достигают постоянных значений и далее остаются неизменными. Это указывает на химическую устойчивость ПТМСП-4 в среде дрожжевой ферментационной смеси. Однако концентрация этанола в пермеате в условиях стационарного режима разделения составляла ~250 г/л (около 25 мас. %), т.е. ниже, чем в случае первапорации модельной смеси (табл. 2). Выдержка мембраны ПТМСП-4 в этаноле после ее функционирования в ферментационной смеси приводила к значительному восстановлению первапорационных характеристик (потока и селективности) [58]. Таким образом, снижение потока и фактора разделения свидетельствует о загрязнении мембраны в ходе первапорации.

Определение состава изученной в работе [58] ферментационной смеси (табл. 3) показало, что она содержит большое число низкомолекулярных органических веществ (побочных продуктов ферментации), многие из которых присутствуют в следовых количествах, и, кроме того, неконвертированную питательную среду (глюкозу, бактопептон, дрожжевой экстракт) и культуры клеток.

Первапорационный эксперимент был продолжен с ферментационной смесью, из которой предварительно центрифугированием удалены культуры клеток, поскольку одной из возможных

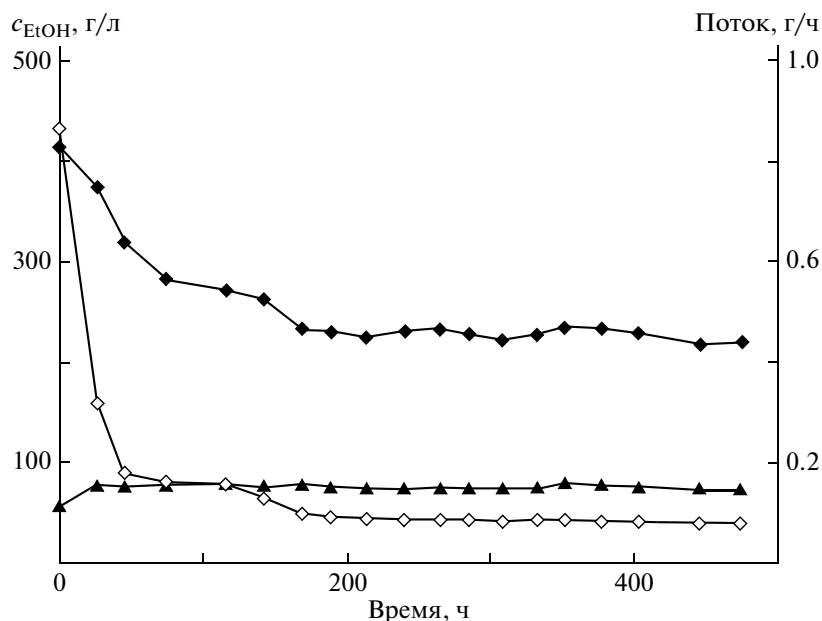


Рис. 2. Первапорационное разделение дрожжевой ферментационной смеси.

причин снижения потока и селективности при переходе к реальной ферментационной смеси может быть загрязнение мембраны бактериями и(или) отработанными клетками. Установлено, что при разделении бесклеточной смеси также наблюдается значительное ухудшение первапорационных характеристик. Это указывает на то, что доминирующее влияние на снижение общего потока пермеата и фактора разделения по этанолу при первапорации реальных ферментационных смесей через мембраны из ПТМСП оказывают низкомолекулярные органические вещества (побочные продукты ферментации).

По первапорационному поведению содержащиеся в ферментационной смеси компоненты можно разделить на две группы: преимущественно проникающие через мембрану (этанол, 2-метил-1-бутанол, 3-метил-1-бутанол, 1-фенилэтанол, 2-метил-1-пропанол, этилацетат и 1-пропанол) и полностью или частично задерживаемые мембраной (глицерин, 1,3-бутанолдиол, 2,3-бутанолдиол и уксусная кислота) (табл. 3).

Для выяснения природы первапорационного поведения органических компонентов ферментационной смеси была изучена их равновесная сорбция мембранами ПТМСП (табл. 4) [58]. Гли-

Таблица 3. Состав разделяемой этанольной ферментационной смеси и проникшего через мембрану пермеата

Соединение	Питающий поток	Пермеат	Плотность, г/см <sup>3</sup>	T <sub>кип</sub> , °C
Этанол (50–70 г/л)	+	+	0.794	78
Глицерин (5 г/л)	+	–	1.261	182/20 мм. рт. ст.
1,3-Бутандиол	+	–	1.005	204
2,3-Бутандиол	+	–	0.995	184
2-Метил-1-бутанол	+	+	0.815	130
3-Метил-1-бутанол	+	+	0.809	118
1-Фенилэтанол	+	+	1.012	203
2-Метил-1-пропанол	+	+	0.803	108
Этилацетат	+	+	0.902	77
Ацетон	+	+	0.791	56
Уксусная кислота	+	–	1.049	118
1-Пропанол	+	+	0.804	97

Примечание. Плюс – соединение присутствует в пробе, минус – соединение отсутствует.

**Таблица 4.** Сорбции органических растворителей в ПТМСП и набухание полимера в этих средах

Органический растворитель	Сорбция, моль/моль	Набухание $\Delta V/V_0$	Давление насыщенных паров растворителя при 20°C, мм рт. ст.
Этанол	2.2	0.63	43.9
1-Пропанол	2.2	0.89	14.5
2,3-Бутандиол	1.8	0.54	0.17
1,3-Бутандиол	1.3	0.32	<0.1
Ацетон	1.4	0.50	184.8
Глицерин	<0.02	0	≤0.1

**Таблица 5.** Сравнение свойств мембраны ПТМСП до и после выдержки в ферментационной смеси, а затем в этаноле

Мембрана ПТМСП	$P_{N_2}$	$P_{O_2}$	$\alpha$	$m$ , г	$\rho^{H_2O}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho^{EtOH}$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon$
Исходная	2.10	3.50	1.6	—	0.75	1.00	0.25
Загрязненная	0.04	0.07	1.8	0.0243	0.98	—	—
Обработанная этанолом	1.41	2.50	1.8	0.0195	0.83	1.00	0.17

Примечание.  $P$  [(см<sup>3</sup> см)/(см<sup>2</sup> с см рт. ст.)] – газопроницаемость;  $\alpha = P_{O_2}/P_{N_2}$ ;  $m$  – масса образца, используемая для измерений плотности;  $\rho^{H_2O}$  – плотность образца в воде (несмачивающая жидкость, геометрическая плотность);  $\rho^{EtOH}$  – плотность образца в этаноле (смачивающая жидкость, пикнометрическая плотность);  $\epsilon$  – пористость.

перин практически не сорбируется мембраной, что может объяснить его отсутствие в пермеате. Вместе с тем первапорационные эксперименты свидетельствуют о возможности загрязнения мембраны глицерином. Так, разделение смеси этанол–глицерин–вода (60 : 5 : 935 г/л) через мембрану ПТМСП-4 показало, что наличие глицерина в питающей смеси вызывает снижение потока на 30% за 100 ч, фактор разделения практически не изменяется, а процесс первапорации имеет явную тенденцию к выходу на стационарный уровень. Это позволяет предположить, что глицерин все же может присутствовать в загрязненной мембране [58].

Набухание и сорбция 1-пропанола, ацетона и диолов имеют значения, сравнимые с показателями для этанола. Отсутствие диолов в пермеате, несмотря на их хорошую сорбцию мембранами ПТМСП, связывают с низкой летучестью указанного соединения (табл. 4) [58]. Было сделано предположение, что десорбция низколетучих компонентов с обратной стороны первапорационной мембраны лимитирует скорость проницаемости.

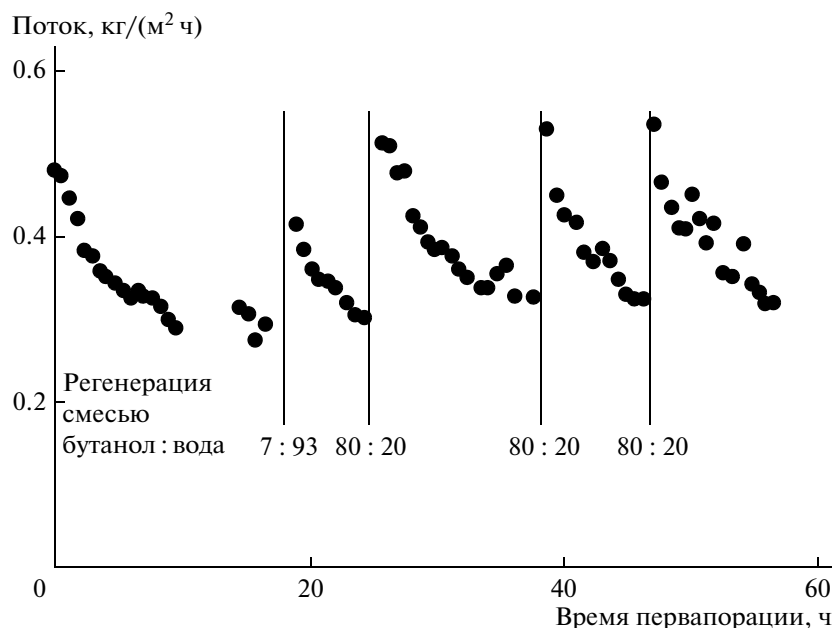
Данные табл. 5 демонстрируют изменение газопроницаемости и плотности мембраны ПТМСП в процессе первапорации дрожжевой ферментационной смеси, а также восстановление ее свойств после обработки этанолом (загрязненную мембрану помещали на двое суток в спирт,

затем высушивали на воздухе) [58]. Как видно, загрязненная мембрана имеет проницаемость по азоту и кислороду на уровне 2% от соответствующих значений для исходной мембраны.

Нанопористость, долю неотрелаксированного свободного объема  $\epsilon$  оценивали по плотности полимера в смачивающей и несмачивающей жидкостях [56]:  $\epsilon = (\rho^{EtOH} - \rho^{H_2O}) / \rho^{EtOH}$ .

При измерении нанопористости исходной пленки ПТМСП-4 и загрязненной мембраны после вымачивания ее в этаноле было установлено, что обработка этанолом позволяет частично восстанавливать открытую нанопористость ПТМСП.

Первапорация ацетон-бутанол-этанольной ферментационной смеси через мембраны из ПТМСП (синтез на катализаторе NbCl<sub>5</sub>) также приводит к значительному снижению потока и содержания бутанола (целевого продукта) в пермеате в результате загрязнения мембраны [57]. При этом, как и в случае этанольной ферментации, в пермеате не обнаруживаются низколетучие компоненты типа диолов. Кроме того, в ИК-спектрах поверхности мембраны, контактировавшей с ацетон-бутанол-этанольной ферментационной смесью, наблюдаются полосы, характерные для карбонильных групп. Промывка мембраны ПТМСП деионизованной водой не способствует восстановлению свойств мембраны. В то же время набухание загрязненной



**Рис. 3.** Регенерация мембраны ПТМСП 80%-ным водным раствором бутанола в ходе первапорационного разделения реальной ацетон-бутанол-этанольной ферментационной смеси.

мембраны в этаноле позволяет в значительной мере удалить из нее загрязняющие вещества [57]. Приведенные результаты хорошо согласуются с данными по разделению смесей этанольной ферментации через ПТМСП-мембраны [58].

Таким образом, основной вклад в объемное загрязнение нанопористых мембран из ПТМСП в процессе первапорации вносят низколетучие органические компоненты типа диолов, которые, как известно, должны накапливаться в ферментационной смеси в процессе непрерывной экстракции этанола методом первапорации [68]. Диолы хорошо сорбируются ПТМСП, и содержание их в мембране должно расти по мере накопления диолов в ферментационной смеси. Это приводит к тому, что хорошо сорбирующиеся, но низколетучие компоненты ферментационной смеси постепенно накапливаются в элементах неотрелаксированного свободного объема (нанопорах) ПТМСП и тем самым снижают массоперенос целевых компонентов (этанола и бутанола). В работе [58] сделан вывод, что аналогичный механизм загрязнения, связанный с сорбцией низколетучих компонентов разделяемой смеси, должен проявляться и в случае первапорации через органфильные мембраны на основе любых нанопористых материалов. Данное предположение нашло частичное подтверждение в работе японских авторов [69], исследовавших первапорационное разделение дрожжевой ферментационной смеси с помощью мембран на основе силикалита — гидрофобного микропористого цеолита с размером пор порядка 0.5 нм.

Известно, что периодическая очистка мембран от загрязнения в процессе разделения является обычной практикой в мембранной технологии для подавляющего большинства процессов разделения жидкостей. Для отработки методики регенерации мембран ПТМСП была использована модельная смесь ацетон-бутанол-этанольной ферментации состава бутанол (20.0 г/л), ацетон (4.2 г/л), этанол (1.2 г/л), уксусная кислота (4.0 г/л), масляная кислота (1.0 г/л), глюкоза (22.6 г/л), додецилсульфат натрия (0.27 г/л). Первапорационное разделение проводили с помощью сплошной мембраны ПТМСП (синтезированной на катализаторе  $\text{NbCl}_5$ ) толщиной 26 мкм [70]. Первапорация разбавленных водных растворов бутанола (около 10 г/л) дает обогащенный по бутанолу пермеат, расслаивающийся на две фазы: обедненную по бутанолу фазу, содержащую около 70 г/л бутанола в воде (раствор бутанол : вода = 7 : 93) и обогащенную по бутанолу фазу, содержащую около 800 г/л бутанола в воде (раствор бутанол : вода = 80 : 20).

Операцию регенерации технически выполняли следующим образом. Питающий поток разделяемой модельной смеси в режиме непрерывной первапорации через мембрану заменяли на 5 мин на раствор бутанол—вода (7 : 93 или 80 : 20), а затем в рабочую ячейку снова подавали модельную смесь. На рис. 3 представлена временная зависимость первапорационного потока модельной смеси в ходе периодической регенерации мембраны. Как видно, три последовательных цикла регенерации ПТМСП-мембраны с использова-

нием смеси бутанол : вода = 80 : 20 надежно восстанавливают поток пермеата до уровня не ниже первоначального.

### НАНОФИЛЬТРАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

Наночильтрационное разделение органических сред – новое, динамично развивающееся направление в мембранной технологии. Наиболее интенсивно исследуемыми направлениями использования наночильтрации органических сред являются гомогенный катализ и экстракционные процессы в нефтехимической, химической и пищевой промышленности [71]. Отсутствие фазовых переходов при наночильтрации обеспечивает низкую энергоемкость этой технологии по сравнению с традиционными дистилляционными методами разделения. В случае гомогенного катализа наночильтрация позволяет отделить дорогостоящий катализатор от реакционной смеси и вернуть его без регенерации и дезактивации в реактор без снижения рабочего давления в системе.

Существующие на сегодняшний день наночильтрационные полимерные мембраны можно разделить на две группы [72]. Первая – композиционные мембраны на основе высокопроницаемых каучуков (прежде всего, сшитые силиконовые каучуки), причем селективный слой представляет собой тонкий сплошной слой, например, сшитого ПДМС; вторая группа – асимметричные мембраны на основе низкопроницаемых стеклообразных полимеров (полиамиды или полиимиды), причем наночильтрационная структура селективного слоя формируются методом инверсии фаз.

Новым перспективным направлением в области создания наночильтрационных мембран для разделения органических сред является использование стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема. Так, недавно на примере ПТМСП было впервые продемонстрировано, что мембраны для наночильтрации органических сред могут быть созданы на основе наночильтрационных полимерных стекол [73–76]. Так, в работе [75] исследованы и обсуждены свойства ПТМСП как нового материала для наночильтрационных мембран, а в работе [76] представлены результаты по получению и наночильтрационным свойствам высокопроизводительных композиционных мембран из ПТМСП, устойчивых в спиртах и кетонах.

Суть развитого подхода заключается в том, что, как отмечалось ранее, наночильтрационная структура ПТМСП самопроизвольно формируется при получении пленок из раствора полимера в одном растворителе, что открывает возможности для простого способа формирования высокопроиз-

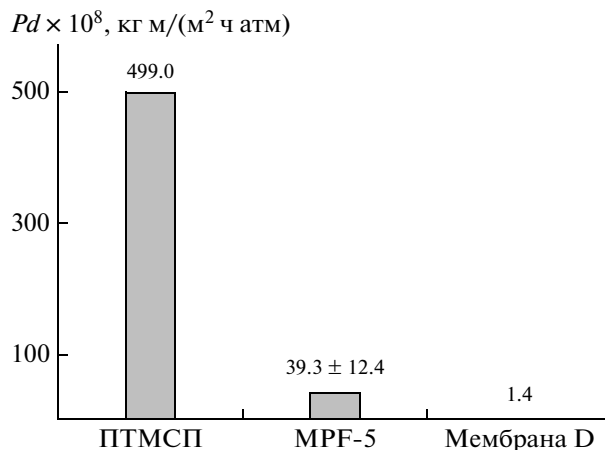


Рис. 4. Проницаемость этанола, нормированная на толщину селективного слоя в сухом состоянии, для сплошных пленок ПТМСП, мембраны MPF-5 (усредненное значение) и Мембраны D.

водительных композиционных мембран путем нанесения тонкого слоя раствора полимера на коммерчески доступные пористые подложки. Предложенный подход сегодня также рассматривается и для другого наночильтрационного полимера – полибензодиоксана PIM-1 [77]. Для сравнения в случае наночильтрационных мембран асимметричного типа, например, из полиимидов необходима наночильтрационная структура селективного слоя создается методом инверсии фаз, что требует подбора большого количества параметров, таких как составы многокомпонентного формовочного раствора, осадительной ванны и т.д.

На рис. 4 представлены данные по проницаемости этанола, нормированной на толщину селективного слоя мембран в сухом состоянии, для сплошных пленок ПТМСП (катализатор  $NbCl_5$ ;  $M_n = 1.25 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.52$ ,  $[\eta] = 0.45$  дл/г), а также для коммерческих композиционных мембран MPF-50 и Мембраны D на основе сшитых силиконовых каучуков [75]. Видно, что наночильтрационная структура ПТМСП обеспечивает как минимум десятикратное превышение проницаемости этанола по сравнению со сшитыми силиконовыми каучуками, что подтверждает перспективность использования ПТМСП в качестве нового полимерного материала высокопроизводительных композиционных мембран для наночильтрации органических сред.

Проницаемость низкомолекулярных веществ через сплошные полимерные мембраны, как правило, анализируется с позиций механизма растворения–диффузии. В рамках этой модели был оценен коэффициент диффузии этанола через набухшие мембраны ПТМСП [75]. Оценку проводили по углу наклона линейной зависимости

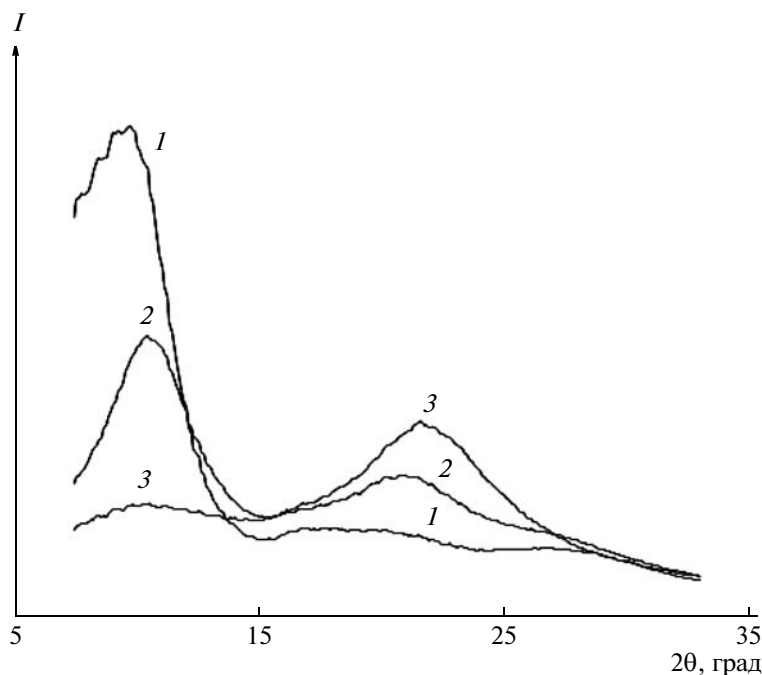


Рис. 5. Данные РСА: 1 – исходный образец ПТМСР-3; 2 – набухший образец ПТМСР-3 в этаноле; 3 – этанол.

нормализованного потока этанола от давления с использованием приближения модели для чистого растворителя [78]:  $J_i = D_i K_i \Delta p / dRT$ . Здесь  $J_i$  – поток этанола через мембрану (кг/(м<sup>2</sup>ч)),  $D_i$  – коэффициент диффузии этанола через мембрану (м<sup>2</sup>/с),  $\Delta p$  – трансмембранное давление (атм),  $d$  – толщина мембраны (м),  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль К)),  $T$  – температура (К). Полученная таким образом величина коэффициента диффузии этанола ( $1.27 \times 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с) [75] оказалась более чем на порядок выше значения коэффициента самодиффузии этанола ( $D^* = 1.1 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с), оцененного из данных работы [79]. Таким образом, проницаемость этанола через ПТМСР не может быть описана только в рамках модели растворения–диффузии.

Следует отметить, что модель не учитывает возможности кластеризации молекул проникающего компонента в материале мембраны. Однако анализ экспериментальных изотерм сорбции спиртов в ПТМСР [80] с позиций модели кооперативной сорбции [81] позволил сделать предположение об ассоциации молекул спиртов в полимере. Кластеризация (ассоциирование) спиртов в ПТМСР была позднее подтверждена методами РСА и ИК-спектроскопии [75]. На рис. 5 представлены данные РСА для исходного и набухшего в этаноле образцов ПТМСР. Видно, что дифрактограммы сухого ПТМСР имеют три диффузных максимума (главный соответствует дебаевскому расстоянию  $d = 0.9$  нм), что согласуется с опубликованными ранее данными для ПТМСР [82, 83].

В работе [82] отмечалось, что такие дизамещенные полиацетилены, как ПТМСР и поли-1-триметилгермил-1-пропин, обладают метастабильной псевдоаморфной структурой, в которой процесс формирования мезофазы, хотя и начался, но не может быть завершен до конца из-за высокой температуры стеклования полимера, превышающей температуру начала интенсивной термодеструкции. Сопоставление спектров рис. 5 позволило заключить [75], что в набухшем в этаноле образце ПТМСР сохраняется некоторая упорядоченность, присущая исходному ПТМСР, и что молекулы спирта в ПТМСР, вероятнее всего, находятся в виде ассоциатов.

Далее исходный и набухший в этаноле образцы ПТМСР исследовали методом ИК-спектроскопии (рис. 6) [75]. Было показано, что в набухшем в этаноле образце ПТМСР появляется и четко регистрируется широкая полоса поглощения с максимумом при  $3350$  см<sup>-1</sup>, которая характеризует наличие межмолекулярных водородных связей и, следовательно, однозначно подтверждает кластеризацию (наличие ассоциатов) этанола в ПТМСР в этих условиях. Кроме того, в спектре набухшего в этаноле образца ПТМСР наблюдалась достаточно слабая полоса в области  $3650$  см<sup>-1</sup>, относящаяся к неассоциированным группам ОН. Это позволило сделать вывод, что этанол в набухшем образце ПТМСР присутствует как в виде ассоциатов (ОН<sub>асс</sub>) так и в виде отдельных неассоциированных молекул (ОН<sub>своб</sub>), что явно отличает сорбционное поведение ПТМСР от другого гид-

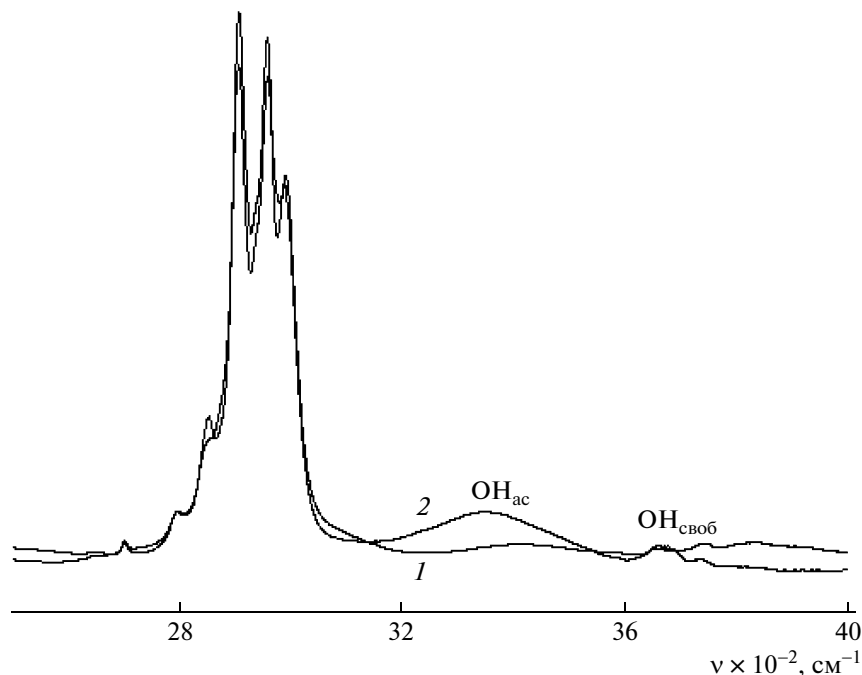


Рис. 6. ИК-спектры исходного (1) и набухшего в этаноле (2) образцов ПТМСР.

рофобного наночелтратрационнот материала – высокочелтратического ПДМС.

В случае набухшего в спирте (этаноле или 1-пропаноле) ПДМС присутствует широкая полоса с максимумом при  $3350\text{ см}^{-1}$ , которая характерна для ассоциированного состояния спиртов [84]. Важно подчеркнуть, что никакого заметного поглощения при  $3630\text{ см}^{-1}$  (неассоциированные группы ОН) не наблюдалось для этих образцов ПДМС, набухших в спиртах до равновесных значений сорбции. Следует отметить, что система полимер–растворитель в состоянии равновесного набухания близка к состоянию в условиях наночелтратрационного разделения. Таким образом, в отличие от высокочелтратического ПДМС спирты в ПТМСР в процессе наночелтратрации сорбируются в мембране в виде и ассоциатов, и отдельных молекул.

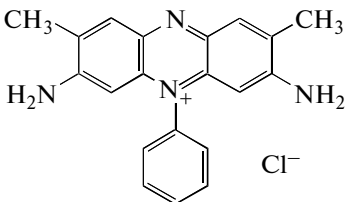
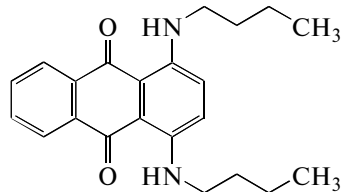
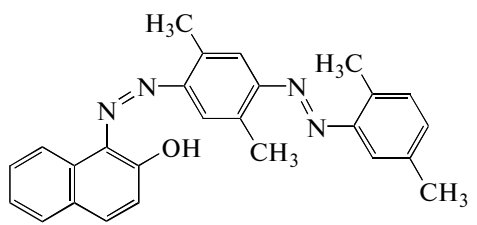
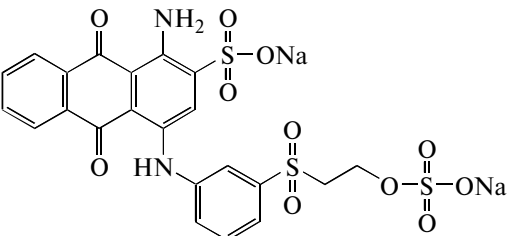
Для выявления доминирующих факторов, определяющих закономерности проницаемости органических растворителей через ПТМСР, величины проницаемости метанола, этанола и ацетона были нормированы на ряд макрокопических параметров (динамическая и кинематическая вязкость растворителя, степень набухания полимера, мольный объем растворителя) [76]. Показано, что вязкость растворителя и степень набухания полимера в нем играют ключевую роль в описании проницаемости растворителя через ПТМСР-мембраны, при этом вязкость растворителя является доминирующим фактором [76]. Отметим, что ранее механизм проницаемости газов

через ПТМСР был отнесен к переходному варианту между моделью растворения–диффузии и течением через поры [78]. Наличие в ПТМСР как отдельных молекул спиртов, так и их ассоциатов, а также хорошая корреляция проницаемости с вязкостью растворителя свидетельствуют о том, что в случае наночелтратрации спиртов, скорее всего, реализуется переходный механизм проницаемости между растворением–диффузией (отдельные молекулы) и течением через поры (кластеры).

Важнейшей характеристикой наночелтратрационных мембран является селективность по наноразмерным компонентам (удерживание), которая рассчитывается по формуле  $R = (1 - c_p/c_0) \times 100\%$ , где  $c_p$  – концентрация красителя в пермеате и  $c_0$  – концентрация красителя в исходном растворе. В табл. 6 представлены данные наночелтратрационного разделения растворов красителей [74, 75]. Видно, что небольшая добавка красителя (концентрация  $86\text{ ммоль/л}$ ) практически не влияет на общую проницаемость мембран на основе ПТМСР по сравнению с чистым этанолом. Сравнение наночелтратрационного поведения красителей близкой ММ ( $M = 350$ ), но разного заряда свидетельствует о том, что удерживание положительно заряженного красителя “Сафранина” составляет  $71.3\%$ , в то время как для нейтрального “Синего 35” сплошные мембраны на основе ПТМСР характеризуются отрицательным удерживанием ( $-4.6\%$ ) при одинаковом трансмембранном давлении [74, 75], т.е. пермеат обогаща-



**Таблица 6.** Равновесная сорбция красителей в ПТМСП и их удерживание  $R$  при 30 атм

Соединение	ММ (заряд)	Структурная формула	$K^*$	$Jd \times 10^4$ , кг м/(м <sup>2</sup> ч)	$R$ , %
Этанол	46.0 (нейтральный)	—	—	2.43	—
“Сафранин”	350.8 (положительный)		4.5	2.46	71.3
“Синий 35”	350.4 (нейтральный)		11.4	2.48	–4.6
“Красный О”	408.5 (нейтральный)		12.6	2.47	0.3
“Ремазол”	624.5 (отрицательный)		<0.1	2.46	94.2

Примечание. Концентрация красителя в этаноле 86 ммоль/л.

ется по красителю “Синий 35”. При этом сплошные мембраны на основе ПТМСП имеют практически нулевое удерживание ( $R = 0.3\%$ ) красителя “Красный О” с большей ММ. Отрица-

тельное удерживание нейтрального красителя Судан IV при нанофильтрации спиртовых сред наблюдалось также для гидрофобной Мембраны D [85].

**Таблица 7.** Условия формирования композиционных мембран ПТМСП/ПАН и толщина селективного слоя по оценке СЭМ

Мембрана	Условия формирования		Толщина селективного слоя, мкм
	концентрация ПТМСП, мас. %	толщина наносимого раствора, мм	
ПТМСП/ПАН-1	1.0	0.2	1.6
ПТМСП/ПАН-2	0.7	0.2	1.1
ПТМСП/ПАН-3	0.5	0.2	0.9
ПТМСП/ПАН-4	0.3	0.2	0.7

Как отмечалось выше, селективность сорбции в ПТМСП, как правило, определяет общую селективность полимера в мембранном разделении. Из табл. 6 видно, что величина коэффициента распределения  $K$  нейтрального красителя “Синий 35” ( $K = 11.4$ ) выше, чем в случае положительно заряженного красителя “Сафранина” ( $K = 4.5$ ). Другими словами, при нанофильтрационном разделении этанольных растворов красителей с относительно малыми ММ ( $M = 350$ ) и размером порядка 1 нм селективность сорбции красителя (сродство красителя к материалу мембраны) играет определяющую роль в удерживании данного красителя. С увеличением ММ красителя все

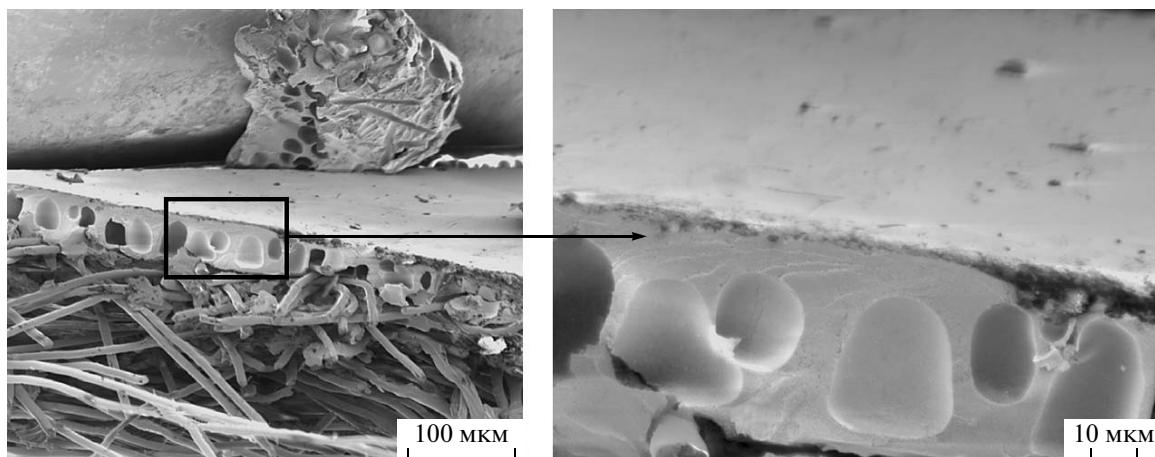


Рис. 7. Сканирующая электронная микроскопия образца ПТМСР мембраны композиционного типа (подложка – пористый слой ПАИ на подложке из полиэфирного нетканого волокна).

большой вклад в общую селективность процесса вносят стерические затруднения в ходе нанофильтрационного течения. Это подтверждается тем, что несмотря на большее сродство “Красного О” ( $K = 12.6$ ) к ПТМСР по сравнению с “Синим 35” ( $K = 11.4$ ), эффекта его концентрирования при нанофильтрационном разделении этанольных растворов через ПТМСР-мембраны не наблюдается.

В случае “Ремазола” низкая сорбция красителя в полимере ( $K < 0.1$ ) и его высокое удерживание ( $R = 94.2\%$ ) могут быть объяснены стерическими затруднениями при проницаемости через систему сообщающихся элементов свободного объема ПТМСР (так называемых “нанопор”). Следовательно, ограничение по ММ заряженных объемистых молекул при нанофильтрации в среде этанола для ПТМСР-мембран было оценено на уровне 600 [75].

Формование ПТМСР-мембран композиционного типа (рис. 7) проводили путем нанесения полимера с высокой ММ (катализатор  $TaCl_5/Al(i-Bu)_3$ ;  $M_w = 2 \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n = 3.7$ ;  $[\eta] = 6.0$  дл/г) из его раствора в циклогексане на ультрафильтрационную подложку на основе полиакрилонитрила (GKSS, Германия) [76]. Условия формования, а также толщина слоя ПТМСР, оцененная методом СЭМ, представлены в табл. 7. Во время предварительной оптимизации условий формования мембран было найдено, что относительно высокая концентрация полимера в растворе (по крайней мере 4.1 мас. % или выше) приводит к отслаиванию селективного слоя от подложки в среде этанола. Предположили, что при высокой вязкости формовочного раствора не реализуется необходимое проникновение полимера в поры подложки для обеспечения хорошего сцепления селективного слоя ПТМСР с подложкой (степень

объемного набухания ПТМСР в этаноле  $63 \pm 4\%$ ) [76].

Как видно из табл. 7 и рис. 8, понижение концентрации формовочного раствора с 1.0 до 0.7 мас. % способствовало увеличению производительности мембран по этанолу с 2.0 до 3.8 кг/(м<sup>2</sup> ч атм) при незначительном уменьшении значений удерживания “Ремазола” с 94 до 90% при давлении 5 атм. Дальнейшее снижение концентрации полимера до 0.3 мас. % привело к существенному падению удерживания красителя до 79%, что может быть объяснено возникновением дефектов в селективном слое ПТМСР [76].

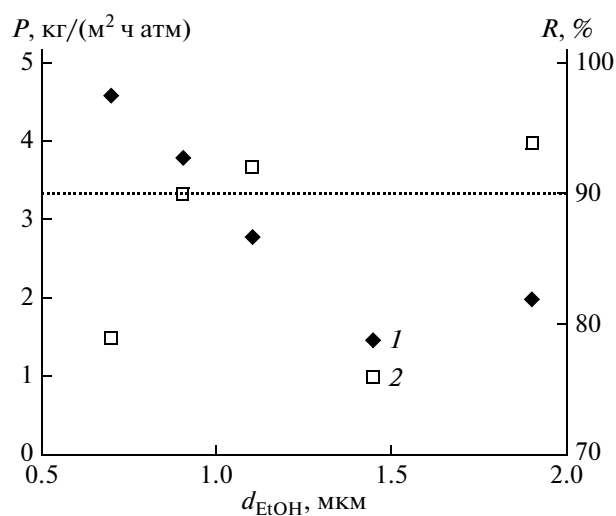


Рис. 8. Зависимость проницаемости (1) и удерживания (2) от толщины селективного слоя для композиционной мембраны ПТМСР/ПАИ.

**Таблица 8.** Сравнение нанофильтрационных характеристик композиционных мембран ПТМСП/ПАН и промышленных аналогов (проницаемость растворителя  $P$  (кг/(м<sup>2</sup> ч атм)) и удерживание красителя  $R$  (%))

Мембрана	$P_{\text{метанол}}$	$R_{K1}$	$R_{K2}$	$P_{\text{этанол}}$	$R_{K1}$	$R_{K2}$	$P_{\text{ацетон}}$	$R_{K1}$	$R_{K2}$
Desal-5-DK	0.4	99	—	0.2	79	—	—	—	—
MPF-44	1.5	93	—	1.1	92	—	0.6	84	—
MPF-50	2.0	97	—	0.9	92	—	1.7	93	—
ПТМСП/ПАН	6.1	—	90	3.8	—	90	13.6	—	85

Примечание. K1 – “Эритромицин Б” ( $M = 880$ , отрицательно заряженный); K2 – “Ремазол” ( $M = 626.5$ ; отрицательно заряженный).

В табл. 8 приведено сравнение нанофильтрационных характеристик созданных ПТМСП-мембран с промышленными аналогами [86]. Видно, что значения проницаемости метанола, этанола и ацетона для мембран ПТМСП/ПАН-3 значительно превышают аналогичные характеристики для промышленных мембран. При этом все мембраны характеризуются высокими значениями удерживания красителей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен критический обзор результатов первапорационного разделения искусственных и реальных смесей этанольной и ацетон-бутанол-этанольной ферментации через образцы ПТМСП, синтезированные в различных условиях и имеющие различные молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру цепи (соотношение *цис*- и *транс*-структур). Показано, что в отличие от литературных данных о мембранах, полученных с использованием традиционного катализатора  $TaCl_5$ , образцы ПТМСП, синтезированные с использованием катализатора  $TaCl_5/Al(i-Bu)_3$  и  $NbCl_5$ , обладают хорошей химической стабильностью в условиях разделения ферментационных смесей. Перапорационные характеристики ПТМСП (общий и парциальные потоки, факторы разделения и обогащения по целевому компоненту) снижаются при переходе от бинарных растворов к многокомпонентным искусственным смесям и далее к реальным ферментационным смесям. Это связано с сорбцией в нанопустотах ПТМСП низколетучих и практически не проникающих через мембрану побочных продуктов ферментации (например, диолов). Предложена методика регенерации свойств ПТМСП-мембран периодической экстракцией низколетучих веществ из мембраны с помощью обогащенного по органическим компонентам пермеата.

Впервые на примере ПТМСП продемонстрировано, что новые перспективные мембранные материалы для нанофильтрации органических сред могут быть созданы на базе стеклообразных полимеров с высокой долей неотрелаксированного свободного объема. Нанопористая структура

ПТМСП обеспечивает как минимум десятикратное увеличение проницаемости растворителя через сплошной селективный слой ПТМСП по сравнению с селективным слоем мембран на основе силиконовых каучуков (мембраны MPF-50 и Мембрана D). Показано, что селективность сорбции растворенного вещества (красителя) в ПТМСП вносит существенный вклад в селективность нанофильтрационного разделения в неводных средах. Получены лабораторные образцы композиционных ПТМСП-мембран, производительность которых по этанолу более чем в 2 раза превышает аналогичные величины зарубежных промышленных мембран (MPF-50 и Мембрана D) при сохранении селективности исходного материала.

А.В. Волков выражает благодарность Фонду содействия отечественной науке.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masuda T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 2. P. 165.
2. Волков В.В., Мчедлишвили Б.С., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 67.
3. Nametkin N.S., Topchiev A.V., Durgaryan S.G. // J. Polym. Sci. C. 1964. P. 1053.
4. Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Дургарьян С. Г. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 5. С. 1118.
5. Густов В.Ф., Чекалов Л.Н., Талакин О.Г., Иващенко С.Г., Дургарьян С.Г., Новицкий Э.Г. // Тр. Первой Всесоюз. конф. по мембранам и мембранным методам разделения. М., 1973. С. 175.
6. Тепляков В.В., Евсеенко А.Л., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г. // Пласт. массы. 1978. Т. 5. С. 49.
7. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 25. P. 7473.
8. Masuda T., Isobe E. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 841.
9. Бокарев А.К., Волков В.В., Калужный Н.Э., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 117.
10. Schultz J., Peinemann K.-V. // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. № 1. P. 37.

11. Masuda T., Tang B.-Z., Higashimura T. // Polym. J. 1986. V. 18. № 7. P. 565.
12. Volkov V.V., Khotimsky V.S., Platé N.A. // Proc. 4 Int. Conf. Pervaporation Process in Chemical Industry. Ft. Lauderdale, USA, 1989. P. 169.
13. Волков В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 208.
14. Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Yakimansky A.V., Platé N.A., Khotimsky V.S., Litvinova E.G. // Eur. Polym. J. 1999 V. 35. № 11. P. 2073.
15. Грищенко А.Е., Хотимский В.С., Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В., Мухайлова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 354.
16. Volkov V.V. // Polym. J. 1991. V. 23. № 5. P. 457.
17. Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. № 1–2. P. 67.
18. Fujii Y., Fusaoka Y., Aoyama M., Imazu E., Ivatani H. // Proc. 6 Int. Symp. of Synthetic Membrane Science and Industry. Tübingen, Germany, 1989. P. 116.
19. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26 № 5. P. 721.
20. Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66.
21. Hofman D., Heuchet M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 6. P. 2129.
22. Pinnau I., Toy L.G. // J. Membr. Sci. 1996. V. 109. № 1. P. 125.
23. Masuda T., Kawasaki M., Okano Y., Higashimura T. // Polym. J. 1982. V. 14. № 5. P. 371.
24. Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
25. Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1259.
26. Litvinova E.G., Khotimskiy V.S. // Proc. 2 Int. Symp. on Progress in Membrane Science and Technology. Enschede, the Netherlands, 1994. P. 57.
27. Хотимский В.С., Чиркова М.В., Литвинова Е.Г., Антипов Е.М., Ребров А.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 949.
28. Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Грингольц М.Л., Роган Ю.В., Голенко Т.Г., Ямпольский Ю.П., Старанникова Л.Э., Платэ Н.А. // Пат. 2296773 Россия. 2007.
29. Finkelshtein E.Sh., Makovetsky K.L., Gringolts M.L., Rogan Y.V., Golenko T.G., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 20. P. 7022.
30. Nemser S.M., Roman I.C. // Pat. 5,051,114 USA. 1991.
31. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Nemser S.M., Platé N.A. // J. Membr. Sci. 1997. V. 126. № 1. P. 123.
32. McKeown N.B., Budd P.M., Msayib K.J., Ghanem B.S. // PCT/GB2004/003166. 2004.
33. McKeown N.B., Budd P.M. // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. № 8. P. 675.
34. Kober P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1917. V. 39 № 5. P. 944.
35. Bell C.-M., Gerner F.G., Strathmann H. // J. Membr. Sci. 1988. V. 36. № 2. P. 315.
36. Masuda T., Higashimura T. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 81. P. 121.
37. Masuda T., Takatsuka M., Tang D.-Z., Higashimura T. // J. Membr. Sci. 1990. V. 49. № 1. P. 69.
38. Mori Y., Inaba T. // Biotechnol. Bioeng. 1990. V. 36. № 8. P. 849.
39. Groot W.J., Kraayenbrink M.r., Waldram R.H., van der Lans R.G.J.M., Luyben K.Ch.A.M. // Bioproc. Eng. 1992. V. 8. P. 99.
40. O'Brien D.J., Craig J.C. // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1996. V. 44. № 6. P. 699.
41. Qureshi N., Blaschek H.P. // Biotechnol. Prog. 1999. V. 15. № 4. P. 594.
42. Geng Q., Park C.-H. // Biotechnol. Bioeng. 1994. V. 43. № 10. P. 978.
43. Qureshi N., Meagher M.M., Hutkins R.W. // J. Membr. Sci. 1999. V. 158. № 1–2. P. 115.
44. Jitesh K.M., Pangarkar V.G., Niranjana K. // Bioseparation. 2000. V. 9. № 3. P. 145.
45. O'Brien D.J., Roth L.H., McAloon A.J. // J. Membr. Sci. 2000. V. 166. № 1. P. 105.
46. Costa G., Grosso A., Sacchi M.C., Stein P.C., Zetta L. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2858.
47. Izumikawa H., Masuda T., Higashimura T. // Polym. Bull. 1991. V. 27. № 2. P. 193.
48. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133.
49. Yave W., Peinemann K.-V., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Chirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf N. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 25. P. 8991.
50. Masuda T., Isobe E., Higashimura T. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 841.
51. Nagai K., Watanabe T., Nakagawa T. // Polym. J. 1996. V. 28. № 10. P. 933.
52. Volkov V.V., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Bondar V.I., Mattes B.R., Kelley S.S., Platé N.A. // Proc. Int. Congr. Membranes and Membrane Process (ICOM 1996). Yokohama, 1996. P. 280.
53. Volkov V.V., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Fadeev A.G., Selinskaya Ya.A., Platé N.A., McMillan J., Kelley S.S. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 77. P. 339.
54. Fadeev A.G., Selinskaya Ya.A., Kelley S.S., Meagher M.M., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Volkov V.V. // J. Membr. Sci. 2001. V. 186. № 2. P. 205.
55. Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Ya.A., McMillan J.D., Kelley S.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. № 4. P. 2271.
56. Волков В.В., Хотимский В.С., Гокжаев М.Б., Литвинова Е.Г., Фадеев А.Г., Келли С.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1556.
57. Fadeev A.G., Meagher M.M., Kelley S.S., Volkov V.V. // J. Membr. Sci. 2000. V. 173. № 1. P. 133.

58. Fadeev A.G., Kelley S.S., McMillan J.D., Selinskaya Ya.A., Khotimsky V.S., Volkov V.V. // J. Membr. Sci. 2003. V. 214. № 2. P. 229.
59. Hickey P.J., Juricic F.P., Slater C.S. // Sep. Sci. Technol. 1992. V. 27. P. 843.
60. Kang Y.S., Shin E.M., Jung B., Kim J.-J. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. № 3. P. 317.
61. Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Platé N.A. // Proc. Int. Congr. Membranes and Membrane Process (ICOM 1993). Heidelberg, 1993. P. 235.
62. Гокжаев М.Б. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1999.
63. Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. № 9. P. 1207.
64. Бушин С.В., Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 8. С. 1334.
65. Shennikova I.N., Grishchenko A.E., Mikhailova N.A., Kolbina G.F., Khotimskiy V.S. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 6. P. 1325.
66. Baley D.L., Pines A.V. // Ind. Eng Chem. 1954. V. 46. P. 2363.
67. Sommer L.H., Tyler L.J., Whitmore F.C. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 9. P. 2872.
68. Nakao S.-I., Saitoh F., Asakura T., Toda K., Kimura S. // J. Membr. Sci. 1987. V. 30. № 3. P. 273.
69. Ikegami T., Kitamoto D., Negishi H., Haraya K., Matsuda H., Nitani Y., Koura N., Sano T., Yanagishita H. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003. V. 78. P. 1006.
70. Volkov V.V., Khotimsky V.S., Fadeev A.G., Kelley S.S. // Proc. Conf. Euromembrane 2004. Hamburg, 2004. P. 545.
71. Волков А. В., Корнеева Г. А., Терещенко Г. Ф. // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 1053.
72. Паращук В.В., Волков А.В. // Критические технол. мембраны. 2008. Т. 37. № 1. С. 25.
73. Волков А.В., Хотимский В.С., Паращук В.В., Статматалис Д., Весслинг М., Волков В.В., Платэ Н.А. // Пат. 2297975 Россия. 2007.
74. Volkov A.V., Stamatialis D.F., Khotimsky V.S., Volkov V.V., Wessling M., Platé N.A. // Desalination. 2006. V. 199. № 1–3. P. 251.
75. Volkov A.V., Stamatialis D.F., Khotimsky V.S., Volkov V.V., Wessling M., Platé N.A. // J. Membr. Sci. 2006. V. 281. № 1–2. P. 351.
76. Volkov A.V., Parashchuk V.V., Stamatialis D.F., Khotimsky V.S., Volkov V.V., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2009. V. 333. № 1–2. P. 88.
77. Heinrich K., Fritsch D., Merten P., Dargel G. S. // Int. Congr. Membranes and Membrane Process (ICOM 2008). Hawaii, 2008. P. I-5.
78. Wijmans J.G., Baker R.W. // J. Membr. Sci. 1995. V.107. № 1–2. P. 1.
79. Karger N., Vardag T., Ludemann H.-D. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 3437.
80. Волков А.В., Фёдоров В.Е., Малахов А.О., Волков В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 6. С. 1064.
81. Малахов А.О., Волков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1721.
82. Поликарпов В.М., Антипов Е.Е., Разумовская И.В., Брянцева И.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В., Королев Ю.М., Хотимский В.С., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 577.
83. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133.
84. Nguyen Q.T., Favre E., Ping Z.H., Neel J. // J. Membr. Sci. 1996. V. 113. № 1. P. 137.
85. Luthra S.S., Yang X., Freitas dos Santos L.M., White L.S., Livingston A.G. // J. Membr. Sci. 2002. V. 201. № 1–2. P. 65.
86. Geens J., Boussu K., Vandecasteele C., Bruggen B. Van der // J. Membr. Sci. 2006. V. 281. № 1–2. P. 139.

УДК 541(64+128):542.973

## ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ИХ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ УРЕТАНООБРАЗОВАНИЯ

© 2009 г. М. А. Левина, Н. В. Птицына, И. К. Хайруллин, Р. П. Тигер

*Учреждение Российской академии наук*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН*

*119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 12.02.2009 г.

Принята в печать 16.04.2009 г.

Разработаны способы увеличения активности полимерных катализаторов уретанообразования за счет их гетерогенизации в растворах. Исследованы кинетические закономерности модельных реакций в присутствии катализаторов, содержащих группы  $Bu_3SnO(O)C$  на концах цепи ПЭГ в системе растворитель–осадитель; изначально гетерогенных оловоорганических катализаторов на основе сшитого дивинилбензолом сополимера стирола с малеиновым ангидридом и модифицированного силикагеля, полученного путем прививки к его поверхности трибутилоловоацетатных групп. В отличие от мономерных оловоорганических катализаторов уретанообразования, для которых характерно запределывание каталитической активности с ростом концентрации в растворах, при использовании гетерогенных катализаторов наблюдаются линейные зависимости скорости реакции от концентрации каталитических центров.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из причин более высокой активности катализаторов на растворимых полимерных носителях по сравнению с их мономерными аналогами является участие полимерной цепи в организации специфического молекулярного окружения реагирующих групп и каталитических центров, способствующего протеканию реакции [1]. Эти представления естественным образом возникли из аналогий с ферментативным катализом, роль полипептидной цепи в котором весьма существенна. Вклад в катализ автосольватации предреакционного комплекса полимерной цепью зависит от механизма реакции, но он может быть достаточно весомым, как это было установлено, например, при исследовании процессов аминлиза эфиров на растворимых полимерных носителях на основе ПЭГ, содержащих каталитически активные карбоксильные группы на концах цепи [2, 3]. В то же время потенциально высокую активность триалкилкарбоксилатов олова, характерную для реакций уретанообразования, протекающих между группами  $NCO$  и  $OH$ , не удается полностью реализовать за счет их иммобилизации на концах цепи тех же ПЭГ. В большинстве случаев активность таких полимерных катализаторов лишь в 2–3 раза выше, чем их мономерного оловосодержащего аналога — трибутилацетата олова  $Bu_3SnAc$  [4]. Значительно больший эффект

достигается при введении оловосодержащих фрагментов в виде боковых групп полимерной цепи, как это имеет место в случае линейного сополимера стирола с малеиновым ангидридом, и создании тем самым стерических и топологических ограничений для образования неактивных гетероассоциатов с участием триалкиловокарбоксилатных каталитических центров [5].

Другой причиной повышенной активности полимерных катализаторов может быть увеличение локальной концентрации каталитических центров в предреакционном комплексе — “микрореакторе”, так же как и в случае полиядерных катализаторов [6]. В работе [7] развита теория реакций между поверхностно-активными субстратом и полимерным катализатором в эмульсиях и показано, что при определенных условиях благодаря эффективному концентрированию катализатора можно добиться значительного ускорения реакции по сравнению с гомогенным раствором. Эффекта повышения локальной концентрации каталитических центров и соответствующего ускорения процесса следует также ожидать при проведении реакции в системе растворитель–осадитель, когда путем варьирования состава среды можно плавно перейти от гомогенного к микроретерогенному или полностью гетерогенному раствору, образуемому в результате выпадения полимерного катализатора в виде мелкодисперсной фазы.

E-mail: mira\_lev@mail.ru (Левина Мэра Анатольевна).

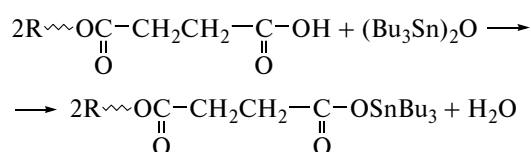
В настоящей работе сделана попытка обнаружить эффект дополнительного увеличения каталитической активности полимерного катализатора за счет его гетерогенизации при варьировании состава бинарного растворителя на примере реакции уретанообразования, катализируемой трибутиловокарбоксилатными группами, расположенными на концах полиоксиэтиленовой цепи. Исследована также каталитическая активность изначально гетерогенных катализаторов уретанообразования с использованием оловосодержащих сополимеров стирола с малеиновым ангидридом, сшитых дивинилбензолом, и катализаторов на основе модифицированного силикагеля, содержащего трибутиловокарбоксилатные группы на поверхности, по сравнению с каталитической активностью низкомолекулярного растворимого аналога – трибутилацетата олова.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модельной использовали реакцию уретанообразования, протекающую при взаимодействии *n*-бутанола (А) с фенил-азафенилизоцианатом (ФАФ) Ph–N=N–Ph–N=C=O. Выбор изоцианата обусловлен наличием в нем хромофорной группы, что позволяло изучать кинетику в видимой области спектра. Для исследования катализа в присутствии полимерных катализаторов на основе ПЭГ, содержащих группы Bu<sub>3</sub>SnO(O)C на концах цепи, в качестве бинарной системы растворитель–осадитель (для полиоксиэтиленовой цепи) выбрали пару бензол–гептан. Реакцию проводили при 28°C в кварцевых кюветах толщиной 1 см в условиях псевдопервого порядка в избытке *n*-бутанола ([A<sub>0</sub>] = 0.06 моль/л) при концентрации изоцианата ~ (1–5) × 10<sup>-5</sup> моль/л. Кинетику изучали спектрофотометрически на приборе “Specord M-40” по увеличению оптической плотности на длине волны 370 нм, соответствующей максимальной разнице поглощения конечного уретана и исходного изоцианата. По изменению наблюдаемой константы скорости реакции псевдопервого порядка  $k_{\text{набл}}$  определяли активность катализатора в зависимости от его концентрации и состава среды. В изученных условиях вклад некаталитической реакции в наблюдаемую константу скорости пренебрежимо мал.

Катализаторами служили оловосодержащие производные ПЭГ с  $M = 6000$  и моностеарата ПЭГ-1000 с  $M = 1420$ . Путем присоединения янтарного ангидрида к концевым гидроксильным группам ПЭГ получали карбоксилсодержащие аналоги ПЭГ. Реакцию проводили в безводном толуоле в пятикратном избытке свежезогазанного янтарного ангидрида при 150°C в течение 5 ч. Продукт этерификации выделяли осаждением в безводный эфир (1:10) и переосаждали для освобождения от следов янтарного ангидрида.

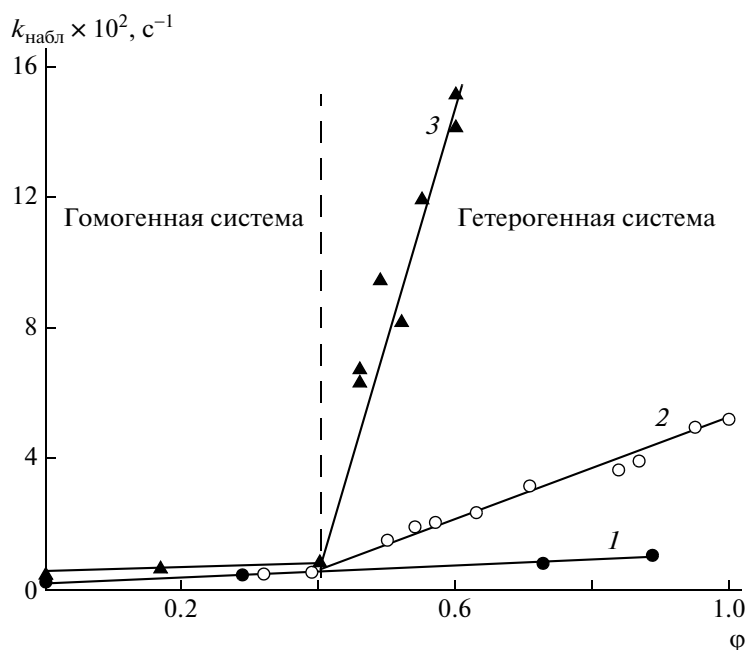
Полученные карбоксилсодержащие производные ПЭГ идентифицировали методом ИК-спектроскопии по поглощению карбонильных групп на частоте 1750 см<sup>-1</sup> в бензоле, как в работе [4]. ММ измеряли методом ГПХ на приборе “Waters-200” и ИТЭК. Содержание групп COOH в продукте, определяемое путем неводного титрования и методом ИК-спектроскопии, соответствовало 100%-ной этерификации концевых групп в изученных условиях. Дальнейшую функционализацию осуществляли за счет реакции карбоксильных групп с гексабутилдиэтаноксаном (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O в безводном толуоле при 60°C в течение 1 ч, приводящей к образованию концевых групп Bu<sub>3</sub>SnO(O)C, являющихся каталитическими центрами уретанообразования:



где *R* – полиоксиэтиленовая цепь ПЭГ или моностеарата ПЭГ.

Функционализация протекает практически на 100%, что было установлено методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы 1667 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям карбонила сложноэфирной группы C(O)–O–SnBu<sub>3</sub>, связанной с атомом олова [4]. Характеристики полимерных катализаторов: Bu<sub>3</sub>SnO(O)CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(O)CO–(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub>–C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C(O)OSnBu<sub>3</sub> (I) –  $M = 6350$  (ИТЭК) и 6170 (ГПХ), концентрация каталитических центров –C(O)OSnBu<sub>3</sub> – 3.05 × 10<sup>-4</sup> г-экв/г (ИК) и 3.0 × 10<sup>-4</sup> г-экв/г (расчет), C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>C(O)O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>*n*</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OSnBu<sub>3</sub> (II) –  $M = 1800$  (ИТЭК), 1640 (ГПХ), концентрация каталитических центров –C(O)OSnBu<sub>3</sub> – 5.53 × 10<sup>-4</sup> г-экв/г (ИК) и 5.50 × 10<sup>-4</sup> г-экв/г (расчет).

Изначально гетерогенные оловосодержащие катализаторы уретанообразования получали путем соответствующей функционализации сшитого дивинилбензолом сополимера малеинового ангидрида со стиролом (катализатор III) и гидроксильных групп силикагеля (катализатор IV). Чередующийся сополимер стирола с малеиновым ангидридом, сшитый дивинилбензолом (1.5% от массы стирола), получали радикальной полимеризацией в безводном бензоле при 80°C в течение 5 ч и модифицировали за счет реакции ангидридных групп с (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O при 60°C в ТГФ. Реакция (Bu<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O с ангидридными группами сополимера протекала почти количественно, содержание Sn в сополимере, установленное элементным анализом, составляло 28.9 мас.% (расчет – 29.8 мас.%), что соответствовало концентрации каталитических центров –C(O)OSnBu<sub>3</sub> – 2.45 × 10<sup>-3</sup> г-экв/г.



**Рис. 1.** Зависимость наблюдаемой константы скорости модельной реакции *n*-бутанола с ФАФ от объемной доли φ гептана (осадитель) в бензоле (растворитель) в присутствии полимерного катализатора II с концентрацией каталитических центров  $[Q_0] = 1 \times 10^{-4}$  г-экв/л (1) и катализатора I с  $[Q_0] = 1 \times 10^{-4}$  (2) и  $1 \times 10^{-3}$  г-экв/л (3).

Катализатор IV на основе силикагеля марки Силохром С-120 (удельная поверхность 120 м<sup>2</sup>/г, размер частиц 100–160 мкм, размер пор 50–200 нм) получали путем присоединения янтарного ангидрида к гидроксильным группам силикагеля и дальнейшей функционализации под действием  $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$  аналогично синтезу описанных выше оловосодержащих производных ПЭГ. В предположении о 100%-ной функционализации поверхности силикагеля содержание атомов олова в катализаторе должно составить  $8.0 \times 10^{-4}$  г-атом/г. Установленное методом элементного анализа содержание олова  $3.06 \times 10^{-4}$  г-атом/г (3.6 мас. %), т.е. концентрация трибутиловокарбоксилатных групп равна  $3.06 \times 10^{-4}$  г-экв/г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации целей работы важным представлялся выбор бинарного растворителя, при варьировании состава которого можно было бы плавно перейти от гомогенного раствора катализатора к гетерогенному. Бензол является хорошим растворителем для полиоксиэтиленовой цепи, гептан — плохим [8], и в этом отношении данная пара удобна для изучения каталитической активности катализатора I в исследуемой реакции при ее проведении в смеси растворитель–осадитель во всем интервале изменения состава системы. В то же время, благодаря наличию достаточно длинного углеводородного хвоста моностеарата ПЭГ-1000, катализатор II хорошо растворим не

только в бензоле, но и в гептане, и по этой причине реакция в их смесях может рассматриваться в качестве стандартной, протекающей в гомогенной среде. Как видно из рис. 1, в случае полностью растворимого в исследуемой смеси катализатора II скорость реакции при варьировании состава среды существенно не изменяется (кривая 1): в бензоле при концентрации каталитических центров  $1 \times 10^{-4}$  г-экв/л наблюдаемая константа скорости  $k_{\text{набл}} = 2.5 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, в гептане —  $9 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>.

Катализатор I, начиная с содержания гептана в бензоле 40%, выпадает из раствора в виде мелкодисперсной фазы, и это сопровождается резким возрастанием его активности в исследуемой реакции (рис. 1). Так, в присутствии катализатора I в 100%-ом бензоле наблюдаемая константа скорости при концентрации каталитических центров  $1 \times 10^{-4}$  г-экв/л составляет  $1.1 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, в системе бензол (50%)–гептан (50%)  $k_{\text{набл}} = 1.5 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>, а в системе бензол (5%)–гептан (95%)  $k_{\text{набл}} = 5.4 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> (кривая 2), т.е. имеет место 50-кратное ускорение реакции по сравнению с раствором в бензоле. При концентрации каталитических центров на порядок более высокой ( $1 \times 10^{-3}$  г-экв/л), в 100%-ом бензоле  $k_{\text{набл}} = 4 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, в системе бензол (50%)–гептан (50%) она составляет  $5 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>, а в системе бензол (20%)–гептан (80%) превышает 1 с<sup>-1</sup> — значение, полученное путем экстраполяции прямой 3 на рис. 1, к 80%-ному гептану, что соответствует более чем 250-кратному ускорению



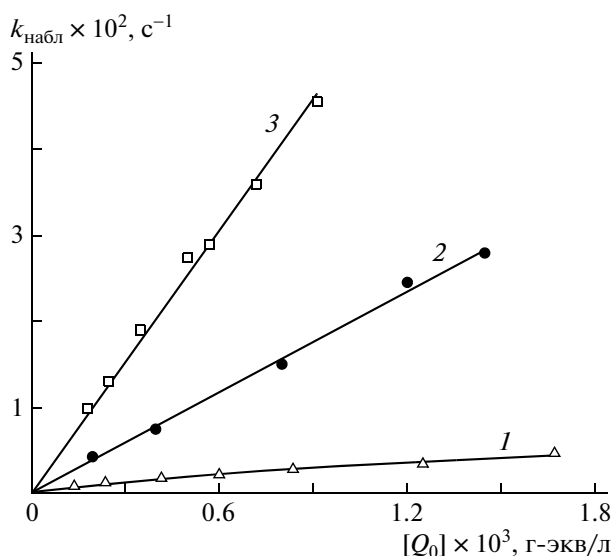


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости модельной реакции *n*-бутанола с ФАФ в бензоле от концентрации каталитических центров  $[Q_0]$  в присутствии  $\text{Bu}_3\text{SnAc}$  (1), катализаторов III (2) и IV (3).

реакции по сравнению с гомогенным раствором в бензоле.

Таким образом, варьируя состав системы растворитель–осадитель и изменяя тем самым состояние полимерного катализатора в растворе, можно действительно значительно повысить активность катализатора уретанообразования. Естественной представляется качественная интерпретация наблюдаемых закономерностей, основанная на предположении, что при выпадении катализатора в виде мелкодисперсной взвешенной фазы каталитические центры, расположенные на концах полимерных цепей, оказываются на поверхности частиц, что ведет к повышению их локальной концентрации в системе.

Обнаруженные эффекты значительного увеличения активности оловосодержащих катализаторов при гетерогенизации системы послужили стимулом к разработке изначально гетерогенных катализаторов уретанообразования. Такие катализаторы представляют, в частности, интерес для синтеза линейных растворимых полиуретанов медицинского назначения, поскольку в этом случае катализатор легко удаляется из системы и не влияет на так называемые вторичные реакции образования аллофанатов, биуретов, циклотримеризации групп NCO, приводящие к разветвлению и сшивке цепей. Гетерогенные оловосодержащие катализаторы могут быть использованы также при получении полиуретановых покрытий и герметиков, в рецептурах которых обычно содержатся различные наполнители. Основной вопрос, который мы старались решить, заключался в том, можно ли, используя изначально гетерогенные

катализаторы, достичь существенно большего ускорения реакции групп NCO и OH по сравнению с гомогенными системами с той же концентрацией каталитических центров?

Исследования закономерностей катализа модельной реакции уретанообразования в бензоле на гетерогенных носителях (катализаторы III и IV) проводили в сопоставлении с активностью трибутилацетата олова. Как видно из рис. 2, активность гетерогенных катализаторов III и IV много выше, чем растворимого мономерного аналога – трибутилацетата олова. Зависимость  $k_{\text{набл}}$  от концентрации каталитических центров для низкомолекулярного катализатора нелинейна (рис. 2, кривая 1). Причиной этого является вывод катализатора в неактивные гетероассоциаты со спиртом [9, 10]. В случае гетерогенных катализаторов III и IV такого не происходит, в результате чего наблюдаются линейные зависимости констант скорости от концентрации трибутиловокарбоксилатных групп в системе (рис. 2, прямые 2 и 3), и эффективность указанных катализаторов в реакции уретанообразования оказывается намного выше, чем растворимого трибутилацетата олова.

Результаты, полученные в настоящей работе на модельных системах, свидетельствуют о том, что перевод традиционных растворимых катализаторов уретанообразования в гетерогенную форму может оказаться весьма эффективным способом их дополнительной активации, и в этом отношении разработка различного типа полимерных катализаторов представляется весьма эффективной.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1971. Т. 16. № 4. С. 446.
2. Птицына Н.В., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 9. С. 1522.
3. Левина М.А., Тигер Р.П., Птицына Н.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1793.
4. Птицына Н.В., Берлин П.А., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 11. С. 816.
5. Berlin P.A., Levina M.A., Tiger R.P., Entelis S.G. // J. Mol. Catal. 1991. V. 64. P. 15.
6. Юффа А.Я., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 9. С. 1452.
7. Петровская Е.В., Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1080.
8. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та. 1995. 7
9. Берлин П.А., Бондаренко С.П., Тигер Р.П., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 5. С. 722.
10. Берлин П.А., Тигер Р.П., Чирков Ю.Н., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1448.

УДК 541.64:547(39+567)

## ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СИСТЕМОЙ *орто*-БЕНЗОХИНОН–АМИН<sup>1</sup>

© 2009 г. Н. Ю. Шушунова, С. А. Чесноков

Учреждение Российской академии наук  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН  
603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

Поступила в редакцию 27.11.2008 г.  
Принята в печать 02.04.2009 г.

Исследованы кинетические закономерности полимеризации ММА в массе в присутствии пространственно затрудненных *орто*-бензохинонов и третичных аминов N,N-диметиланилина и N,N-диметил-*изо*-пропаноламина. Облучение растворов хинонов и аминов в ММА видимым светом приводит к ингибированию термополимеризации ММА, при этом действие хинонов и аминов является синергическим. Эффект ингибирования усиливается с уменьшением пространственного экранирования заместителями карбонильных групп *орто*-бензохинона. Зависимость периода индукции от окислительно-восстановительных потенциалов хинонов проходит через максимум. Показано, что ингибирование осуществляется оксифеноксильными радикалами, образующимися при взаимодействии исходного хинона с продуктом его фотовосстановления в присутствии аминов — пирокатехином. Ингибирующий эффект зависит от соотношения концентраций хинона и пирокатехина и природы амина. При избытке хинона по отношению к пирокатехину наблюдается дополнительное ингибирование полимеризации и увеличение скорости распада хинона в индукционном периоде.

### ВВЕДЕНИЕ

Хиноны являются одними из наиболее известных и изученных ингибиторов радикальной полимеризации [1, 2]. В то же время они входят в состав большого числа фотополимеризующихся композиций как компоненты фотоиницирующих систем [3–6]. Принцип действия последних основан на реакции фотовосстановления хинонов в присутствии соединений доноров водорода. В качестве H-доноров могут быть как сами мономеры, так и специальные добавки, например амины [6]. Облучение растворов хинонов и H-донорных соединений в мономере приводит к образованию алкильных радикалов, способных инициировать полимеризацию и оксифеноксильных радикалов — ингибиторов радикальной полимеризации. Такой дуализм в поведении реакционной пары хинон–H-донор делает необходимым детальное изучение реакций как фотоиницирования, так и ингибирования радикальной полимеризации в присутствии хинонов. В настоящей работе рассмотрено влияние природы *орто*-бензохинона и третичного амина на полимеризацию ММА в обычных условиях термоиницирования

и при облучении системы. Для моделирования ингибирования полимеризации в режиме облучения мы изучали полимеризацию предварительно облученных растворов хинонов и аминов в ММА.

### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

3,6-Ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-1), 4,5-ди-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-2), 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-3), 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-4), 4,5-ди-фтор-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-5), 3-*трет*-бутил-6-*изо*-пропилбензохинон-1,2 (БХ-6), 3-*трет*-бутил-6-метилбензохинон-1,2 (БХ-7); 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (БХ-8); 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин синтезировали по методикам [7]. N,N-Диметиланилин (ДМА) (“Реахим”) и N,N-диметил-*изо*-пропаноламин (ДМПА) (“Aldrich”) перегоняли при давлении 30 мм рт. ст. Концентрацию БХ-1 определяли спектрофотометрически по изменению интенсивности полосы поглощения  $\lambda_{\max} = 598$  нм,  $\epsilon = 60$  л/моль см [8] по результатам трех экспериментов. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре “Perkin-Elmer Lambda-25”. ММА очищали от ингибитора промыванием мономера 10%-ным раствором NaOH до исчезновения окраски раствора. Затем мономер промывали водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl<sub>2</sub> и перегоня-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-97055-р\_поволжье\_a, 08-03-12090 офиц 08-03-01045-а).

E-mail: sch@iomc.ras.ru (Шушунова Наталья Юрьевна).

Влияние природы и концентрации хинона и амина на скорость полимеризации ММА  $v$  в “темновом” режиме ( $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ ).

Смесь	$[БХ] \times 10^3$ , моль/л	$[Амин]$ , моль/л	$v \times 10^4$ , моль/л с
БХ-1–ДМА	4.25	0.08	2.8
	4.25	0.21	2.8
	4.25	0.425	2.8
	2.12	0.21	3.0
	3.19	0.21	3.0
	8.5	0.21	2.5
БХ-1–ДМПА	4.25	0.08	2.1
	4.25	0.21	2.1
	4.25	0.425	2.1
	2.12	0.21	2.6
	3.19	0.21	2.6
	8.5	0.21	1.8
БХ-2–ДМА	4.25	0.425	3.0
БХ-3–ДМА	4.25	0.425	3.0
БХ-4–ДМА	4.25	0.425	3.0
БХ-5–ДМА	4.25	0.425	2.7

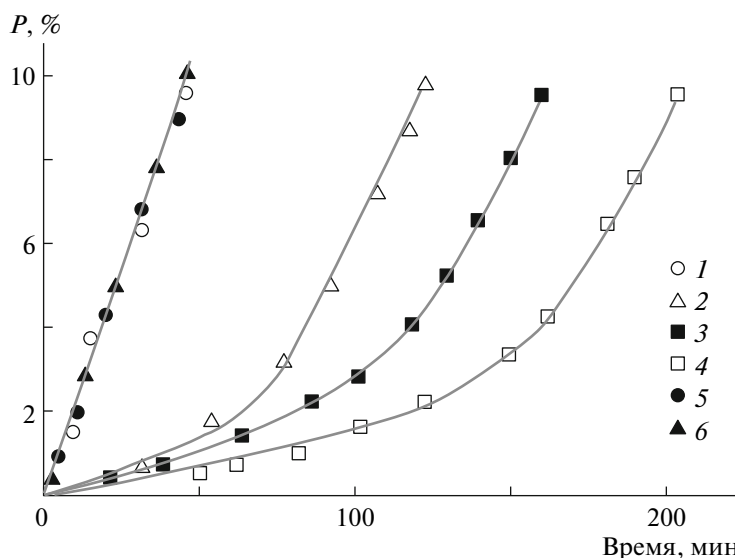
ли при давлении 55 мм рт. ст. Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим методом. Инициатором служил ДАК (“Реахим”), который очищали перекристаллизацией из этанола. Полимеризацию проводили при  $60^\circ\text{C}$  в “темновом” режиме и в режиме “предварительного облучения”. Скорость инициирования определяли с использованием стабильных радикалов ТЕМПО. Величина скорости инициирования при концентрации инициатора  $0.85 \times 10^{-2}$  моль/л ( $60^\circ\text{C}$ ) равна  $1.04 \times 10^{-7}$  моль/л с. Для обеспечения “темнового” режима процессы приготовления растворов реагентов в ММА, их деаэрирование и последующее помещение в dilatометрические ампулы проводили в вакууме при красном свете с длиной волны более 650 нм, используя светофильтр КС-15. Процедура “предварительного облучения” заключалась в следующем. Dilatометрическую ампулу с готовым раствором реагентов в ММА перед полимеризацией в течение 1 мин облучали светом с длиной волны более 500 нм. Источником света служила лампа КГМ-24-150 со светофильтром ЖС-16. Освещенность в плоскости нахождения ампулы составляла 10 кЛк при облучении полным светом лампы. Термополимеризацию проводили при красном свете с использованием светофильтра КС-15.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

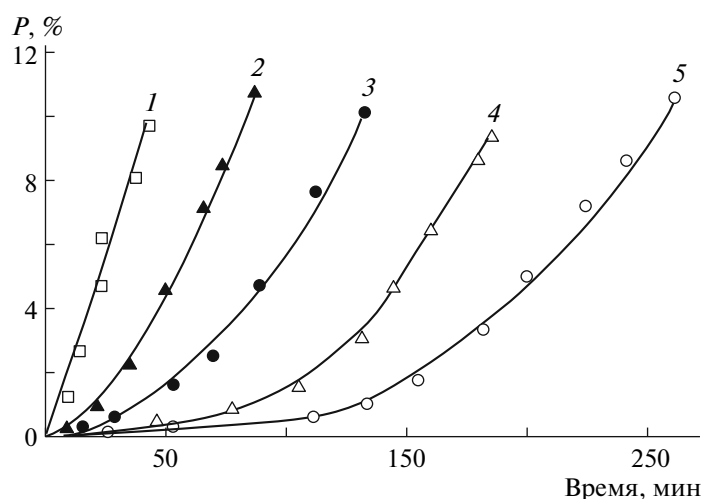
В таблице приведены экспериментальные данные по зависимости скорости полимеризации ММА в “темновом” режиме от природы и концентрации бензохинонов и аминов. В условиях эксперимента скорость полимеризации ММА без хинона и амина равна 3.4 моль/л с. Во всех экспериментах индукционный период полимеризации отсутствует. Видно, что в избранных концентрационных диапазонах смеси БХ-1–БХ-5 с ДМА и ДМПА оказывают слабое влияние на скорость полимеризации ММА, которое увеличивается с ростом концентрации хинона.

Известно, что облучение видимым светом  $\lambda < 650$  нм растворов хинонов и Н-донорных соединений приводит к образованию пирокатехинов и далее оксифеноксильных радикалов – ингибиторов радикальной полимеризации [8, 9]. В связи с этим влияние продуктов фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии аминов на полимеризацию ММА моделировали посредством “предварительного облучения” мономера, содержащего хинон и амин, светом с длиной волны более 500 нм с последующей полимеризацией в темновом режиме. В реакции фотовосстановления *орто*-бензохинонов “рабочими” являются полосы поглощения, соответствующие  $S(\pi \rightarrow \pi^*)$  и  $S(n \rightarrow \pi^*)$  электронным переходам карбонильных групп с максимумами в области 400 и 600 нм. С целью упрощения обработки результатов исследования реакцию под действием излучения, соответствующего  $S(n \rightarrow \pi^*)$ -переходу. То, что полосы поглощения  $S(n \rightarrow \pi^*)$ -перехода *орто*-бензохинонов БХ-1–БХ-5 лежат в одной спектральной области, позволяет использовать один источник полихроматического излучения, из светового потока которого выделяли излучение  $\lambda \geq 500$  нм.

При проведении полимеризации с “предварительным облучением” наблюдается торможение реакции: на кинетических кривых полимеризации ММА в присутствии систем БХ-1 с ДМА и ДМПА имеется четко выраженный индукционный период (рис. 1 и 2). Ингибирующее действие обеих систем является синергическим, по отдельности хинон и амины на кинетику полимеризации не влияют (рис. 1, кривые 1, 5, 6 и совпадающая с ними кривая 1 на рис. 2). Повышение концентрации хинона в обоих случаях приводит к одинаковому результату: уменьшению начальной скорости полимеризации и увеличению индукционного периода. Также установлено, что для обеих систем наблюдается линейная зависимость периода индукции от продолжительности предварительного облучения реакционной смеси. При облучении ММА, содержащего БХ-1 с ДМПА, в течение 1, 2 и 3 мин период индукции полимеризации составляет 60, 115 и 175 мин соот-

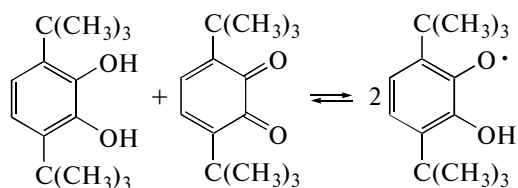
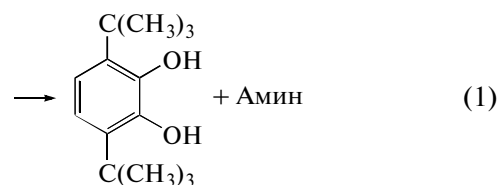
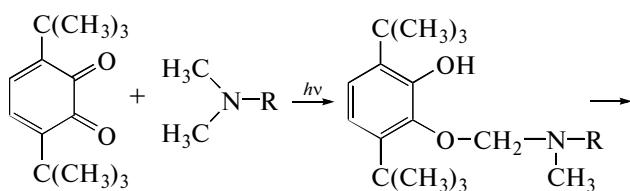


**Рис. 1.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–ДМА.  $[DMA] = 0.21$  моль/л,  $[BX] \times 10^3 = 0$  (1), 4.25 (2), 6.38 (3), 8.5 моль/л (4);  $[DMA] = 0$ ,  $[BX-1] = 4.25 \times 10^{-3}$  моль/л (5); 6 – без добавок. Режим “предварительного облучения”,  $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ C$ .

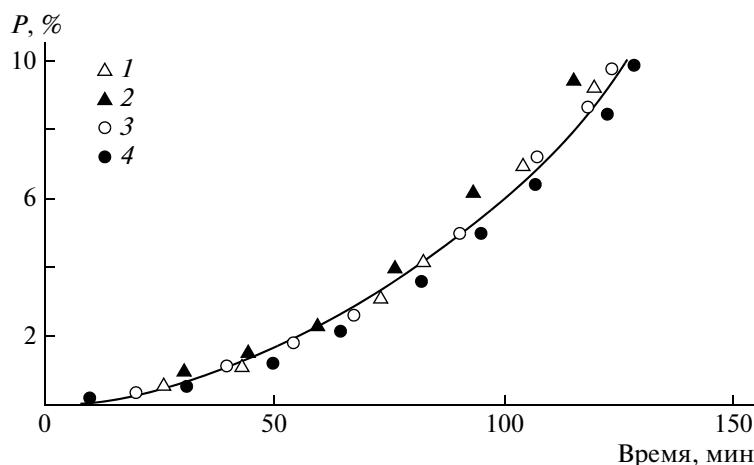


**Рис. 2.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–ДМПА.  $[ДМПА] = 0.21$  моль/л,  $[BX] \times 10^3 = 0$  (1), 2.12 (2), 4.25 (3), 8.5 (4), 12.75 моль/л (5). Режим “предварительного облучения”,  $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ C$ .

ответственно. Данный факт в совокупности с изложенным выше указывает на то, что ингибитор образуется во время облучения растворов хинона и амина в ММА в результате реакции фотовосстановления хинона [8]. Исходя из приведенных результатов и основываясь на данных работ [8–10], можно представить следующий механизм возникновения ингибирующих радикалов



Во время облучения реакционной смеси, содержащей хинон и амин, происходит фотовосста-



**Рис. 3.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–ДМА.  $[BX-1] = 4.25 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[DMA] = 0.08$  (1), 0.21 (2), 0.28 (3), 0.425 моль/л (4). Режим “предварительного облучения”,  $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ .

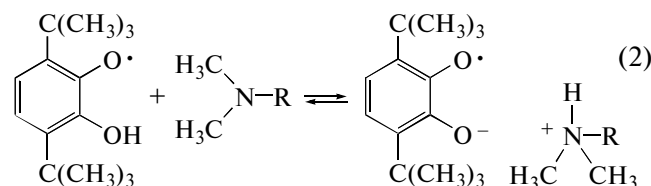
новление хинона до фенолэфира, который далее количественно превращается в пирокатехин. При этом из амина образуется несколько азотсодержащих соединений, структура которых не установлена [11]. Реакция диспропорционирования между молекулами пирокатехина и непрореагировавшего хинона приводит к образованию двух 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксильных радикалов. Реакция равновесна, константа равновесия в ММА, по данным [9, 10], составляет  $2 \times 10^{-6}$ . Таким образом, облученный раствор хинона и амина в ММА содержит оксифеноксильные радикалы, которые при дальнейшей темновой полимеризации ММА легко взаимодействуют с радикалами роста, ингибируя полимеризацию. В выбранном интервале концентраций БХ-1 ( $\leq 8.5 \times 10^{-3}$  моль/л) повышение в исходном растворе содержания хинона при облучении раствора приводит к росту концентрации пирокатехина и соответственно концентрации ингибиторных оксифеноксильных радикалов. Следствием этого должно быть уменьшение начальной скорости “темновой” полимеризации ММА и увеличение периода индукции, что и наблюдается экспериментально (рис. 1 и 2).

Природа и концентрация амина также определяют скорость фотовосстановления хинона [8, 11] и концентрацию пирокатехина в растворе ММА после окончания облучения.

Кинетические кривые полимеризации (режим “предварительного облучения”) ММА в присутствии смесей БХ-1 с ДМА и ДМПА в зависимости от концентрации аминов представлены на рис. 3 и 4. Видно, что повышение концентрации ДМА от 0.08 до 0.45 моль/л не влияет на кинетику полимеризации. В противоположность этому при аналогичном изменении концентрации ДМПА

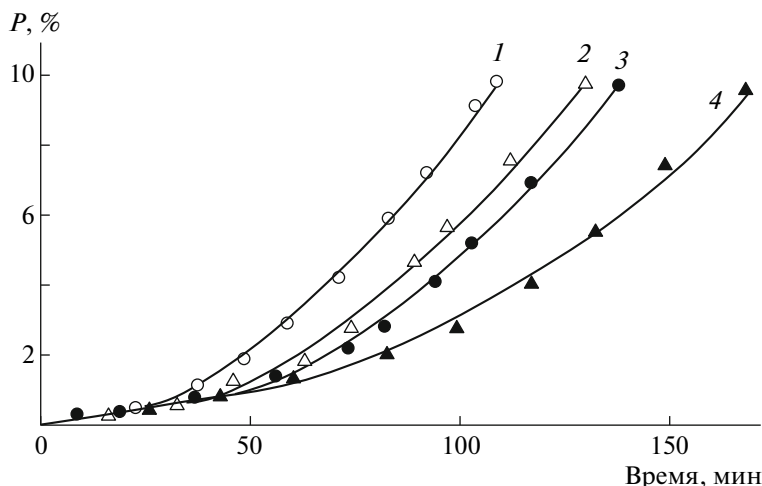
возрастает период индукции полимеризации, при этом начальная скорость реакции не меняется (рис. 4).

Наблюдаемое различие может быть связано с тем, что оксифеноксильные радикалы, находящиеся в равновесии с хиноном и пирокатехином, сами могут взаимодействовать с амином, образуя семихиноляты аммония [12, 13]:

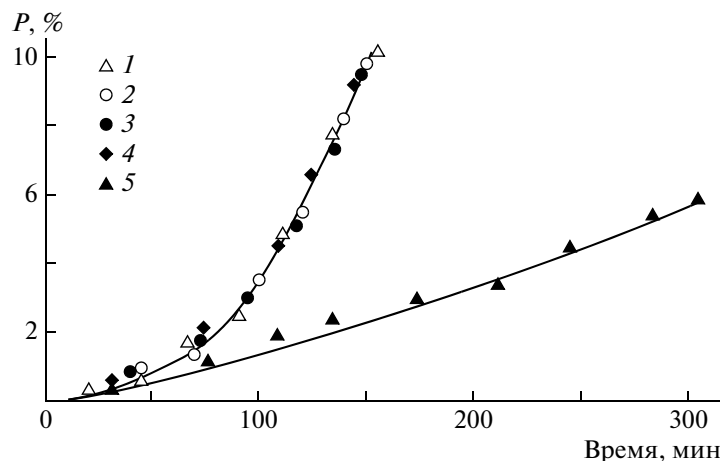


Это приводит к тому, что с увеличением основности амина равновесие данной реакции смещается вправо. Так, при переходе от 4-метилпиридина к триэтиламину константа равновесия реакции растет более чем на два порядка.

Для подтверждения данного предположения исследована “темновая” полимеризация ММА, изначально содержавшего пирокатехин, а также БХ-1 и амины. На рис. 5 показаны кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смесей БХ-1–пирокатехин и БХ-1–пирокатехин–амин. Мольное соотношение между хиноном и пирокатехином (10:1) соответствует тому, которое возникает в ходе предварительной засветки раствора БХ-1 и ДМПА в ММА в дилатометрической ампуле в течение 1 мин (изменение концентрации хинона при облучении раствора устанавливали спектрофотометрически, как описано в экспериментальной части). Видно, что добавление пирокатехина к хинону приводит к торможению полимеризации ММА (ср. кривые 5 и 1 на рис. 1 и 5). Прибавление ДМА к смеси хинон–пирокатехин независимо от его концентрации не оказывает



**Рис. 4.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–ДМПА.  $[БХ-1] = 4.25 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[ДМПА] = 0.08$  (1), 0.21 (2), 0.28 (3), 0.425 моль/л (4). Режим “предварительного облучения”,  $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ .

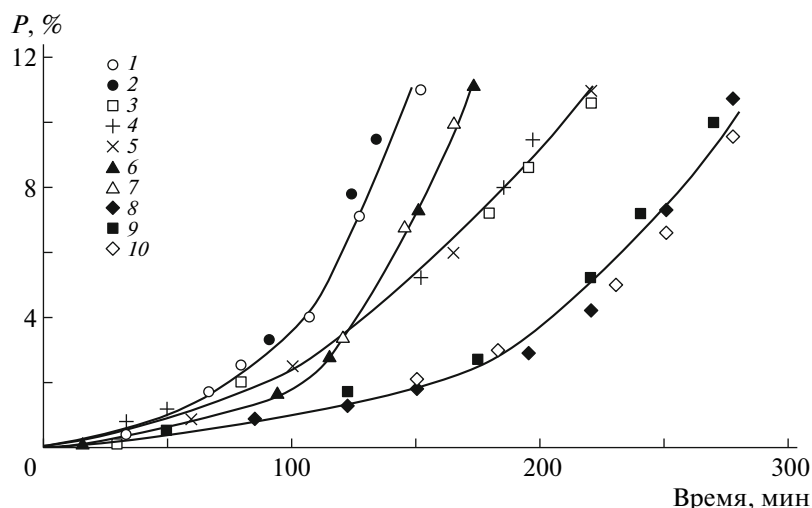


**Рис. 5.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смесей: БХ-1–пирокатехин (1), БХ-1–пирокатехин–ДМА (2, 3) и БХ-1–пирокатехин–ДМПА (4, 5).  $[БХ-1] = 0.4 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[пирокатехин] = 0.04 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[ДМА] = 0.21$  (2) и 0.425 моль/л (3),  $[ДМПА] = 0.21$  (4), 0.425 моль/л (5). “Темновой” режим,  $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ .

дополнительного воздействия на кинетику полимеризации ММА (рис. 5, кривые 2 и 3). В то же время эффект ингибирования полимеризации ММА смесью БХ-1, пирокатехина и ДМПА определяется концентрацией амина. С увеличением концентрации ДМПА от 0.08 моль/л до 0.425 моль/л ингибирующий эффект резко усиливается (кривые 3 и 5 соответственно). Иными словами, облучение растворов БХ-1 и амина в мономере способствует накоплению в системе пирокатехина и установлению двух последовательных равновесных реакций: первая – генерация сильного ингибитора полимеризации оксифеноксильного радикала, вторая – взаимодействие радикала с амином с образованием семихинолята

аммония (схемы (1) и (2)). Наличие последнего равновесия должно приводить к смещению первого в сторону образования оксифеноксильных радикалов. Тогда, в первом приближении, с увеличением основности амина концентрация ингибиторных оксифеноксильных радикалов в полимеризующей системе должна повышаться и соответственно должен возрастать эффект ингибирования полимеризации ММА, что и наблюдается экспериментально.

Интересно, что без амина соотношение между БХ-1 и пирокатехином (при соблюдении условия неизменности произведения их концентраций) влияет на ингибирование полимеризации ММА. На рис. 6 представлены кинетические кривые по-



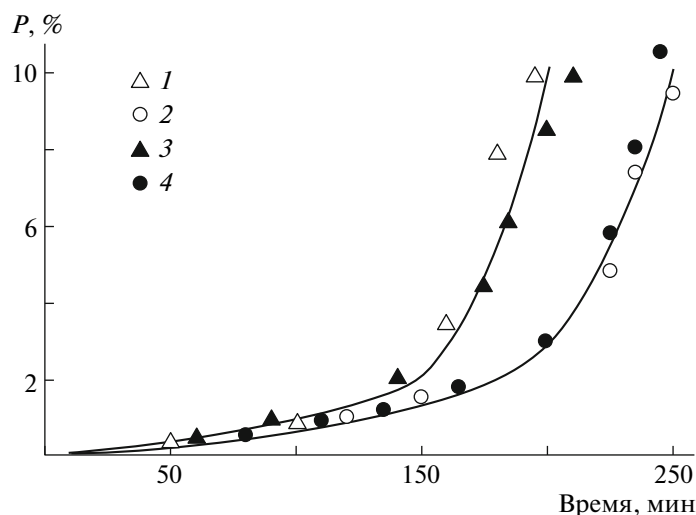
**Рис. 6.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–пирокатехин состава: 10 : 1 (1, 6), 1 : 10 (2, 7), 2 : 1 (3, 8), 1:2 (4, 9) и 1:1 (5, 10);  $[BХ-1] \times 10^2 = 0.4$  (1, 6), 0.04 (2, 7), 0.18 (3, 8), 0.09 (4, 9) и 0.127 моль/л (5, 10). “Темновой” режим (1–5), световой режим (6–10),  $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$  моль/л, 60°C.

лимеризации ММА в присутствии БХ-1 и пирокатехина при изменении мольных отношений между ними от 1 : 10 до 10 : 1 ( $[BХ-1] \times [пирокатехин] = const$ ). Видно, что экспериментальные точки кинетических зависимостей для двух композиций с соотношением  $[BХ-1] : [пирокатехин]$ , равным 1 : 10 и 10 : 1, ложатся на одну кривую. Точки зависимостей для соотношений хинон : пирокатехин = 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1 также образуют одну кривую, характеризующуюся меньшей начальной скоростью реакции и большим периодом индукции. При проведении кинетических экспериментов при естественном рассеянном свете наблюдается аналогичная картина, с той разницей, что период индукции полимеризации ММА увеличивается. Таким образом, при полимеризации ММА в присутствии БХ-1 и пирокатехина существуют две области соотношений концентраций БХ-1 и пирокатехина, в пределах которых кинетические кривые для конкретных отношений между компонентами ингибирующей смеси совпадают. При значительном избытке одного из компонентов эффект ингибирования полимеризации ММА слабее, чем при эквимольном или близком к нему соотношении хинон : пирокатехин. Такое несоответствие эксперимента и следствия, ожидаемого из схемы (1), можно объяснить следующим. При соотношении компонентов смеси БХ-1 – пирокатехин, равном 10 : 1 и 1 : 10, концентрация компонента, находящегося в недостатке ( $0.075 \times 10^{-2}$  моль/л) более чем в 3 раза ниже концентрации компонентов в смеси состава 1 : 1 ( $0.24 \times 10^{-2}$  моль/л). Поэтому, несмотря на то, что начальная концентрация оксифеноксильного радикала в растворах ММА одинакова, в первом случае (при малой концентрации хинона или пи-

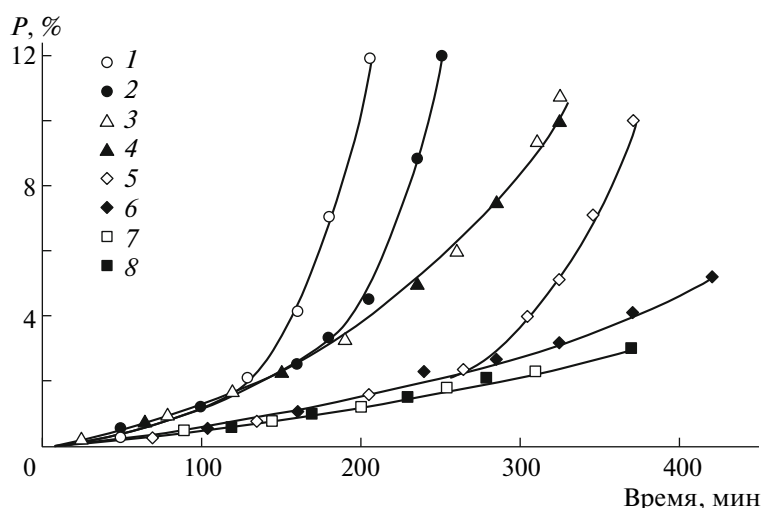
рокатехина) истощение ингибитора происходит раньше, чем во втором, что и приводит к наблюдаемому различию продолжительности ингибирования. Как следует из представленных выше результатов, действие видимого света усиливает торможение полимеризации, что, очевидно, связано с увеличением концентрации оксифеноксильных радикалов в результате реакции фотопереноса водорода от пирокатехина к хинону [8].

Влияние ДМПА на полимеризацию ММА в “темновом” режиме исследовали в присутствии смеси БХ-1–пирокатехин трех составов, относящихся к одной (1 : 10, 10 : 1) и другой (1 : 1) областям соотношений концентраций хинона и пирокатехина (рис. 7 и 8). Видно, что добавление ДМПА не влияет на полимеризацию, ингибируемую смесью БХ-1–пирокатехин при соотношении концентрации компонентов 1 : 10 (рис. 7), 1 : 1 (рис. 8, кривые 3, 4 и 7, 8), и приводит к увеличению торможения полимеризации при БХ-1 : пирокатехин = 10 : 1. С уменьшением концентрации инициатора полимеризации эффект усиления ингибирования при добавлении амина проявляется более отчетливо (рис. 8, кривые 1, 2,  $[ДАК] = 1.71 \times 10^{-2}$  моль/л и кривые 5, 6,  $[ДАК] = 0.86 \times 10^{-2}$  моль/л).

Результаты спектрофотометрического исследования динамики расходования хинона в течение периода индукции при полимеризации ММА в присутствии системы БХ-1–пирокатехин состава 1 : 1 и 10 : 1 без ДМПА и с ним представлены на рис. 9. Во всех четырех случаях концентрация хинона в полимеризующейся среде уменьшается пропорционально времени реакции. При соотношении БХ-1–пирокатехин, равном 1 : 1, скорость расходования хинона не изменяется при добавле-



**Рис. 7.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–пирокатехин состава 1 : 10 без ДМПА (1, 2) и с добавкой ДМПА (3, 4). [БХ-1] =  $0.075 \times 10^{-2}$  моль/л, [пирокатехин] =  $0.79 \times 10^{-2}$  моль/л, [ДМПА] = 0.425 моль/л, [ДАК]  $\times 10^2$  = 1.14 (2, 4) и 1.71 моль/л (1, 3). 60°C, “темновой” режим.

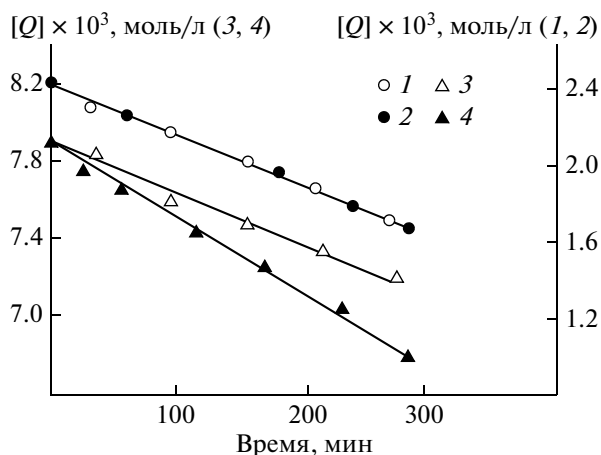


**Рис. 8.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1 – пирокатехин состава 10 : 1 (1, 2, 5, 6) и 1 : 1 (3, 4, 7, 8) без амина (1, 3, 5, 7), с добавкой ДМПА (2, 4, 7, 8). [БХ-1] =  $0.75 \times 10^{-2}$  моль/л (1, 2, 5, 6); [БХ-1] =  $0.24 \times 10^{-2}$  моль/л (3, 4, 7, 8); [ДМПА] = 0.425 моль/л. [ДАК] =  $1.71 \times 10^{-2}$  (1–4) и  $0.86 \times 10^{-2}$  моль/л (5–8). 60°C, “темновой” режим.

нии амина (прямые 1 и 2). Однако при полимеризации ММА в присутствии системы БХ–пирокатехин состава 10 : 1 добавление ДМПА способствует увеличению скорости расхода хинона (прямая 4). В соответствии со схемой (1) в реакции ингибирования полимеризации хинон и пирокатехин должны расходоваться эквимольно. При [БХ-1] : [пирокатехин] = 10 : 1 без ДМПА торможение полимеризации завершается тогда, когда расход хинона приблизительно равен начальной концентрации пирокатехина. Это следует из сравнения кривых 5 рис. 8 и 3 рис. 9: к за-

вершению индукционного периода на 285 минуте расход хинона равен  $0.7 \times 10^{-3}$  моль/л, начальная концентрация пирокатехина составляет  $0.74 \times 10^{-2}$  моль/л. Однако в присутствии ДМПА хинон расходуется быстрее и на 285 минуте индукционного периода его концентрация уменьшается на  $1.1 \times 10^{-2}$  моль/л, что превышает начальную концентрацию пирокатехина (рис. 9, прямая 4). Иными словами, при избытке БХ-1 в присутствии ДМПА эффективность ингибирования полимеризации по хинону уменьшается. При этом ингибирование полимеризации продолжа-



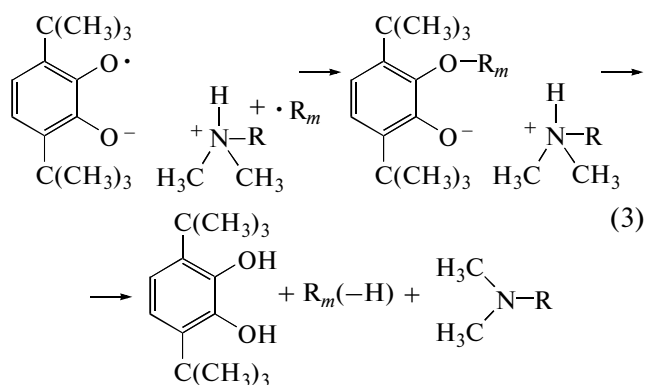


**Рис. 9.** Изменение концентрации БХ-1 во времени в процессе полимеризации ММА в присутствии смеси БХ-1–пирокатехин в соотношении 1 : 1 (1 и 2) и 10 : 1 (3 и 4) без ДМПА (1, 3) и с добавкой ДМПА (2, 4).  $[БХ-1] \times 10^2 = 0.24$  (1, 2) и  $0.79$  моль/л (3, 4).  $[ДМИ-ПА] = 0.425$  моль/л;  $[ДАК] = 0.86 \times 10^{-2}$  моль/л; скорость иницирования равна  $1.04 \times 10^{-7}$  моль/л с.  $60^\circ\text{C}$ , “темновой” режим.

ется при полном исчерпании первоначально добавленного пирокатехина, что можно объяснить только дополнительной регенерацией пирокатехина в реакции обрыва полимерной цепи.

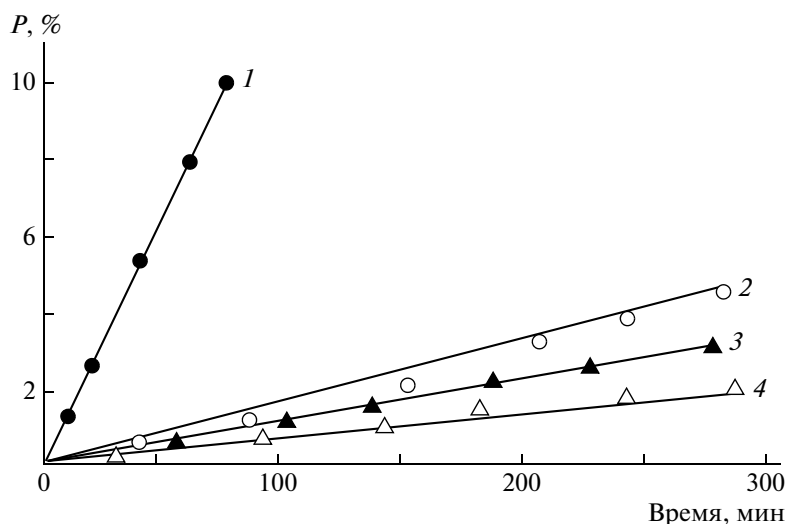
Таким образом, влияние ДМПА на ингибирующую способность смеси БХ-1–пирокатехин носит избирательный характер: ингибирующая способность смеси увеличивается исключительно в присутствии большого избытка БХ-1. Объяснение данного эффекта может быть следующим. Сам по себе БХ-1 не взаимодействует с радикалами ПММА ( $R_m^\bullet$ ), что авторы работы [9] связывают с большими стерическими препятствиями, обусловленными объемными *трет*-бутильными заместителями. В отличие от БХ-1 его оксифеноксильный радикал, несмотря на экранирующие заместители, активен в реакции с  $R_m^\bullet$ . Присоединение макрорадикала к оксифеноксильному радикалу возможно как по атому кислорода карбонильной группы с образованием фенолэфира, так и в положение 4 бензольного кольца. Кроме того, возможна реакция диспропорционирования макрорадикала  $R_m^\bullet$  и оксифеноксильного радикала с образованием пирокатехина и  $R_m(-H)$  [14]. Авторами [11] было показано, что при фотовосстановлении БХ-1 в присутствии диметиланилинов основным продуктом реакции является фенолэфир, который образуется в результате рекомбинации первичных радикальных продуктов фотовосстановления, а именно, оксифеноксильного и аминильного радикалов. Отсюда можно предположить, что основным направ-

лением реакции макрорадикала с оксифеноксильным радикалом в среде чистого ММА и в присутствии ДМА является реакция присоединения макрорадикала  $R_m^\bullet$  к атому кислорода оксифеноксила с образованием стабильного фенолэфира [11]. В присутствии ДМПА механизм обрыва цепи полимеризации, по-видимому, меняется. Как уже отмечалось, ДМПА с оксифеноксильным радикалом образуют семихинолят аммония. Наличие катиона аммония дополнительно экранирует реакционный центр на атоме кислорода в семихиноне по сравнению с оксифеноксидом. Это может препятствовать рекомбинации радикалов семихинона и  $R_m^\bullet$  и увеличивать вероятность реакции диспропорционирования радикалов с образованием “дополнительного” пирокатехина:

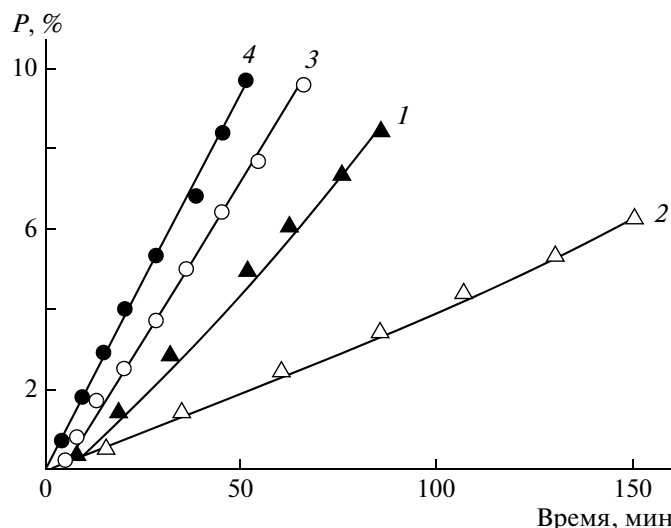


В условиях большого избытка БХ-1 (соотношение  $[БХ-1] : [\text{пирокатехин}] = 10 : 1$ ) дополнительное образование пирокатехина приводит к росту концентрации оксифеноксильного радикала и, как следствие, к увеличению времени ингибирования полимеризации (рис. 5, кривая 5; рис. 8, кривая 5). При недостатке БХ-1 ( $[БХ-1] : [\text{пирокатехин}] = 1 : 10$ ) или эквимольном соотношении БХ-1 и пирокатехина дополнительное количество пирокатехина, образующееся в реакции обрыва, не реализуется в реакции с хиноном. Вследствие этого концентрация оксифеноксильного радикала не меняется и период ингибирования остается неизменным (рис. 7, кривые 1, 3 и 2, 3 и рис. 8, кривые 3, 4 и 7, 8).

Влияние природы стерически затрудненных *орто*-бензохинонов на их собственную ингибирующую способность и ингибирующую активность в присутствии аминов изучали на ряде замещенных 3,6-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 различного строения. Известно, что эффективность ингибирования радикальной полимеризации *пара*-бензохинонами определяется их электроноакцепторными свойствами и стерической затрудненностью карбонильных групп в молекуле хинона [1, 2]. Влияние стерических факторов в *орто*-бензохиноне на ингибирование полимеризации ММА исследовано на примере серии 6-*трет*-бу-



**Рис. 10.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии бензохинонов БХ-1 (1), БХ-6 (2), БХ-7 (3), БХ-8 (4).  $[BX] = 0.425 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[ДАК] = 0.57 \times 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ , “темновой” режим.



**Рис. 11.** Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смесей ДМА с БХ-2 (1), БХ-3 (2), БХ-4 (3), БХ-5 (4).  $[DMA] = 0.425$  моль/л,  $[BX] = 0.425 \times 10^{-2}$  моль/л,  $[ДАК] = 1.14 \times 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ , режим “предварительного облучения”.

тилзамещенных хинонов (БХ-1, БХ-6–БХ-8), близких между собой по электроноакцепторной способности и различающихся наличием и объемом заместителя в положении 6 хиноидного кольца (рис. 10). Видно, что БХ-1, у которого обе карбонильные группы экранированы *трет*-бутильными заместителями, не ингибирует полимеризацию ММА. При переходе от БХ-1 к БХ-6, у которого в положении 6 находится изопропильная группа, начальная скорость полимеризации ММА падает больше, чем на порядок. Замена изопропильной группы на метильную (БХ-7) и атом водорода (БХ-8) приводит к дальнейшему уменьшению начальной скорости полимеризации.

Таким образом, в отличие от БХ-1 *орто*-бензохиноны БХ-6 – БХ-8, содержащие в положении 6 хинонового кольца менее объемные заместители, являются ингибиторами, и их ингибирующая способность увеличивается с уменьшением объема заместителя в ряду  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{H}$ .

Влияние электроноакцепторной способности *орто*-бензохинонов на эффективность ингибирования ими полимеризации ММА исследовано на ряде хинонов с одинаковой стерической затрудненностью карбонильных групп, а именно, 3,6-ди-*трет*-бутилзамещенных *орто*-бензохинонов, содержащих различные заместители в положении 4 хинонового кольца. Электроноакцепторная способность хи-

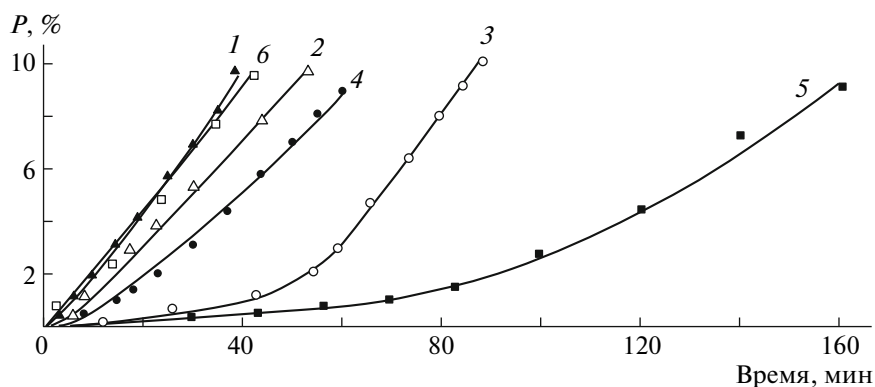


Рис. 12. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии смеси ДМПА с БХ-2 (1), БХ-3 (2), БХ-4 (3), БХ-5 (4), БХ-1 (5). [ДМПА] = 0.425 моль/л, [БХ] =  $0.425 \times 10^{-2}$  моль/л; без добавок (6). [ДАК] =  $1.14 \times 10^{-2}$  моль/л, 60°C, режим “предварительного облучения”.

нонов численно может быть оценена величиной электрохимического потенциала восстановления  $E(\text{БХ}^{\cdot-}/\text{БХ})$ . Значения  $E(\text{БХ}^{\cdot-}/\text{БХ})$  для БХ-2, БХ-3, БХ-1, БХ-4 и БХ-5 соответственно равны  $-0.54$ ,  $-0.48$ ,  $-0.39$ ,  $-0.37$  и  $-0.34$  В [1]. Как следует из таблицы, смеси хинонов БХ-2–БХ-5 (как и БХ-1) с ДМА и ДМПА в “темновом” режиме оказывают незначительное влияние на кинетику полимеризации ММА. Однако при проведении реакции в режиме “предварительного облучения” смеси всех исследуемых хинонов с ДМА вызывают снижение скорости полимеризации, а смеси БХ-2 и БХ-4 с ДМА – и небольшое торможение процесса (рис. 11). Если рассматривать изменение скорости полимеризации ММА по мере увеличения электроноакцеп-

торной способности хинонов, то наблюдается следующее. Использование БХ-2 снижает скорость полимеризации ММА в 5 раз, БХ-3 – в 7 раз, БХ-4 – в 1.4 раза и БХ-5 – в 1.1 раза. Максимальное снижение скорости полимеризации ММА наблюдается для БХ-3, минимальное – для БХ-5, обладающего наибольшей из данного ряда хинонов электроноакцепторной способностью.

При замене ДМА на ДМПА картина меняется (рис. 12). На каждой из кинетических кривых период индукции более выражен (по сравнению с ДМА). В присутствии БХ-2 и БХ-4 скорость полимеризации после окончания индукционного периода равна скорости неингибированной полимеризации ММА. Введение БХ-3 снижает скорость полимеризации в 1.3 раза, а БХ-5 – в 1.25 раза. Следует отметить, несмотря на то, что в присутствии систем БХ-5–ДМА и БХ-2–ДМПА скорость полимеризации не меняется или изменяется незначительно, в обоих случаях имеет место уменьшение ММ образующегося полимера в 2.1 и 2.7 раза, что свидетельствует об участии оксифеноксильных радикалов в реакции передачи цепи.

Как и в случае смесей хинонов с ДМА, для смесей хинонов с ДМПА отсутствует линейная зависимость между электроноакцепторной способностью хинонов и скоростью полимеризации ММА или величиной периода индукции. На рис. 13 приведены зависимости величины периода индукции полимеризации ММА в присутствии смесей хинонов с ДМПА (кривая 1) и ДМА (кривая 2) от  $E(\text{БХ}^{\cdot-}/\text{БХ})$ . В обоих случаях значения периода индукции с увеличением  $E(\text{БХ}^{\cdot-}/\text{БХ})$  меняются экстремально и максимумы соответствуют комбинациям аминов с БХ-1. Величина периода индукции в первую очередь связана с концентрацией в ММА оксифеноксильных радикалов и соответственно с концентрацией пирокатехинов.

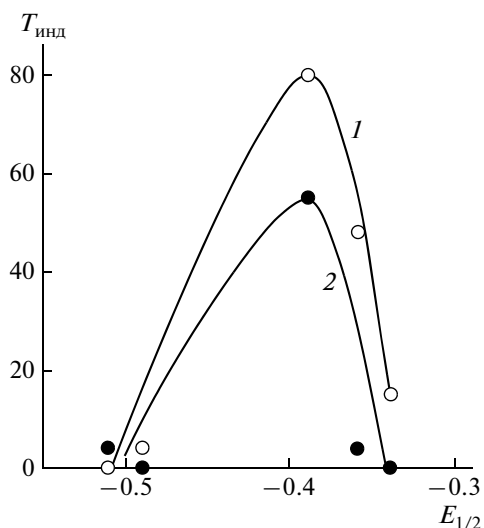


Рис. 13. Зависимость индукционного периода от окислительно-восстановительного потенциала хинонов при полимеризации ММА в присутствии смесей БХ-1–БХ-5 с ДМПА (1) и ДМА (2).

Константа скорости фотовосстановления *орто*-бензохинонов в присутствии аминов до соответствующих фенолэфиров и далее пирокатехинов [11] также экстремально зависит от величины  $E(\text{БХ}^{\cdot-}/\text{БХ})$  и для пар хинонов с ДМА максимум кривой отвечает БХ-1 [8,11]. Совпадение зависимостей периода индукции полимеризации ММА и константы скорости фотовосстановления хинонов от  $E(\text{БХ}^{\cdot-}/\text{БХ})$ , однозначно подтверждает предложенный на схеме (1) механизм генерации ингибиторных радикалов при облучении растворов *орто*-бензохинонов и аминов в ММА.

Таким образом, в рассматриваемых системах влияние природы *орто*-бензохинонов и аминов на ингибирование полимеризации ММА при облучении проявляется дважды: на стадии засветки, поскольку константа скорости фотовосстановления хинона и скорости накопления в системе пирокатехина является функцией окислительно-восстановительных характеристик и хинона, и амина; и на стадии “темновой” реакции образования ингибиторных оксифеноксильных радикалов, когда основность амина существенно влияет на равновесие между хиноном и пирокатехином, с одной стороны, и оксифеноксильными радикалами, с другой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
2. Simandi T.L., Tudos F. // Eur. Polym. J. 1985. Т. 21. № 10. С. 865.
3. Patai S. The Chemistry of the Quinonoid Compounds. London; New York; Sydney; Toronto: Wiley, 1974. С. 616.
4. Andrzejewska E., Linden L., Rabek J.F. // Macromol. Chem. Phys. 1998. № 199. Р. 441.
5. Чесноков С.А., Фукин Г.К., Чечет Ю.В., Мамышева О.Н., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 945.
6. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2001. С. 2258.
7. Гарнов В.А., Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Абакумова Л.Г., Курский Ю.А., Черкасов В.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2793; Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Abakumova L.G., Nevodchikov V.I., Druzhkov N.O., Makarenko N.P., Kursk Ju.A. // J. Organomet. Chem. 1995. № 491. С. 127.
8. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2000. С. 1515.
9. Мазалецкая Л.И., Карпущина Г.В. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 2. С. 308.
10. Мазалецкая Л.И., Карпущина Г.В., Лазарев Г.Г., Прокофьев А.И., Комиссарова Н.Л., Белостоцкая И.С., Ершов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 1189.
11. Шурьгина М.П., Курский Ю.А., Чесноков С.А., Дружков Н.О., Фукин Г.К., Абакумов Г.А., Черкасов В.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2006. С. 1528.
12. Масалимов А.С., Прокофьев И.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 190.
13. Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2213.
14. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. М.: Мир, 1974.

УДК 541(64+127):547.39

## КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ДИВИНИЛСУЛЬФИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ

© 2009 г. Е. И. Бирюкова\*, С. В. Амосова\*, С. А. Живетьева\*, М. В. Еделева\*\*

\*Учреждение Российской академии наук  
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

\*\*Учреждение Российской Академии наук институт  
“Международный томографический центр” Сибирского отделения РАН  
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3

Поступила в редакцию 05.11.2008 г.  
Принята в печать 15.04.2009 г.

Исследована кинетика трехмерной радикальной сополимеризации метилметакрилата с дивинилсульфидом в присутствии инифертера N,N'-бис(винилоксиэтил)тиурамдисульфида. С помощью метода прецизионной изотермической калориметрии приведены доказательства реализации “живого” роста цепи в присутствии инифертера. Найденны условия реализации псевдоживой трехмерной радикальной сополимеризации метилметакрилата с дивинилсульфидом с более эффективными кинетическими характеристиками при участии иницилирующей системы – инифертер и ДАК. Установлены общие кинетические закономерности и отличия между псевдоживыми полимеризацией метилметакрилата и его сополимеризацией с дивинилсульфидом.

Многочисленные примеры использования инифертеров в качестве агентов псевдоживой радикальной линейной полимеризации описаны в обзорах [1–3]. Публикации по применению инифертеров в трехмерной радикальной полимеризации (ТРП) весьма немногочисленны и ограничены фото- и термополимеризацией диметакрилатов [4, 5]. В трехмерной радикальной сополимеризации (ТРСП) полифункциональных мономеров, содержащих несколько двойных связей с моновинильными мономерами, использование инифертеров носит единичный характер [6, 7]. Применение инифертеров для управления процессами направленного конструирования структуры сетчатых полимеров является перспективным и актуальным направлением, но исследования в данной области немногочисленны. Это можно объяснить тем, что традиционные методы исследования и доказательства реализации механизма псевдоживого процесса невозможно использовать в ТРП из-за конструирования реакционной системы на ранних стадиях полимеризации и нерастворимости шитых полимеров. Исключается возможность использования самого убедительного способа тестирования режима “живых” цепей, основанного на измерении молекулярно-массовых характеристик. Первое место в специфической системе доказательств реализации механизма “живых” цепей в ТРП занимают кинетические

исследования с применением высокоточных непрерывных методов регистрации скорости полимеризации по ходу процесса до глубоких стадий [8, 9]. В работе [8] при исследовании полимеризации дивинильных мономеров со стиролом (рост макромолекул осуществлялся по реакции обратимого ингибирования) проведены целевые эксперименты, пригодные для тестирования реализации режима “живых” цепей в ТРСП. Показано, что кинетическими закономерностями псевдоживой ТРСП являются понижение величины приведенной скорости при переходе от обычной ТРСП к режиму псевдоживой ТРСП и вид кинетической кривой, на которой отсутствует резкое увеличение скорости полимеризации, соответствующее автоускорению, обусловленному диффузионным контролем реакции квадратичного обрыва полимерных радикалов, т.е. нивелирование гелевого эффекта. Дополнительной системой доказательств псевдоживого механизма служит сравнительное исследование физико-механических и морфологических свойств полимеров, синтезированных в присутствии агентов псевдоживой полимеризации и обычных инициаторов [10, 11].

Задача нашего исследования – изучение кинетики ТРСП метилметакрилата (ММА) с дивинилсульфидом (ДВС) в присутствии инифертера N,N'-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфида (ВТДС) для доказательства реализации псевдо-

E-mail: bir@irioc.irk.ru (Бирюкова Елена Ивановна).

живой полимеризации и оптимизация кинетических параметров процесса с использованием бинарной иницирующей системы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДВС и ВТДС синтезировали по ранее описанным методикам [12, 13]. ДАК перекристаллизовывали из раствора в метаноле. ММА перегоняли при пониженном давлении.

Кинетику трехмерной полимеризации исследовали при 70°C на изотермическом микрокалориметре МКДП-2 в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения с применением прецизионного преобразователя сигналов “Теркон” и расчетных программ, предоставленных Обществом с ограниченной ответственностью Термэкс-П” (Томск). Мольную теплоту сополимеризации находили путем прямых калориметрических измерений количества выделенной теплоты в многократных опытах по сополимеризации ММА с ДВС, инициированной ДАК. Известно, что теплота сополимеризации является функцией от исходных составов мономеров, поэтому количество выделенной теплоты определяли при соотношении ММА : ДВС = 90 : 10 мол. % [14]. Для расчетов конверсии сополимеров и приведенной скорости полимеризации использовали значение мольной теплоты  $Q = 69.11$  кДж/моль.

Полимеризацию ММА проводили при 70°C в стеклянных ампулах, запаивая под вакуумом после многократного замораживания–размораживания до остаточного давления 1.33 Па. Полимеры высаживали в десятикратный избыток гексана, многократно промывали гексаном и высушивали в вакууме.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе “Agilent LC 1200” с термостатированной колонкой PLGel Mixed-C, 7.5 × 300 мм, 5 мкм. Температура колонки 25°C, скорость потока 1 мл/мин, калибровка – по низкодисперсным стандартным образцам ПС (Polymerlabs).

Для измерения характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов ПММА использовали традиционную методику [15] разбавления раствора в вискозиметре Уббелодде. По характеристической вязкости, определенной в растворе бензола при 25°C [16], рассчитывали  $M_n$ :

$$[\eta] = 1.73 \times 10^4 \times [M]^{0.645}.$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика сополимеризации ММА ( $M_1$ ) с ДВС во всех опытах исследована при постоянном исходном соотношении мономеров ( $M_1 : M_2 = 90 : 10$  мол. %). На рис. 1 представлены зависимости приведенной скорости полимеризации ( $w/[M]$ ,

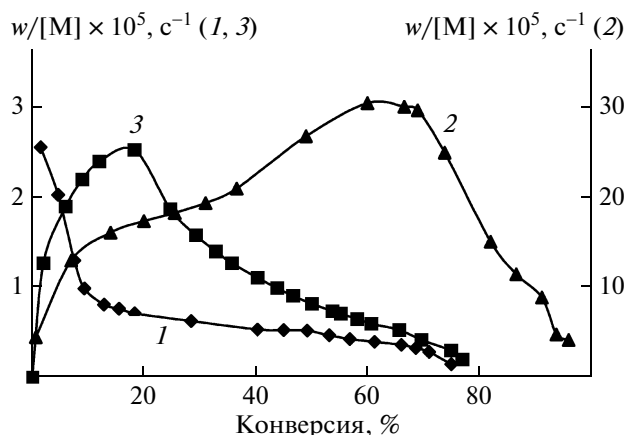


Рис. 1. Зависимость от конверсии приведенной скорости сополимеризации ММА с ДВС в присутствии ВТДС (1), ДАК (2) и в отсутствие инициатора (3).  $[ВТДС] = [ДАК] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л. Здесь и для рис. 2–5 температура полимеризации 70°C.

отнесенной к текущей концентрации мономеров) ММА с ДВС от конверсии при инициировании ВТДС (кривая 1). В этих же условиях для сравнения проведены ТРСП в присутствии ДАК (кривая 2) и в отсутствие добавок инициатора (кривая 3). Сополимеризация в присутствии ВТДС (кривая 1) протекает с заметным уменьшением приведенной скорости на начальных степенях превращения (до ~10%), затем наблюдается вторая, основная стадия с незначительным изменением приведенной скорости. По виду кинетической кривой процесс можно разделить на две стадии: первая — автоторможение, вторая — стационарный процесс. Кинетика сополимеризации ММА с ДВС в присутствии ВТДС характеризуется двустадийностью и имеет признаки “затухания”, т.е. с увеличением конверсии уменьшается приведенная скорость.

Характер кинетической кривой сополимеризации ММА с ДВС в присутствии ДАК (рис. 1, кривая 2) является типичной для ТРСП и включает стадии автоускорения—максимальная скорость—автоторможение. Реакция протекает со скоростью, на порядок большей, чем в присутствии инициатора. Конверсия при инициировании ДАК составляет 90% при продолжительности реакции 5 ч. Термополимеризация ММА с ДВС (рис. 1, кривая 3) протекает также в режиме гель-эффекта, но с меньшей на порядок приведенной скоростью, чем при инициировании ДАК. При продолжительности фоновой реакции 5 ч конверсия составляет ~20%. Сравнение кинетических кривых на рис. 1 позволяет сделать вывод об отсутствии гель-эффекта при инициировании полимеризации инициатором.

Характерный кинетический признак режима “живых” цепей — линейная зависимость

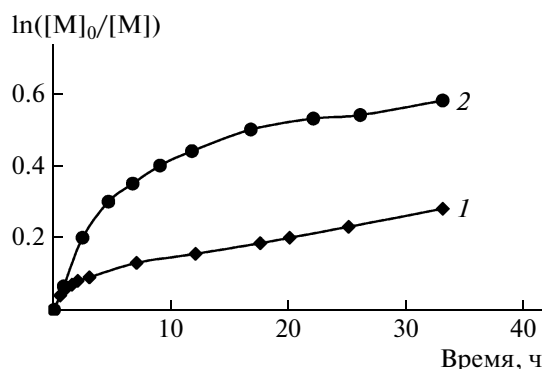


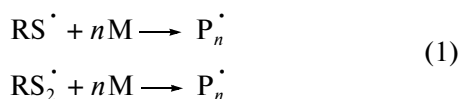
Рис. 2. Зависимость  $\ln([M]_0/[M])$  от продолжительности сополимеризации MMA с ДВС. 1 –  $[VTDC] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л, 2 – в отсутствие инициатора.

$\ln([M]_0/[M])$  от времени ( $[M]_0$  и  $[M]$  – начальная и текущая концентрация мономеров) [17, 18]. Кинетическая кривая инициированной ВТДС сополимеризации (рис. 2, кривая 1) в логарифмических координатах имеет характер двустадийного процесса: отклонение от линейности при конверсии до ~10% на первой стадии и сохранение линейности при конверсии до ~80%. Для фоновой сополимеризации MMA с ДВС, протекающей в режиме гель-эффекта, линейной зависимости  $\ln([M]_0/[M])$  от времени не наблюдается (рис. 2, кривая 2). Сравнительный анализ характера кинетических кривых сополимеризации MMA с ДВС в присутствии инициаторов (ВТДС и ДАК) и в их отсутствие (фоновая) (рис. 1) дает основание полагать, что вторая основная стадия реакции (конверсия >10%) в присутствии ВТДС является контролируемой, и рост макроцепей протекает по реакции обратимого ингибирования. Возникновение режима псевдоживой радикальной полимеризации можно объяснить при рассмотрении механизма полимеризации в присутствии бифункциональных инициаторов [19–21].

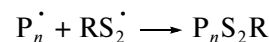
Исследование полимеризации в присутствии тиоинициаторов, содержащих в своем составе мостиковую связь S–S, показало, что их фото- и термораспад происходит как по связям S–S ( $RS-SR \rightarrow 2RS^\cdot$ ), так и одновременно по связям C–S ( $RS-SR \rightarrow RS_2^\cdot + R^\cdot$ ), где  $R = CH_2=CHOCH_2CH_2NHC(S)$  для ВТДС.

В отсутствие активных радикалов тиольные радикалы инициируют полимеризацию:

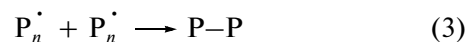
Рост цепи:



Обратный обрыв:



Квадратичный необратимый обрыв:



(M – MMA или ДВС).

Отсутствие автоускорения типа гель-эффекта в ТРСП метилметакрилата с ДВС (рис. 1, кривая 1) свидетельствует о том, что преобладающей реакцией гибели макрорадикалов в системе является обратимое ингибирование (2). Скорость этой реакции не контролируется диффузией макрорадикалов друг к другу из-за наличия в системе тиольных радикалов, которые преимущественно реагируют с макрорадикалами. Такая ситуация по системе кинетических доказательств [8] адекватна реализации режима “живых” цепей в ТРСП.

Сополимеризация MMA с ДВС в присутствии инициатора характеризуется тем, что один из сомономеров (ДВС) не способен полимеризоваться по псевдоживому механизму [7]. При сополимеризации MMA с ДВС наблюдается чередование звеньев сополимера, обусловленное численным значением констант сополимеризации  $r_1 = 0.85$ ,  $r_2 = 0.13$  ( $r_1 r_2 < 1$ ) [22]. Это означает, что в обратном цикле по реакции (2) все аддукты MMA с  $RS^\cdot$  ( $RSS^\cdot$ ) должны были бы превратиться в неактивные аддукты ДВС с  $RS^\cdot$  ( $RSS^\cdot$ ); происходило бы необратимое связывание  $RS^\cdot$  ( $RSS^\cdot$ ) с растущими полимерными цепями, и соответственно псевдоживая ТРСП трансформировалась бы в обычную радикальную. Однако показано, что псевдоживая ТРСП не трансформируется в обычную в ходе процесса (рис. 1). Авторами [23] установлено, что возможность реализации псевдоживого механизма в подобных системах обусловлена облегчающим влиянием предпоследнего звена активного мономера в растущих цепях на константы скорости диссоциации связи в аддукте неактивного мономера со стабильным радикалом. В исследуемом процессе облегчающее влияние должно оказывать предпоследнее звено MMA ( $M_1$ ) на лабильность концевой связи в аддукте  $\sim M_1 M_2 - SR$ .

Согласно общей концепции, сформулированной для радикальной сополимеризации моновинильных мономеров в условиях обратимого ингибирования нитроксилами, для успешной реализации “живого” роста цепи не обязательно, чтобы оба радикала сомономеров образовывали лабильные аддукты [24]. Если один из мономеров не полимеризуется по псевдоживому механизму из-за образования прочной концевой связи со стабильными радикалами, то в таких системах возможен “живой” рост цепи, если на ее конце находится

преимущественно радикал мономера, который образует достаточно лабильный аддукт. Как показали исследования [7], в псевдоживой ТРСП с участием дивинильного мономера успешно реализуется “живой” рост цепи согласно закономерностям псевдоживой радикальной сополимеризации [24]. Кроме того, кинетические закономерности сополимеризации с участием неактивного сомономера должны быть близки к закономерностям гомополимеризации активного сомономера, поскольку скорость сополимеризации определяется главным образом активностью концевой радикала. Исследуемая ТРСП метилметакрилата с ДВС по всем признакам должна быть подобна псевдоживой гомополимеризации MMA. Для проверки этого предположения и оптимизации кинетических параметров ТРСП метилметакрилата с ДВС (нивелирование первой стадии и повышение эффективной скорости процесса) проведены кинетические исследования отдельного и совместного действия ВТДС и ДАК на модельной реакции – полимеризации MMA.

Полимеризация MMA в присутствии ДАК (0.01 моль/л) является неконтролируемым цепным процессом, протекает в режиме гель-эффекта вплоть до полной конверсии мономера и характеризуется высокой скоростью (порядок  $w/[M]$  составляет  $10^{-1}$  мин $^{-1}$ ). Установлено [25], что полимеризация MMA в присутствии ВТДС ( $8.3 \times 10^{-3}$  моль/л) протекает с постоянной скоростью ( $0.8 \times 10^{-5}$  с $^{-1}$ ) до конверсии ~65%, и гель-эффект не наблюдается. При увеличении концентрации инициатора (0.01 моль/л) приведенная скорость полимеризации MMA уменьшается до  $0.34 \times 10^{-5}$  с $^{-1}$  (рис. 3а, кривая 1) (сравнение численных значений  $w/[M]$  проведено на стационарных участках кинетических кривых).

Добавление к ВТДС эквимольных количеств ДАК (рис. 3а, кривые 2, 3) увеличивает на порядок приведенную скорость полимеризации MMA по сравнению с полимеризацией в присутствии инициатора (рис. 3а, кривая 1), но реакции протекают в режиме гель-эффекта. Исследование кинетики полимеризации MMA при иницировании смесью ВТДС : ДАК = 0.1 : 0.01 моль/л (рис. 3, кривые 4) показало отсутствие видимого ускоряющего эффекта ДАК и сохранение порядка величины приведенной скорости полимеризации, как в реакциях с большим содержанием активного инициатора. Добавки ДАК повышают скорость полимеризации за пределами временного интервала их полного исчерпания, что возможно только при обратимом захвате радикалов – носителей цепи в присутствии ВТДС. В работе [5] сделано предположение, что в присутствии ДАК появляется дополнительный путь регенерирования  $RS_2^*$ :

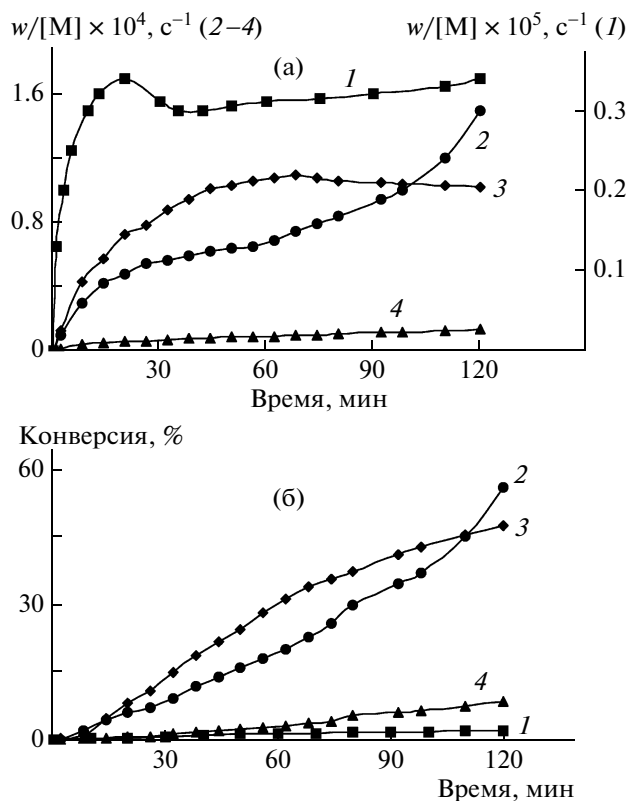


Рис. 3. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии ВТДС (1) и системы ВТДС+ДАК (2–4). [ВТДС] =  $1 \times 10^{-2}$  (1, 2) и 0.1 моль/л (3, 4); [ДАК] =  $1 \times 10^{-2}$  (2, 4) и 0.1 моль/л (3).

где  $R_i^*$  – радикал инициатора ДАК. Появление аномального иницирующего эффекта ДАК связано с его трансформацией в серосодержащие продукты (4), способные реиницировать цепи.

Известно, что линейная зависимость  $M_n$  от конверсии является одним из критериев реализации контролируемого механизма радикальной полимеризации [26]. Методом ГПХ было исследовано изменение молекулярно-массовых характеристик ПММА, образующегося в ходе полимеризации до глубоких степеней превращения в присутствии ВТДС и смеси ВТДС с ДАК.

Наблюдается прямолинейная зависимость  $M_n$  ПММА от степени превращения при иницировании ВТДС и бинарной системой (рис. 4, прямые 1, 2), но прямые не экстраполируются к началу координат, что, вероятно, связано с протеканием полимеризации MMA в две стадии. Первая стадия включает иницирование и накопление олигомеров. На кинетической кривой она характеризуется резким понижением (на порядок) приведенной скорости (рис. 1, кривая 1). Соответственно на первых степенях превращения закономерности роста молекулярной массы



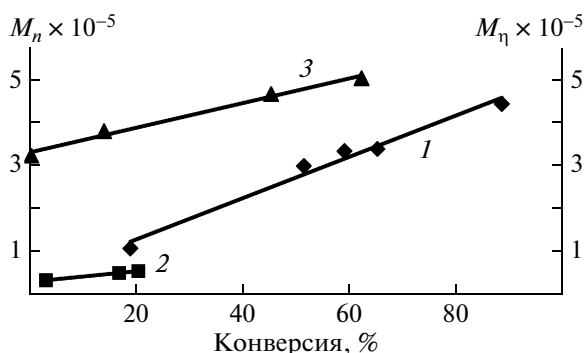


Рис. 4. Зависимости  $M_n$  (1, 2) и  $M_v$  (3) ПММА от конверсии при полимеризации ММА в присутствии ВТДС (1), смеси ВТДС : ДАК (2) и той же смеси с добавкой ПММА ( $M_n = 3.3 \times 10^{-5}$ ) (3). [ВТДС] =  $1 \times 10^{-2}$  моль/л; [ВТДС] : [ДАК] = 0.1 :  $1 \times 10^{-2}$  моль/л; [ПММА] =  $1 \times 10^{-2}$  осново-моль/л.

ПММА должны отличаться от изменений ММ во второй стадии. Системы выходят на режим “живых” цепей при конверсии более 10%, что подтверждаются незначительные изменения приведенной скорости на кинетических кривых, и в этот период наблюдается прямолинейная зависимость роста  $M_n$  ПММА от степени превращения.

Обнаружено, что ПММА способен инициировать полимеризацию новых порций чистого мономера, при этом сохраняется прямолинейная зависимость “выросшей” ММ полимера от конверсии (рис. 4, прямая 3), и от шкалы ММ отсекается отрезок, равный первоначальной молекулярной массе ПММА ( $M_n = 3.3 \times 10^{-5}$ ).

Таким образом, подобраны условия для полимеризации ММА с более эффективными кинетическими характеристиками, чем в случае инициирования ВТДС, и показана возможность осуществления контролируемого синтеза ММА в массе с использованием смешанного механизма полимеризации при участии ДАК и инициатора.

Исследована кинетика сополимеризации ММА с ДВС в условиях, подобранных в модельной системе (гомополимеризация ММА), инициированной бинарной системой ВТДС и ДАК (рис. 5). При десятикратном избытке ВТДС в смеси инициаторов на кинетической кривой сополимеризации ММА с ДВС (рис. 5а, кривая 1) не наблюдается автоторможения, характерного для сополимеризации в присутствии инициатора (рис. 1, кривая 1). В начальной стадии реакции (конверсия менее 8%), наоборот, происходит увеличение приведенной скорости реакции. Затем реакция протекает с постоянной приведенной скоростью, численное значение которой на порядок выше, чем при сополимеризации в присутствии ВТДС (рис. 1, кривая 1). При избытке ВТДС в 2 раза по сравнению с содержанием ДАК

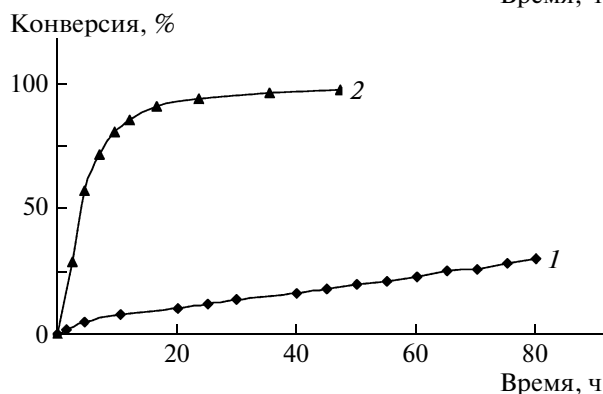
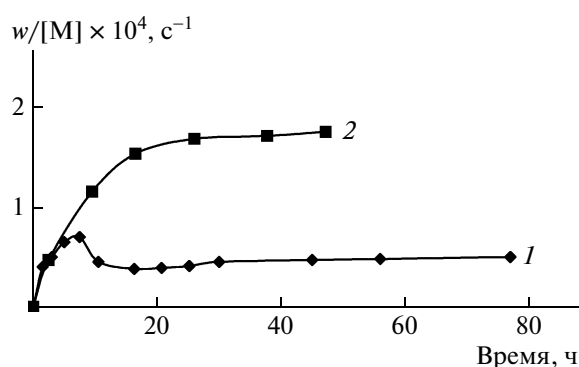


Рис. 5. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кинетические кривые сополимеризации ММА с ДВС. Иницирование бинарной системой. [ВТДС] = 0.1 (1) и  $2 \times 10^{-2}$  моль/л (2) и [ДАК] =  $1 \times 10^{-2}$  моль/л.

(рис. 5а, кривая 2) приведенная скорость также растет по сравнению со скоростью реакции, инициированной ВТДС. При этом имеет место эффект автоускорения, что свидетельствует о неконтролируемом процессе.

Использование смеси ВТДС и ДАК увеличивает приведенную скорость полимеризации ММА и сополимеризации с ДВС. Количественный состав смеси инициаторов подобран на модельной реакции – полимеризации ММА. По внешним кинетическим признакам псевдоживая радикальная полимеризация ММА в присутствии ВТДС (рис. 3а, кривая 1) подобна ТРСП метилметакрилата с ДВС (рис. 1, кривая 1), поскольку основная стадия протекает при небольших изменениях приведенной скорости, т.е. является контролируемой. В этих реакциях порядок приведенной скорости на стационарных участках составляет  $10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Отличительная особенность – характер изменения кинетических кривых на начальных степенях превращения. В псевдоживой полимеризации ММА выход кинетической кривой на стационарный участок изменения приведенной скорости происходит при конверсии менее 1% (рис. 3а, 3б, кривые 1). В ТРСП метилметакрилата с ДВС первая неконтролируемая стадия кинетической кривой происходит при конверсии

тической кривой протекает до конверсии ~10% (рис. 1, кривая I).

На основании полученных результатов и анализа известного литературного материала [5, 8] нами проведено тестирование режима “живых” цепей в ТРСП метилметакрилата с ДВС по кинетическим закономерностям реакции методом прецизионной изотермической калориметрии. Одно из важных кинетических тестов доказательств реализации “живого” роста цепи в ТРСП — это устранение гель-эффекта. Отсутствие автоускорения типа гель-эффекта свидетельствует о том, что практически все цепи прекращают рост по реакции обратимого ингибирования. На дифференциальной кинетической кривой появляется стационарный участок изменения приведенной скорости полимеризации. В ходе процесса трансформации псевдоживой полимеризации в обычную не наблюдается, так как результатом такой трансформации было бы повышение скорости полимеризации с увеличением степени превращения из-за необратимого связывания ингибитора. В доказательствах реализации режима “живых” цепей в ТРСП нами использован сравнительный анализ кинетических закономерностей реакций в присутствии и отсутствие агента псевдоживой радикальной полимеризации. Наблюдается резкое понижение (на порядок) величин приведенной скорости ТРСП (рис. 1) в присутствии агента псевдоживой радикальной полимеризации по сравнению с обычной реакцией. Это свойство характерно для ТРСП, поскольку при линейной полимеризации ММА (рис. 3) величина  $w/[M]$  слабо чувствительна к переходу в режим псевдоживой полимеризации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Otsu T., Matsumoto A.* // *Adv. Polym. Sci.* 1998. V. 136. P. 75.
2. *Семеньчева Л.Л., Гришин Д.Ф.* // *Вестн. Нижегородского гос. ун-та. Сер. хим.* 2004. С. 146.
3. *Черникова Е.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1997.
4. *Рощупкин В.П., Курмаз С.В.* // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 3. С. 247.
5. *Королев В.Г., Бакова Г.М., Березин М.П., Марченко А.П., Махонина Л.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 1. С. 33.
6. *Lu H., Lovell G., Bowman C.N.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 8021.
7. *Амосова С.В., Бирюкова Е.И., Бродская Э.И., Живетьева С.А., Громкова Р.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 3. С. 484.
8. *Королев В.Г., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 5. С. 784.
9. *Королев В.Г., Могилевич М.М.* Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб.: Химиздат, 2006.
10. *Королев В.Г., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П., Махонина Л.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 9. С. 1484.
11. *Королев В.Г.* 47 лет с химфизикой: наука и жизнь. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2001.
12. *Trofimov V.A., Amosova S.V.* Pat. 3887623 USA. 1975.
13. *Амосова С.В., Иванова Н.И., Андреева Е.И., Яшинова П.М., Бельский С.М., Алферова В.А., Копылова Е.А., Монова В.И., Пронченко Т.С., Рожкова Н.Г., Никитенко Т.К., Плетнева Т.Г.* А.с. 1781211 СССР // *Б.И.* 1992. № 46. С. 97.
14. *Савадзе Х.* Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
15. *Воюцкий С.С.* Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1960. С. 132.
16. *Reddi C.R.* // *Polymer.* 1997. V. 188. № 1. P. 32.
17. *Goto A., Fukuda T.* // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 329–385.
18. *Смирнов Б.Р.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
19. *Barton A.F., Bevington J.C.* // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 62. P. 433.
20. *Sato T., Abe M., Otsu T.* // *Macromol. Chem.* 1979. V. 180. P. 1165.
21. *Sato T., Abe M., Otsu T.* // *Macromol. Chem.* 1977. V. 178. P. 1951.
22. *Scott C.E., Price C.C.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. P. 2672.
23. *Fukuda T., Kubo K., Ma Y.-D.* // *Prog. Polym. Sci.* 1992. V. 17. № 7. P. 875.
24. *Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Плуталова А.В., Голубев В.Б.* // *Высокомолек. соед. А.* 2008. Т. 50. № 4. С. 579.
25. *Анциферова Л.И., Амосова С.В., Торяшинова Д.-С.Д., Ковыряко С.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 1. С. 24.
26. *Кучанов С.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 2. С. 199.

УДК 541.64:547.313

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ ОДНОЦЕНТРОВЫХ ТИТАН-ФЕНОЛЯТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2009 г. А. Г. Азизов, Р. В. Алиева, Г. С. Мартынова, Ш. Р. Багирова, Э. С. Калбалиева

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева*

*Национальной академии наук Азербайджана*

*AZ 1025 Баку, пр. Ходжалы, 30*

Поступила в редакцию 06.10.2008 г.

Принята в печать 11.03.2009 г.

Исследована полимеризация этилена в присутствии новых каталитических систем на основе различных стерически затрудненных фенольных прекурсорных комплексов титана, содержащих привитые феноксиаммонийные лиганды. Показано, что наличие привитой аммонийной соли в составе фенолятного лиганда приводит к возрастанию активности катализатора и одноцентровой природе каталитических систем. С помощью спектроскопии ИК, ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ДСК установлено, что полученные полимеры линейны, имеют узкое ММР ( $M_w/M_n = 2-4$ ) и характеризуются широким диапазоном теплофизических свойств.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы фенолятные комплексы переходных металлов с различными би- и полидентатными гетероатомными лигандами привлекли внимание исследователей как высокоэффективные прекурсоры катализаторов олигомеризации и полимеризации олефинов [1–3]. Значительные успехи достигнуты в исследовании каталитических свойств Ti- и Zr-содержащих прекурсоров с феноксииминными лигандами [4].

С уверенностью можно утверждать, что с открытием высокоэффективных катализаторов полимеризации олефинов, основанных на фенолятных производных переходных металлов, начата новая эра в области полимеризационного катализа и синтеза полимеров. В настоящее время известны различные фенолятные катализаторы, охарактеризованные по типу фенолятных лигандов в координационной сфере переходного металла как  $[\text{O}^-]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{N}]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{O}]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{P}]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{Cr}^-]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{O}-]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{N}-]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{N}, \text{N}]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{S}, \text{O}^-]$ ,  $[\text{O}, ^-\text{N}, \text{O}^-]$ ,  $[\text{O}-\text{N}, \text{O}^-, \text{N}]$ ,  $[\text{O}-\text{N}, \text{O}^-, \text{E}]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{O}$ ) катализаторы [2–4]. Здесь гетероатомы с отрицательным зарядом означают атомы в составе фенолятного лиганда, присоединенные к центральному атому переходного металла посредством валентных связей, а нейтральные гетероатомы относятся к хелатообразующим гетероатомам в составе фенолятного лиганда [5]. С участием этих катализаторов синтезирован ряд уникальных полимеров, таких как низкомолекулярные полимеры с концевыми винильными группами, высокомоле-

кулярные аморфные сополимеры  $\alpha$ -олефинов, функционализированные полимеры, мультимодальные полимеры с хорошо установленными регио- и стереорегулярностью в сочетании с высокой ММ. Некоторые из каталитических систем проявляют способность вести процесс полимеризации по механизму “живых цепей” и, следовательно, дают возможность синтезировать блок-сополимеры с контролируемой структурой и степенью кристалличности [6, 7]. Возможность легкого регулирования структуры и числа фенолятных лигандов открывает большие возможности для фундаментальных и прикладных исследований в области полимеризационного катализа.

Несмотря на очевидные преимущества фенолятных катализаторов, до сих пор существуют трудности в синтезе фенолятных прекурсоров, обусловленные многостадийностью их получения, использованием в промежуточных стадиях депротонизации фенольного гидроксила с помощью металлоорганических, в частности литийорганических соединений.

В последнее время нами установлено [9–15], что высокоэффективные катализаторы полимеризации этилена могут быть получены взаимодействием фенолятного лиганда, исходного соединения переходного металла (Ti, Zr) и алюминийорганического активатора непосредственно в реакторе полимеризации или в форреакторе приготовления катализатора. В настоящей работе представлены некоторые результаты полимеризации этилена с их участием.

E-mail: ipcrp@baku-az.net (Азизов Акиф Гамид оглы).

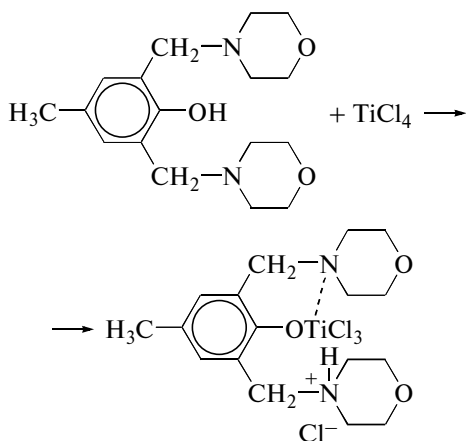
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этилен, полученный в г. Сумгаит (установка ЭП-300), подвергали дополнительной очистке и осушке свежeproкаленной окисью алюминия. Содержание этилена (не менее 99.9 %) определяли хроматографически на газожидкостном хроматографе (СНРОМ-5) с пламенно ионизационными детекторами и с колонкой длиной 2 м, заполненной 10% апиезона из трепеле-зикеевского карьера (ТЗК).

Сокатализатор метилалюмоксан (МАО) фирмы "Aldrich Chemical Company" использовали в виде 10%-ного раствора в толуоле ( $d = 0.875 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{кип}} = 111^\circ\text{C}$ ).

Новые титан-фенолятные прекурсоры получали взаимодействием  $\text{TiCl}_4$  с фенольными соединениями, содержащими гетероциклические заместители, такие как (бис)морфолилметил, пиперидинилметил. Фенольные соединения – 2,6-бис-(морфолилметил)-4-метилфенол, 2-морфолилметил-4-метилфенол, 2-пиперидинилметил-4-метилфенол, 2,2'-метилден-бис-[6-(1-метилциклогексил)-4-метилфенол] были синтезированы Ч.Г. Расуловым и идентифицированы ИК- и ЯМР-спектроскопией [15, 16].

Синтез титан-фенолятных прекурсоров проводили в трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, мешалкой и водяной ловушкой для улавливания хлористого водорода в инертной атмосфере при комнатной температуре ( $22\text{--}24^\circ\text{C}$ ) в заранее очищенном и отогнанном над металлическим Na толуоле, добавлением раствора фенольных соединений к раствору  $\text{TiCl}_4$  при различных мольных соотношениях. Анализ воды из водяной ловушки свидетельствует об отсутствии хлор-ионов, так как выделяющийся хлористый водород сразу связывается с азотсодержащим заместителем в *орто*-положении фенильного кольца по схеме



Получающийся при этом прекурсорный комплекс красно-коричневого цвета с привитыми феноксиаммонийными лигандами типа N, O<sup>-</sup> выпадает в осадок или оказывается во взвешен-

ном состоянии в растворе в зависимости от структуры фенолятного лиганда и соотношения его к атому Ti. После удаления растворителя и высушивания в вакууме эти комплексы представляют собой гикроскопичные красно-коричневые вещества, стабильные в атмосфере аргона. При длительном хранении в атмосфере инертного газа в течение года и более они не теряют свою активность в качестве прекурсора каталитической системы.

После разложения титан-фенолятных прекурсоров азотной кислотой по Фольгарду гидролизуемые атомы хлора определяли аргентометрическим способом. Результаты анализа указывали на незначительное расхождение теоретических и экспериментальных данных, что также свидетельствовало об образовании солей гирохлоридного типа.

Полимеризацию этилена проводили в автоклаве объемом 200 мл, изготовленном из нержавеющей стали и рассчитанном на давление 5 МПа. Температуру в реакционной зоне поддерживали ультратермостатом и измеряли с помощью термопары с регистрирующим устройством. Автоклав был снабжен мешалкой, рубашкой для охлаждения или нагревания, штуцерами для загрузки компонентов, растворителя и алюминийорганического соединения. Давление в реакторе и в исходном баллоне контролировали манометром. Перед проведением процесса реактор подключали к вакуумной установке, освобождали от кислорода и влаги откачиванием в вакууме при  $65\text{--}70^\circ\text{C}$  в течение 1–2 ч. Затем в реактор подавали сухой аргон. Полимеризацию этилена проводили в среде толуола. Все операции по приготовлению растворов компонентов катализатора и вводу их в реактор осуществляли в атмосфере аргона. Компоненты реакционной смеси вводили в реактор в следующем порядке: синтезированный фенолятный прекурсорный комплекс, раствор МАО и, наконец, остаточное количество растворителя (через дозатор). После перемешивания при комнатной температуре ( $20\text{--}22^\circ\text{C}$ ) в течение 15–20 мин при работающей мешалке в реактор подавали этилен. По окончании реакции активный катализатор разлагали 10%-ным спиртовым раствором HCl. Полимер отфильтровывали и промывали подкисленным этанолом, затем дистиллированной водой. После промывки и фильтрации полимер сушили в вакууме при  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Структуру и состав полученных полимеров характеризовали с помощью ИК-спектроскопии на спектрофотометре "Spectrum One" фирмы "Perkin Elmer" (США) в области  $350\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ .

Спектры ЯМР снимали на импульсном Фурье спектрометре фирмы "Bruker" (ФРГ) при рабочей частоте 300 МГц. В качестве растворителя использовали ДМСО.

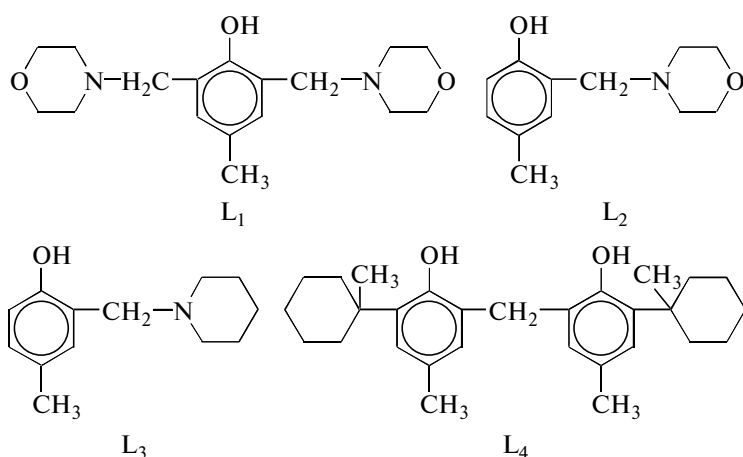
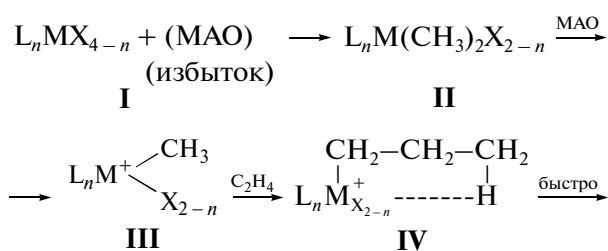
Теплофизические параметры полимеров определяли методом ДСК на дифференциально-сканирующем калориметре Q-20 "Thermoelectron Corporation" (США) со скоростью нагревания 10 град/мин в атмосфере воздуха или азота. Степень кристалличности  $\chi$  полученных полимеров находили, согласно работам [17–19], из соотношения  $\Delta H_{пл}/\Delta H_{пл100\%}$ , а также с помощью ИК-спектроскопии по методике [20], как  $\chi = D_{730}/D_{720}$ .

Плотность полученных образцов ПЭ в виде прессованных пластинок толщиной 1 мм измеряли пикнометрическим способом с использованием водно-спиртового раствора при 20°C.

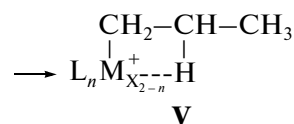
Величину  $M_w$ ,  $M_n$  и ММР определяли методом ГПХ на хроматографе ("GPC Waters 150-C") при 135°C в трихлорбензоле.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно [21, 22], что каталитические центры полимеризации представляют собой алкилметаллкатионные комплексы, которые образуются в результате взаимодействия прекурсорного комплекса переходного металла IV группы с алюминийорганическим соединением (например, MAO) по обобщенной схеме



где  $L_1$  – 2,6-бис-(морфолилметил)-4-метилфенол;  $L_2$  – 2-морфолилметил-4-метилфенол;  $L_3$  – 2-пиперидинилметил-4-метилфенол;  $L_4$  – 2,2'-метилден-бис-[-6-(1-метилциклогексил)-4-метилфенол].



Кванто-химические расчеты, проведенные в работе [23] на модельных неметаллоценовых металлокатионных комплексах, показали, что при полимеризации этилена катионными комплексами типа  $L_2ZrMe^+$  ( $L$  – неметаллоценовый лиганд типа  $[N, O^-]$ ,  $[O^-, O]$ ,  $[N^-, N]$ ) возможно образование только линейного ПЭ.

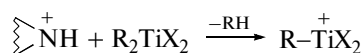
Было установлено, что разветвление цепи, начинающейся с промежуточного  $\beta$ -агостического пропильного комплекса (V), энергетически не выгодно из-за высокого барьера (100.48–121.42 кДж/моль) активации  $\beta$  связи C–H. Оно не может конкурировать с ростом полимерной цепи, начинающимся с тем же  $\beta$ -агостическим пропильным комплексом V с намного меньшим барьером (41.87–58.61 кДж/моль) миграционного внедрения. Можно было предположить, что аналогичная ситуация может иметь место и в случае Ti-содержащих катализаторов типа N, O<sup>-</sup>. В связи с этим представляло интерес исследование эффекта каталитического действия систем на основе неметаллоценовых прекурсоров титана в процессе полимеризации этилена.

В настоящей статье рассматриваются неметаллоценовые титан-фенолятные каталитические системы (ТФКС) типа  $[O^-]$ ,  $[O, ^-N]$  на основе различных стерически затрудненных фенольных соединений с N-, O-содержащими гетероциклическими заместителями, такими как моно- и бисморфолилметил, пиперидинилметил, а также и 2,2'-метилден-бис-[-6-(1-метилциклогексил)-4-метилфенол]:

В работах [8–15] нами установлено, что высокоэффективные катализаторы полимеризации этилена могут быть получены взаимодействием указанных выше фенолятных лигандов, исходно-

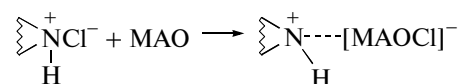
го соединения переходного металла (Ti, Zr) и алюминийорганического активатора непосредственно в реакторе полимеризации.

Показано, что наличие привитой аммонийной соли в составе фенолятного лиганда прекурсора облегчает образование металлокатионных активных центров полимеризации по известной реакции активации промежуточных металлалкильных производных переходных металлов аммонийными солями [24]:



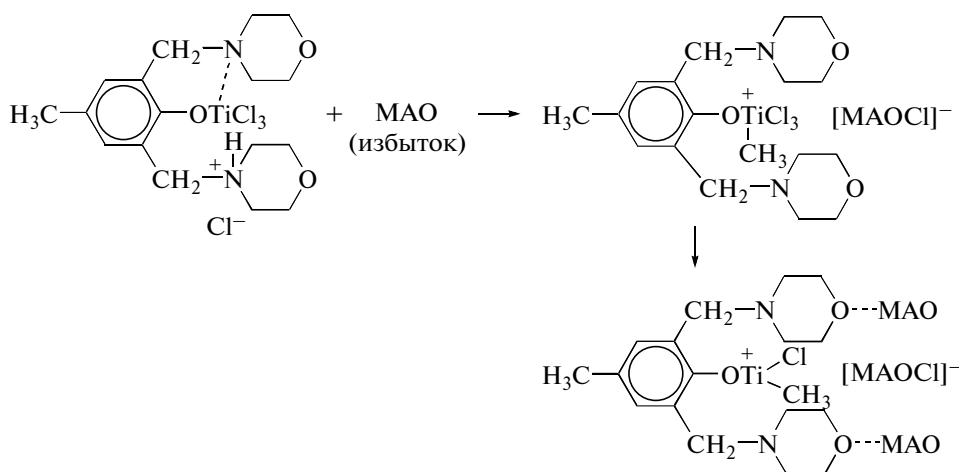
Кроме того, при взаимодействии аммонийных солей с алюминийорганическими компонентами каталитической системы есть возможность также для замены хлоридных противоионов *in situ* на

объемные слабокоординирующие Al-содержащие противоионы по схеме



Получающиеся при этом аммонийные соли ионно-жидкостного типа являются лучшими активаторами, чем соответствующие хлоридные соли из-за слабо координирующего характера противоиона  $[\text{MAOCl}]^-$ .

С учетом ранее предложенных механизмов образования металлокатионных центров в подобных системах [5] стадийный механизм формирования каталитических центров на примере 2,6-*бис*-(морфолилметил)-4-метилфенолятной системы можно представить следующим образом (при соотношении феноксилиганд : Ti = 1 : 1):



Предполагаем, что наличие объемных заместителей в *орто*-положении блокирует дальнейшее алкилирование переходного металла путем замены феноксилиганда на группу  $\text{CH}_3$ . Как следствие этого, феноксилиганд со своими пространственно-затрудненными и содержащими гетероатом заместителями (возможно координированными с молекулами алюминийорганического соединения) остается во внутренней координационной сфере металла, оказывая влияние на производительность и селективность действия металлокатионных активных центров. Кроме того, подобная “защищенность” металлокатионных центров от дальнейших структурных преобразований может обеспечить одноцентровый характер каталитической системы.

В табл. 1 приведены некоторые результаты полимеризации этилена в присутствии указанных ТФКС.

Производительность каталитической системы составляет 105.2–245.4 кг ПЭ/г Ti ч. Значения  $M_n$  ((42.6–180.7)  $\times 10^3$ ) и  $M_w$  ((17.0–47.4)  $\times 10^4$ ) суще-

ственно зависят от состава применяемой ТФКС. Это свидетельствует о сохранении исходного фенокси (или феноксиаммонийного) лиганда в составе каталитических центров. Полученные образцы ПЭ характеризуются узким ММР ( $M_w/M_n = 2.6\text{--}4.0$ ). Такой предел значений  $M_w/M_n$  обычно рассматривается как свидетельство об одноцентровой природе каталитической системы. При этом имеется в виду не истинно одноцентровая природа, а довольно близкие значения соотношения констант скорости роста и ограничения цепи на разных каталитических центрах, существующих в системе. С этой точки зрения данные каталитические системы могут быть отнесены к системам одноцентрового типа. В идентичных условиях проводились сравнительные опыты с использованием  $\text{TiCl}_4$  в качестве прекурсора. Активность катализатора в этом случае составляет 112.8 кг ПЭ/г Ti ч. Полученный ПЭ имеет  $M_n = 15.8 \times 10^3$ ,  $M_w = 4.44 \times 10^4$ , и характеризуется широким ММР ( $M_w/M_n = 28.1$ ). Как видно, наиболее активные ТФКС превосходят каталитиче-

**Таблица 1.** Полимеризация этилена в присутствии новых ТФКС – (L + TiCl<sub>4</sub> + MAO)

Каталитическая система		Производительность, кг ПЭ/г Ti ч	Кристалличность, % (ДСК/ИК)	Плотность, г/см <sup>3</sup>	M <sub>n</sub> × 10 <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> × 10 <sup>4</sup>	ММР
ТФКС	состав						
ТФКС-1	L <sub>1</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	240.9	72.9/76.1	0.96	61.4	205.0	3.34
ТФКС-2	L <sub>1</sub> + L <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	140.9	66.6/68.8	0.95	127.5	373.5	2.93
ТФКС-3	L <sub>2</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	238.5	60.5/62.8	0.96	114.0	410.5	3.6
ТФКС-4	L <sub>3</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	245.4	57.2/72.5	0.96	180.7	473.5	2.62
ТФКС-5	L <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	105.2	66.6/70.1	0.95	42.6	170.2	4.0

Примечание. Здесь и в табл. 3 условия полимеризации: сокатализатор MAO, мольное соотношение L : TiCl<sub>4</sub> = 1 : 1 (L = L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> или L<sub>1</sub> + L<sub>4</sub> (при L<sub>1</sub> : L<sub>4</sub> = 0.5 : 0.5) и концентрация 10<sup>-4</sup> моль/л, Ti : Al – 1 : 3000; давление этилена 15 атм; температура 22°C; время 1 ч; растворитель толуол.

**Таблица 2.** Структурные характеристики ПЭ, полученного на новых ТФКС

Каталитическая система		Структурные характеристики по данным ИК-спектроскопии*		
ТФКС	состав	CH <sub>3</sub> /1000CH <sub>2</sub>	–CH=CH <sub>2</sub> /1000CH <sub>2</sub>	–CH=CH–/1000CH <sub>2</sub>
ТФКС-1	L <sub>1</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	2.0	0.20	0.10
ТФКС-2	L <sub>1</sub> + L <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	1.0	0.01	0.01
ТФКС-3	L <sub>2</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	1.2	0.02	0.01
ТФКС-4	L <sub>3</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	0.6	0.01	0
ТФКС-5	L <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	1.5	0.20	0

\* Полимеры не содержат винилиденовых связей.

ские системы на основе TiCl<sub>4</sub>, и существенным отличием их является значение ММР (2.6–4.0, против 28.1) для полученных образцов ПЭ.

Как видно, (табл. 1) ММР для ПЭ, полученного в присутствии ТФКС-2, приготовленной на комбинации двух лигандов, уже, чем у ПЭ, полученного в присутствии ТФКС-5, приготовленной с использованием одного лиганда. Такая разница, по-видимому, обусловлена большей активностью каталитических центров с участием L<sub>1</sub> по сравнению с центрами L<sub>4</sub>, возникающими в этих системах.

Методом ИК-спектроскопии были определены степень разветвленности (по формуле  $CH_3/1000CH_2 = 188 \times D_{1380}/D_{730}$ ) [20, 25], ненасыщенность (по интенсивности полосы  $D_{1640}$  и по соотношениям  $-CH=CH_2/1000CH_2 = 18 \times D_{910}/D_{720}$ ;  $-CH=CH-/1000CH_2 = 19 \times D_{969}/D_{720}$ ), соотношение и характер колебаний асимметричных и симметричных метиленовых групп ( $D_{2919}/D_{2851}$ ). Было обнаружено, что полученные образцы ПЭ в основном линейного строения ( $CH_3/1000CH_2 = 0.6-2.0$ ), содержат незначительное количество двойных связей ( $D_{1640} = 0.062-0.3$ ;  $-CH=CH_2/1000CH_2 = 18 \times D_{910}/D_{720} \leq 0.2$ ;  $-CH=CH-/1000CH_2 = 19 \times D_{969}/D_{720} \leq 0.1$ ), доля асимметричных и симмет-

ричных колебаний приблизительно одинаковая (табл. 2).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (рис. 1) подтверждает линейную структуру полученных образцов ПЭ. Степень разветвленности незначительная, так как интенсивность сигнала, соответствующего хим. сдвигу групп CH<sub>3</sub> (29.4 м.д.), очень слабая по сравнению с сигналом групп –CH<sub>2</sub>– (30.00 м.д.). В анализируемых образцах ПЭ не наблюдается разветвлений (в том числе длинноцепочечных), или индекс разветвления очень низкий. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C четко присутствуют сигналы конечной CH<sub>3</sub>, β-CH<sub>2</sub>, γ-CH<sub>2</sub> и других групп CH<sub>2</sub> (–CH<sub>2</sub>–)<sub>n</sub> полиметиленовой цепи с хим. сдвигами в области 14–14.05, 22–22.87 и 29–32.18 м.д. соответственно. Эти результаты полностью соответствуют значениям высокой плотности и означают наличие кристалличности, а следовательно, и плотной упаковки кристаллической решетки полимера. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C также указывают на незначительное количество двойных связей (38.15 м.д. и более) в составе ПЭ [26].

Степень кристалличности χ полученных образцов ПЭ меняется в зависимости от применяемой ТФКС. Как видно из табл. 1, разные методы (ИК, ДСК) оценки степени кристалличности дают в основном близкие результаты за исключением полимера, полученного на ТФКС-4. Некото-

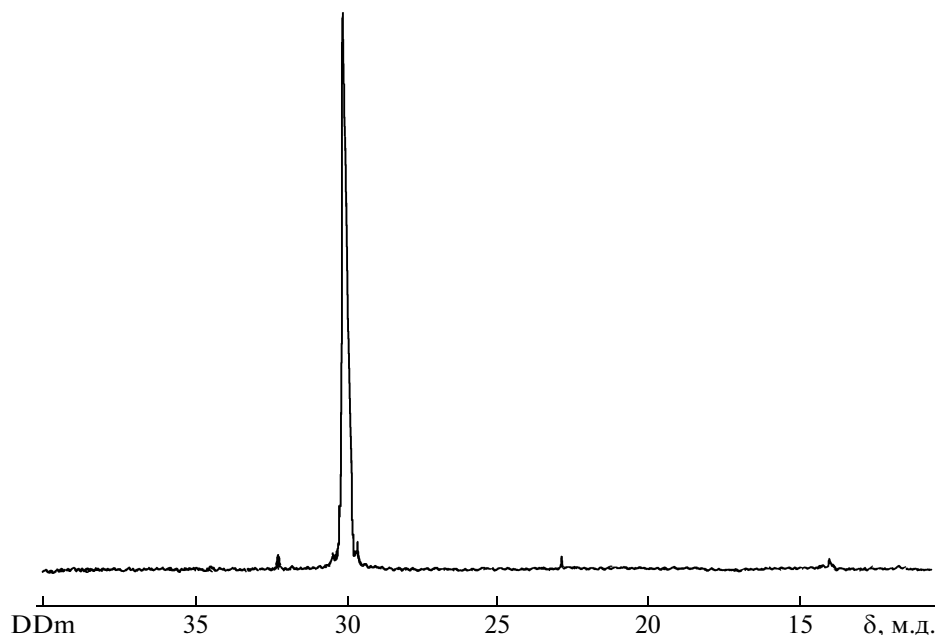


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  полиэтилена, полученного на ТФКС-2.

рое расхождение объясняется тем, что принимаемая в расчетах двухфазная модель частично кристаллического полимера не учитывает разного по характеру строения неупорядоченных областей. В то же время при оценке  $\chi$  методом ДСК в той или иной мере отражается структурное состояние неупорядоченных областей. Так, присутствие в них плотно упакованных продольных цепей, характеризующихся сниженной энтальпией и энтропией, определяет повышенную плотность полимера. Участие таких цепей в актах плавления ламелей [27] сказывается на значениях температуры плавления, определенных с помощью ДСК. Наблюдаемые значения степени кристалличности полученных полимеров в широких пределах, по-видимому, обусловлены не столько разной степенью разветвленности отдельных образцов ПЭ, сколько разностью между скоростями их образования и кристаллизации в зависимости от применяемой каталитической системы и условий полимеризации.

Расчет теплоемкости синтезированных образцов ПЭ путем суммирования групповых вкладов [28] показал следующие значения:

ПЭ	$C_p^s$ (298)	$C_p^l$ (298)
$(-\text{CH}_2-)_2$	50.66	60.79

где  $s$  – solid,  $l$  – liquid.

Для ПЭ с  $\chi = 57\%$ :  $C_p^s(298) = 63.64$

$$C_p^s/M = 63.64/24 = 2.65 \text{ кДж/(кг град)}$$

Для ПЭ с  $\chi = 73\%$ :  $C_p^s(298) = 81.22$

$$C_p^s/M = 81.22/24 = 3.38 \text{ кДж/(кг град)}$$

Как и следовало ожидать, образцы ПЭ, полученные на новых ТФКС, обладают широким спектром удельной теплоемкости от 2.65 до 3.38 кДж/(кг град) обусловленной разной степенью кристалличности.

Таблица 3. Теплофизические параметры ПЭ, полученного в присутствии новых ТФКС – (L + TiCl<sub>4</sub> + MAO)

Каталитическая система		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$	$\Delta S_{\text{пл}}, \text{Дж г/град}$	$\Delta S_{\text{конф.}}, \text{Дж г/град}$
ТФКС	состав					
ТФКС-1	$L_1 + \text{TiCl}_4 + \text{MAO}$	133.5	106.8	196.7	0.483	0.3620
ТФКС-2	$L_1 + L_4 + \text{TiCl}_4 + \text{MAO}$	133.1	106.5	179.8	0.442	0.3310
ТФКС-3	$L_2 + \text{TiCl}_4 + \text{MAO}$	141.6	113.2	163.3	0.394	0.2950
ТФКС-4	$L_3 + \text{TiCl}_4 + \text{MAO}$	141.1	109.6	154.4	0.373	0.2790
ТФКС-5	$L_4 + \text{TiCl}_4 + \text{MAO}$	139.0	105.6	179.8	0.446	0.3345



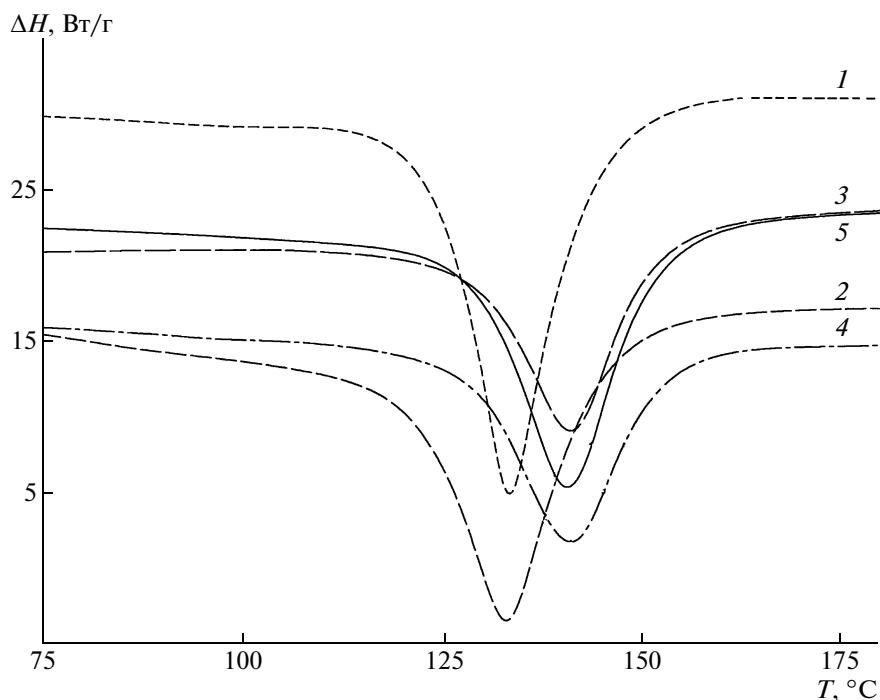


Рис. 2. ДСК-кривые ПЭ, синтезированных на ТФКС-1 (1), ТФКС-2 (2), ТФКС-3 (3), ТФКС-4 (4) и ТФКС-5 (5).

Методом ДСК определяли и некоторые теплофизические параметры, такие как температура плавления  $T_{пл}$ , кристаллизации  $T_{кр}$ , энтальпия плавления  $\Delta H_{пл}$ , энтропия плавления  $\Delta S_{пл}$  и конформационная энтропия ( $\Delta S_{конф}$ ) (рис. 2, табл. 3). Как видно (рис. 2),  $T_{пл}$  полученных образцов ПЭ меняется в интервале 133.1–141.6°C в зависимости от состава ТФКС. Подбор каталитической системы позволяет регулировать теплофизические свойства полученных образцов ПЭ.

Поскольку кривая ДСК фиксирует зависимость теплового потока от температуры  $dH/dt(T)$  или (при  $V = const$ ) от времени  $dH/dt(\tau)$ , измерение площади эндотермического пика плавления позволяет непосредственно определять энтальпию плавления ПЭ  $\Delta H_{пл}$ . Для кристаллов гибкоцепных линейных полимеров  $\Delta S_{пл} = \Delta S_{ор} + \Delta S_{поз} + \Delta S_{конф}$ , т.е. энтропия плавления определяется нарушениями позиционного, ориентационного и конформационного порядков [27, 28]. Однако основной вклад вносит компонента, обусловленная изменением конформации цепей при плавлении кристаллов:  $\Delta S_{конф} \approx (0.75 \pm 0.1) \Delta S_{пл}$ .

Как видно (табл. 3), значение  $\Delta S_{конф}$  мало зависит от природы каталитической системы, что свидетельствует о близкой структурной жесткости полученных полимеров, обусловленной их линейной структурой.

В целом полученные результаты указывают на то, что аналогично циркониевым системам,

описанным в работе [23], титан-фенолятные каталитические системы типа  $[N, O^-]$ , изученные в настоящей работе, полимеризуют этилен в линейный ПЭ одноцентрового типа, характеризующийся узким ММР, но с достаточно широким диапазоном теплофизических характеристик.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasuhiko Suzuki, Hiroshi Terao, Terunori Fujita // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003. V. 76. P. 1493.
2. Guliyev B.V., Azizov A.H., Aliyeva R.V., Khanmetov A.A., Ibrahimova M.C. // Proc. Petrochem. Oil Refining. 2006. № 1. T. 24. C. 66.
3. Иванчев С.С. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 7. С. 669.
4. Makoto Mitani, Junji Saito, Sei-Chi Jshei, Yasushi Nakayama, Hanuyuki Makio, Naoto Matsukawa, Shiqekazu Matsui, Jun-Jchi Mohri, Rieko Furuyama, Hiroshi Terao, Hideki Bando Kidetsuqu, Tanaka, Terunori Fujita // Chem. Rec. 2004. V. 4. P. 137.
5. Nernon G. Gibbson, Stefan K. Spitzmesser // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 283.
6. Atushi Sakrima, Marc-Stephan Weiser, Terunori Fujita // Polym. J. 2007. V. 39. № 3. P. 193.
7. Gregory J. Domski, Jeffrey M. Rose, Geoffrey W. Coates, Andrew D. Boliq, Maurice // Proqress in Polymer Science. 2007. V. 32. P. 30.
8. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Khanmetov A.A., Bagirova Sh.R., Mamedova R.Z., Kalbaliyeva E.S., Quliyev B.V. // Pat. I 2008 0048. Az. 2008.

9. *Aliyeva R.V., Azizov A.H., Aliyev V.O., Bagirova Sh.R., Mamedova R.Z., Quliyev B.V., Azizov R.H.* // Abstract-II Russian Conference (with International participation) "Actual Problems of Petrochemistry". Ufa, 2005. P. 71.
10. *Aliyeva R.V., Azizov A.H., Bagirova Sh.R., Mamedova R.Z., Kalbaliyeva E.S., Azizbeyli H.R.* // VII Russian Conference (with International participation) "Mechanism of Catalytic Reactions". Saint-Petersburg, 2006. P. 184.
11. *Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S., Bagirova Sh.R., Mamedova R.Z., Azizbeyli H.R., Vakhshouri E.R.* // Europacat-VIII, Turku/Abo. Finland, 2007.
12. *Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S., Bagirova Sh.R., Mamedova R.Z., Azizbeyli H.R., Guliyev B.V.* // III Int. Conf. Catalysis: Fundamentals and Application. Novosibirsk, 2007. P. 169.
13. *Azizov A.H., Aliyeva R.V., Martynova G.S., Kalbaliyeva E.S., Vakhshouri A.R., Bagirova Sh.R., Azizbeyli H.R.* // XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moscow, 2007. P. 1434.
14. *Kalbaliyeva E.S., Azizov A.H., Ismailov E.G., Aliyeva R.V., Abasov Y.A.* // Whole-Russia Conference of candidates of international Charitable Society named after K.I. Zamaraev. Novosibirsk, 2007. P. 204.
15. *Калбалиева Э.С., Алиева Р.В., Азизов А.Г., Караева Э.М.* // Научная конференция, посвященная 100-летию юбилею академика М.Ф. Нагиева. Баку, 2008. С. 208.
16. *Набиев Ф.А., Зейналова Л.Б., Расулов Ч.Г.* // Научная конференция, посвященная 100-летию юбилею академика М.Ф. Нагиева. Баку, 2008. С. 200.
17. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
18. *Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О.* Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.
19. *Kim I.I., Chang-Sik Ha* // J. Mol. Catal. A. 2004. V. 210. P. 47.
20. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмолке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
21. *Euqene You-Xian, Tobin J. Marks* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1301.
22. *Manfred Bochmann* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 3982.
23. *Vyboishchikov S.F., Musaev D.G., Froese R.O.J., Morokuma K.* // Organometallics. 2001. V. 20. P. 309.
24. *Christian Götz, Alexander Rau, Gerhard Luft* / J. Mol. Catal. A. 2002. V. 184. P. 95.
25. *Современные методы исследования нефтей* / Под ред. Л.И. Хотынцевой, А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко. Л.: Недра, 1981.
26. *Harrison D., Coulter I.M., Wang S., Nistala S., Kuntz B., Pigeon M., Tian J., Collins S.* // J. Mol. Catal. A. 1998. V. 128. P. 65.
27. *Бернштейн Б.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
28. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. М.: Химия, 1976.

УДК 541.64:547.322

## СОЛЬВОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С 1-(ВИНИЛОКСИАЛКОКСИ)-ПРОПИЛЕНОКСИДАМИ-2,3

© 2009 г. Т. В. Раскулова\*, Л. И. Волкова\*\*, Г. Ф. Мячина\*\*, А. К. Халиуллин\*\*

\* Ангарская государственная техническая академия  
665835 Ангарск, ул. Чайковского, 60

\*\* Учреждение Российской академии наук  
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения РАН  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 16.05.2008 г.

Принята в печать 29.04.2009 г.

Методом динамического светорассеяния исследовано влияние сольвофобных эффектов апротонных растворителей на реакционную способность 1-(винилоксиалкокси)-пропиленоксидов-2,3 в процессе радикальной сополимеризации с винилхлоридом. Показано, что ассоциация макромолекул сополимеров в апротонных растворителях приводит к снижению реакционной способности 1-(винилоксиалкокси)-пропиленоксидов-2,3, что объясняется уменьшением их локальной концентрации вблизи реакционного центра.

В настоящий момент не вызывает сомнения тот факт, что при проведении полимеризации в растворах значимую роль играют так называемые сольвофобные взаимодействия. Они состоят в том, что молекулы неполярных мономеров в полярных растворителях самопроизвольно группируются в ассоциаты. Этот процесс термодинамически выгоден, так как ассоциация уменьшает число молекул растворителя в сольватных оболочках вокруг неполярных мономеров.

Подобное взаимодействие в водных средах (гидрофобный эффект) играет определенную роль при проведении реакций (со)полимеризации суспензионным и эмульсионным методом и приобретает особое значение для водорастворимых мономеров, для которых оно изучено достаточно подробно.

Водорастворимые полимеры содержат в своем составе длинную углеродную основную цепь, обладающую гидрофобными свойствами, и короткие гидрофильные боковые группировки. Непосредственный контакт между молекулами воды и гидрофобной углеродной цепью термодинамически невыгоден, и такие взаимодействия сводятся к минимуму посредством ассоциации гидрофобных групп с образованием агрегатов мицеллярного типа.

По мнению Громова с соавторами [1], гидрофобное взаимодействие приводит к резкому различию кинетических параметров полимеризации водорастворимых мономеров в воде и в органических растворителях. Оно также является причи-

ной существенного уменьшения общей скорости полимеризации и константы скорости роста цепи при добавлении к воде незначительного количества органических растворителей из-за предпочтительной сорбции органического растворителя полимерным клубком. Авторы считают, что образующиеся ассоциаты сольбилизируют молекулы мономера. Это приводит к изменению его локальной концентрации вблизи реакционного центра (растущего радикала внутри ассоциата). Благоприятное пространственное расположение группировок, принимающих участие в реакции роста цепи внутри ассоциата, способствует к уменьшению энергии активации.

Возникновение таких агрегатов установлено экспериментально при исследовании спектров флуоресценции полиакриламида с малым содержанием (менее 0.5 мол. %) гидрофобно-модифицированных звеньев при атоме азота амидной группы [2–6].

Образование гидрофобных ассоциатов обнаружено также в водных растворах модифицированного ПЭО [7].

Сольвофобные взаимодействия должны быть характерны и для процессов (со)полимеризации неполярных мономеров в растворах органических растворителей. Однако экспериментальные данные, подтверждающие влияние сольвофобных эффектов на процессы (со)полимеризации таких мономеров, в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение влияния сольвофобных эффектов на процесс бинарной радикальной сополимеризации винилхлорида (ВХ) с 1-(винилоксиалкокси)-пропиленоксида-

E-mail: raskulova@list.ru (Раскулова Татьяна Валентиновна).



**Таблица 1.** Количественные характеристики сополимеризации в системе ВХ ( $M_1$ )–ВПО I ( $M_2$ ) в различных растворителях

Растворитель	Содержание $M_2$ , мол. %		$r_i$	$1/r_2$	$\varepsilon$
	в исходной смеси	в сополимере			
Гексан	5	4.96	$r_1 = 1.09$ $r_2 = 0.93$	1.08	1.88
	10	12.85			
	25	24.48			
	40	36.88			
Циклогексан	5	3.63	$r_1 = 1.37$ $r_2 = 0.82$	1.22	2.02
	10	7.03			
	25	21.22			
	40	30.34			
Толуол	5	2.91	$r_1 = 1.77$ $r_2 = 0.74$	1.35	2.38
	10	6.39			
	25	19.54			
	40	25.15			
Ацетон	5	2.52	$r_1 = 1.87$ $r_2 = 0.05$	20.00	20.56
	10	5.56			
	25	19.22			
	40	24.98			
Ацетонитрил	5	2.56	$r_1 = 1.96$ $r_2 = 0.001$	1000	36.20
	10	5.72			
	25	14.48			
	40	23.55			
ДМСО	5	1.57	$r_1 = 2.51$ $r_2 = 0.001$	1000	46.50
	10	5.25			
	25	13.32			
	40	22.45			

**Таблица 2.** Количественные характеристики процесса сополимеризации в системе ВХ ( $M_1$ )–ВПО ( $M_2$ ) в различных растворителях

Растворитель	Содержание $M_2$ , мол. %		$r_i$	$1/r_2$	$\varepsilon$
	в исходной смеси	в сополимере			
Система ВХ–ВПО II					
Ацетон	5	2.89	$r_1 = 3.69$ $r_2 = 0.68$	1.47	20.56
	15	8.65			
	25	13.06			
	50	29.62			
ДМСО	5	0.78	$r_1 = 2.29$ $r_2 = 0.07$	14.28	46.50
	15	7.84			
	25	11.61			
	50	26.92			
Система ВХ–ВПО III					
Ацетон	5	2.41	$r_1 = 3.00$ $r_2 = 0.96$	1.04	20.56
	15	4.09			
	25	16.46			
	50	25.75			
ДМСО	5	0.82	$r_1 = 1.77$ $r_2 = 0.10$	10.00	46.50
	15	4.08			
	25	10.37			
	50	22.22			

Увеличение длины бокового фрагмента ВПО (ВПО II, ВПО III) способствует укрупнению размеров ассоциатов. При одинаковом составе исходных смесей гидродинамический радиус ча-

стиц в системе ВХ–ВПО III в ДМСО составляет 212 нм, а в системе ВХ–ВПО II в ДМСО – 39 нм. Это объясняется более низкой реакционной способностью ВПО III по сравнению с ВПО II,

Таблица 3. Гидродинамические радиусы ассоциатов сополимеров ВХ–ВПО

Система	Содержание ВПО, мол. %		$L_{\text{ВХ}}^*$	Средний гидродинамический радиус ассоциатов, нм
	в исходной смеси	в сополимере		
ВХ–ВПО II	15	8.65	10	–
Ацетон	50	29.62	3	<20
ВХ–ВПО II	15	7.84	11	39
ДМСО	50	26.92	3	<20
ВХ–ВПО III	15	4.09	14	120
Ацетон	50	25.75	4	102
ВХ–ВПО III	15	4.08	22	212
ДМСО	50	22.22	5	180

\* Длина блоков звеньев ВХ в составе сополимеров.

Таблица 4. Зависимость гидродинамических радиусов ассоциатов сополимеров ВХ–ВПО от концентрации растворов

Система	Содержание ВПО, мол. %		$c \times 10^3$ , г/мл	Средний гидродинамический радиус ассоциатов, нм
	в исходной смеси	в сополимере		
ВХ–ВПО II ДМСО	15	7.84	0.28	120
			0.56	39
			1.12	39
ВХ–ВПО III Ацетон	50	25.75	0.61	>1000
			1.22	102
			2.44	102
ВХ–ВПО III ДМСО	15	4.08	0.375	>1000
			0.75	212
			1.50	212

что приводит к снижению содержания этого мономера в сополимерах и, следовательно, к удлинению блоков звеньев ВХ в составе сополимеров (табл. 2, 3). Необходимо подчеркнуть, что все обнаруженные ассоциаты являются устойчивыми образованиями, не стремящимися к дальнейшему агрегированию. На это указывает постоянство их гидродинамических радиусов при повышении концентрации растворов (табл. 4).

Ассоциация макромолекул сополимера, по видимому, приводит к уменьшению локальной концентрации ВПО вблизи реакционного центра (растущего радикала внутри ассоциата), так как за счет более сложной геометрической структуры доступ молекул ВПО к реакционному центру в этих условиях затруднен. В результате реакционная способность ВПО в таких системах будет значительно ниже, чем в системах без проявления сольвофобного эффекта.

Таким образом, приведенные данные показывают, что сополимеризация ВПО с ВХ в среде апротонных растворителей (ацетона, ДМСО) сопровождается сольвофобными взаимодействиями. Это приводит к образованию ассоциатов макромолекул сополимеров и снижению реакционной способности ВПО в указанных системах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов В.Ф., Бунэ У.В., Телешов Э.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.
2. Winnik F.M., Davidson A.R., Hammer G.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1876.
3. Ringsdorf H., Simon J., Winnik F.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5353.
4. McCormick C.L., Hoyle C.E., Clark M.D. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 2397.
5. Ezzel S.A., McCormick C.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1881.
6. Ezzel S.A., Hoyle C.E., Clark M.D., McCormick C.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1887.
7. Yekta A., Duhamel J., Brochard P., Adiwidjaja H., Winnik M.A. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1829.
8. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1972.
9. Шостаковский М.Ф., Атавин А.С., Вялых Е.П., Трофимов Б.А., Татарина А.Ф. // Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. № 11. С. 1972.
10. Tidwell P.W., Mortimer G.A. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 2. P. 369.
11. Раскулова Т.В., Москалёва О.Н., Волкова Л.И., Каницкая Л.В., Фёдоров С.В., Халиуллин А.К. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 3. С. 557.
12. Abraham M.H., Grellier P.L., Abboud J.-L.M., Doherty R.M., Taft R.W. // Can. J. Chem. 1988. V. 66. P. 2673.

УДК 541.64:547.245

## ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ НАТРИЙОКСИ(МЕТИЛ)(ДИАЛКОКСИ)СИЛАНОВ В КАЧЕСТВЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИ(НАТРИЙОКСИ)МЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА<sup>1</sup>

© 2009 г. М. А. Обрезкова, Н. Г. Василенко, В. Д. Мякушев, А. М. Музафаров

*Учреждение Российской академии наук*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН*

*117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 30.07.2008 г.

Принята в печать 12.02.2009 г.

Гидролитической поликонденсацией натрийокси(метил)(диалкокси)силанов получен линейный полифункциональный поли(натрийокси)метилсилсескквиоксан. Блокирование натрийоксигруппы винил(диметил)хлорсиланом позволило получить винил(диметил)силоксановую “реплику” полифункциональной матрицы. Линейное строение синтезированного полимера подтверждено методами ГПХ, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и элементного анализа. На примере поли[винил(диметилсилокси)]метилсилсескквиоксана показана специфичность свойств этого полимера, выражающаяся прежде всего в аномально плотной организации его полимерного клубка в растворе.

Гидролитическая поликонденсация органоалкоксиланов — хорошо известный процесс, имеющий большое значение при синтезе различных гидроксифункциональных полиорганосилоксанов [1]. Известно, что в некаталитическом варианте он протекает довольно медленно [2], и для преодоления этого недостатка его обычно проводят в присутствии кислых или щелочных катализаторов [3]. В каталитическом варианте гидролитическую поликонденсацию алкоксиланов и силоксанов используют очень широко, но, как правило, для получения шитых продуктов с неконтролируемой структурой, например, в золь-гель-процессах [4]. Особое место среди процессов гидролитической поликонденсации органоалкоксиланов занимают случаи, когда мономер содержит в своем составе каталитическую составляющую. Одним из самых ярких примеров такого рода является поликонденсация 3-аминопропилтриэтоксилана, широко используемого и как сомономер, и как катализатор процесса [5].

Полиорганосилсескквиоксаны получают гидролитической поликонденсацией органотриалкокси- или органотрихлорсиланов в различных условиях, определяющих строение образующейся макромолекулы, или в комбинации гидролитической поликонденсации и последующей полиме-

ризации. Многообразие синтетических подходов и постоянно расширяющийся список областей практического применения обуславливает возрастающий интерес к таким соединениям с момента их появления и до настоящего времени [4, 6]. Известны кубические, лестничные, нерегулярные полициклические органосилсескквиоксаны, и, наконец, полностью ациклические полиорганосилсескквиоксаны — полиметилсилсескквиоксановые дендримеры [7]. Однако лишь недавно были получены линейные функциональные полиорганосилсескквиоксановые полимеры [8], т.е. полимеры, линейная цепь которых состоит из органосилсескквиоксановых единиц, содержащих регулярно распределенные по цепи (у каждого органосилсескквиоксанового звена) кислородсодержащие функциональные или нефункциональные группы.

Синтез полимеров такого строения стал возможен благодаря развитию химии новых полифункциональных соединений — натрийоксиоргано(алкокси)силанов  $R_n(R'O)_{3-n}SiONa$  [9], где  $R$  и  $R'$  — органические заместители, а  $n = 0, 1$  или  $2$ . Специфичность строения данных соединений заключается в наличии у атома кремния функциональных групп, отличающихся по своей химической природе: ионной группировки  $-ONa$  и ковалентно-связанной  $-OR$ , что позволяет использовать их последовательно на различных этапах синтеза, и делает натрийоксиоргано(алкокси)силаны ценными синтонами для получения разнообразных полимерных структур. В качестве примера возможностей этих реагентов можно привести получение полиметилсилсескквиоксановых дендримеров [7], в ходе

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект ОХНМ-4) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-1157.2008.3).

E-mail: obrezkova@list.ru (Обрезкова Марина Алексеевна).

синтеза которых последовательно использовались сначала натрийокси- и затем алкоксигруппы.

В данной работе применялся обратный порядок использования функциональностей натрийоксиоргано(диалкокси)силанов: на первом этапе проводили селективный гидролиз алкоксигрупп и поликонденсацию образовавшихся гидроксифункциональных силанов, при сохранении натрийоксигруппировок в неизменном состоянии, с возможностью их использования на последующих этапах. Полученный таким образом полимер состоит из повторяющихся метилсилескквиоксанных звеньев, каждое из которых содержит высоко реакционноспособную натрийоксигруппировку. Подобное строение позволяет рассматривать его как уникальную полимерную матрицу для широкого спектра дальнейших полимераналогичных преобразований.

Цель настоящей работы – изучение гидролитической поликонденсации натрийокси(метил)(диалкокси)силанов в различных условиях, выбор эффективных вариантов проведения процесса, обеспечивающих образование линейного поли(натрийокси)метилсилескквиоксана, и изучение особенностей молекулярной организации гребнеобразного полимера на его основе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Органические растворители квалификации ч.д.а. подвергали тщательной осушке по стандартным методикам непосредственно перед использованием. Натрийокси(метил)(диалкокси)силаны синтезировали по описанным ранее методикам [10]. Винил(диметил)хлорсилан фирмы “Gelest” перегоняли непосредственно перед использованием.

### *Методы исследования*

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре “Bruker WP-250 SY” (250.13 МГц), внутренний стандарт тетраметилсилан.

Анализ ГПХ осуществляли с помощью прибора “Shimadzu” (Германия), детекторы – рефрактометр RID10A и диодная матрица SPDM10AVP, колонки – “Phenomenex” (США)  $7.8 \times 300$  мм, заполненные сорбентом “Phenogel” с размерами пор  $10^3$  и  $10^4$  Å, элюент ТГФ.

Характеристическую вязкость измеряли при  $25^\circ\text{C}$  на автоматическом вискозиметре Уббелодде фирмы “Shott” (диаметр капилляра 0.53 мм), растворитель толуол. Точность термостатирования  $0.1^\circ\text{C}$ . Для определения характеристической вязкости использовали растворы с концентрацией 2, 1.7, 1.5, 1.3, 1 и 0.5%.

### *Синтез поли(натрийокси)метилсилескквиоксана (кипячение с одновременной отгонкой спирта)*

В раствор 17.2 г (0.10 моля) натрийокси(метил)(диэтокси)силана в 50 мл сухого диметоксиэтана медленно вводили 1.8 г (0.10 моля) воды в 50 мл диметоксиэтана. Одновременно отгоняли легколетучие продукты из реакционной смеси. Реакцию вели до полной конверсии этоксигрупп по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , после чего удаляли в вакууме летучие продукты.

При использовании в качестве исходных соединений других натрийокси(метил)(диалкокси)силанов процесс осуществляли по аналогичной методике.

**Блокирование поли(натрийокси)метилсилескквиоксана.** К раствору 4.83 г (0.040 моля) винил(диметил)хлорсилана в 10 мл толуола добавляли суспензию 3.4 г (0.035 моля) поли(натрийокси)метилсилескквиоксана в сухом толуоле. Смесь перемешивали 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывали. Растворитель удаляли в вакууме. Получали 4.6 г прозрачной бесцветной вязкой жидкости. ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.01-0.018$  м.д. (м. 9H; SiCH<sub>3</sub>);  $\delta = 5.7-6.3$  м.д. (м. 3H; SiCH=CH<sub>2</sub>). Элементный анализ: вычислено, %: Si – 35.00, C – 37.50, H – 7.50, O – 20.00; найдено, %: Si – 34.96, C – 37.49, H – 7.58, O – 19.96.

В случае использования ДМСО в качестве среды при проведении реакции гидролитической поликонденсации блокирование проводили винил(диметил)ацетоксисиланом, а полимерную соль вводили в раствор блокирующего агента непосредственно после завершения конденсации без промежуточной отгонки растворителя.

**Фракционирование поли[винил(диметилсилокси)]метилсилескквиоксана.** Фракционирование осуществляли дробным осаждением 4.6 г полимера из 10%-ного толуольного раствора этанолом при комнатной температуре.

### *Синтез поли(натрийокси)метилсилескквиоксана (при комнатной температуре)*

В раствор 17.2 г (0.10 моля) натрийокси(метил)(диэтокси)силана в растворе 50 мл сухого диметоксиэтана ввели 1.8 г (0.10 моля) воды. Процесс вели в течение дня при комнатной температуре.

При использовании в качестве исходных соединений других натрийокси(метил)(диалкокси)силанов процесс проводили по аналогичной методике.

**Блокирование поли(натрийокси)метилсилескквиоксана.** К раствору 12.7 г (0.105 моля) винил(диметил)хлорсилана и 8.3 г (0.105 моля) сухого пиридина при  $-10^\circ\text{C}$  медленно добавляли суспензию 3.4 г (0.035 моля) поли(натрийокси)метилсилескквиоксана в сухом метил-*трет*-бутиловом эфире. Смесь перемешивали 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали. Растворитель удаляли в



вакууме. Получали 3.92 г прозрачной бесцветной маловязкой жидкости. ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.01-0.018$  м.д. (м. 9H;  $\text{SiCH}_3$ );  $\delta = 5.7-6.3$  м.д. (м. 3H;  $\text{SiCH}=\text{CH}_2$ ).

*Синтез поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана (при кипячении, без отгонки спирта)*

В раствор 17.2 г (0.10 моля) натрийокси(метил)(диэтокс)силана в растворе 50 мл сухого диметоксиэтана вводили 1.8 г (0.10 моля) воды. Реакционную смесь термостатировали при  $84^\circ\text{C}$  в масляной бане при интенсивном перемешивании в течение 10 ч.

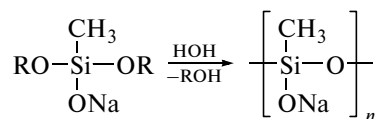
При использовании в качестве исходных соединений других натрийокси(метил)(диалкокси)силанов процесс проводили по аналогичной методике.

**Блокирование поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана.** К раствору 12.7 г (0.105 моля) винил(диметил)хлорсилана и 8.3 г (0.105 моля) сухого пиридина при  $-10^\circ\text{C}$  медленно добавляли суспензию 3.4 г (0.035 моля) поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана в сухом метил-*трет*-бутиловом эфире. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали. Растворитель удаляли в вакууме. Получили 5.5 г прозрачной бесцветной вязкой жидкости. ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 0.01-0.18$  м.д. (м. 8H;  $\text{SiCH}_3$ );  $\delta = 5.7-6.3$  м.д. (м. 3H;  $\text{SiCH}=\text{CH}_2$ ).

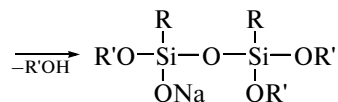
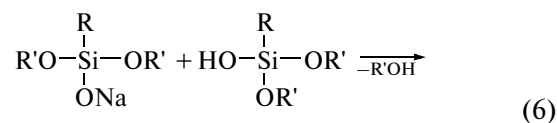
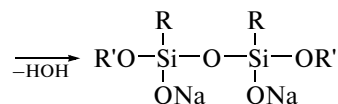
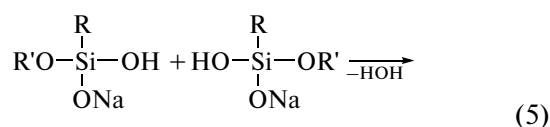
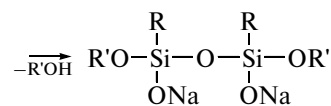
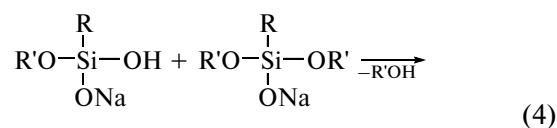
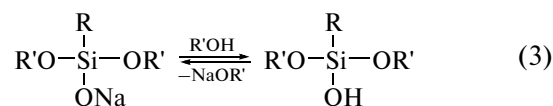
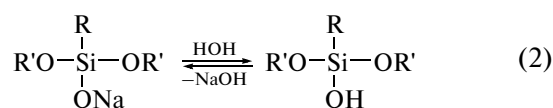
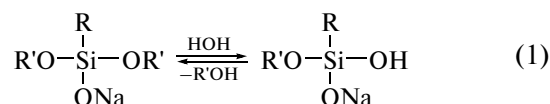
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Схема синтеза

Процесс получения линейного поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана, кратко описанный нами ранее [8] и исследуемый в настоящей работе, в общем виде показан ниже.



Главной особенностью этого процесса является необходимость его организации таким образом, чтобы в результате гидролитической конденсации достигалась максимальная конверсия алкоксигрупп. Эта задача облегчается тем, что как и в случае  $\gamma$ -аминопропилтриалкоксилана, реагент содержит в своем составе каталитический центр [5]. Надо иметь в виду, однако, тот факт, что на приведенной выше схеме дано суммарное уравнение довольно сложного и многостадийного процесса. Оба типа функциональных групп натрийокси(метил)(диалкокси)силана могут принимать участие в целом ряде реакций, часть которых имеет обратимый характер:



Видно, что образованию линейного регулярного полимера способствуют сочетание реакции гидролиза алкоксигруппы (1) и гетерофункциональной поликонденсации (4). Нельзя исключить и гомофункциональную конденсацию (5). Реакции (2), (3) и (6) приводят к появлению разветвляющихся центров, нарушающих регулярность структуры полимера. При этом реакции (1), (2) и (3) являются обратимыми. Таким образом, результат суммарного процесса зависит от соотношения скоростей реакций и положений равновесия в данных конкретных условиях.

### Контроль за эффективностью процесса

Очевидно, что без эффективной системы анализа состава и структуры продуктов, полученных различным образом, выбрать оптимальные условия синтеза линейных полиметилсилсесквиоксанов не представлялось возможным. В качестве наиболее простого и информативного инструмента анализа структуры полученных продуктов использовался метод блокирования функциональных групп триорганохлорсиланом. Наиболее приемлемым оказывается вариант блокирования триорганохлорсиланом,

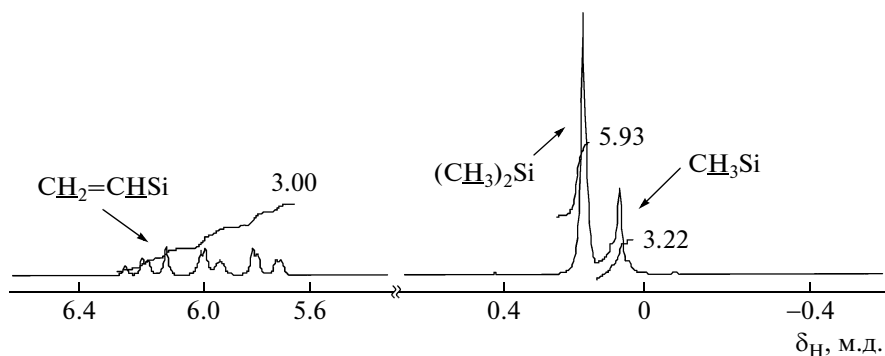
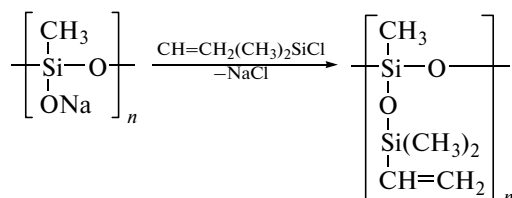


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  поли[винил(диметилсилокси)]метилсилсесквиоксана.

содержащим по крайней мере один органический заместитель, отличающийся по своему строению от органического заместителя у атома кремния основной цепи [8]. Ниже показан вариант блокирования полинатриевой соли метилсилсесквиоксана винил(диметил)хлорсиланом:



В этом случае из данных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  с достаточно высокой точностью можно определить состав образующегося полимера по соотношению сигналов протонов органических радикалов в блокирующей группе и в основной цепи. На рис. 1 представлен типичный спектр блокированного полимера, полученного в оптимальных условиях. Любые отклонения от стехиометрического соотношения интенсивностей сигналов протонов винильного и метильных заместителей у атомов кремния синтезированного полимера свидетельствуют о протекании одного из побочных процессов, главным из которых является гидролиз или алкоголиз натрийоксигруппировок в составе растущего полимера, приводящий к появлению дефектных разветвляющихся центров.

Исходя из проведенного анализа возможных взаимодействий в исследуемой системе натрийокси(метил)диалкоксисилан–вода, можно выделить ряд факторов проведения гидролитической конденсации являющихся критичными для соотношения прямых и побочных реакций. В первую очередь это количество воды и способ ее введения в реакцию. Во-вторых, скорость удаления низкомолекулярного продукта реакции – спирта, способного к взаимодействию с исходным реагентом или промежуточными продуктами реакции (реакция (3)). Наконец, безусловно должны были быть приняты во внимание влияние температуры, разбавления и химической природы растворителя.

*Условия проведения реакции*

В табл. 1 приведены результаты проведения реакции гидролитической поликонденсации натрийокси(метил)диалкоксисиланов в различных условиях. При анализе полученных продуктов, соотношение винильных и метильных протонов по результатам блокирования, выход продуктов реакции и величину ММ.

Из анализа полученных данных следует, что в большинстве случаев удается достичь высокой конверсии алкоксильных групп даже при использовании стехиометрического количества воды. Идеальное соотношение интегральных интенсивностей протонов метильных и винильных групп, приведенное в табл. 1 для большинства случаев, свидетельствует о том, что, по крайней мере, при стехиометрических количествах воды побочными процессами можно пренебречь. Скорость реакций (2) и (3), по-видимому, невелика, так как реакционная способность натрийоксигруппы в реакциях нуклеофильного замещения несколько понижена благодаря наличию электроноакцепторных алкоксильных группировок у атома кремния. При комнатной температуре, как показал описанный выше эксперимент, эти реакции практически не реализуются. Если обычно группы  $-\text{ONa}$  и  $-\text{OH}$  находятся в состоянии быстрого обмена [9], то отсутствие избыточной воды и потеря гомогенности среды приводят к уменьшению роли этой реакции. Переход растущей макромолекулы в гетерофазу подразумевает ассоциацию групп  $-\text{ONa}$  по аналогии с подобными явлениями в клеткоподобных [11] или слоевых структурах [12], что делает их менее доступными для обменных взаимодействий.

Отклонение от идеального соотношения протонов винильных и метильных групп при анализе реакционных смесей наблюдались лишь при единовременном введении воды и последующем нагревании реакционной смеси (табл. 1, опыты 9, 12). В данном случае все сдерживающие факторы перестают “работать”, ассоциаты разрушаются, и

Таблица 1. Результаты проведения реакции ГПК натрийокси(метил)(диалкокси)силанов в различных условиях

Опыт, №	R	Условия реакции			$M^* \times 10^{-2}$ (ГПХ)	Выход, %**	Vi(H) : Me(H)	Остаточные алкоксигруппы
		растворитель	концентрация, мас. %	температура, °C				
1	CH <sub>3</sub>	DMCO	10	84	~30	62	1 : 1	Следы (<0.5%)
2	CH <sub>3</sub>	DMCO	25	84	~30	78	1 : 1	~1.25%
3	CH <sub>3</sub>	DMCO	40	Комнатная	<20—>5000	—	1 : 1	Нет
4	CH <sub>3</sub>	Диметоксиэтан	25	84	<6—260	80	1 : 1	Следы (<0.5%)
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	DMCO	10	84	<10—~ 40	87	1 : 1	Следы (<0.5%)
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	DMCO	25	84	<10—380	85	1 : 1	Нет
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	DMCO	40	84	<10—30	85	1 : 1	Следы (<0.5%)
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Диметоксиэтан	25	Комнатная	<30—170	70	1 : 1	~1.25%
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Диметоксиэтан (без отгонки спирта)	25	84	<9—180	—	3 : 2	~2.25%
10	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	DMCO	25	118	<10—400	—	1 : 1	~2.5%
11	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Диметоксиэтан	25	Комнатная	<6—60	—	1 : 1	~9.25%
12	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Диметоксиэтан (без отгонки спирта)	25	84	<9—180	96	3 : 2	~9.5%

\* Рассчитана по ПС-стандартам.

\*\* Выход поли(натрийокси)метилсилсесквиоксиана определяли по результатам блокирования винил(диметил)хлорсиланом.

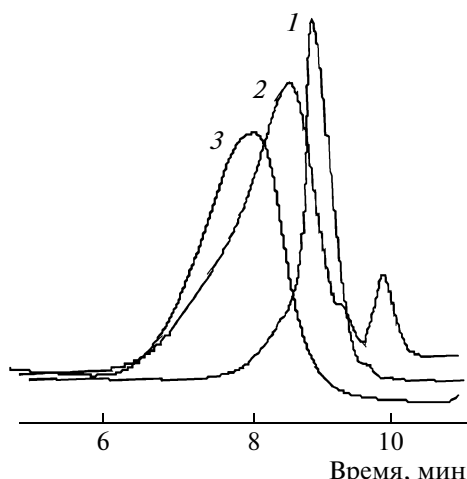
обменные процессы резко интенсифицируются. При этом вид алкоксигруппы существенно не влияет на интенсивность обмена.

Таким образом, в варианте введения стехиометрического количества воды проведение реакции при комнатной температуре обеспечивало отсутствие побочных процессов обмена. Уровень достигаемых ММ продуктов блокирования, как видно из результатов табл. 1, зависит от типа алкоксигруппы и последовательно уменьшается с ростом числа атомов углерода в спирте. Очевидно, это связано с активностью алкоксигрупп в процессе гидролиза. При переходе от метокси- к этокси- и бutoкси-группам (табл. 1, опыты 4, 8, 11) в составе исходной соли в той же последовательности увеличивается содержание остаточных алкоксигрупп от следов в случае метоксисилильных групп до более чем 9% в случае бutoксисилильных.

Как было показано выше, повышение температуры реакции как фактор интенсификации процесса синтеза и путь к получению более высокомолекулярных продуктов приводило также и к росту побочных обменных взаимодействий. Представлялось перспективным совместить два наиболее важных условия получения полимера высокой ММ, а именно повысить температуру конденсации и минимизировать возможность вторичных реакций. Эти два условия, на первый взгляд взаимоисключающие, удалось совместить в варианте проведения конденсации при кипячении раствора соли в режиме постоянного при-

пывания разбавленного водного раствора при одновременной постоянной отгонке растворителя. Оба процесса старались синхронизировать таким образом, чтобы уровень реакционной смеси оставался постоянным. Результаты, полученные при проведении реакции в таком варианте, приведены в табл. 1 (опыты 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10). Видно, что такой способ проведения реакции действительно обеспечивает получение более высокомолекулярных продуктов для каждой из использованных солей. Причем для метокси- и этоксипроизводных достигается полная конверсия алкоксигрупп (табл. 1, опыты 1, 3, 6), а в случае бutoксипроизводных остается небольшое количество бutoкси-групп (табл. 1, опыт 10), однако существенно меньшее, нежели в других условиях. Реакционные системы становятся чувствительными к концентрации исходной соли — близкой к оптимальной для этоксильных и бutoксильных производных оказалась концентрация 25% по массе. При этом достигнуты максимальные значения ММ —  $(1-40) \times 10^3$ . Важным косвенным признаком, свидетельствующим об отсутствии побочных процессов, являются симметричные мономодальные кривые ГПХ полученных блокированных образцов (рис. 2).

Метоксипроизводные ведут себя несколько по-иному. При концентрации 25% (табл. 1, опыт 2) продукт имеет очень узкое мономодальное распределение на кривой ГПХ, с максимумом в области 3000 и только при переходе к концентрации 40% (табл. 1, опыт 3), кривая ГПХ блокированного образца резко

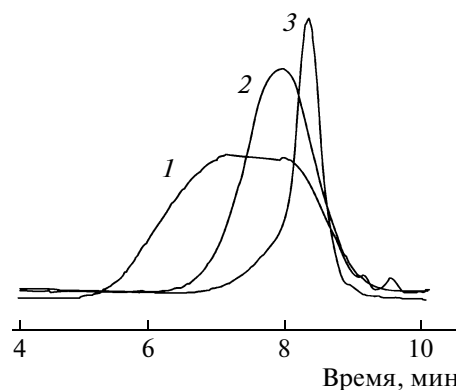


**Рис. 2.** Кривые ГПХ поли[(винил)диметилсилокси]метилсилесквиоксана, полученного в растворе ДМСО (25%) при температуре отгонки спирта на основе  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{RO})_2\text{ONa}$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$  (1),  $\text{C}_4\text{H}_9$  (2), и  $\text{C}_2\text{H}_5$  (3).

уширяется, охватывая практически весь диапазон использованной хроматографической колонки. Специфическое поведение метоксильных производных определяют два фактора: изначальная гетерогенность процесса и более высокая реакционная способность метоксильных групп.

Свойства используемого растворителя также оказывали влияние на уровень ММ полученных образцов полимера. На рис. 3 приведены ГПХ кривые полимеров, полученных на основе поли(натрийокси)метилсилесквиоксанов, синтезированных в одинаковых условиях, за исключением использованного растворителя: диметоксиэтана, бутанола и ДМСО. Из сравнения соответствующих хроматограмм хорошо видно, что в случае диметоксиэтана образуется полимер с наиболее широким ММР, но в то же время и с наибольшей ММ.

Оптимальным вариантом на основе проведенных экспериментов следует признать синтез поли(натрийокси)метилсилесквиоксана путем гидролитической поликонденсации натрийок-



**Рис. 3.** Кривые ГПХ поли[(винил)диметилсилокси]метилсилесквиоксана, полученного на основе  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONa}$  в диметоксиэтана (1), ДМСО (2) и бутаноле (3).

си(метил)(диэтокси)силана в ДМСО или диметоксиэтана с синхронной отгонкой выделяющегося спирта. В этом случае достигается полная конверсия этоксигрупп, заданное строение основной цепи и достаточно высокие значения ММ поли(натрийокси)метилсилесквиоксана.

#### *Изучение гидродинамических свойств узкодисперсных фракций поли[(винил)диметилсилокси]метилсилесквиоксана*

Полученные образцы полимера представляли собой бесцветные прозрачные вязкие жидкости. Уже первые измерения характеристической вязкости продемонстрировали аномально низкую вязкость полимера по сравнению с ПДМС аналогичной ММ. Фракционирование одного из наиболее высокомолекулярных образцов на ряд узкодисперсных образцов было проведено путем последовательного высаживания полимера из раствора в толуоле этанолом. Кривые ГПХ исходного образца и его фракций представлены на рис. 4. Из представленных результатов видно, что фракционирование проведено равномерно во всем диапазоне ММ исходного полимера.

**Таблица 2.** Молекулярно-массовые характеристики фракций поли[(винил)диметилсилокси]метилсилесквиоксана

Фракция, №	$M \times 10^{-3}$ (ПС-стандарт)	$M^* \times 10^{-3}$ (универсальная калибровка)	$[\eta]^{**}$ , дл/г	$[\eta]_{\text{ПДМС}}^{***}$ , дл/г	$g' = [\eta]/[\eta]_{\text{ПДМС}}$
1	25.0	195.0	0.059	0.108	0.54
2	19.0	132.0	0.053	0.089	0.59
3	14.0	96.0	0.043	0.071	0.60
4	10.5	60.5	0.040	0.058	0.69
5	9.0	48.0	0.039	0.052	0.75
6	8.0	43.0	0.035	0.048	0.73

Примечание.  $[\eta]$  – характеристическая вязкость линейного полиметилсилесквиоксана (ПМССО).

\* Вычислены по уравнению  $\lg(M\eta) = a + bx$ , где  $a = 9.1581$ ,  $b = -0.84843$ ,  $x$  – объем удерживания анализируемой пробы.

\*\* Измерена в толуоле при 25°C.

\*\*\* Вычислена по уравнению  $[\eta]_{\text{ГПХ}} = 7.38 \times 10^{-3} M^{0.72}$  [15].

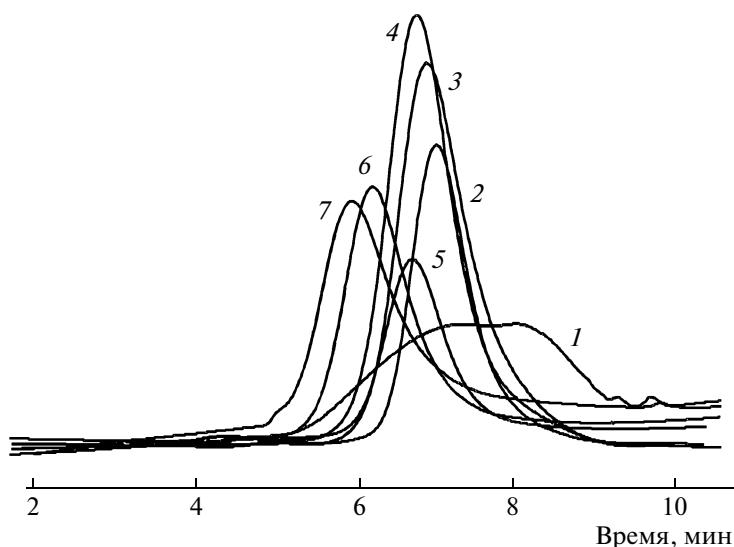


Рис. 4. Кривые ГПХ поли[винил(диметилсилокси)]метилсилсесквиоксана (1), полученного на основе  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONa}$  в диметоксиэтаноле при  $84^\circ\text{C}$ , и его фракций (2–7).

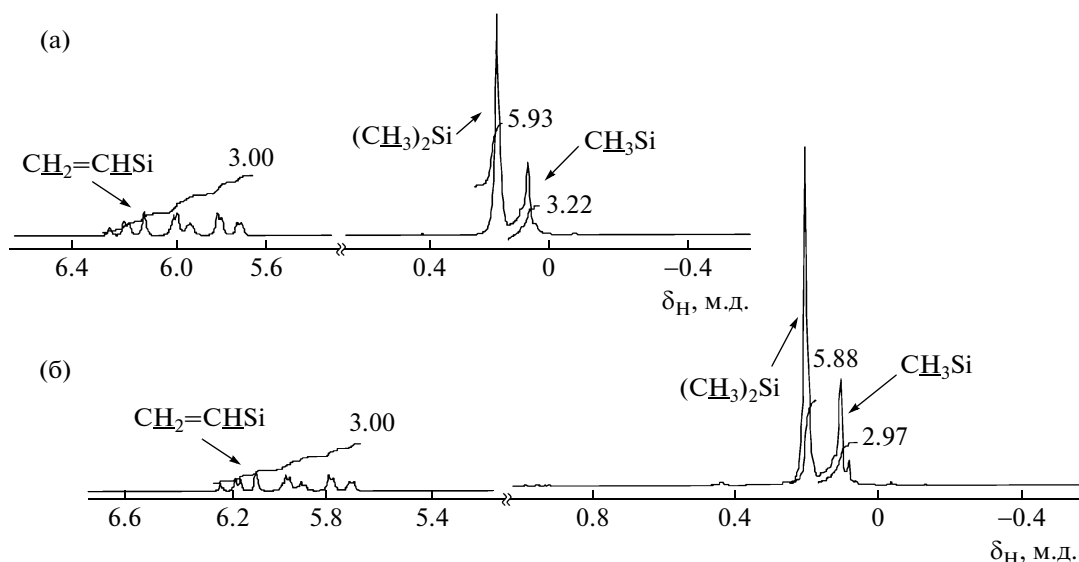


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  второй (а) и седьмой (б) фракций поли[винил(диметилсилокси)]метилсилсесквиоксана.

Анализ строения нефракционированного полимера и отдельных фракций методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 5) показал их полную идентичность в плане отсутствия дефектных звеньев и соответствия теоретическому строению звена линейного поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана.

Хорошее соответствие данных элементного анализа рассчитанным значениям для блокированного полимера также подтверждает отсутствие нарушений в химической структуре, поскольку появление дефектных звеньев понижало бы содержание органической составляющей в составе полученных образцов.

Величины ММ и характеристической вязкости узких фракций линейного поли[винил(димер-

тилсилокси)]метилсилсесквиоксана приведены в табл. 2. ММ фракций были рассчитаны из данных ГПХ двумя способами: в отнесении к ПС-стандартам и с учетом универсальной калибровки [13, 14].

Измерение ММ и характеристической вязкости фракций, приведенных в табл. 2, позволило рассчитать коэффициент  $\alpha$  уравнения Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta] = KM^\alpha$ . Полученная величина  $\alpha = 0.32$  является необычной для линейных метилсилоксанов, для которых величина  $\alpha$  лежит в пределах 0.6–0.7 [16]. Низкие значения этого коэффициента являются в нашем случае неожиданными, так как просто введение одного объемного органического заместителя к атому кремния в метилсилоксановой цепи не приводило к подобно-

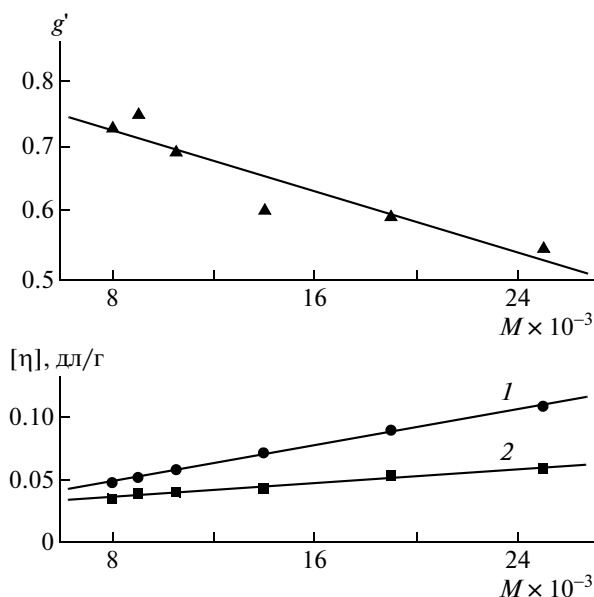


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  и фактора ветвления  $g'$  от ММ фракций поли[(винил)диметилсилокси]метилсилсесквиоксана: 1 – ПДМС, 2 – линейный полиметилсилсесквиоксан.

му эффекту. Например, для метилфенилсилоксана коэффициент  $\alpha$  изменяется от 0.5 до 0.78, в зависимости от конкретного растворителя [17].

По-видимому, полученную структуру следует рассматривать скорее как гребнеобразный полимер с высокой частотой коротких боковых цепей. Известно [18], что в случае гребнеобразных полимеров при определенной частоте ветвлений наблюдается переход от конформации рыхлого полимерного клубка к плотной молекулярной глобулярной частице, определяющей новые свойства полимера. Вероятно, высокая гибкость силоксановой цепи приводит к образованию компактных молекулярных глобулоподобных образований линейного поли[(винил(диметилсилокси)метилсилсесквиоксана) в растворе, для которых характерно низкое значение коэффициента  $\alpha$ , стремящегося к нулю в случае плотных сферических частиц. Фактор ветвления  $g' = [\eta_{\text{разв}}]/[\eta_{\text{лин}}]$ , рассчитанный в отношении к ближайшему линейному аналогу ПДМС характеризует различие гидродинамических свойств линейных и разветвленных структур. С ростом ММ фракций линейного поли[(винил(диметилсилокси)метилсилсесквиоксана) фактор ветвления падает (рис. 6), что также характерно для плотных клубков разветвленных гребнеобразных полимеров [19]. Вместе с тем такое отнесение для данной системы достаточно условно, учитывая весьма небольшие размеры ответвлений. Очевидно, что только дальнейшие исследования подобных систем с различными размерами боковых ответвлений позволят сделать окончательные выводы относительно природы полимеров этого типа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе описан синтез нового полиметилсилсесквиоксанового полимера – поли(натрийокси)метилсилсесквиоксана линейного строения, проанализированы условия реакции, обеспечивающие отсутствие дефектных звеньев и, как следствие этого, регулярность распределения натрийоксигруппировок по полимерной цепи. Новый полимер, учитывая высокую реакционную способность натрийоксигруппировок, можно рассматривать прежде всего как высокофункциональную линейную матрицу – своеобразную синтетическую платформу для получения новых полиметилсилоксановых полимеров гребнеобразного строения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М.: Госэнергоиздат, 1959.
2. Pope E.J.A., Mackenzie D. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 87. P. 185.
3. Brook M.A. Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry. New York: Wiley, 2000. P. 680.
4. Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 1409.
5. Соболевский М.Ф. Олигоорганосилоксаны М.: Химия, 1985. С. 224.
6. Voronkov M.G., Lavrent'ev V.I. // Top. Curr. Chem. 1982. V. 102. P. 199.
7. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. V. 60. P. 1596.
8. Обрезкова М.А., Роголь Г.С., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Музафаров А.М. // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 3. С. 349.
9. Андрианов К.А., Чернышев А.И., Копылов В.М., Приходько П.Л., Есинов С.Е. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 5. С. 1044.
10. Rebrov E.A., Muzafarov A.M. // Heteroatom Chem. 2006. V. 17. № 6. P. 514.
11. Chojnowski J., Mazurek M. // Makromol. Chem. 1975. V. 176. S. 2999.
12. Дубчак И.Л., Шкловер В.Е., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т., Копылов В.М., Музафаров А.М., Приходько П.Л., Жданов А.А. // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 2. С. 63.
13. Grubisic Z., Rempp R., Benoit H. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1967. V. 5. P. 753.
14. Voronina N.V., Meshkov I.B., Myakushev V.D., Demchenko N.V., Laptinskaya T.V., Muzafarov A.M. // Nanotechnologies in Russia. 2008. V. 3. № 5–6. P. 321.
15. Рейхсфельд В.О. Кремнийорганические полимеры и материалы на их основе. Л.: Наука, 1984.
16. Рафииков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 12. С. 1786.
17. Polymer Data Handbook. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999. P. 665.
18. Yoshikawa K., Takahashi M., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 16. P. 3029.
19. Storey R.F., Shoemaker K.A., Mays J.W., Harville S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 3767.

УДК 541.64:542.954

## НОВЫЕ ПОЛИАРИЛЕНОКСИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ БОКОВЫЕ СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ

© 2009 г. А. Л. Русанов\*, Л. Г. Комарова\*, М. П. Пригожина\*, Е. Г. Бульчева\*,  
М. Г. Бугаенко\*, А. Е. Осолодков\*, С. А. Шевелев\*\*, М. Д. Дутов\*\*,  
О. В. Серушкина\*\*, В. В. Межнев\*\*, С. Iojoiu\*\*\*, J.-Y. Sanchez\*\*\*,  
V. Yu. Voitekunas\*\*\*\*, M. J. M. Abadie\*\*\*\*

\* Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\* Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
119992 Москва, Ленинский пр., 47

\*\*\*LEPMI ENSEEG, Universite Joseph Fourier, BP 75, F-38402 Saint Martin d'Herès, Cedex, France

\*\*\*\*Universite Montpellier 2, S.T.L., Place Eugene Bataillon 34095  
Montpellier Cedex 5, France

Поступила в редакцию 14.01.2009 г.

Принята в печать 05.03.2009 г.

Новые полиариленоксида, содержащие боковые сульфокислотные группы, получены сополиконденсацией 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфоукислоты и 4,4'-дихлордифенилсульфона с двухъядерными ароматическими бисфенолами в условиях ароматического нуклеофильного замещения. Из смесей полученных сополимеров с сульфированным полиариленафирэфиркетонотом получены мембраны с удовлетворительными механическими характеристиками и высокой протонной проводимостью.

Сульфированные полиариленоксида (ПАО) в последние годы привлекли значительное внимание исследователей [1–5] в силу возможности их использования в качестве полых волокон для обратноосмотических мембран [5] и, особенно, протонопроводящих мембран для топливных элементов [6–13]. ПАО обычно получают постсульфированием ранее синтезированных полимеров [1–4] или поликонденсацией с применением мономеров, содержащих сульфокислотные группы в свободном виде или в виде солей [5, 14, 15]. В большинстве случаев при этом получают полимеры с сульфокислотными группами в *орто*-положениях к простым эфирным связям, которые содержатся в основных цепях макромолекул. Мембраны на основе подобных полимеров можно использовать в течение сравнительно короткого времени в силу разрушения полимеров по простым эфирным связям [16]. С целью разработки ПАО, содержащих боковые сульфокислотные группы, мы осуществили синтез двухъядерных ароматических динитросульфокислот

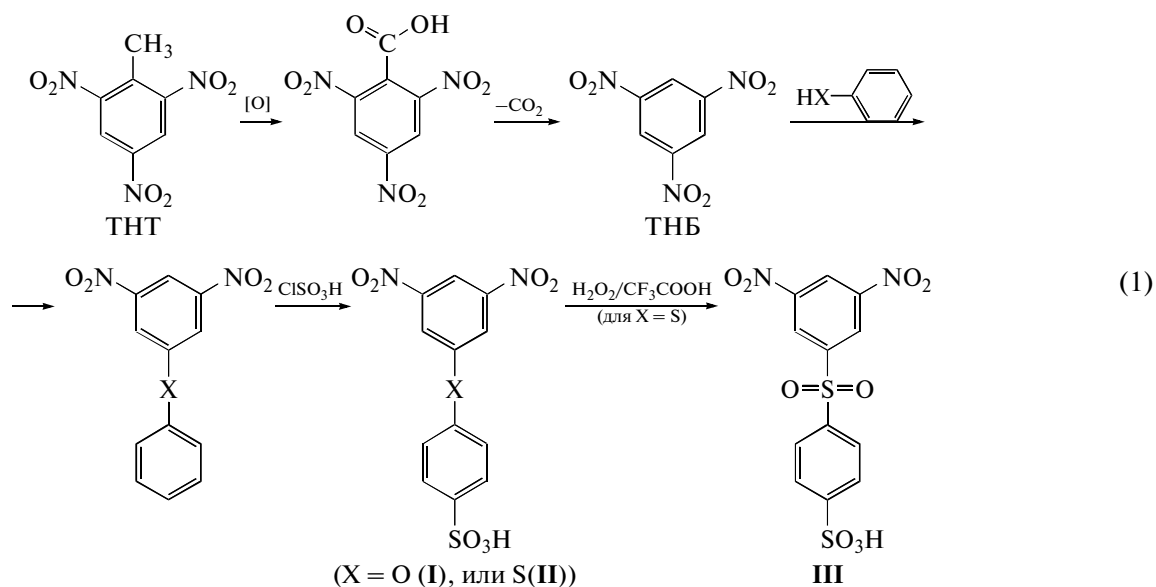
дифенилоксидного, дифенилсульфидного и дифенилсульфонового рядов, а также ПАО на их основе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез не описанных ранее двухъядерных ароматических динитросульфокислот – 3,5-динитродифенилоксид-4'-сульфоукислоты (I), 3,5-динитродифенилсульфид-4'-сульфоукислоты (II) и 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфоукислоты (III) – был осуществлен путем последовательных превращений 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ).

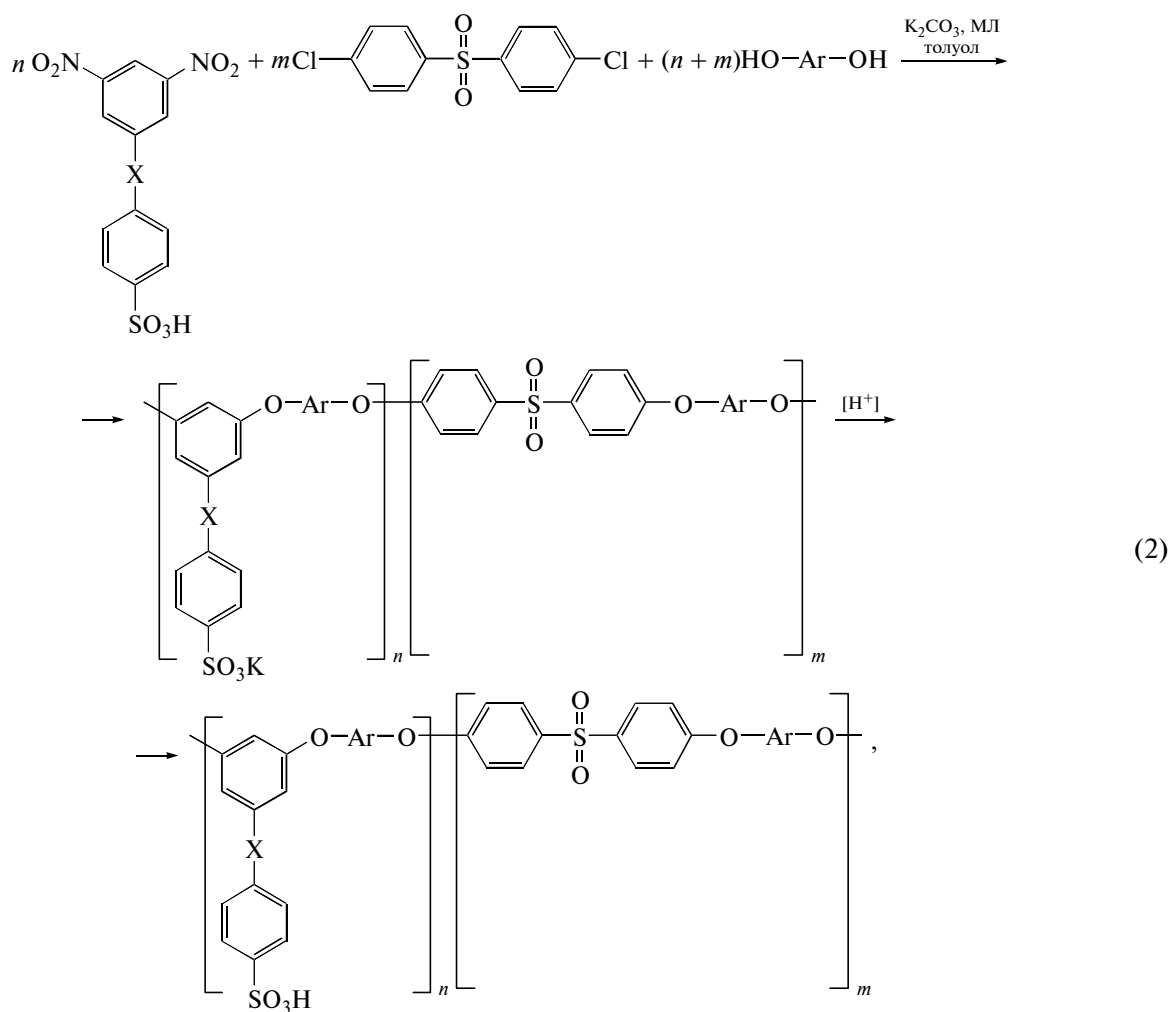
Последний является многотоннажным взрывчатым веществом, подлежащим демилитаризации и утилизации [17, 18]. Превращение ТНТ в целевые динитросульфокислоты было проведено согласно схеме (1), включающей окислительное деметилирование ТНТ до 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) [19, 20]; обработку ТНБ фенолом [21] и тиофенолом [22]; обработку полученных таким образом 3,5-динитродифенилоксида и 3,5-динитродифенилсульфида хлорсульфоновой кислотой; окисление 3,5-динитродифенилсульфид-4'-сульфоукислоты до 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфоукислоты:

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).

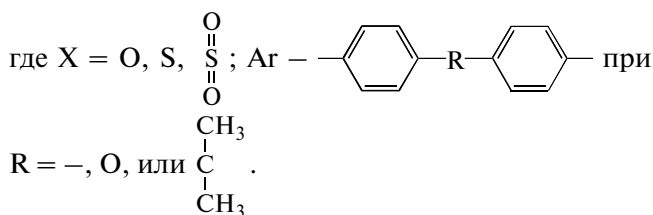


Строение всех промежуточных и целевых соединений было подтверждено данными ИК- и ПМР-спектроскопии, а также элементного анализа (табл. 1).

Синтез полимеров и сополимеров на основе соединений I, II и III был осуществлен в соответствии со схемой (2) с применением реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения [23–25]:







Реакции синтеза гомо- и сополимеров, согласно схеме (2), проводили в среде N-метилпирролидона (МП) при избытке  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [26] для перевода бисфенолов в бисфеноляты, а свободных сульфокислотных групп в сульфонаты.

Превращение бисфенолов в бисфеноляты и сульфокислотных групп в сульфонаты осуществляли по аналогии с работой [5] *in situ*, т.е. путем добавления  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в реакционную смесь, содержащую бисфенолы и динитросульфокислоты.

Все попытки синтеза ПАО на основе I и II завершились неудачей: были получены лишь олигомерные продукты, что обусловлено пассивацией “вторых” нитрогрупп в динитросульфокислотах после вступления “первых” нитрогрупп в реакцию нитрозамещения. Электронодонорные простые эфирные и тиоэфирные (сульфидные) “мостиковые” группы определяют дополнительную пассивацию нитрогрупп.

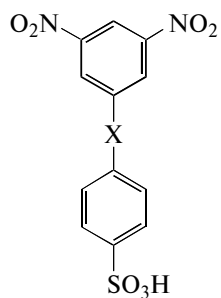
Лучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве мономера соединения III, наличие в котором электроноакцепторной сульфоновой “мостиковой” группы активирует нитрогруппы, участвующие в реакции полинитрозамещения, хотя активация из *мета*-положения менее эффективна, нежели активация из *орто*- и *пара*-положений [27, 28].

Синтез гомополимеров на основе соединения III и бисфенолов (X =  $\text{SO}_2$ ,  $n = 100$ ) в схеме (2) привел к образованию полимеров, растворимых в воде как в солевой, так и в кислотной формах, что определило проблематичность их выделения и исследования [29]. С целью уменьшения растворимости этих полимеров в воде нами был осуществлен синтез сополимеров, предполагающий замену части соединения III на 4,4'-дихлордифенилсульфон (X =  $\text{SO}_2$ ,  $n = 25\%$ ,  $m = 75\%$ ;  $n = 50\%$ ,  $m = 50\%$ ;  $n = 75\%$ ,  $m = 25\%$ ). Соплимеры, полученные при соотношениях  $n : m = 50 : 50$  и  $25 : 75$ , хорошо выделялись из реакционных смесей в воду, были не растворимы в ней, но хорошо растворялись в диполярных апротонных растворителях — МП, ДМСО, ДМАА, ДМФА. Перевод синтезированных полимеров в протонную форму осуществлялся — по аналогии с работой [30] — погружением их в 2 М HCl на 24 ч с последующим промыванием дистиллированной водой и сушкой. Вязкостные характеристики сополимеров в кислотной форме приведены в табл. 2.

Строение синтезированных сополиэфиров было подтверждено данными ИК-спектроскопии. Сравнение ИК-спектров сополимеров со спектрами соответствующих ароматических простых полиэфиров с фенилсульфовыми заместителями [25] показало наличие в спектрах частично сульфированных сополимеров максимумов поглощения в областях  $1170$  и  $1035 \text{ см}^{-1}$  (симметричные и асимметричные колебания S=O в сульфокислотных группах), а также  $652 \text{ см}^{-1}$  [5, 31].

Исследование термических характеристик синтезированных сополимеров методами термомехани-

**Таблица 1.** Некоторые характеристики динитросульфокислот общей формулы

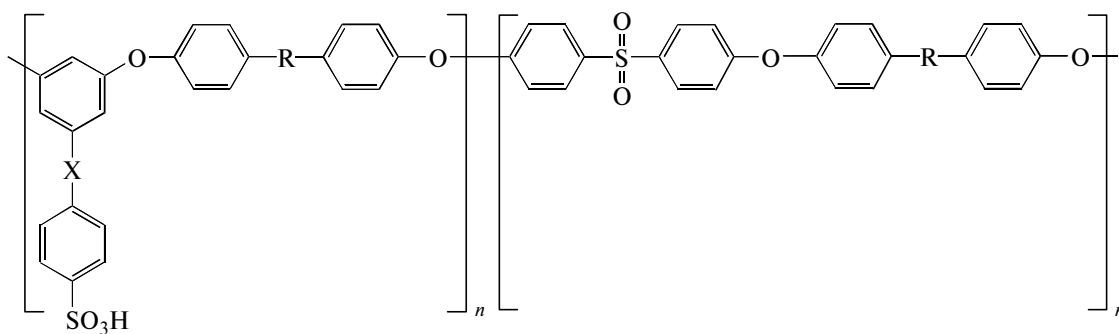


X	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Элементный анализ, % (найдено/вычислено)				Выход, %
		C	H	N	S	
O	68–70	42.16	2.50	8.01	9.24	89
		42.36	2.37	8.23	9.42	
S*	116	35.76	2.77	7.52	16.88	97
		37.60	2.89	7.21	16.73	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ **	182	35.21	2.86	7.11	15.72	96
		35.47	2.48	6.90	15.78	

\* Включает 1.5 моля  $\text{H}_2\text{O}$ .

\*\* Включает 1.0 моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 2. Вязкостные характеристики сульфированных ПАО общей формулы

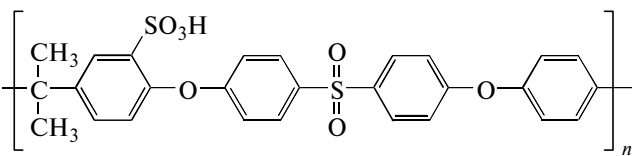


R	n	m	$\eta_{\text{прив}}$ (0.5%, МП, 25°C), дл/г
—	50	50	0.84
—	25	75	0.65
O	50	50	1.25
O	25	75	0.87
CH <sub>3</sub>   C   CH <sub>3</sub>	50	50	1.15
CH <sub>3</sub>   C   CH <sub>3</sub>	25	75	0.82

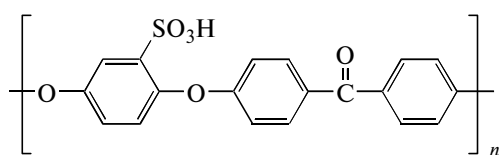
ки и динамического ТГА показало, что сополимеры обладают более высокими температурами размягчения и меньшими температурами начала деструкции по сравнению с родственными простыми ароматическими полиэфирами, содержащими фенилсульфоновые заместители [25], причем с повышением содержания сульфокислотных групп различия увеличиваются. Эти результаты находятся в соответствии с данными работ [1–5].

Несмотря на сравнительно высокие вязкостные характеристики синтезированных сополимеров, получить на их основе мембраны с удовлетворительными характеристиками не удалось.

Для преодоления указанного недостатка сополимерных ПАО была предпринята попытка создания композиционных мембран на основе синтезированных сополимеров и сульфированных полиэфирсульфона



и полиэфирэфиркетона



Смеси сульфированных сополимеров с этими продуктами в массовом соотношении 1 : 1 растворяли в ДМСО и поливали на стеклянные подложки. На основе смесей сульфированного полиэфирсульфона и сополимеров, синтезированных в рамках данного исследования, удалось получить лишь хрупкие мембраны. С другой стороны, при смешении сульфированного полиэфирэфиркетона с синтезированными в данной работе сополимерами были сформированы мембраны с приемлемыми механическими свойствами (табл. 3).

Протонная проводимость полученных композиционных мембран, измеренная при комнатной

Таблица 3. Механические и электрохимические характеристики композиционных мембран на основе равновесных количеств сульфированных сополимеров

—Ar—	Механические свойства пленок при 25°C		Протонная проводимость, См/см
	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	
	75	7	$5.4 \times 10^{-3}$
	64	9	$2.3 \times 10^{-2}$
	60	9	$0.9 \times 10^{-2}$

температуре и относительной влажности 80%, оказалась довольно высокой. Полученные результаты обусловлены тем фактом, что сульфоновые “мостики” группы, расположенные в *пара*-положениях к сульфокислотным группам, увеличивают кислотность и соответственно протонную проводимость последних. Хорошо известно, что основной причиной низкой протонной проводимости обычных сульфированных ароматических полимеров (даже при высоком уровне сульфирования) является низкая кислотность сульфокислотных групп, присоединенных к фенильным циклам, по сравнению с сульфогруппами в “Nafion” [32, 33]. Росту протонной проводимости содействует и повышенное сродство подобных систем к влаге [34, 35]. Более того, согласно работе [36], морфология полимеров, содержащих боковые сульфокислотные группы, способствует образованию “каналов”, облегчающих влагопоглощение и транспорт протонов.

Потенциальным преимуществом разработанных систем является их более высокая термическая, термоокислительная и гидролитическая стабильность по сравнению с полимерами, содержащими сульфокислотные группы и электронодонорные группы в одних и тех же ароматических ядрах [37–40].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез

#### 3,5-динитродифенилоксид-4'-сульфоукислоты

К суспензии 26 г (0.1 моля) 3,5-динитродифенилоксида в 135 мл дихлорэтана при перемешивании добавляли по каплям 7 мл (0.105 моля) хлорсульфоновой кислоты. Раствор нагревали до кипения и кипятили с обратным холодильником 6.5 ч. Затем смесь охлаждали и добавляли 600 мл  $\text{CCl}_4$ . Осадок отфильтровывали, промывали  $\text{CCl}_4$  и сушили над щелочью. Выход 30.3 г (89%),  $T_{\text{пл}} = 68\text{--}70^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.18 (д, 2H,  $^3J = 9.2$  Гц); 7.72 (д 2H,  $^3J = 9.2$  Гц); 8.17 (д, 2H,  $^4J = 1.8$  Гц); 8.57 (т, 1H,  $^4J = 1.8$  Гц).

Найдено, %: C 42.16; H 2.50; N 8.01; S 9.24.

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_1$

вычислено, %: C 42.36; H 2.37; N 8.23; S 9.42.

### Синтез

#### 3,5-динитродифенилсульфид-4'-сульфоукислоты

К раствору 27.6 г (0.1 моля) 3,5-динитродифенилсульфида в 135 мл дихлорэтана при перемешивании добавляли по каплям 7 мл (0.105 моля) хлорсульфоновой кислоты. Смесь кипятили с обратным холодильником 4 ч, затем охлаждали и добавляли 600 мл  $\text{CCl}_4$ . Осадок отфильтровывали, промывали 100 мл  $\text{CCl}_4$  и сушили в эксикаторе над щелочью. Выход 34.2 г (96%),  $T_{\text{пл}} = 114\text{--}116^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.60 (д, 2H,  $^3J = 8.1$  Гц); 7.76 (д, 2H,  $^3J = 8.1$  Гц); 8.29 (д, 2H,  $^4J = 1.7$  Гц); 8.60 (т, 1H,  $^4J = 1.7$  Гц).

Найдено, %: C 40.13; H 2.75; N 7.51; S 16.89.

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_2$

вычислено, %: C 40.45; H 2.26; N 7.86; S 17.99.

### Синтез

#### 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфоукислоты

К раствору 17.8 г (0.05 моля) 3,5-динитродифенилсульфид-4-сульфоукислоты в 150 мл трифторуксусной кислоты приливали 22 мл (0.2 моля) 28%-ной перекиси водорода. Раствор перемешивали при комнатной температуре 15 ч, затем отфильтровывали выпавший осадок, фильтрат упаривали и получали 18.4 г (95%) 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфоукислоты,  $T_{\text{пл}} = 180\text{--}182^\circ\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.83 (д, 2H,  $^3J = 7.8$  Гц); 8.14 (д, 2H,  $^3J = 7.8$  Гц); 8.94 (д, 2H,  $^4J = 1.7$  Гц); 8.99 (т, 1H,  $^4J = 1.7$  Гц).

Найдено, %: C 36.86; H 2.55; N 6.97; S 16.32.

Для  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9\text{S}_2$

вычислено, %: C 37.12; H 2.08; N 7.21; S 16.51.

### Синтез сополимеров на основе

#### 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфоукислоты, 4,4'-дихлордифенилсульфона и бисфенолов

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, ловушкой Дина–Старка, обратным холодильником и вводом для газа, загружали 2.19 ммоль 3,5-динитродифенилсульфон-4'-сульфоукислоты, 2.19 ммоль 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4.38 ммоль бисфенола, 4.38 ммоль  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 15 мл МП и 15 мл толуола. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до начала отгона азеотропной смеси толуола с водой. Затем смесь нагревали до  $165^\circ\text{C}$  в течение 3 ч до полного удаления воды и толуола, после чего температуру поднимали до  $180^\circ\text{C}$  и перемешивали при этой температуре в течение 10 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры ее медленно выливали в 300 мл дистиллированной воды, получая осадок полимера. Выход 86–90%. Полимер переосаждали из хлороформа в метанол, фильтровали и сушили в вакууме.

#### Перевод полученных полимеров в протонную форму

Полученные порошки полимеров помещали в 2 М  $\text{HCl}$  и выдерживали при комнатной температуре 24 ч с последующей фильтрацией, промыванием дистиллированной водой и сушкой.

Свойства полимеров представлены в табл. 2 и 3.

Протонную проводимость измеряли методом импеданс-спектроскопии, согласно описанному в работе [41].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе "Bruker AC-200". Хим. сдвиги приведены относительно тетраметилсилана. Температуру плавления полученных соединений определяли по Кофлеру на столике Боетиуса (скорость нагревания 4 град/мин).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Noshay A., Robeson L. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 7. P. 1885.
- Sivomshinsky N., Tanny G.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 10. P. 3235.
- Johnson B.C., Yilgor I., Tran C., Iqbal M., Wightman J.B., Lloyd D.R., McGrath J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 721.
- Higuchi A., Iwata N., Tsubaki M., Nakagawa T. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. № 8. P. 1753.
- Ueda M., Toyota H., Ouchi T., Sugiyama J.-I., Yonetake K., Masuko T., Teramoto T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1993. V. 31. № 4. P. 853.
- Kordesch K.V., Simader G.R. // Chem. Revs. 1995. V. 25. № 1. P. 191.
- Kreuer K.-D. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 3. P. 610.
- Kerres J.A. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 3.
- Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
- Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
- Rusanov A.L., Likhatchev D.Yu., Kostoglodov P.V., Muellen K., Klapper M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 197. № 1. P. 83.
- Добровольский Ю.А., Волков У.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. // Росс. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 95.
- Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte B., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515.
- Wang F., Hickner M.A., Kim Y.S., Zawodzinski T.A., McGrath J.E. // J. Membr. Sci. 2002. V. 197. № 1. P. 231.
- Harrison W.L., Wang F., Mecham J.B., Bhanu V.A., Hill M., Kim Y.S., McGrath J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2264.
- Wang L., Meng Y.Z., Wang S.J., Li H.X., Xiao M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 24. P. 641.
- Тартаковский В.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Шахнес А.Х., Русанов А.Л., Комарова Л.Г. // Конверсия. 1994. Т. 11. С. 7.
- Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Лихачев Д.Ю., Тартаковский В.А., Шевелев С.А. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 1011.
- Garner W.E., Alberney C.L. // Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. P. 213.
- Baeckman B.O., Bengton E., Billingson N., Person K.J. // Pat. 303503 Germany. 1981.
- Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А., Серушкина О.В., Королев М.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 393.
- Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 12. С. 2528.
- Takekoshi T. // Polym. J. 1987. V. 19. № 2. P. 191.
- Русанов А.Л., Такекоши Т. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1449.
- Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Аскадский А.А., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В., Voitekunas V.Yu., Abadie M.J.M. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 3. С. 553.
- Wiswanathan R., Johnson B.C., McGrath J.E. // Polymer. 1984. V. 25. № 12. P. 1827.
- Himmelberg P., Fossum E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 14. P. 3178.
- Katis S., Himmelberg P., Williams J., Abdellatif M., Fossum E. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 23. P. 7909.
- Nolte R., Ledjeff K., Bauer M., Muelhaupt R. // J. Membr. Sci. 1993. V. 83. № 1. P. 211.
- Li J., Lee C.H., Park H.B., Lee Y.M. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 4. P. 438.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- Cram J.M., Cram D.H. The Essence of Organic Chemistry. Reading: Addison-Wesley, 1986.
- Lee C.H., Park H.B., Chung Y.S., Lee Y.M., Freeman B.D. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 23. P. 755.
- Schuster M., Kreuer K.D., Andersen H.T., Maier J. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 3. P. 598.
- Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Бугаенко М.Г., Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // Тр. 9 Междунар. совещ. "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". Черноголовка, 2008. С. 156.
- Yin Y., Yamada O., Suto Y., Mishima T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 8. P. 1545.
- Miyatake K., Oyaizu K., Tsuchida E., Hay A. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 7. P. 2065.
- Miyatake K., Chikashige Y., Watanabe M. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9691.
- Yin Y., Fang Y., Watari T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-I. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. № 5. P. 1062.
- Chen S., Yin Y., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-I. // Polymer. 2006. V. 47. № 8. P. 2660.
- Jojoiu C., Genova-Dimitrova P., Marachal M., Sanchez J.-Y. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 23. P. 4789.

УДК 541.64:535.3

## НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ ПОЛИПИРИДИНИЕВЫЕ СОЛИ

© 2009 г. М. Л. Кештов\*, Т. Е. Григорьев\*\*, А. Р. Хохлов\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 06.10.2008 г.

Принята в печать 02.04.2009 г.

Синтезирована серия новых анодно-катодных сопряженных электрохромных полипиридиниевых солей с трифениламинными звеньями в основной цепи, которые обнаруживают мультицветный электрохромизм. Все полимеры проявляют сильную УФ-абсорбцию с максимумами поглощения и флуоресценции при 340–343, 336–338 нм в ДМФА и 460–461, 410–438 нм в пленках. Электрохромные свойства пленок исследованы электрохимическими и спектроскопическими методами. На циклических вольтамперограммах обнаружены обратимые окислительно-восстановительные сигналы со стабильными электрохромными характеристиками. После 50 циклов в диапазоне 0–1.2 В полимеры сохраняют высокую стабильность электрохромных свойств.

В последнее время интенсивно разрабатываются различные неорганические и органические электрохромные материалы с целью улучшения динамики и статики электрохромных свойств. Среди этих материалов проводящие полимеры обладают значительным преимуществом благодаря лучшей растворимости и перерабатываемости, быстрому отклику, обусловленному высокой проводимостью и легкостью цветовой настройки путем контроля длины  $\pi$ -сопряжения.

Недавно был получен ряд анодно-катодных электрохромных проводящих полимеров с виологеновыми фрагментами в боковой цепи с целью кооперативного улучшения контрастности и разнообразия цветовой настройки [1–4]. Метод полезен, когда два электрохромных материала не совместимы, и на их основе трудно получить гомогенные пленки. Например, трудно приготовить гомогенную пленку, состоящую из нейтрального поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) и положительно заряженной 4,4'-дизамещенной бипиридиноидной соли из-за фазового расслоения. Delongchamp с сотрудниками успешно разрешили эту проблему путем послойного приготовления ПЭДОТ-поливиологеновых электрохромных пленок [5]. Однако этот метод обладает существенным недостатком, связанным с трудностью воспроизводимости свойств поверхности для формирования многослойной пленки и неизбежностью образования ловушек заряда на стыке слоев. При сопоставлении описанных выше методов становится очевидным, что в первом из них

невозможно достичь высокой плотности электрохромов из-за кристаллизации, фазового расслоения и образования градиента концентрации; во втором случае ценные физические свойства сохраняются, но квантовый выход заметно уменьшается.

Для преодоления указанных недостатков и дальнейшего кооперативного улучшения электрохромных характеристик нами впервые разработаны анодно-катодные комплементарные электрохромные сопряженные полимеры путем введения пиридиниевых солей и триариламинов (ТАА) в основную цепь макромолекул. Такие полимеры имеют ряд преимуществ, поскольку появляется возможность создания максимально высокой концентрации электрохромов в полимерной матрице без кристаллизации, фазового расслоения, образования градиента концентрации и уменьшения квантового выхода.

Полипиридиниевые соли (ППС) являются одним из подходящих электрохромов катодного типа, так как они обладают высокой термической стабильностью, проявляют устойчивые характеристические цвета в трех различных окисленных состояниях ( $V_2$ ,  $V_1$ ,  $V_0$ ) и широкими возможностями модификации с целью расширения диапазона полезных эксплуатационных свойств электрохромов [6].

Триариламины образуют стабильные катион-радикалы с высокой мобильностью заряда, большим временем жизни, что делает их привлекательными электрохромными строительными блоками анодного типа [7–11]. Поскольку окислительно-восстановительные потенциалы пиридиниевых солей и ТАА не перекрываются, их комплементарные

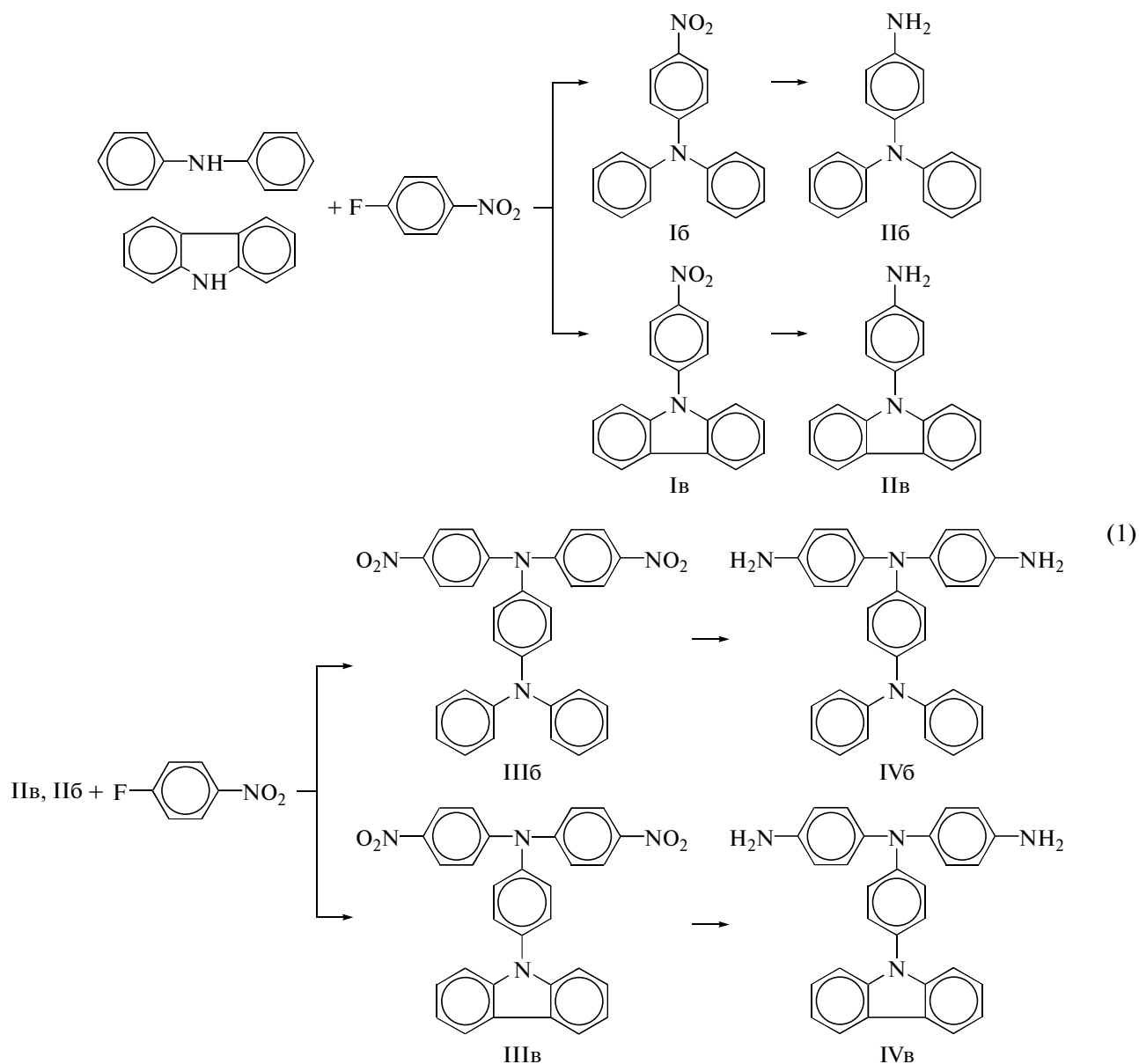
E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

тарное действие приводит к увеличению контрастности и более богатым электрохромным цветам по сравнению с индивидуальными.

Полностью ароматические ППС термически стабильны. Однако жесткость цепи, сильные водородные связи и высокие значения  $T_g$  ограничивают их растворимость. Введение объемистых звеньев ТАА в ароматические ППС способствует не только увеличению растворимости без потери термической стабильности, но также придает полимерам дырочно-транспортные и мультиэлектрохромные свойства.

Для получения новых электрохромных ППС анодно-катодного типа нами синтезированы ароматические диамины, содержащие трифениламин-

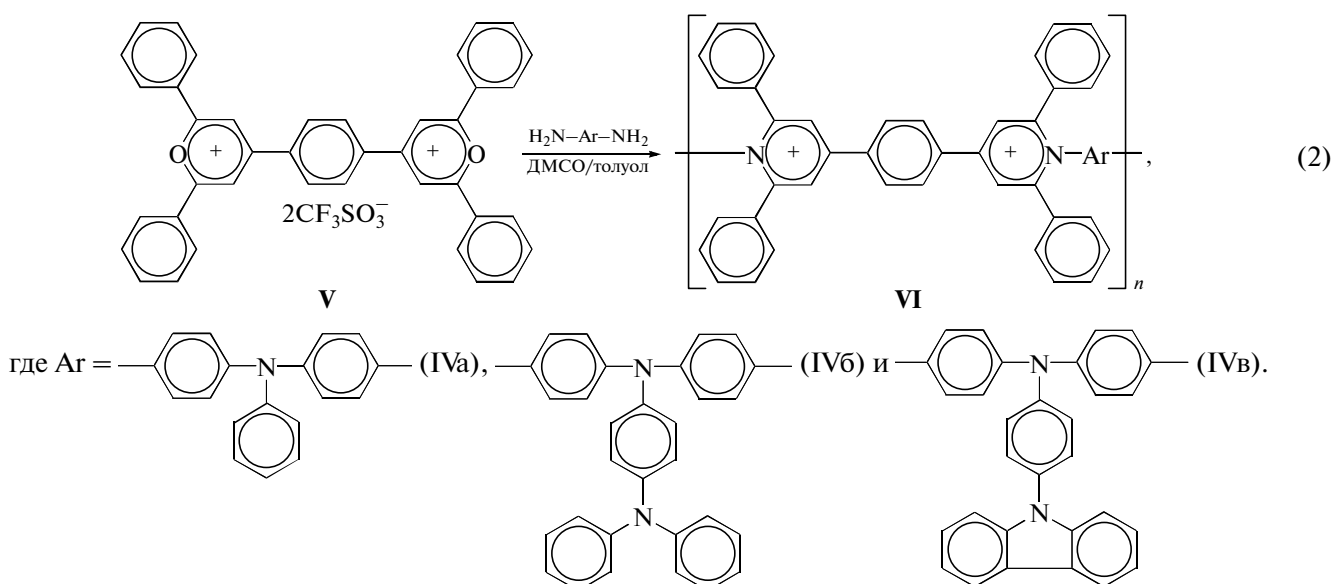
ные и карбазольные группы. Указанные соединения получали путем последовательных превращений, включающих взаимодействие дифениламина и карбазола с эквимольным количеством *p*-нитрофторбензола в условиях реакции нуклеофильного замещения с последующим восстановлением нитропроизводных **I** до промежуточных аминов **II**. Последние в свою очередь были введены в реакцию аминирования с двукратным избытком *p*-нитрофторбензола, а образующиеся 4,4-бис-(4-нитрофенил)-*N,N*-дифенил-1,4-фенилдиамин (**IIIa**) и 4,4-динитро-4-*N*-карбазоилтрифениламин (**IIIb**) были восстановлены до целевых диаминов **IV**. Обобщенная схема синтеза этих соединений представлена ниже.



Состав и строение промежуточных соединений I–III и целевых продуктов IV было подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ИК и ЯМР (см. Экспериментальную часть). В частности, в ИК-спектрах соединений I и III в области  $\sim 1580$  и  $\sim 1320$   $\text{см}^{-1}$  присутствуют сильные полосы поглощения, характерные для группы  $\text{NO}_2$ . После восстановления нитрогруппы

в соединениях II и IV эти полосы исчезают, а в области  $3300\text{--}3500$   $\text{см}^{-1}$  появляются новые полосы, характерные для аминогрупп.

Взаимодействием эквимольного количества бис-пирилийтрифлата V с ароматическими диаминами IV была получена серия новых полипиридиниевых солей VI:



Синтез ППС проводили в ДМСО при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, затем в реакционную смесь добавляли толуол для азеотропной отгонки воды, выделяющейся в ходе реакции. После этого температуру поднимали до  $150^\circ\text{C}$  и выдерживали в таких условиях еще 5 ч. Процесс протекал в гомогенных условиях, что позволило синтезировать полимеры с относительно высокой приведенной вязкостью растворов ( $\eta_{\text{прв}} = 3.8\text{--}4.5$  дл/г). Строение по-

лимеров подтверждено данными спектроскопии ИК и ПМР. В частности, в ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения с максимумами в области  $1495$  и  $1275$   $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связей  $\text{C-N}$  и  $\text{C-F}$ , а в интервале  $3200\text{--}2900$   $\text{см}^{-1}$  отсутствуют сигналы, относящиеся к группам  $\text{NH}_2$ . В ПМР-спектрах полимеров в интервале 7–8 и 8–9 м.д. имеются широкие сигналы, относящиеся к ароматическим протонам и пиридиниевым кольцам соответственно. Большие хим. сдвиги соответствуют протонам при положительно заряженном атоме азота. В области  $\delta = 3\text{--}5$  м.д. отсутствуют сигналы, характерные для аминогрупп, что указывает на образование полимера и свидетельствует о низкой концентрации концевых групп. Термическая и термоокислительная стабильность полимеров были исследованы с помощью ДСК и ТГА. На термограммах ДСК не были обнаружены переходы, относящиеся к температурам стеклования (до  $400^\circ\text{C}$ ). Видимо, полимеры разлагаются до плавления. Температура 10%-ной потери массы на воздухе и в аргоне полипиридиниевых солей лежит в интервале  $400\text{--}460$  и  $411\text{--}470^\circ\text{C}$  (табл. 1). Все полимеры растворимы в полярных

**Таблица 1.** Некоторые характеристики электрохромных полимеров VI

Полимер	$\eta^*$ (ДМФА, $25^\circ\text{C}$ ), дл/г	Свойства пленок при растяжении		$T_{10\%}$ , $^\circ\text{C}$	
		$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	воздух	аргон
VIa	4.5	50.0	5	460	470
VIб	3.8	41.9	4	445	460
VIв	4.1	46.6	6	450	465

\* Измерены при концентрации 0.1 г/дл.

**Таблица 2.** Некоторые оптические и электрохимические свойства полимеров VI

Полимер	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{abc}}$ , нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{fl}}$ , нм	$\lambda_{\text{начало}}$ , нм	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ	$E^{\text{опт}}$ , эВ	$E_{1/2}$ , эВ
VIa	$\frac{343}{336}$	$\frac{460}{438}$	392	5.49	2.32	3.16	1.13
VIб	$\frac{340}{338}$	$\frac{461}{410}$	395	5.07	1.93	3.14	0.71
VIв	$\frac{343}{338}$	$\frac{460}{438}$	392	5.28	2.12	3.16	0.92

Примечание. В числителе даны значения максимумов спектров поглощения и люминесценции в тонких пленках, в знаменателе в растворе ДМФА ( $1.9 \times 10^{-5}$  моль/л).  $E^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{начало}}$ .

органических растворителях, таких как ДМСО, ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидон и т.д. Высокая растворимость, вероятно, связана с объемистыми боковыми трифенильными группами и положительными зарядами, локализованными вдоль полимерной цепи. Хорошая растворимость ППС в ДМФА и достаточно высокие вязкостные характеристики позволили получить на их основе прочные эластичные пленки, механические свойства которых приведены в табл. 1. Как видно, предел прочности и степень удлинения при разрыве лежат в интервале 42–50 МПа и 4–6%. Оптические и электрохимические свойства ППС были исследованы с помощью ультрафиолетовой, видимой и фотолюминесцентной спектроскопии, а также циклической вольтамперометрии. Результаты спектральных данных приведены в табл. 2, а соответствующие спектры поглощения и флуоресценции ППС в растворе и в тонких пленках показаны на рис. 1. Максимумы спектров поглощения в ДМФА и тонких пленках находятся в интервале 340–343 и 336–338 нм соответственно, а максимумы спектров флуоресценции в тех же условиях в области 460–461 и 410–440 нм. Результаты электрохимических исследований также приведены в табл. 2. Все полимеры обладают обратимыми или частично обратимыми окислительно-восстановительными свойствами благодаря высокой электроактивности полимеров. Типичные циклические вольтамперограммы для полимеров VI приведены на рис. 2–4. Полимер VIa обнаруживает одну обратимую окислительно-восстановительную пару при  $E_{1/2} = 1.11$  В (рис. 2б), которую приписывают катион-радикалу  $R_1$  при удалении электрона от атома азота трифениламинного фрагмента при окислении в ацетонитриле и две обратимые окислительно-восстановительные пары, относящиеся к полипиридиниевому эле-

менту  $V_1$  и  $V_0$  при восстановлении (рис. 2а) в воде. Полимер VIб проявляет две обратимые окислительно-восстановительные пары при  $E_{1/2} = 0.77$  и 1.12 эВ, соответствующие последовательному удалению электрона от атома азота, дающие стабильные моно  $R_1$  и дикатион-радикалы  $R_2$  при окислении (рис. 3, 4) и две обратимые окислительно-восстановительные пары, относящиеся к полипиридиниевому элементу  $V_1$  и  $V_0$  при скане восстановления (рис. 4, кривая 3) в ацетонитриле. Ширину энергии запрещенной зоны, ВЗМО и НВМО полимеров определяли из  $E_{1/2}$  и  $\lambda_{\text{нач}}^{\text{abc}}$  (табл. 1). В частности, для полимера VIб

$$E^{\text{ВЗМО}} = E_{\text{Fc/Fc} + \text{вак}} + E_{1/2}^{\text{ок}} - E_{1/2, \text{Fc/Fc} +} = 5.13 \text{ эВ},$$

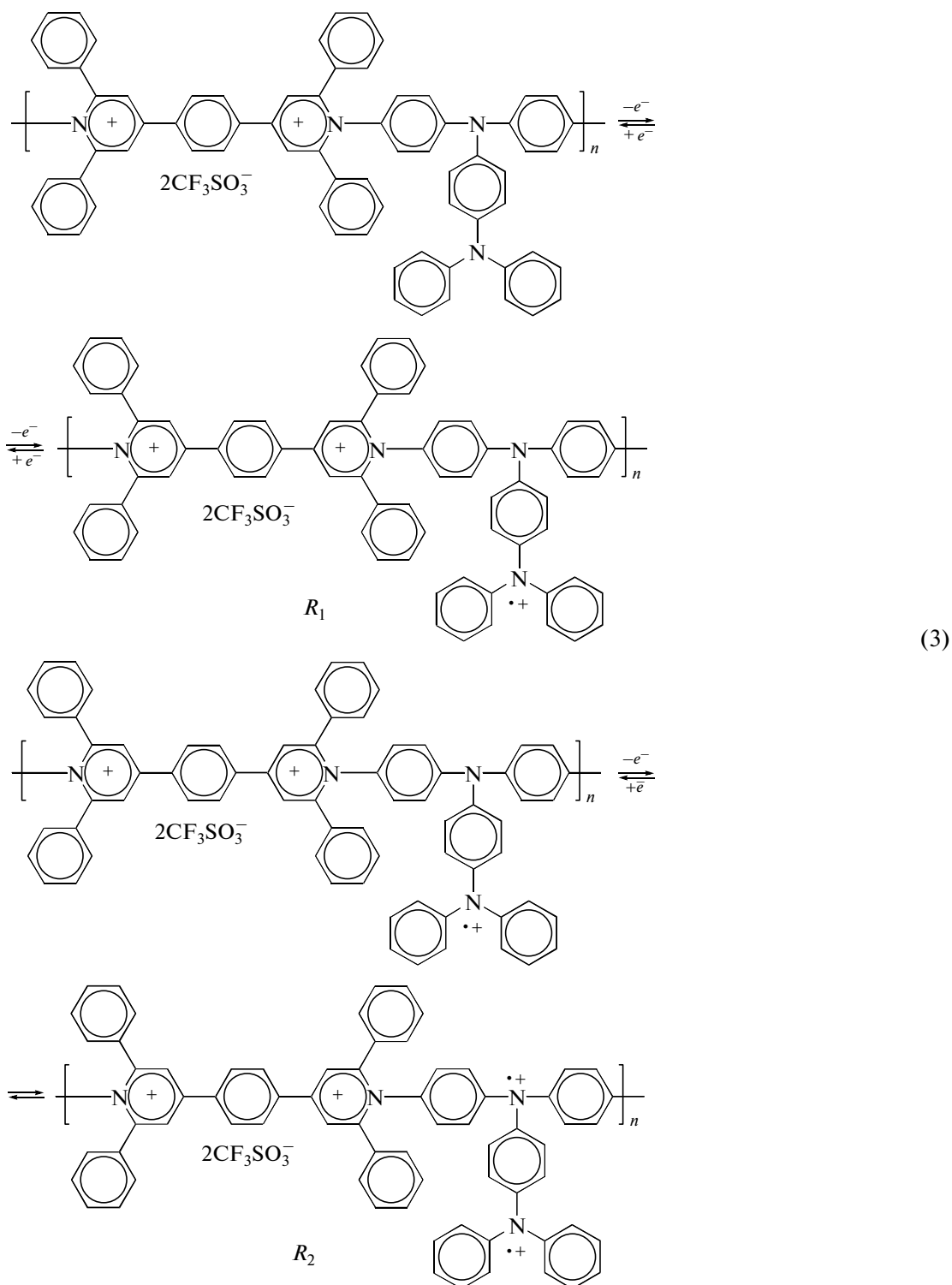
где  $E_{\text{Fc/Fc} + \text{вак}} = 4.8$  эВ (ВЗМО  $_{(\text{Fc/Fc} +)}$  стандарт в вакууме),  $E_{1/2}^{\text{ок}} = 0.77$  эВ (полимер VIб),  $E_{1/2, \text{Fc/Fc} +} = 0.44$  эВ (внешний редокс-стандарт в ацетонитриле).

Электрохромные свойства тонких пленок ППС изучали с помощью оптически прозрачного тонкослойного электрода, соединенного с UV-VIS-спектрометром. Типичные электрохромные спектры поглощения полимера VIб, записанные при различных потенциалах приведены на рис. 5. Когда приложенные напряжения поднимают от 0 до 1.0 В при 850 нм появляется новый пик, который увеличивается постепенно по мере роста потенциала. Новый сигнал приписывают монокаатион-радикалу полипиридиниевой соли  $R_1$  (рис. 5а), цвет пленки меняется от первоначально бледно-желтого до зеленого. При дальнейшем повышении потенциала до 1.2 В характеристический пик при 850 нм постепенно исчезает с появлением новой связи при 620 нм. Этот сиг-



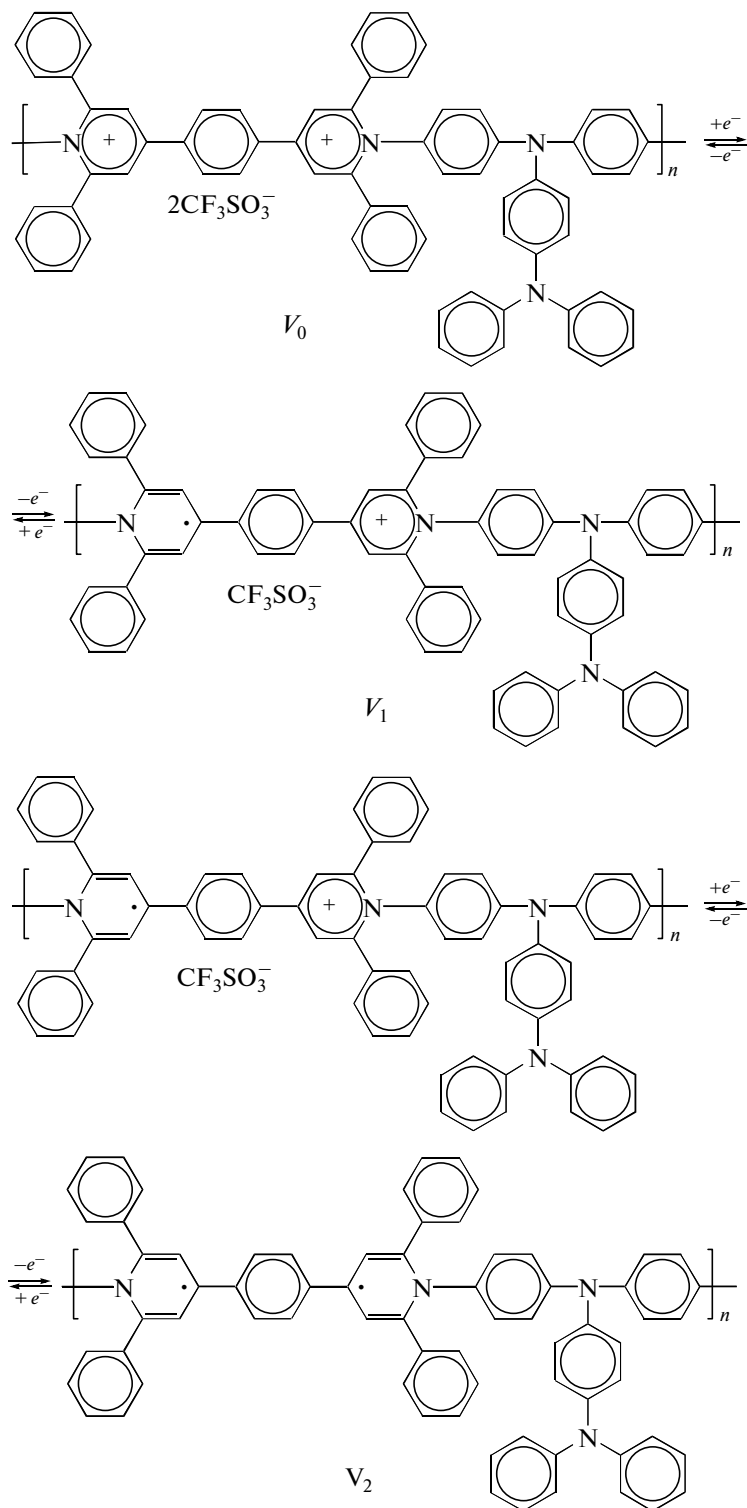
нал приписывают дикатион-радикалу полипиридиниевой соли  $R_2$  (рис. 5б.), цвет пленки становится синим. При нулевом потенциале полимер

обесцвечивается и наблюдается незначительное поглощение в спектре. Путь анодического окисления полимера VIб показан ниже.



При уменьшении потенциала от нуля до  $-1.20$  В полимер VIб восстанавливается до нейтральной формы  $V_0$  с фиолетовой окраской и обесцвечива-

ется при нулевом потенциале  $V_2$  (рис. 4). Путь анодического восстановления полимера VIб следующий:



(4)

Время переключения цвета (время окрашивания) оценивается с помощью ступенчатого потенциала (рис. 6) как время, необходимое для достижения 90%-ного изменения поглощения после переключения потенциала. Для тонкой

пленки из VIIб ( $\lambda_{\text{макс}} = 620 \text{ нм}$ ) требуется 3 с при 1.00 В для переключения окраски и 2 с для обесцвечивания. После 10 циклов полимер все еще обнаруживает высокую стабильность электрохромных характеристик (рис. 6).

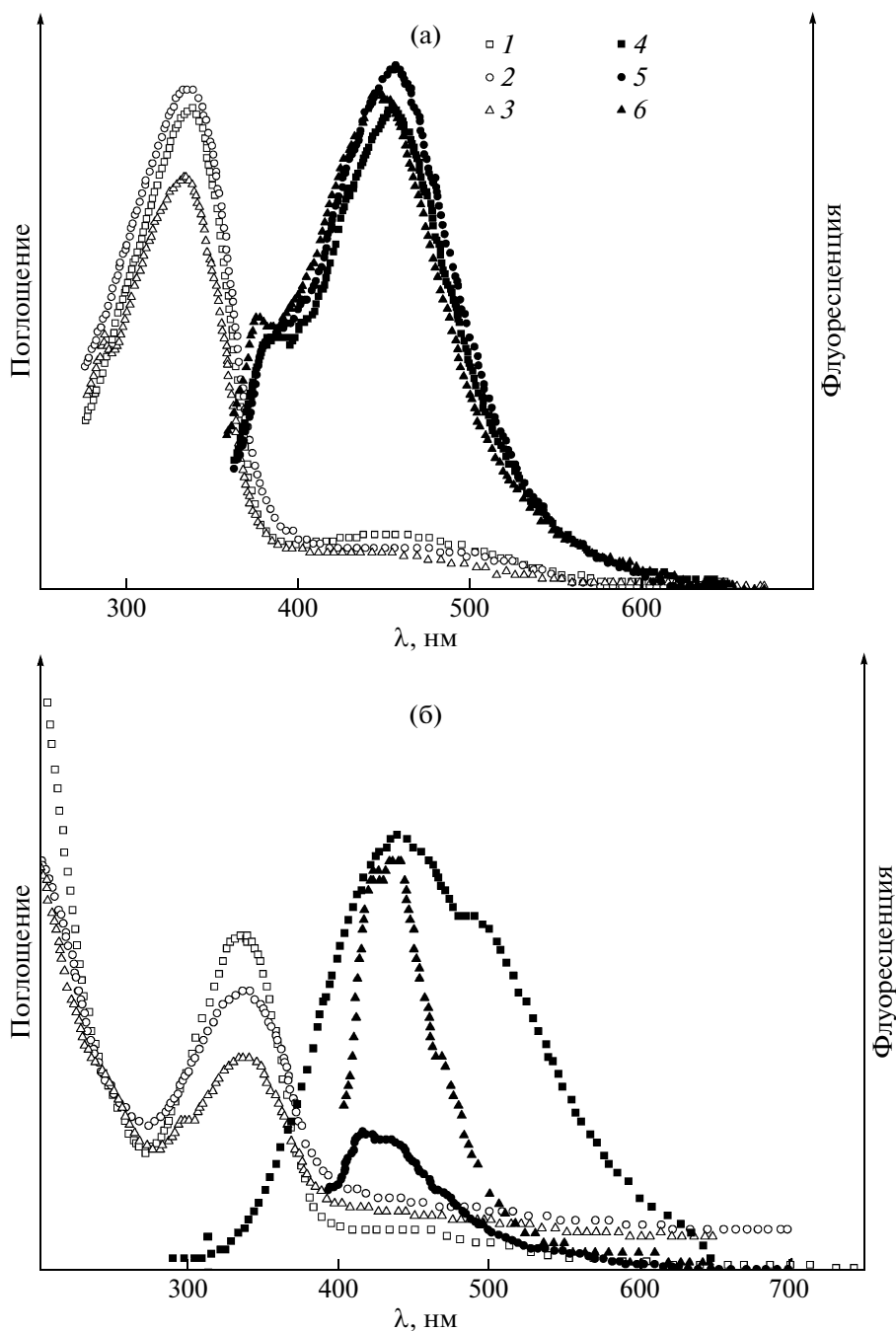
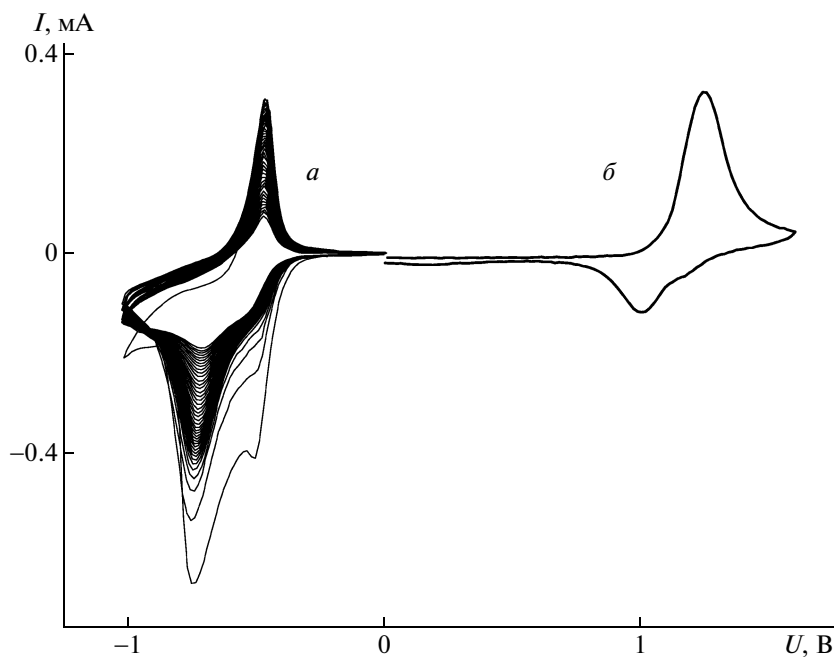


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции полимеров VIa (1, 4), VIб (2, 5), VIв (3, 6) в ДМФА ( $1.93 \times 10^{-5}$  моль/л) и в тонких пленках (б).

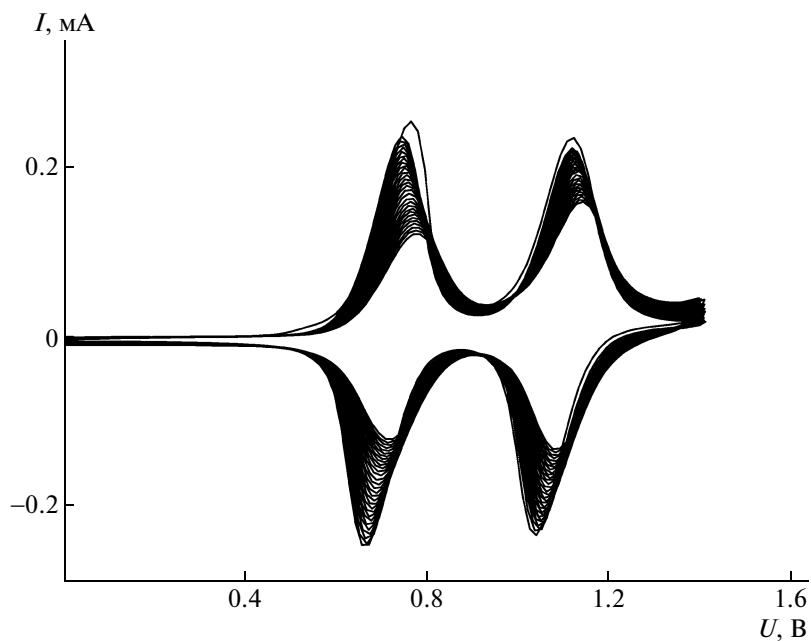
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходных соединений и полимеров записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Perkin-Elmer 1720-X”, ТГА осуществляли на приборе “Perkin-Elmer TGA-7” при нагревании со скоростью 20 град/мин.

Спектры поглощения в диапазоне 190–900 нм снимали на спектрофотометре “Varian Cary 50”. Источник возбуждающего излучения – ксеноновая лампа L8253, входящая в состав блока излучателя с волоконно-оптическим выводом излучения “Hamamatsu LC-4”. Измерения циклической вольтамперометрии проводили на потенциостате-гальваностате IPC PRO “Эконикс” по стандартной трехэлектродной схеме в атмосфере ар-



**Рис. 2.** Циклическая вольтамперограмма VIa в воде с 0.1 М KCl при восстановлении (a) и в ацетонитриле с 0.1 М тетрабутиламмоний перхлората (относительно Ag/AgCl) при окислении (б).



**Рис. 3.** Циклическая вольтамперограмма VIb в ацетонитриле, содержащем 0.1 М тетрабутиламмоний перхлората (относительно Ag/AgCl) при скане окисления.

гона. Рабочим образцом служили пленки исследуемых полимеров, нанесенные на поверхность стекла с покрытием ITO (см. приготовление образцов для вольтамперометрических измерений). В качестве электрода сравнения использовали AgCl электрод, противозлектродом служил пла-

тиновый электрод. Скорость сканирования 50 мВ/с. Пленки исследуемых полимеров получали методом спин-коутинга. Субстратом служили стекла с покрытием ITO (сопротивление 6–15 Ом/см<sup>2</sup>). Раствор полимера (10 мг/мл в ДМФА) наносили на подложку, закрепленную на враща-

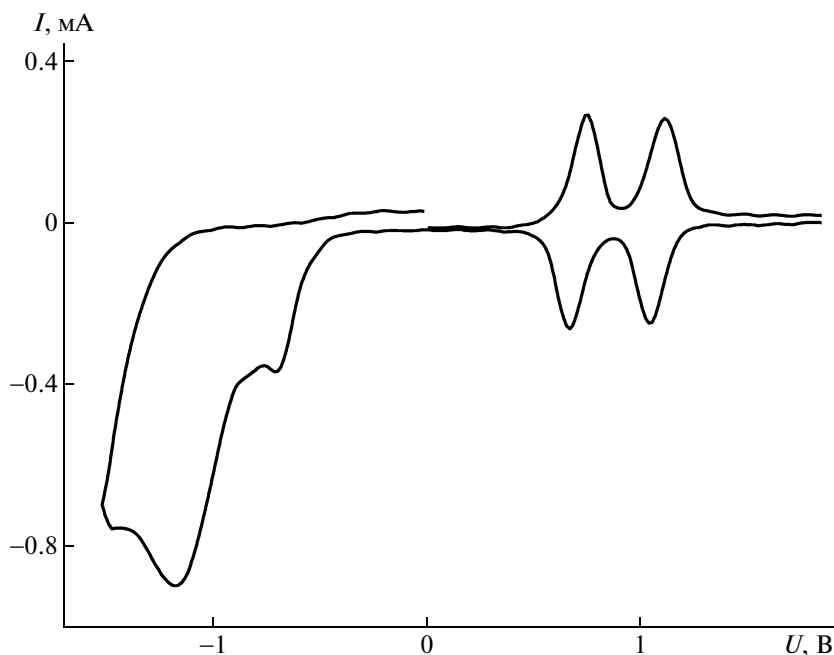


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма VIb в ацетонитриле с 0.1 М тетрабутиламмоний перхлората (относительно Ag/AgCl) при скане окисления и восстановления.

ющейся (около 1000 об/мин) платформе. Толщина полученных пленок около 100 нм.

**Соединение Ia.** Смесь 4.34 г (46.6 ммоль) свежеперегнанного анилина, 13.70 г (97.1 ммоль) *n*-фторнитробензола и 8.50 г (61.5 ммоль) карбоната кальция в 60 мл ДМСО при 130°C перемешивали в течение 8 ч. Затем реакционную смесь охлаждали и выливали в 200 мл холодной воды, осадок отфильтровывали и кристаллизовали из уксусной кислоты. Выход 10.21 г (65%), продукт белого цвета,  $T_{\text{пл}} = 192\text{--}144^\circ\text{C}$  (по лит. данным [7])  $T_{\text{пл}} = 194\text{--}196^\circ\text{C}$ ). ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 7.23 (д, 2H), 7.29 (м, 6H), 7.52 (т, 2H), 8.18 (д, 2H).

Найдено, %: C 64.30; H 4.06; N 8.49.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$

вычислено, %: C 64.48; H 3.88; N 8.36.

**Соединение Ib.** Смесь 3.00 г (250 ммоль) NaN в 150 мл ДМСО перемешивали при комнатной температуре 2 ч. Затем добавляли 21.15 г (125 ммоль) дифениламина и 17.64 г (125 ммоль) *n*-нитрофторбензола и нагревали при 100°C в течение 6 ч, после чего выливали в воду (2 л). Осадок отфильтровывали, сушили и кристаллизовали из ацетонитрила. Выход 27.22 г (75%).  $T_{\text{пл}} = 142\text{--}144^\circ\text{C}$  (по лит. данным [8])  $T_{\text{пл}} = 144\text{--}145^\circ\text{C}$ . ЯМР

$^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.03 (д, 2H), 7.34–7.38 (м, 4H), 7.17–7.25 (м, 6H), 6.91 (д, 2H).

Найдено, %: C 74.58; H 4.80; N 9.72.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

вычислено, %: C 74.47; H 4.86; N 9.65.

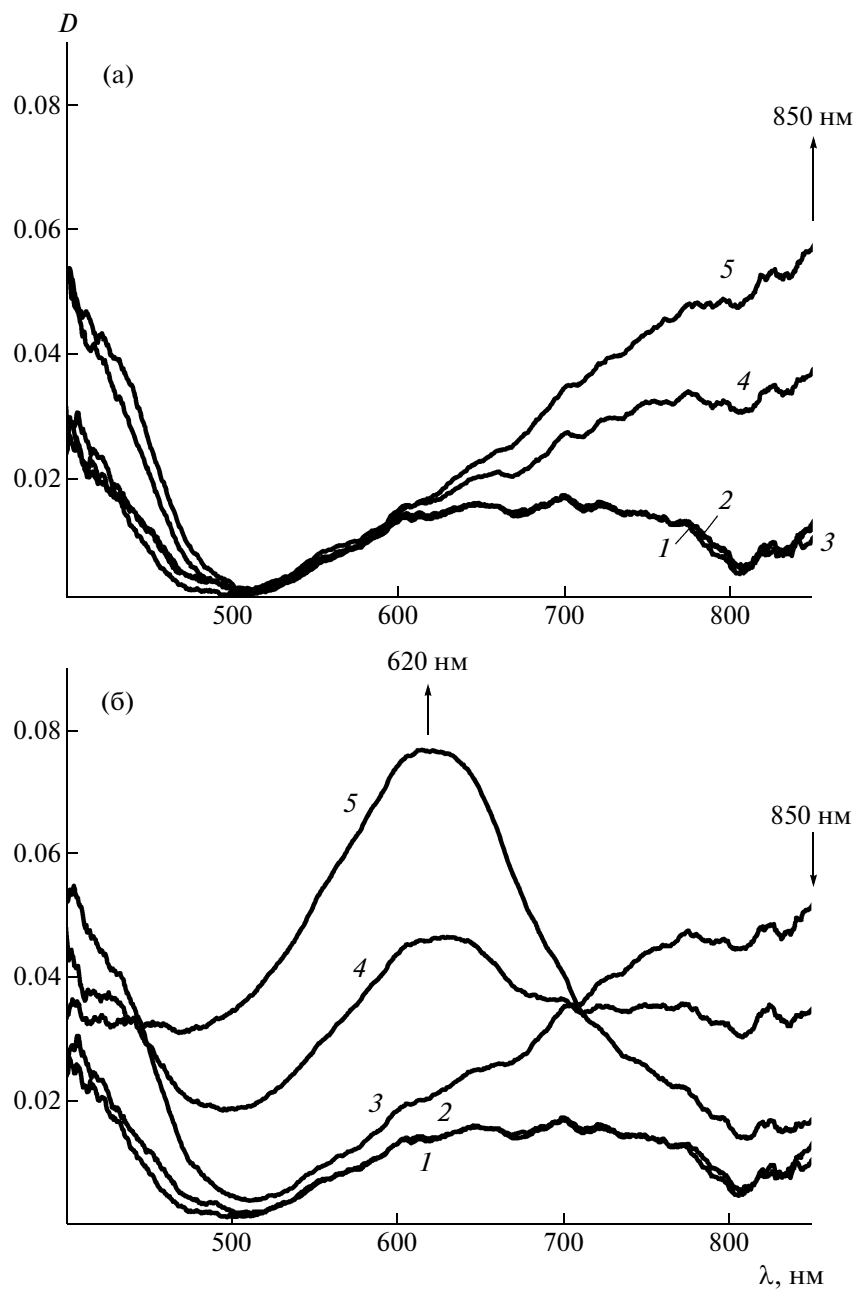
**Соединение Iv.** В двугорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 2.56 г (15.3 ммоль) карбазола, 10.56 г (76.52 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 6.5 мл (61.4 ммоль) *n*-нитрофторбензола и 80 мл ДМФА. Реакционную смесь кипятили 12 ч, затем охлаждали и выливали в воду (500 мл). Желтый осадок отфильтровывали, сушили и кристаллизовали из бензола. Выход 3.79 г (86%).  $T_{\text{пл}} = 208\text{--}210^\circ\text{C}$  (по лит. данным [9])  $T_{\text{пл}} = 209\text{--}211^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.35 (т, 2H), 7.43–7.751 (м, 4H), 7.77 (д, 2H), 8.14 (д, 2H), 8.46 (д, 2H).

Найдено, %: C 74.96; H 4.21; N 9.72.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

вычислено, %: C 74.99; H 4.21; N 9.72.

**Соединение Iv.** В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 2.595 г (9 ммоль) *N*-(4-нитрофенил)карбазола (III),



**Рис. 5.** Спектры поглощения полимера VIб в ацетонитриле, содержащем 0.1 М тетрабутиламмоний перхлората (относительно Ag/AgCl), при различных потенциалах. а:  $B = 0$  (1), 0.20 (2), 0.5 (3), 0.77 (4) и 1.0 (5); б: 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.20 (4) и 1.30 (5).

0.09 г 10%-ного Pd/C и 27 мл этанола и нагревали до кипения, после чего по каплям медленно добавляли 2.3 мл моногидрата гидразина, затем смесь кипятили 10 ч. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали для удаления остатков катализатора. Фильтрат упаривали на роторном испарителе. Выход 2.07 г (89%), желтые кристаллы.  $T_{пл} = 91-93^{\circ}\text{C}$  (по лит. данным [10]  $T_{пл} = 91-93^{\circ}\text{C}$ ). ИК-спектры (KBr): 3432, 3351  $\text{cm}^{-1}$  (N-H). ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,

$\delta$ , м.д.): 8.21 (д, 2H), 7.745–7.35 (м, 8H), 6.90 (д, 2H), 3.92 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

Найдено, %: C 83.30; H 5.51; N 10.75.  
Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$   
вычислено, %: C 83.69; H 5.46; N 10.84.

**Соединение IIб.** Это соединение синтезировали аналогично N-(4-аминофенил) карбазолу IIв. Выход амина VIб 2.179 г (91%), желтые иглы,

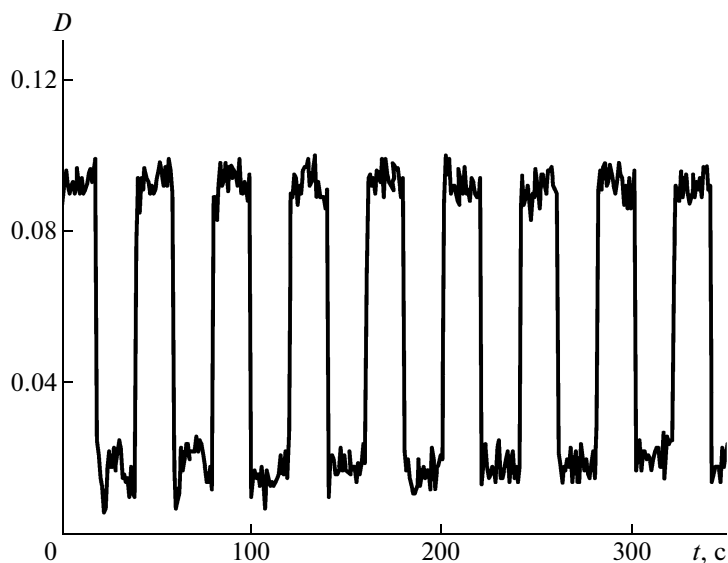


Рис. 6. Потенциальная шаговая абсорбметрия полимера VIб при ступенчатой подаче напряжения 0–1.20 В (при длине волны 620 нм в ацетонитриле, содержащем 0.1 М тетрабутиламмоний перхлората).

$T_{пл} = 148–150^{\circ}\text{C}$ , (по лит. данным [10]  $T_{пл} = 148–150^{\circ}\text{C}$ ). ИК-спектры (KBr): 3438, 3355  $\text{cm}^{-1}$  (N–H). ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.21 (т, 4H), 7.05 (д, 4H), 6.98 (д, 2H), 6.93 (т, 2H), 6.65 (д, 2H), 3.51 (с, 2H).

Найдено, %: C 83.07; H 6.09; N 10.74.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$

вычислено, %: C 83.05; H 6.20; N 10.76.

**Соединение IIIв.** В двугорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 2.95 г (0.123 моля) NaN, 100 мл ДМФА и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем к смеси одновременно добавляли 9.041 г (0.035 моля) соединения I и 10.12 г (0.072 моля) 4-фторонитробензола и нагревали при перемешивании до  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 10 ч. Реакционную смесь охлаждали и выливали в 800 мл метанола. Осадок отфильтровывали, сушили и кристаллизовали из ДМФА. Выход 65%,  $T_{пл} = 282^{\circ}\text{C}$ , красные кристаллы. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.50 (д, 4H), 8.03 (д, 2H), 7.87 (д, 2H), 7.72 (м, 8H), 7.57 (м, 4H);

Найдено, %: C 72.01; H 4.07; N 11.35.

Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$

вычислено, %: C 71.99; H 4.03; N 11.19.

**Соединение IIIб.** Соединение получали аналогично (4-нитрофенил) дифениламину I. Выход 65%,  $T_{пл} = 219–221^{\circ}\text{C}$ , красные кристаллы. ЯМР

$^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.200 (д, 4H), 7.36 (т, 4H), 7.24 (д, 4H), 7.15 (д, 2H); 7.12 (т, 2H), 7.10 (д, 4H), 7.01 (д, 2H).

Найдено, %: C 71.44; H 4.45; N 11.11.

Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$

вычислено, %: C 71.70; H 4.42; N 11.15.

**Соединение IVа.** В двугорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой помещали 3.262 г (9.73 ммоль) 4,4'-динитротрифениламина, 0.108 г 10%-ного Pd/C, 2.7 мл моногидрата гидразина, 81 мл этанола и кипятили 15 ч, после чего быстро фильтровали для удаления катализатора. Растворитель отгоняли на ротаторном испарителе. Сырой продукт кристаллизовали из этанола под аргоном и сушили в вакууме при  $70^{\circ}\text{C}$ . Выход 2.44 г (91%), бесцветные иглы;  $T_{пл} = 187–189^{\circ}\text{C}$ . ИК-спектр (KBr): 3422, 3351  $\text{cm}^{-1}$  (N–H). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.13 (т,  $J = 5.2$  Гц, 2H), 6.94 (д,  $J = 5.2$ , 4H), 6.89 (д,  $J = 5.2$ , 2H), 6.79 (т,  $J = 4.4$ , 1H), 6.61 (д,  $J = 5.2$ , 4H), 3.78 (с, 4H).

Найдено, %: C 78.67; H 6.19; N 15.34.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3$

вычислено, %: C 78.52; H 6.22; N 15.26.

**Соединение IVв.** Соединение синтезировали аналогично IVа. Выход 0.65 г (92%). ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 8.12 (д, 2H), 7.40 (д,

4H), 7.24 (м, 4H), 7.05 (м, 6H), 6.66 (д, 4H), 4.93(с, NH<sub>2</sub>, 4H).

Найдено, %: C 81.73; H 5.39; N 12.64.  
 Для C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>  
 вычислено, %: C 81.79; H 5.49; N 12.72.

**Соединение IVб.** Синтезировали аналогично IVа. Выход 3.31 г (87%). ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 7.20 (т, 4H), 6.92(д, 4H), 6.89 (т, 2H), 6.83 (д, 4H), 6.80 (д, 2H), 6.60 (д, 2H), 6.55 (д, 4H), 4.94 (с, NH<sub>2</sub>, 4H).

Найдено, %: C 81.53; H 5.97; N 12.64.  
 Для C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>  
 вычислено, %: C 81.14; H 6.01; N 12.42.

**Соединение V.** В двугорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 0.015 моля терефталевого альдегида, 0.09 моля ацетофенона и 50 мл этилового спирта. Реакционную смесь нагревали до 70°C и по каплям в течение 30 мин добавляли 2.1 мл (0.0375 моля) водного раствора КОН, затем кипятили 5 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали и промывали холодным этанолом. Сырой продукт кристаллизовали из толуола. Выход 3,3-(*n*-фенилен)-бис-(1,5-дифенил-1,5-пентадиенона) (98%), *T*<sub>пл</sub> = 205–207°C (по лит. данным [6] *T*<sub>пл</sub> = 205–207°C), желтые кристаллы. ИК-спектр (KBr), 1685 см<sup>-1</sup> (C=O). Затем к суспензии трифенилметанола (20 ммоль) и уксусного ангидрида (60 мл) при перемешивании и комнатной температуре по каплям добавляли 0.025 моля 50%-ного водного раствора трифторметансульфоновой кислоты и перемешивали 1 ч, после чего к суспензии добавляли 0.008 моля 3,3-(*n*-фенилен)-бис-(1,5-дифенил-1,5-пентадиенона) и оставляли на ночь. Осадок отфильтровывали, промывали холодным уксусным ангидридом, серным эфиром и сушили в вакууме при 80°C в течение 12 ч. Выход (95%), пудра желтого цвета, *T*<sub>пл</sub> > 350°C (разлагается).

**Полипиридиний трифлат VIа.** В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 2.5165 г (3 ммоль) соединения VI и 0.8261 г (3 ммоль) 4,4'-диаминотрифениламина IVа, 18 мл ДМСО и нагревали при 110°C в течение 2 ч. Затем добавляли 10 мл толуола. Азеотроп и избыток толуола отгоняли из реакционной смеси при 150°C, после чего охлажденный раствор медленно выливали в большой избыток диэтилового эфира. Осадок отфильтровывали и сушили при 120°C в вакууме 24 ч. Получили нитеподобный полимер с количественным выходом. Приведенная вязкость полимера VIа η<sub>прив</sub> = 4.5 дл/г (ДМФА при 25°C с концентрацией 0.1 г/дл). ИК-спектры (KBr): 1625 (Ar), 1494 (C–N) и 1270 см<sup>-1</sup> (C–F). ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО, δ, м.д.): 7.9–9.1 (6H, Ar), 6.8–8.2 (28H, Ar).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ko H., Kang M., Moon B., Lee H. // Adv. Mater. 2004. № 19. P. 1712.
2. Ko H., Yom J., Moon B., Lee H. // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. № 28. P. 4127.
3. Ko H., Park S., Paik W., Lee H. // Synth. Met. 2002. V. 132. № 1. P. 15.
4. Ko H., Kim S., Lee H., Moon B. // Adv. Funct. Mater. 2005. № 15. P. 905.
5. DeLongchamp D., Kastantin M., Hammond P. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 8. P. 1575.
6. Lin F., Cheng S., Harris F. // Polymer. 2002. V. 43. № 12. P. 3421.
7. Liou G., Hsiao S., Fang Y. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 7. P. 1533.
8. Liou G., Hsiao S., Huang N., Yang Y. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 16. P. 5337.
9. Chang Ch., Liou G., Hsiao S. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 10. P. 1007.
10. Oishi Y., Takado H., Yoneyama M., Kakimoto M., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 7. P. 1763.
11. Cheng S., Hsiao S., Su T., Liou G. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 307.



УДК 541.64:547.466.1

## ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА ПОЛИГЛУТАМИНОВЫХ КОНЪЮГАТОВ ЛИЗИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ В РАСТВОРЕ И В ПОЛИМЕРНОМ ГЕЛЕ<sup>1</sup>

© 2009 г. Г. П. Власов, И. И. Тарасенко, Г. А. Панкова, И. Е. Ильина

Учреждение Российской академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 06.05.2008 г.  
Принята в печать 24.11.2008 г.

Изучены закономерности синтеза полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров, в которых полиглутаминовые фрагменты связаны односторонне своими карбоксильными концами с аминогруппами N-концевых лизиновых фрагментов дендримеров. Предварительно на полимерном носителе – сшитом *n*-метилбензгидриламинопластироле – осуществлен твердофазный синтез лизиновых дендримеров третьей, четвертой и пятой генерации. Первый подход к синтезу полиглутаминовых конъюгатов дендримеров состоял в том, что после завершения синтеза лизиновых дендримеров, их удаления с полимерного носителя, полного деблокирования и очистки проводили полимеризацию N-карбоксиянгидрида  $\gamma$ -бензилглутамата на аминогруппах лизина внешней сферы дендримеров в растворе. Второй подход состоял в том, что полимеризацию N-карбоксиянгидрида  $\gamma$ -бензилглутамата на аминогруппах N-концевых остатков лизина лизиновых дендримеров осуществляли до удаления дендримеров с полимерного носителя. Изучение строения звездообразных полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров позволило впервые определить сходство и различие этих двух вариантов синтеза полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров.

Известно, что эффективность действия биологически активных веществ может быть значительно усилена в результате их связывания с полимерными носителями. В ходе поиска полимерных носителей для направленного транспорта ДНК были выявлены определенные преимущества дендримеров [1–7]. Ранее с целью оптимизации ДНК-связывающих и ДНК-трансфецирующих свойств лизиновых дендримеров нами были получены и изучены “звздообразные” полимерные конъюгаты лизиновых дендримеров, в которых поли-N-винилимидазолные и полилизиновые полимерные цепи были односторонне связаны с аминогруппами N-концевых лизиновых остатков лизиновых дендримеров [4]. Оказалось, что способность компактизовать ДНК у звездообразных полилизиновых конъюгатов лизиновых дендримеров была значительно выше, чем у исходного лизинового дендримера. Аналогично в работе [8] на примере полиамидаминного дендримера было показано, что его “звздообразный” полиглутаминовый конъюгат имеет явные преимущества по сравнению с исходным дендримером для обеспечения действия связанного с ним низкомолекулярного противоракового соедине-

ния. Однако до настоящего времени практически ничего не известно о влиянии условий получения полиаминокислотных конъюгатов дендримеров на их структуру и свойства. В настоящей работе на примере синтеза полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров третьей–пятой генераций впервые сделана попытка рассмотреть данную проблему. С этой целью мы изучили особенности синтеза полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров при проведении полимеризации N-карбоксиянгидрида  $\gamma$ -бензилглутамата на аминогруппах N-концевых лизиновых остатков лизиновых дендримеров разного номера генерации в гомогенных (синтез конъюгатов в растворе) и гетерогенных условиях (синтез конъюгатов в полимерном геле). В последнем случае рассмотрено также влияние на строение полипептидных конъюгатов не только номера генерации дендримеров, но и емкости полимерного носителя по дендримерному инициатору.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Реактивы

В работе использовали N <sup>$\alpha,\epsilon$</sup> -ди-*трет*-бутилоксикарбониллизин (ди-ВОС-лизин), трифторуксусную кислоту,  $\gamma$ -бензилглутамат, 1-оксибензотриазол, трифторметансульфокислоту, диизопропилкарбодиимид, тиоанизол, этандитиол, динитрофенил-(DNP)-производные аминокис-

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-33032 и 07-03-00290).

E-mail: gpvlasov@km.ru (Власов Геннадий Петрович).

лот:  $N^{\alpha}$ -DNP-лизина,  $N^{\epsilon}$ -DNP-лизина,  $N^{\alpha}$ -,  $N^{\epsilon}$ -ди-DNP-лизина и  $N^{\alpha}$ -DNP-глутаминовой кислоты ("Fluka", Германия). Растворители, полученные из открытого акционерного общества "Вектон" (Санкт-Петербург), очищали и сушили перед использованием.

#### Оборудование

При очистке полимеров с помощью гель-хроматографии использовали колонки, заполненные BioGel P2 (BIORAD Laboratories, США), детекцию проводили на спектрометре 2138 Uvicord-S. Аминокислотный анализ выполняли на анализаторе ААА Т339 М ("Microtechna"). Капиллярный электрофорез осуществляли на приборе "Анализатор капиллярный ионный "Нанофор-01" производства Института аналитического приборостроения РАН (Санкт-Петербург).

#### Синтез

##### Синтез лизинового дендримера третьей генерации.

Синтез дендримера проводили по аналогии с работами [4, 9] на шитом полимерном носителе – *n*-метилбензгидриламинопластироле (Neosystem Laboratories, Франция), который обычно используют для синтеза пептидов, с применением систем ВОС/трифторуксусная кислота–диизопропилкарбодиимид/1-оксибензтриазол. Для полного деблокирования конечных продуктов – лизиновых дендримеров и полиглутаминовых конъюгатов на их основе и снятия дендримеров и конъюгатов дендримеров с полимерного носителя использовали смесь трифторметансульфокислоты с трифторуксусной кислотой.

**Протокол синтеза лизинового дендримера третьей генерации.** В синтезе на 1.5 г *n*-метилбензгидриламиновой смолы использовали следующий протокол: 1 – стадия присоединения первого (С-концевого) лизина: ди-ВОС-лизин (1.5 ммоль/л), диизопропилкарбодиимид (15 ммоль/л), 1-оксибензтриазол (1,5 ммоль/л) в ДМФА (15 мл), время реакции 12 ч, промывка ДМФА (3 раза по 15 мл), промывка  $CH_2Cl_2$  (2 раза по 15 мл); 2 – стадия деблокирования: 50% трифторуксусной кислоты в  $CH_2Cl_2$  (2 раза по 15 мл в течение 3 мин), промывка  $CH_2Cl_2$  (2 раза по 15 мл), 3 – стадия депротонирования: смесь 10% триэтиламина в ДМФА (2 раза по 15 мл в течение 1 мин), промывка: ДМФА (3 раза по 15 мл); 4 – стадия ацилирования: ди-ВОС-лизин (1.5 ммоль/л), диизопропилкарбодиимид (1.5 ммоль/л), 1-оксибензтриазол (1.5 ммоль/л) в ДМФА (15 мл), время реакции 12 ч; 5 – нингидриновый тест: промывка ДМФА (2 раза по 15 мл),

$CH_2Cl_2$  (2 раза по 15 мл). При неполной конденсации (наличии положительной нингидриновой реакции) протокол повторяли с этапа 4.

**Анализ полноты ацилирования (нингидриновый тест).** Использованные реагенты: 6%-ный раствор нингидрина в этаноле, раствор фенола в этаноле (80 г фенола в 20 мл спирта) и пиридин (20 мл).

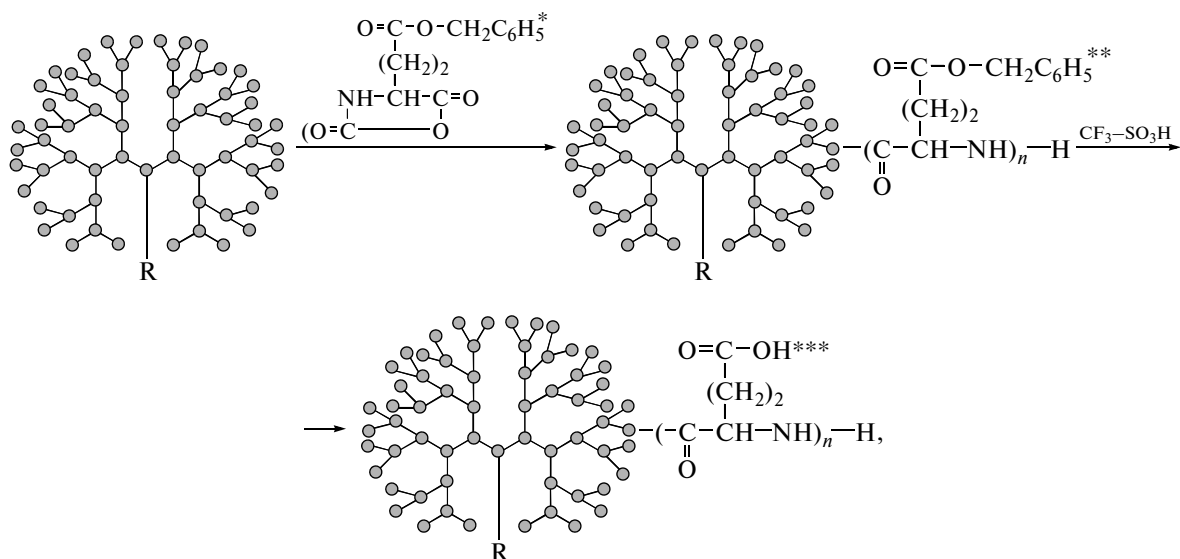
В пробирку к 1–2 мг пептидилполимера добавляли по 2 капли каждого реагента. Смесь нагревали 4–5 мин на кипящей водяной бане. При отсутствии положительной реакции на первичную аминогруппу (желтый раствор и бесцветная смола) синтез продолжали дальше. При проявлении синей окраски смолы и(или) раствора стадию ацилирования повторяли.

**Снятие защитных групп с дендримера и его удаление с полимерного носителя (для проведения синтеза конъюгатов в растворе).** В круглодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 1.8 г дендример-полимера, 18 мл трифторуксусной кислоты, 1.8 мл трифторметансульфокислоты и 1.8 мл тиоанизола. Смесь перемешивали 0.5 ч при 0°C и затем 1 ч при комнатной температуре. Полимер фильтровали и деблокированный дендример высаживали в 100 мл сухого серного эфира. Выпавший дендример фильтровали, промывали 3 раза порциями серного эфира по 20 мл, переосаждали растворением в 10 мл трифторуксусной кислоты и высаживанием в 100 мл сухого серного эфира, фильтровали и подвергали гель-хроматографической очистке.

**Очистка дендримера с использованием гель-хроматографии.** Дендример растворяли в 4 мл 6%-ной уксусной кислоты и наносили на колонку (60 × 2.5 см), заполненную Сефадексом G-10. Подвижной фазой служила 6%-ная уксусная кислота. Выход дендримера контролировали с помощью УФ-детекции на волне 254 нм. Соответствующую фракцию лиофилизировали. В случае синтеза полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров в растворе (синтез конъюгатов в растворе) дополнительную очистку дендримеров третьей, четвертой и пятой генераций проводили с помощью препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке Supelco (25 × 2.12 см) с сорбентом С-18 с использованием градиентного режима: элюент – смесь вода–ацетонитрил–0.1%-ная трифторуксусная кислота. Поток 10 мл/мин. Градиент элюирующей системы 0–25%, время хроматографии 25 мин. Детектирование осуществляли при длине волны 230 нм. Время удерживания дендримеров третьей, четвертой и пятой генераций 18, 20 и 22 мин соответственно. Чистоту продуктов оценивали с исполь-

зованием аналитической высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке Nucleosil (250 × 4.6 мм), сорбент С-18, поток 1 мл/мин (табл. 1). Аналогично были получены лизиновые дендримеры четвертой и пятой генерации.

**Синтез полиглутаминового конъюгата в растворе при полимеризации N-карбоксииангирида  $\gamma$ -бензилового эфира глутаминовой кислоты на аминогруппах лизинового дендримера третьей генерации.** Синтез осуществляли по схеме



где R =  $\begin{cases} \text{R} = \text{NH}_2 & (\text{синтез в растворе}), \\ \text{R} = n\text{-метилбензгидриламинополистирол} & (\text{синтез в полимерном геле}); \end{cases}$

рид (гамма-бензил)-глутамата, \*\* = (гамма-бензил)-глутамат, \*\*\* = полиглутаминовая кислота. \* N-карбоксииангидрид

Дендример третьей генерации (29 мг) растворяли в 30 мл ДМФА и депротонировали смолой IRA-400 (НО-форма). К раствору прибавляли N-карбоксииангидрид  $\gamma$ -бензилглутамата (4.6 г), полученного из N<sup>ε</sup>-карбобензокси-L-лизина и трифосгена согласно [10]. Реакционную смесь выдерживали пять дней, затем полиглутаминовый конъюгат лизинового дендримера высаживали в диэтиловый эфир. Получили 580 мг конъюгата поли-( $\gamma$ -бензилглутамат)—лизиновый дендример. Снятие защитных групп с конъюгата проводили по аналогии с процедурой, описанной для деблокирования исходных лизиновых дендримеров (см. выше). Получили 280 мг конъюгата поли-

глутамил—лизиновый дендример (табл. 2, опыт 1). Аналогично были получены полиглутаминовые конъюгаты лизиновых дендримеров четвертой и пятой генерации (табл. 2, опыты 2 и 3).

**Синтез полиглутаминового конъюгата лизинового дендримера четвертой генерации при полимеризации N-карбоксииангирида  $\gamma$ -бензилового эфира глутаминовой кислоты на аминогруппах лизинового дендримера четвертой генерации, связанного с n-бензгидриламинополистиролом.**

К взвеси 0.42 г дендримера четвертой генерации, связанного с полимерным носителем (емкость 0.85 ммоль/г по дендримеру), после стадии деблокирования и депротонирования триэтиламинном (см. выше), добавляли раствор 3.3 г N-карбоксииангирида  $\gamma$ -бензилглутамата в 20 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали пять дней, затем смолу отмывали ДМФА и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  от остатков N-карбоксииангирида  $\gamma$ -бензилглутамата и сушили. Получили 0.61 г полимерного производного полиглутаминового конъюгата дендримера четвертой генерации (емкость по дендримеру 0.85 ммоль/г).

**Деблокирование и снятие полиглутаминового конъюгата лизинового дендримера с полимерного носителя.** В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, содержащую 12 мл трифторуксусной кислоты, 650 мкл трифторметансульфо-

**Таблица 1.** N-Концевой анализ аминогрупп лизиновых дендримеров с помощью 2,4-динитрофторбензола (в растворе)

Дендример*	Количество N-концевых аминогрупп остатков лизина в дендримерах	
	вычислено	по данным капиллярного электрофореза
D <sub>3</sub>	16	6
D <sub>4</sub>	32	8
D <sub>5</sub>	64	16

\* Здесь и в табл. 2–4 D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> и D<sub>5</sub> – дендримеры третьей, четвертой и пятой генераций.

**Таблица 2.** N-Концевой анализ аминокрупп лизиновых дендримеров, связанных с полимерным носителем

Опыт, №	Дендример	Количество N-концевых групп лизина (вычислено)	Емкость полимерного носителя, ммоль/г	Количество N-концевых аминокрупп остатков лизина*
1	D <sub>3</sub>	16	0.85	4
2		16	1.16	3
3	D <sub>4</sub>	32	0.85	2
4		32	1.16	1
5	D <sub>5</sub>	64	0.85	3
6		64	1.16	4

\* Данные капиллярного электрофореза.

**Таблица 3.** Состав полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров при их синтезе в полимерном геле

Опыт, №	Полиглутаминовые конъюгаты лизиновых дендримеров	Емкость полимерного носителя, мг-экв/г	Количество аминокрупп в исходном дендримере (вычислено)	Количество N-концевых аминокрупп в конъюгате*		Отношение [Lys] : [Glu]**
				лизина [Lys]	глутаминовой кислоты [Glu]	
1	поли-Glu-D <sub>4</sub>	0.85	32	2	0.2	10 : 1
2	поли-Glu-D <sub>4</sub>	1.16	32	1.3	0.4	3 : 1
3	поли-Glu-D <sub>5</sub>	0.40	64	4.0	1	4 : 1
4	поли-Glu-D <sub>5</sub>	1.16	64	0.4	0.4	1 : 1

\* Данные капиллярного электрофореза.

\*\* Отношение титруемых 2,4-динитрофторбензолом аминокрупп лизина и глутаминовой кислоты.

кислоты, 320 мкл этандитиола, 650 мкл тиоанизола, помещенную в баню со льдом, добавляли 0.61 г полимерного производного полиглутаминового конъюгата лизинового дендримера четвертой генерации. Смесь перемешивали 0.5 ч при охлаждении и 2 ч при комнатной температуре. После окончания перемешивания раствор фильтровали от смолы и высаживали в 50 мл серного эфира. Выпавший осадок полиглутаминового конъюгата лизинового дендримера фильтровали и пересаждали после растворения в 5 мл трифторуксусной кислоте в сухой серный эфир (50 мл). Полученный полиглутаминовый конъюгат лизинового дендримера четвертой генерации (емкость по дендримеру 0.85 мм/г) растворяли в 50%-ной уксусной кислоте и наносили на колонку, заполненную Сефадексом G-10 (34 × 2.5 см). Подвижная фаза – 50%-ная уксусная кислота, детекция на волне 254 нм. Соответствующую фракцию лиофилизировали. Выход полиглутаминового производного лизинового дендримера четвертой генерации 0.3 г (табл. 3, опыт 1). Аналогично получили полиглутаминовые конъюгаты лизиновых дендримеров четвертой (емкость по дендримеру 1.16 ммоль/г) и пятой (емкость по дендримеру 0.4 и 1.16 ммоль/г) генераций (табл. 3, опыты 2–4).

#### *Модификация дендримеров и полиглутаминовых конъюгатов дендримеров 2,4-динитрофторбензолом (общая методика)*

1.2 мг дендримера (или конъюгата) растворяли в 3 мл бикарбонатного буфера (рН 8.6) и обрабатывали при комнатной температуре в течение 12 ч

раствором 5 мг 2,4-динитрофторбензола в 3 мл диоксана. Выпавший DNP-модифицированный полимер отфильтровывали, промывали водой, спиртом и эфиром. После сушки в эксикаторе полимер гидролизвали в 6 N соляной кислоте в ампуле при 110°C в течение 24 ч. После отгонки соляной кислоты на вакуумном испарителе остаток использовали для определения количества динитрофенилпроизводных аминокислот (DNP-аминокислот) с помощью капиллярного электрофореза.

#### *Капиллярный электрофорез гидролизатов дендримеров или их полиглутаминовых конъюгатов (общая методика)*

Капиллярный электрофорез DNP-производных концевых аминокислот проводили в 5 mM фосфатном буфере (рН 7.1) в кварцевом капилляре с общей длиной 45 см (длина до детектора 38 см) и внутренним диаметром 75 мкм при напряженности поля 330 В/см. Детектирование осуществляли при 360 нм. Найденные значения количества N-концевых аминокислот представлены в табл. 1–4 и на рис. 1 и 2. Количественные данные рассчитывали при сравнении данных капиллярного электрофореза стандартной смеси DNP-аминокислот (не приводятся, см. работу [11]) с данными для дендримеров или их конъюгатов при учете массы использованных навесок и ММ дендримеров [9] и их конъюгатов.

**Таблица 4.** Состав полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров при их синтезе в растворе

Опыт, №	Полиглутаминовый конъюгат дендримера	Количество N-концевых аминогрупп в конъюгате*		
		вычислено	лизиновых	глутаминовой кислоты
1	поли-Glu-D <sub>3</sub>	16	5	1
2	поли-Glu-D <sub>4</sub>	32	2	2
3	поли-Glu-D <sub>5</sub>	64	—**	4

\* Данные капиллярного электрофореза.

\*\* Не определяется.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез лизиновых дендримеров третьей, четвертой и пятой генераций на шитом *n*-бензгидриламинопластироле*

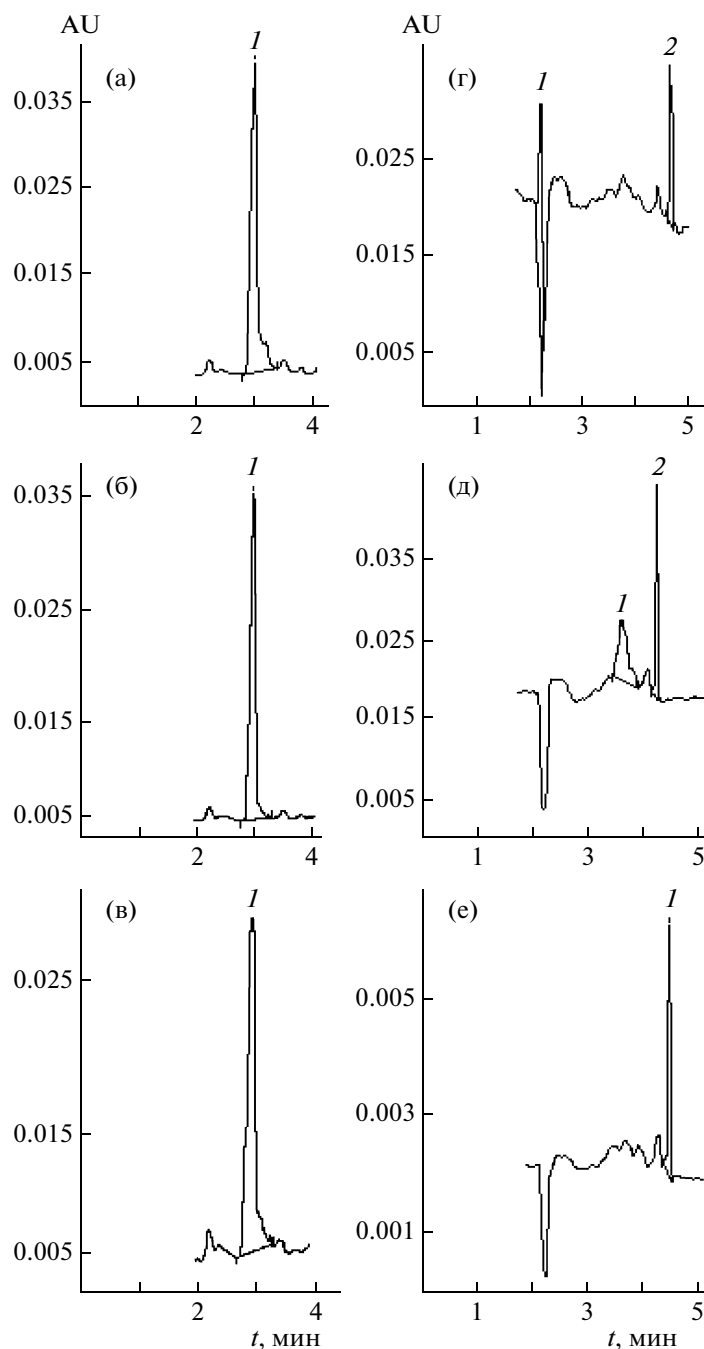
Синтез лизиновых дендримеров третьей, четвертой и пятой генераций проводили с использованием дивергентного подхода [4, 9] на шитом *n*-бензгидриаминопластироле, который широко используют в качестве полимерного носителя при твердофазном синтезе пептидов. После завершения синтеза лизиновых дендримеров при использовании первого варианта синтеза конъюгатов (синтез конъюгатов в растворе) дендримеры удаляли с полимерного носителя действием трифторметансульфо кислоты в трифторуксусной кислоте в присутствии скавенжеров — тиоанизола и этандитиола, очищали с помощью гель-хроматографии и высокоэффективной жидкостной хроматографии, их аминогруппы депротонировали с помощью поликатионита IRA-400 (НО<sup>-</sup>-форма) и далее использовали в качестве инициаторов полимеризации N-карбоксихидрида  $\gamma$ -бензилглутамата. При втором варианте синтеза полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров (синтез конъюгатов в полимерном геле) после завершения стадии создания дендримеров соответствующей генерации аминогруппы их N-концевых остатков лизина деблокировали, депротонировали с помощью триэтиламина (см. ранее протокол синтеза дендримеров) и сразу использовали в качестве инициаторов полимеризации N-карбоксихидрида  $\gamma$ -бензилглутамата.

### *Сравнение синтеза полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров в растворе и в полимерном геле*

Ранее нами было показано, что только часть аминогрупп лизиновых дендримеров являются доступными при их химической модификации [4]. Так, при синтезе карбоцепных полимерных конъюгатов лизиновых дендримеров третьей генерации мы показали, что из 16 теоретически возможных аминогрупп этих дендримеров (третья генерация лизиновых дендримеров имеет во внешней сфере 8 остатков лизина и соответственно 16 концевых аминогрупп) в реакцию модификации 2,2'-диметилимидатом азо-бис-изомаляной кислоты вступает половина аминогрупп.

В связи с этим мы изучили модификацию в растворе N-концевых остатков лизина лизиновых дендримеров третьей, четвертой и пятой генераций 2,4-динитрофторбензолом — реагентом, который ранее мы уже использовали для количественного определения N-концевых аминогрупп лизиновых остатков в суперразветвленных полилизнах [11]. Оказалось (табл. 1, рис. 1), что модификации N-концевых аминогрупп дендримеров 2,4-динитрофторбензолом в растворе подвергаются 6 аминогрупп из 16 дендримеров третьей генерации (37.5%), 8 аминогрупп из 32 дендримеров четвертой генерации (25%) и 16 аминогрупп из 64 дендримеров пятой генерации (25%), и при этом выявляется только N<sup>α</sup>, N<sup>ε</sup>-ди-DNP-лизин. При проведении модификации N-концевых аминогрупп тех же дендримеров, но связанных с полимерным носителем, обнаруживается, что модификации подвергаются меньшее количество аминогрупп N-концевых остатков лизина, от одной до четырех (табл. 2, рис. 2). Однако набор производных иной: наряду с N<sup>α</sup>, N<sup>ε</sup>-ди-DNP-лизином выявляются также моно-N<sup>α</sup>- и(или) N<sup>ε</sup>pDNP-лизины. Различия при переходе от дендримера третьей генерации к дендримерам четвертой и пятой генерации обусловлены уменьшением доступности аминогрупп дендримеров данному модификатору. Ранее уменьшение реакционной способности аминогрупп лизиновых дендримеров при переходе от дендримера третьей генерации к дендримеру четвертой генерации мы наблюдали при изучении особенностей синтеза лизиновых дендримеров на полимерном носителе [9]. Из полученных данных следует также, что стерические затруднения более существенны при модификации аминогрупп N-концевых остатков лизина дендримеров при проведении ее в гелевой фазе.

Полимеризацию N-карбоксихидрида  $\gamma$ -бензилового эфира глутаминовой кислоты на аминогруппах лизиновых дендримеров третьей, четвертой и пятой генераций при нахождении обоих компонентов в растворе осуществляли в растворе ДМФА; при этом использовали 10-кратный избыток N-карбоксихидрида на каждую теоретически возможную аминогруппу лизинового дендримера. Из данных по N-концевому анализу конъюгатов (табл. 4) следует, что в случае полиглутаминовых конъюгатов происходит дальнейшее уменьшение количества определяемых с по-

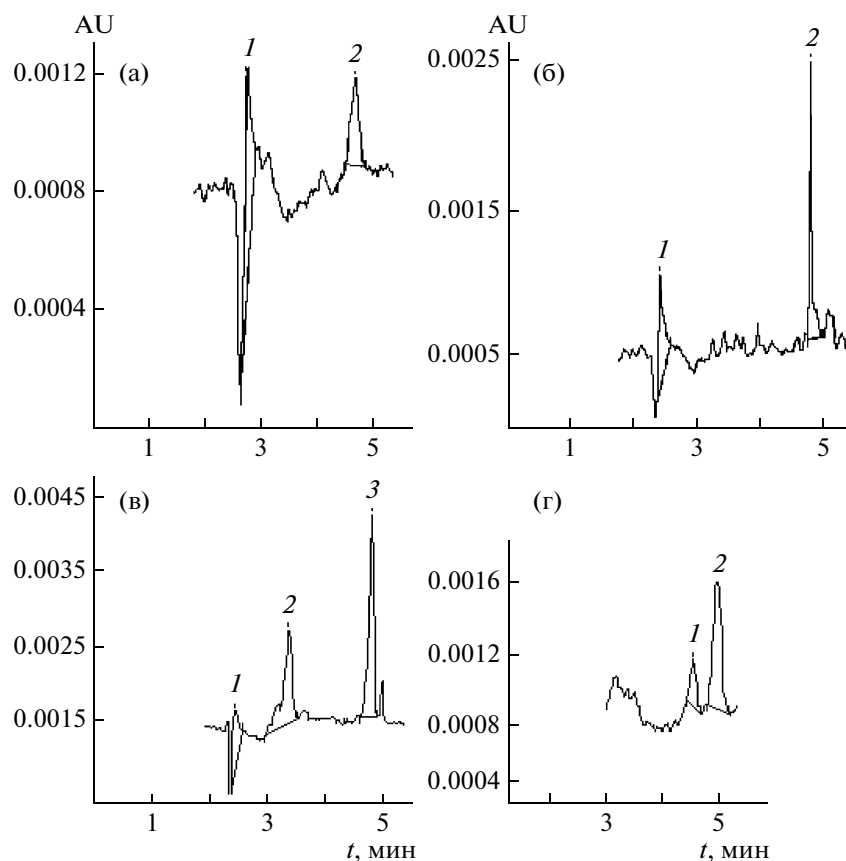


**Рис. 1.** Электрофореграммы гидролизатов DNP-производных дендримеров третьей (а), четвертой (б) и пятой (в) генераций, а также их полиглутаминовых конъюгатов (г–е) соответственно при синтезе в растворе: а –  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -ди-DNP-Lys  $2.86 \times 10^{-7}$  моль/мл (1); б –  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -ди-DNP-Lys  $2.07 \times 10^{-7}$  моль/мл (1); в –  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -ди-DNP-Lys  $2.03 \times 10^{-7}$  моль/мл (1); г –  $N^{\alpha}$ -DNP-Lys  $2.7 \times 10^{-8}$  моль/мл (1), DNP-Glu  $7.82 \times 10^{-9}$  моль/мл (2); д –  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -ди-DNP-Lys  $9.72 \times 10^{-9}$  моль/мл (1), DNP-Glu  $7.82 \times 10^{-9}$  моль/мл (2); е –  $1.70 \times 10^{-8}$  моль/мл (1). Экспериментальные условия (здесь и на рис. 3): кварцевый капилляр с общей длиной 45 см (длина до детектора 38 см) и внутренним диаметром 75 мкм, 5 мМ фосфатный буфер (pH 7.1), напряженность поля 330 В/см. Детектирование при 360 нм. AU – absorbance units,  $t$  – время.

мощью 2,4-динитрофторбензола аминогрупп по сравнению с аналогичными данными по модификации исходных дендримеров тем же реагентом. При этом для дендримеров третьей и четвертой генераций выявляются фрагменты глутаминовой

кислоты и лизина, в то время как в случае конъюгата дендримера пятой генерации обнаружены только фрагменты глутаминовой кислоты.

ММ звездообразных полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров были опре-

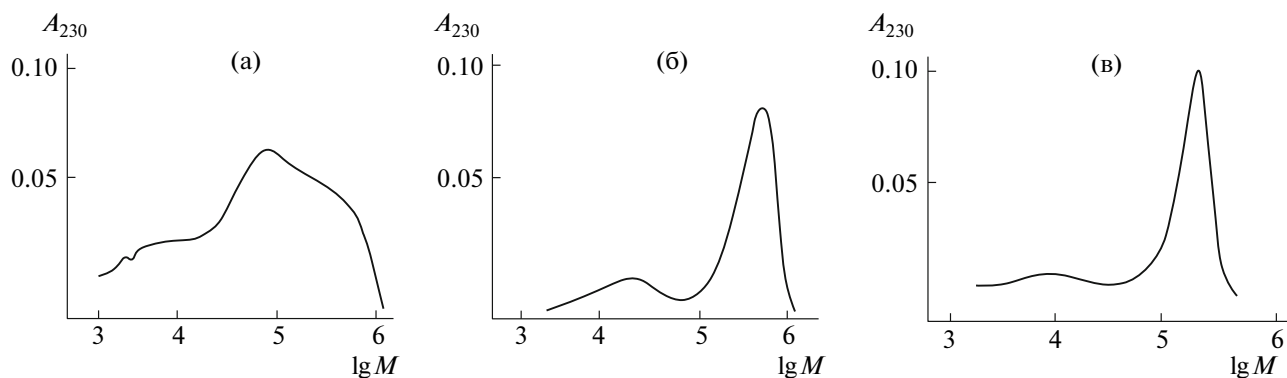


**Рис. 2.** Электрофореграммы гидролизатов DNP-производных полиглутаминовых конъюгатов при синтезе в полимерном геле на основе дендримеров четвертой (а, б) и пятой (в, г) генераций. Емкость полимера 0.85 (а), 1.16 (б, г) и 0.4 ммоль/г (в). а –  $N^{\alpha}$ -DNP-Lys  $3.2 \times 10^8$  моль/мл (1), DNP-Glu  $3.9 \times 10^9$  моль/мл (3); б –  $N^{\alpha}$ -DNP-Lys  $2.7 \times 10^{-8}$  моль/мл (1), DNP-Glu  $9.1 \times 10^{-9}$  моль/мл (3); в –  $N^{\alpha}$ -DNP-Lys  $3.21 \times 10^{-8}$  моль/мл (1),  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -ди-DNP-Lys  $2.47 \times 10^{-8}$  моль/мл (2), DNP-Glu  $2.09 \times 10^{-9}$  моль/мл (3); г –  $N^{\alpha}$ ,  $N^{\epsilon}$ -ди-DNP-Lys  $3.8 \times 10^{-9}$  моль/мл (1), DNP-Glu  $9.13 \times 10^{-9}$  моль/мл (2).

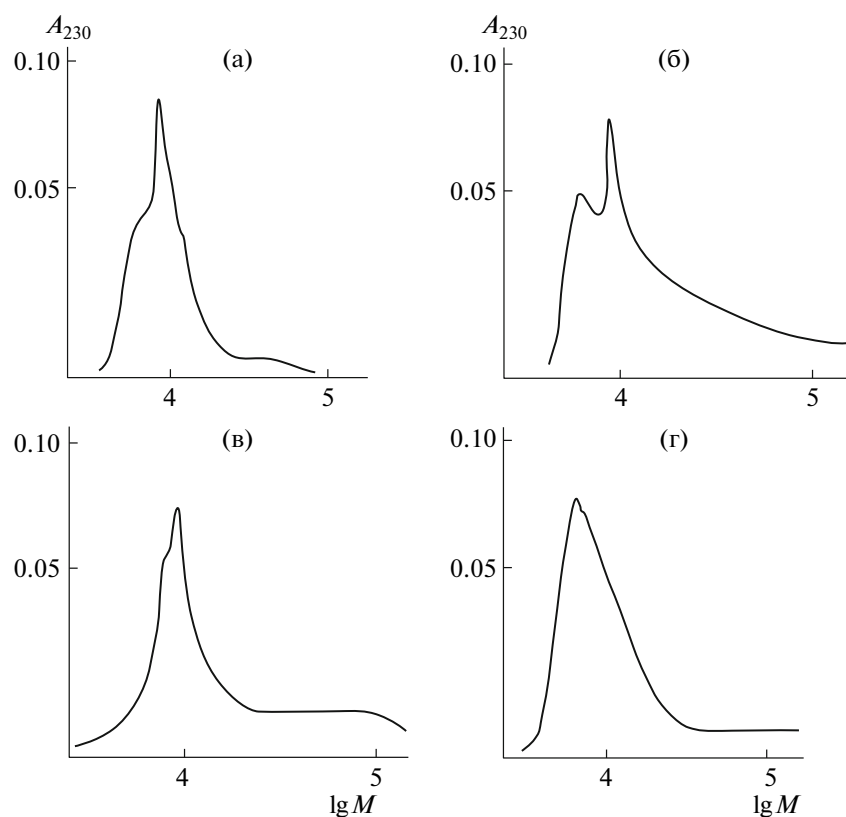
делены с использованием ГПХ низкого давления на аналитической колонке, калиброванной белками (рис. 3). Было найдено, что при использовании в качестве инициатора полимеризации  $N$ -карбоксихидрида  $\gamma$ -бензилглутамата лизинового дендримера третьей генерации получен полимер с достаточно широким ММР и основным пиком с  $M \sim 80 \times 10^3$  (рис. 3а). В случае дендримера четвертой генерации наблюдается основным пик с  $M \sim 480 \times 10^3$  и минорный пик с  $M \sim 15 \times 10^3$  (рис. 3б). Если инициатором полимеризации  $N$ -карбоксихидрида  $\gamma$ -бензилглутамата служил дендример пятой генерации, мы имеем достаточно узкое ММР с  $M \sim 570 \times 10^3$  (рис. 3в). Из этих данных следует, что с ростом номера генерации дендримеров происходит повышение ММ конъюгатов и в то же время формирование конъюгатов с более узким ММР за счет, по-видимому, уменьшения числа аминогрупп, иницирующих полимеризацию  $N$ -карбоксихидрида.

Принципиальным отличием второго подхода синтеза звездообразных полиглутаминовых

конъюгатов лизиновых дендримеров (синтез конъюгатов в полимерном геле) было то, что в момент полимеризации  $N$ -карбоксихидрида  $\gamma$ -бензилглутамата на аминогруппах  $N$ -концевых остатков лизина дендримеры остаются связанными с полимерными носителями. Как было показано выше, реакционная способность аминогрупп  $N$ -концевых остатков лизина исходных дендримеров при их модификации 2,4-динитрофторбензолом различается в зависимости от того, находится дендример в растворе или он связан с полимерным носителем. (табл. 1 и 2). Дополнительным отличием второго подхода синтеза полиглутаминовых конъюгатов является то, что полимерные носители, на которых проводили синтез и дендримеров, и конъюгатов, отличаются также по емкости, т.е. по количеству связанного с полимерным носителем лизинового дендримера. Были использованы полимерные носители с емкостью 0.4, 0.85 и 1.16 мг-экв/г. Массовое соотношение  $N$ -карбоксихидрид  $\gamma$ -бензилглутамата : лизиновый дендример соответствующей генерации, связанный с полимерным носителем, было во



**Рис. 3.** Хроматографические профили ГПХ низкого давления образцов полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров, полученных при полимеризации в растворе N-карбоксиянгидрида  $\gamma$ -бензилглутамата на дендримерных инициаторах третьей (а), четвертой (б) и пятой (в) генераций.



**Рис. 4.** Хроматографические профили ГПХ низкого давления образцов полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров, полученных при полимеризации N-карбоксиянгидрида  $\gamma$ -бензилглутамата на связанных с полимерным носителем дендримерных инициаторах четвертой (а, б) и пятой (в, г) генераций. Емкость полимера 0.85 (а), 0.4 (в) и 1.16 мг-экв/г (б, г).

всех опытах постоянным и соответствовало 10 : 1. N-Концевой анализ полиглутаминовых конъюгатов дендримеров показал (табл. 3), что с увеличением номера генерации лизиновых дендримеров несколько возрастает число привитых полиглутаминовых цепей. Аналогично для лизиновых дендримеров одной и той же генерации при увеличении емкости полимерного носителя по дендримеру наблюдается относительный рост количества привитых полиглутаминовых цепей.

Определение влияния емкости полимерных носителей и номера генерации дендримера, с которыми связаны полиглутаминовые цепи, на ММ и ММР для полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров, полученных в полимерном геле, было проведено с использованием ГПХ низкого давления на аналитической колонке, откалиброванной белками. Хроматографические профили “звездообразных” полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров представлены на рис. 4, из



которого следует, что ММ конъюгатов не превосходят 10–14 кДа, а ММР конъюгатов лизиновых дендримеров, как и в случае синтеза их в растворе, с ростом номера генерации дендримера начинает приближаться к унимодальному. Столь существенные различия по массам полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров, полученных при использовании второго подхода (синтез конъюгатов в полимерном геле), от синтеза полиглутаминовых конъюгатов лизиновых дендримеров, полученных с использованием первого подхода (синтез конъюгатов в растворе), обусловлены, несомненно, дополнительными стерическими ограничениями при синтезе в полимерном геле.

Проведение прививки полипептидных цепей к лизиновым дендримерам при условии связанности последних с полимерным носителем в момент полимеризации N-карбоксииангидрида аминокислоты позволяет решить еще одну проблему, которая может возникнуть при синтезе полиаминокислотных конъюгатов дендримеров. Авторы работы [8], изучая синтез полиглутаминовых звездообразных конъюгатов полиамидаоаминного дендримера при полимеризации N-карбоксииангидрида  $\gamma$ -бензилглутамата на N-концевых аминогруппах дендримера, показали, что наряду с полиглутаминовым конъюгатом дендримера в качестве примеси образуются значительные количества полиглутаминовой кислоты, не связанной с дендримером, как результат “авто”-полимеризации N-карбоксииангидрида  $\gamma$ -бензилглутамата в растворе [8]. Разделение компонентов смеси конъюгатов дендримеров и полиглутаминовой кислоты практически невозможно, поэтому преимуществом предложенного нами варианта твердофазного получения полиаминокислотных конъюгатов дендримеров является не только возможность понижения ММ конъюгатов, но и то, что от примеси гомополимера, если он образуется, можно легко избавиться обычной промывкой полимерного производного конъюгата дендримера до стадии его снятия с полимерного носителя и полного деблокирования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые рассмотрены особенности синтеза полиаминокислотных конъюгатов лизиновых дендримеров и предложены подходы, позволяющие регулировать число полиаминокислотных фрагментов, привитых к дендримеру, ММ конъюгатов и их ММР, а также получать конъюгаты без примеси гомополимера (синтез в полимерном геле), что может иметь существенное значение для их последующего использования.

Показано, что прививка полимерных цепей к дендримерам проходит только по части аминогрупп лизиновых дендримеров, позволяя получать как “звездообразные” полиаминокислотные конъюгаты, так и, фактически, блок-сополиме-

ры, состоящие из одного-двух линейных полипептидов, связанных с дендримерным “ядром”.

Найдено, что ММР конъюгатов становится более узким при возрастании номера генерации дендримера как инициатора полимеризации N-карбоксииангидрида  $\gamma$ -бензилглутамата, независимо от того, находится ли он в момент прививки полипептидных цепей в растворе или связан со структурой полимером. Причина этого связана со стericкими особенностями дендримеров, с уменьшением числа аминогрупп, способных выступать в роли иницирующих группировок полимеризации N-карбоксииангидрида. В то же время показано, что доступность аминогрупп дендримеров модификации в значительной степени зависит и от характера модифицирующего агента.

Показано, что ММ конъюгатов, полученных при синтезе в геле, значительно меньше ММ конъюгатов, полученных при синтезе в растворе. Фактором, определяющим ММ конъюгатов, является, несомненно, стерическое влияние гелевой полимерной матрицы.

Авторы выражают благодарность О.А. Гусевой и Е.Н. Дониной за участие в экспериментальной работе, а также Ю.В. Костицину за помощь в подготовке рукописи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kukowska-Latallo J.F., Bielinska A.U., Johnson J., Spindler R., Tomalia D.A., Baker J.R., jr.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1996. V. 93. № 10. P. 4897.
2. *Ohsaki M., Okuda T., Wada A., Hirayama T., Niidome T., Aoyagi H.* // Bioconjug. Chem. 2002. V. 13. № 3. P. 510.
3. *Okuda T., Kidoaki S., Ohsaki M., Koyama Y., Yoshikawa T., Niidome T., Aoyagi H.* // Organic Biomol. Chem. 2003. V. 1. № 10. P. 1270.
4. *Власов Г.П., Корольков В.И., Панкова Г.А., Тарасенко И.И., Баранов А.Н., Глазков П.В., Киселев А.В., Остапенко О.В., Лесина Е.А., Баранов В.С.* // Биоорганическая химия. 2004. Т. 30. № 1. С. 1.
5. *Okuda T., Sugiyama A., Niidome T., Aoyagi H.* // Biomaterials. 2004. V. 25. № 3. P. 537.
6. *Власов Г.П., Корольков В.И., Гурьянов И.А., Баянова Н.В., Баранов А.Н., Киселев А.В., Лесина Е.А., Баранов В.С.* // Биоорганическая химия. 2005. Т. 31. № 2. С. 167.
7. *Власов Г.П.* // Биоорганическая химия. 2006. Т. 32. № 3. С. 227.
8. *Tansey W., Ke S., Cao X.-Y., Pasuelo M.J., Wallace S., Li C.* // J. Controlled Release. 2004. V. 94. № 1. P. 39.
9. *Власов Г.П., Павлов Г.М., Баянова Н.В., Корнеева Е.В., Ebel C., Ходорковский М.А., Артамонова Т.О.* // Докл. РАН. 2004. Т. 399. № 3. С. 366.
10. *Daly W., Poche D.* // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 46. P. 5859.
11. *Власов Г.П., Филиппов А.П., Тарасенко И.И., Тарабукина Е.Б., Панкова Г.А., Ильина И.Е., Шпырков А.А., Скворцова Е.В., Скворцов А.И., Воробьев В.И.* // Высокомолекулярные соединения. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 589.

УДК 541.64:546.273-325

## О СОЗДАНИИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ПУТЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРТОБОРНОЙ КИСЛОТЫ С *м*-ФЕНИЛЕН-*бис*-МАЛЕИНИМИДОМ

© 2009 г. В. А. Григоровская\*, Е. М. Чайка\*\*, А. Н. Щеголихин\*\*\*, Б. И. Западинский\*

\*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

\*\*\*Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 24.04.2008 г.  
Принята в печать 17.03.2009 г.

Спектральными и физико-химическими методами исследованы структура и свойства продуктов реакции ортоборной кислоты с *м*-фенилен-*бис*-малеинимидом в расплаве при 200°C. Данные ИК-спектров и термомеханического анализа свидетельствуют о химическом взаимодействии между реагентами в выбранных условиях. Глубина превращения реагентов возрастает с увеличением времени реакции и с повышением количества *м*-фенилен-*бис*-малеинимида. Высокотемпературные пластификаторы дифенил и трифенилфосфат неожиданно способствуют образованию более жестких полимерных структур, а “временный пластификатор” декаметиленгликоль препятствует взаимодействию ортоборной кислоты с *м*-фенилен-*бис*-малеинимидом. Температура потери 20% массы при нагревании на воздухе для полимера, полученного при соотношении ортоборная кислота : *м*-фенилен-*бис*-малеинимид = 80 : 20, составляет 440–445°C, при этом в пиролизате установлено наличие углеродсодержащих фрагментов вплоть до 800°C. На воздухе образцы синтезированных полимеров сохраняют форму в течение длительного времени, в атмосфере водяных паров – в течение нескольких суток. Увеличение содержания *м*-фенилен-*бис*-малеинимида в исходной смеси способствует повышению гидролитической стабильности продуктов.

Соединения бора, в том числе борная кислота и борный ангидрид, издавна вызывают интерес исследователей прежде всего благодаря практической значимости этих соединений [1–3]. Использование соединений бора в керамике, абразивах, стеклах и различных композиционных материалах приводит к повышению их прочностных свойств, износостойкости и устойчивости к горению. Недавно было показано также существенное влияние полиоксидов бора на процесс карбонизации поливинилового спирта, открывающий возможность получения высокотемпературных карбонизованных материалов [4]. В настоящее время общепринятым является представление о полимерной природе соединений бора. Известно, что при термическом обезвоживании ортоборная кислота (БК) претерпевает ряд превращений, вплоть до борного ангидрида, который, согласно литературным данным, представляет собой жесткоцепной линейный полимер лест-

ничного строения, включающий бороксидные шестичленные циклы [5–7]. Такого рода структуры образуются, по-видимому, через промежуточные олигомерные бороксидные структуры, содержащие достаточно реакционноспособные гидроксильные группы в качестве заместителей бороксидных циклов. Последние, весьма вероятно, могут реагировать с ди- и полифункциональными органическими соединениями с формированием органо-неорганических сетчатых полимерных продуктов. Между тем известно, что основными недостатками полимеров, образующихся при термообработке БК, являются повышенная жесткость, а также пониженная гидролитическая устойчивость. Отсюда возникает задача исследования взаимодействия БК с полифункциональными органическими соединениями, с целью создания органо-неорганических полимерных структур, сохраняющих достоинства обоих классов полимеров.

Предварительный анализ показал, что при термообработке смесей БК с меламином, *м*-фенилен-*бис*-малеинимидом (ФБМИ), дифенилол-

E-mail: zapadi@polymer.chph.ras.ru (Западинский Борис Исаакович).

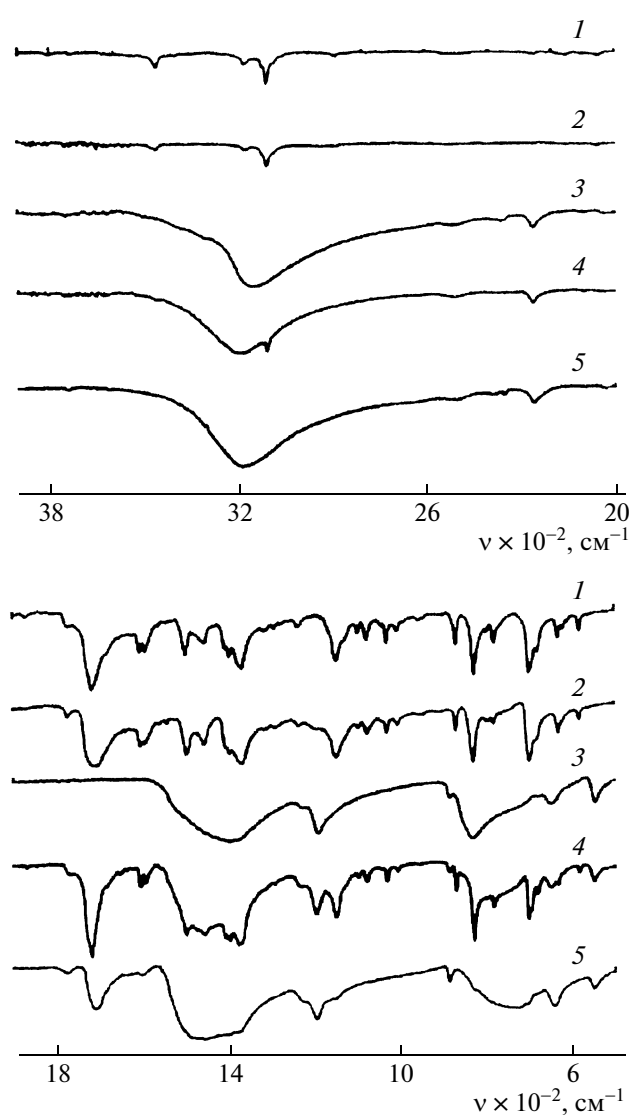


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ФБМИ, 2 – ФБМИ после термообработки, 3 – БК; 4 – композиция БК–ФБМИ, 5 – то же после термообработки при 200°C в течение 1 ч.

пропаном, многоатомными диолами, а также фенольной смолой резольного типа имеет место взаимодействие между реагентами, что проявляется в изменении окраски и уменьшении растворимости. При этом наибольшей формоустойчивостью на воздухе и в атмосфере водяных паров отличались образцы, полученные после термообработки смесей БК с ФБМИ. Следует отметить высокую реакционную способность малеимидных групп как в реакции Дильса–Альдера, так и при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, что позволило ранее использовать ФБМИ для получения термостойких гетероароматических полимеров [8, 9].

Наличие атомов азота в структуре ФБМИ должно способствовать повышению гидролитической стабильности продуктов взаимодействия его с полиоксидами бора, что связано с вероятностью образования донорно-акцепторных связей между бором и азотом [10]. Отметим, что температура плавления ФБМИ дает возможность проводить термическую реакцию с БК при достаточно высокой температуре (200°C), благоприятной для формирования промежуточных бороксановых цепей. При этом реакция протекает в гомофазной среде, что должно способствовать взаимной диффузии реагентов. Наконец, можно было предположить, что гибридная органико-неорганическая структура будет менее “жесткой” по сравнению с чисто бороксановой, в частности, благодаря менее плотной упаковке. Задачей настоящей работы было исследование взаимодействия БК с ФБМИ с точки зрения установления структуры продуктов реакции и изменения их свойств в процессе термообработки.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основных реагентов использовали БК с  $T_{пл} = 70^\circ\text{C}$  и ФБМИ с  $T_{пл} = 195^\circ\text{C}$ . Композиции на основе БК составляли путем тщательного перемешивания компонентов в ступке. Реакцию осуществляли в расплаве при  $200 \pm 2^\circ\text{C}$  как в пробирке, нагреваемой в термоблоке с автоматическим регулированием температуры и последующим охлаждением на воздухе, так и в условиях прессования в обогреваемой тефлоновой пресс-форме.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре “Perkin-Elmer” (модель 1720) методом диффузного отражения–поглощения, с использованием модифицированной приставки для диффузного отражения “Perkin-Elmer” PEDR по методике [11]. Термомеханический анализ (ТМА) проводили при постоянно прилагаемой нагрузке 0.08 МПа и скорости нагревания 2 град/мин. ТГА осуществляли на дериватографе “МOM Q-1500D” при скорости нагревания 5 град/мин. Гидролитическую устойчивость оценивали по динамике увеличения массы образцов, помещенных в эксикатор, в атмосферу водяных паров. Образцы в форме цилиндрических таблеток диаметром 18 мм и высотой 4.5–5.0 мм получали путем прессования при 190–200°C.

Во всех случаях, кроме специально оговоренных, соотношение БК : ФБМИ составляет 80 : 20

по массе, а условия проведения реакции (темообработки) 200°C, 1 ч.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительный анализ исходных БК, ФБМИ и их смесей до и после термообработки при 200°C в течение 1 ч свидетельствует о химическом взаимодействии между реагентами: изменяется цвет смеси и уменьшается растворимость композиции в процессе термообработки. ИК-спектры (рис. 1) также однозначно указывают на химическое взаимодействие БК и ФБМИ при 200°C. Данное заключение подтверждается исчезновением ряда пиков в области валентных и деформационных колебаний С–Н, а также возникновением некоторых новых пиков в области внеплоскостных деформационных колебаний. Из рис. 1 следует, что взаимодействие осуществляется главным образом за счет присоединения гидроксильных групп бороксановых цепей по связи С=C maleimidных циклов ФБМИ с образованием групп –СН<sub>2</sub>–СН–ОВ–. В пользу этого свидетельствует исчезновение полос поглощения 3107 см<sup>-1</sup> в области валентных колебаний и 1458 и 697 см<sup>-1</sup> в области внеплоскостных деформационных колебаний связей С–Н в результате термообработки реакционной смеси, тогда как в продуктах термообработки чистого ФБМИ указанные полосы остаются (рис. 1). Кроме того, характерные для С=C-групп ФБМИ полосы поглощения 1592 и 1377 см<sup>-1</sup>, присутствующие в ИК-спектре исходной смеси, после термообработки остаются лишь в виде слабых полос. Вместе с тем полосы поглощения 1771–1775, 1713–1717, 1681–1686 см<sup>-1</sup>, а также 2250 см<sup>-1</sup>, характерные для имидной группы [12, 13], после термообработки сохраняются. Это указывает на то, что имидные группы не участвуют в реакции. Появление пика при 723 см<sup>-1</sup> ИК-спектрах продуктов реакции, наиболее вероятно, связано с образованием групп –СН<sub>2</sub>–СН< в результате присоединения атомов Н гидроксильных групп бороксановых цепей по двойным связям maleimidного цикла и образованием органо-неорганических структур. Таким образом, совокупность полученных данных свидетельствует о том, что основной реакцией, протекающей в системе, является взаимодействие бороксановых цепей с двойными связями maleimidных циклов ФБМИ с образованием межмолекулярных

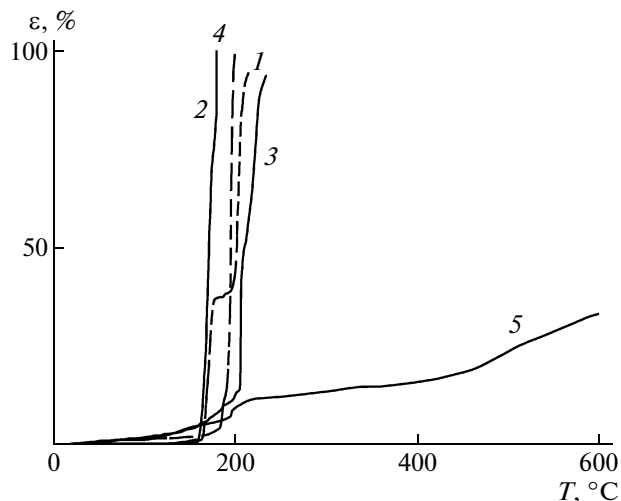
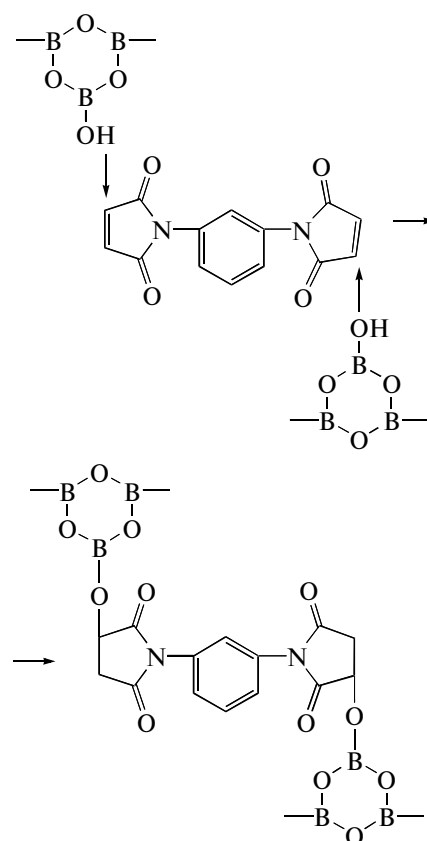


Рис. 2. Термомеханические кривые: 1 – БК, 2 – БК после термообработки, 3 – ФБМИ, 4, 5 – композиция БК–ФБМИ до и после термообработки соответственно.

связей =В–О–С≡ в смешанных органо-неорганических структурах:



Из данных ТМА (рис. 2) следует, что БК, как и продукт ее термообработки при 200°C в течение 1 ч, размягчается и полностью протекает (температура размягчения  $T_{\text{размягч}}$  составляет 190 и 160–170°C соответственно). При этом горизон-

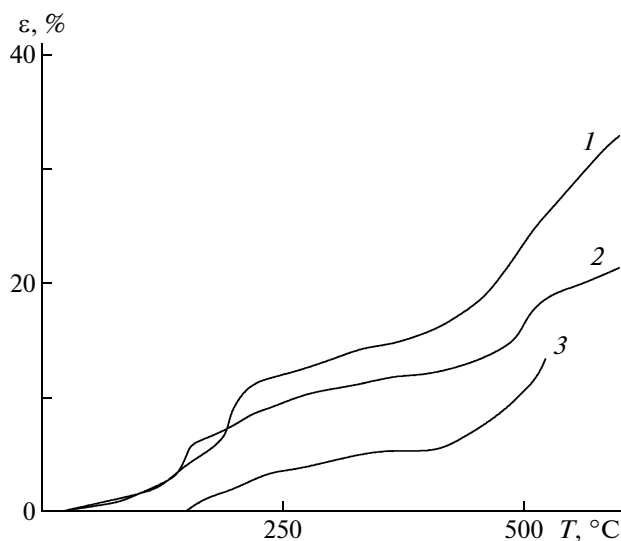


Рис. 3. Термомеханические кривые композиций после термообработки. Массовое соотношение БК : ФБМИ = 80 : 20 (1), 60 : 40 (2) и 50 : 50 (3).

тальная площадка (независимость деформации от температуры в области 177–200°C), характерная для исходной кислоты, не фиксируется на кривой продукта ее термообработки. Это указывает на изменение структуры вещества после термообработки. Второй реагент – ФБМИ, как и продукт его термообработки (200°C, 1 ч), также размягчается и протекает при 190–200°C. Иные закономерности проявляются для смесей БК с ФБМИ: если исходная смесь полностью размягчается при 160–165°C, то после термообработки картина кардинально меняется: на начальном участке кривой до ~200°C происходит, вероятно, интенсивная химическая реакция между компонентами, что обуславливает низкую степень деформации; в области 200–400°C композиция стабильна, а при более высоких температурах деформация несколько увеличивается, возможно, за счет частичной деструкции (рис. 2).

Таким образом, данные ТМА согласуются с результатами ИК-спектроскопии и свидетельствуют о взаимодействии продуктов термического превращения БК с ФБМИ при 200°C с образованием органо-неорганических полимерных структур, имеющих, по-видимому, сетчатую структуру. В выбранных условиях реакции, согласно данным ТМА и ИК-спектроскопии, термическая полимеризация ФБМИ в заметной степени не происходит и поэтому не может вносить большой вклад в структуру образующегося гибридного продукта. По данным ТМА, увеличение времени реакции при 200°C от 1 до 2 ч лишь незначительно влияет на степень превращения системы. С другой стороны, как показано на рис. 3, изменение массового соотношения БК : ФБМИ с 80 : 20 до 50 : 50 приводит к существенному

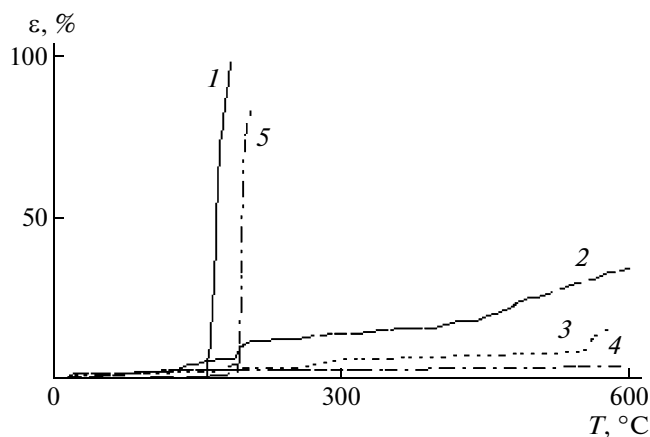


Рис. 4. Кривые ТМА композиции БК–ФБМИ (80 : 20) до (1) и после термообработки (2) и этой же композиции, модифицированной 10% дифенила (3), трифенилфосфата (4) и декаметиленгликоля (5) после термообработки при 200°C в течение 1 ч.

уменьшению деформации при температуре выше 200°C, что косвенно указывает на повышение степени превращения. Однако при этом логично ожидать понижения термостабильности полученного отвержденного продукта, вследствие увеличения доли органического компонента в его структуре.

Для уменьшения хрупкости продукта взаимодействия, в частности понижения  $T_{\text{размягч}}$ , исследовали влияние высокотемпературных пластификаторов дифенила и трифенилфосфата, а также “временного пластификатора” – декаметиленгликоля, который в дальнейшем мог бы встроиться в полимерную сетку за счет взаимодействии групп НО–гликоля с подвижными атомами водорода бороксановой цепи. Однако оказалось, что дифенил и трифенилфосфат, введенные в композицию БК–ФБМИ в количестве 10 мас. %, против ожидания, приводят к образованию более жестких полимерных структур после термообработки при 200°C в течение 1 ч (рис. 4). Этот факт может быть связан с увеличением подвижности системы, что способствует межмолекулярному взаимодействию реагентов в процессе термообработки. Декаметиленгликоль, напротив, препятствует взаимодействию БК с ФБМИ: по данным ТМА, композиция, содержащая 10% декаметиленгликоля, после термообработки (200°C, 1 ч) размягчается при 190°C и при 195–200°C деформируется на 85–88%. Следует отметить, что, согласно данным ТМА, композиции БК–ФБМИ, содержащие 10 мас. % дифенила или трифенилфосфата, после термообработки при 200°C в течение 15 и 30 мин так же, как и непрогретые, полностью протекают при 190–195°C (рис. 5). Таким образом, применение высокотем-

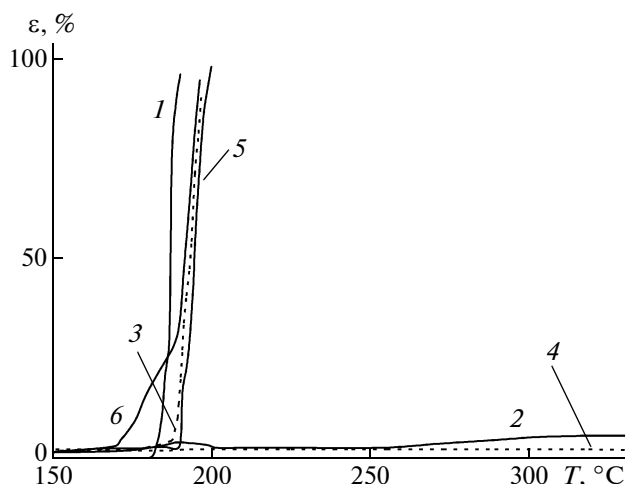


Рис. 5. Кривые ТМА композиций БК–ФБМИ (80 : 20), модифицированных 10% дифенила (1, 2) и 10% трифенилфосфата (3–6) до (1, 3) и после термообработки при 200°C в течение 60 (2, 4), 15 (5) и 30 мин (6).

пературных пластификаторов не позволяет принципиально изменить термомеханические свойства образующихся полимерных сетчатых продуктов в сторону понижения их хрупкости, но приводит к увеличению степени превращения композиции после термообработки.

По данным ТГА на воздухе, композиции БК с ФБМИ и полимера, полученного после термообработки (рис. 6), образующийся полимер обладает высокой термоокислительной стабильностью: температура потери 20% массы составляет 450°C. Данные рис. 6 подтверждают взаимодействие

между реагентами как в процессе предварительной термообработки, так и непосредственно при проведении термического анализа. В пользу этого свидетельствуют величина остатка после нагревания исходной смеси реагентов до 800°C и изменение разницы в потере массы исходного и прогретого образцов по мере повышения температуры испытания. Твердый остаток после ТГА окрашен в черный цвет, что позволяет предположить наличие углеродсодержащих фрагментов в продуктах превращения, образовавшихся при нагревании композиций до 800°C.

Исследование гидролитической стабильности полученных полимеров показало, что на воздухе образцы сохраняют форму в течение длительного времени, даже при низком содержании ФБМИ в смеси (5–10%). Результаты испытания стабильности образцов, сформированных в виде цилиндрических таблеток, в атмосфере насыщенных водяных паров при 20°C представлены на рис. 7. Для сравнения приведены данные для образцов композиций БК с декаметиленгликолем и меламинам. Сопоставление динамических кривых поглощения влаги показало, что отвержденная композиция БК–ФБМИ характеризуется наибольшей гидролитической устойчивостью: после 13 суток экспозиции она поглощает 6.5–7.0% влаги. Тем не менее кривая поглощения не достигает равновесной величины, и поглощение влаги продолжается с постоянной скоростью. Увеличение концентрации ФБМИ в реакционной смеси до 50% способствует некоторому повышению гидролитической стойкости отвержденного продукта, однако это изменение не носит принципиального характера.

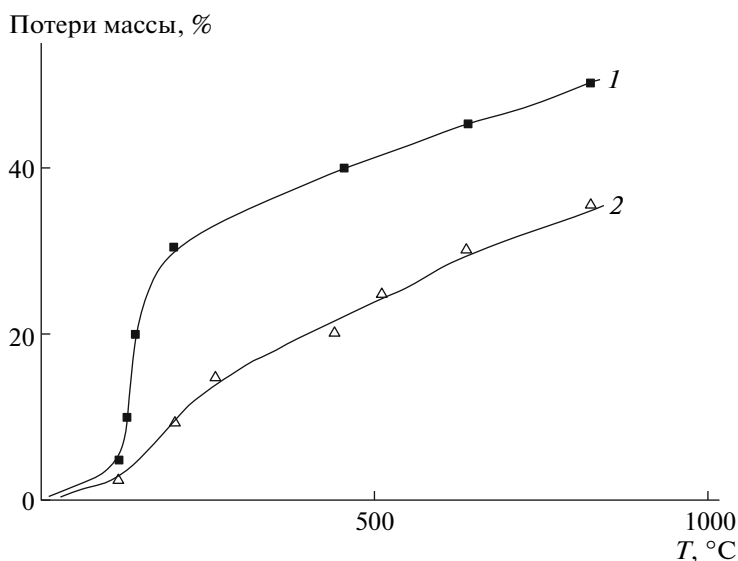
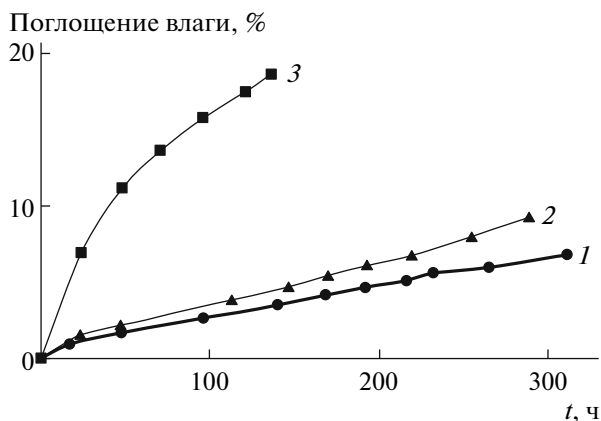


Рис. 6. Кривые ТГА смеси БК–ФБМИ (80 : 20) до (1) и после (2) предварительной термообработки при 200°C в течение 1 ч.



**Рис. 7.** Динамика поглощения влаги в атмосфере водяных паров отвержденными образцами на основе композиций (состава 80 : 20) БК с ФБМИ (1), меламином (2) и декаметиленгликолем (3).  $t$  — время экспозиции в атмосфере насыщенных водяных паров при 20°C.

На основании приведенных в настоящей работе данных можно сделать однозначное заключение о протекании химической реакции между БК и ФБМИ при нагревании их расплава при 200°C. В результате образуются смешанные органо-неорганические полимерные продукты, по-видимому, сетчатой структуры, обладающие высокой термостабильностью на воздухе и более высокой гидролитической устойчивостью по сравнению с композициями на основе БК, сформированными с использованием других органических полифункциональных соединений. В заключение отметим, что возможные области применения синтезированных продуктов связаны прежде всего с высокой устойчивостью к термическим воздей-

ствиям наряду со способностью к переработке в изделия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. // Бор-органические полимеры. М.: Наука, 1975.
2. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Вальяшко М.Я. // Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
3. Шварц Е.М. // Бор и его соединения. Рига: Зинатне, 1966.
4. Шаулов А.Ю., Ломакин С.М., Рахимкулов А.Д., Шилкина Н.Г., Муравлев Ю.Б., Берлин А.А. // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 6. С. 772.
5. Бартнев Г.М. Структура и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966.
6. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979.
7. Еремеева А.С., Бартнев Г.М. // Стеклообразное состояние. Тр. 4-го Всесоюз. совещания. М.: Наука, 1965.
8. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Западинский Б.И. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 5. С. 315.
9. Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kozlova O.V., Harris F.W. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 9. P. 749.
10. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И., Оганесян Р.М., Соломатина А.И. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1963. № 8. С. 1496.
11. Shchegolikhin A., Lasareva O. // Int. J. Vibration Spectroscopy. 1997. V. 1. № 4. P. 26, 95 (<http://www.ijvs.com>).
12. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:542.944

## БРОМИРОВАНИЕ БУТИЛКАУЧУКА СИСТЕМОЙ БРОМИД НАТРИЯ–*трет*-БУТИЛГИПОХЛОРИТ

© 2009 г. Ж. Г. Григорук, Н. В. Абрамова, Ю. Н. Орлов

Общество с ограниченной ответственностью “Тольяттикаучук”

445007 Тольятти, ул. Новозаводская, 8

Поступила в редакцию 17.03.2009 г.

Принята в печать 23.06.2009 г.

Представлены результаты исследования кинетики бромирования бутилкаучука системой бромид натрия–*трет*-бутилгипохлорит. Определены порядки реакции по реагентам, найдена эмпирическая зависимость константы скорости реакции от температуры, оценены активационные параметры реакции. Показано, что бромирование изопренильных звеньев бутилкаучука приводит к образованию продуктов замещения преимущественно экзотетиленовой структуры. Это обеспечивает высокую скорость вулканизации каучука оксидом цинка.

### ВВЕДЕНИЕ

Промышленное производство бромбутилкаучука основано на взаимодействии раствора бутилкаучука в углеводородном растворителе с молекулярным бромом. При взаимодействии происходит заместительное бромирование изопренильных звеньев каучука с выделением в качестве побочного продукта бромистого водорода [1, 2]. Получение брома и его рекуперация из промывных вод осуществляется путем обработки бромидсодержащих растворов окислителем, чаще всего хлором [3, 4].

Применение в качестве бромирующего агента комбинации бромид–окислитель позволяет упростить технологию производства бромбутилкаучука за счет исключения стадии получения и очистки брома. Кроме того, при окислительном бромировании деструкции каучука под действием выделяющегося бромистого водорода не наблюдается, что позволяет снизить требования к исходному полимеру по неопределенности и вязкости [5]. В связи с этим представляло интерес подробное изучение кинетики окислительного бромирования бутилкаучука. В настоящей работе представлены результаты исследования кинетических закономерностей бромирования бутилкаучука с использованием системы бромид натрия–*трет*-бутилгипохлорит (ТБГХ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию бромирования бутилкаучука исследуемой системой проводили в интервале 283–313 К в стеклянных сосудах, снабженных запирающим устройством. Предварительно бутилкаучук

растворяли в изопентане при комнатной температуре. Бромид натрия вводили в исходную смесь в виде 20%-ного раствора в воде, затем вводили ТБГХ. Перемешивание реакционной массы и поддержание заданной температуры осуществляли вращением сосудов со скоростью 35 об/мин в термостатированной ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) среде. Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси, выделяли каучук и анализировали его на содержание галогена методом сжигания образца с последующим меркурометрическим титрованием [6]. Скорость реакции оценивали путем математической обработки зависимостей содержания брома в каучуке от времени. Начальную скорость реакции рассчитывали как первую производную полинома четвертой степени.

Структуру галогенированных изопренильных звеньев каучука определяли методом ПМР-спектроскопии на ЯМР-спектрометре высокого разрешения AM-500 фирмы “Bruker” с рабочей частотой для протонов 500 МГц. ПМР-спектры 3–5%-ных растворов каучука в  $\text{CDCl}_3$  снимали при комнатной температуре в импульсном режиме с Фурье-преобразованием с числом накоплений 128–256. Отнесение сигналов в спектрах ПМР производили согласно работе [7].

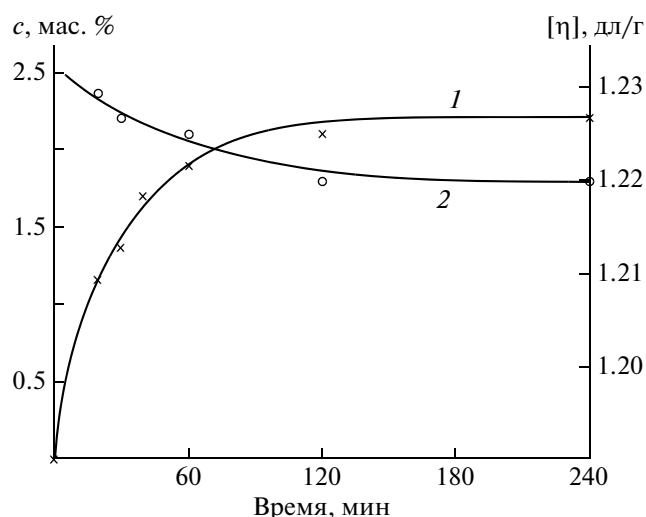
Вулканизацию резиновых смесей осуществляли по бессерному рецепту согласно ИСО 7663, вулканизирующим агентом являлся оксид цинка. Кинетику вулканизации резиновых смесей оценивали в соответствии с ИСО 3417.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость содержания брома в каучуке и характеристической вязкости полимера от продол-

E-mail: zhanna-grigoruk@yandex.ru (Григорук Жанна Геннадьевна).





**Рис. 1.** Зависимость содержания брома в каучуке  $c$  (1) и характеристической вязкости полимера  $[\eta]$  (2) от продолжительности реакции бромирования. Концентрация изопренильных звеньев бутилкаучука 0.026, бромид натрия 0.05 и ТБГХ 0.024 моль/л.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

жительности процесса приведена на рис. 1. Видно, что реакция протекает без индукционного периода, скорость процесса максимальна в начальный момент смешения реагентов и в дальнейшем монотонно уменьшается. Следует отметить, что увеличение скорости перемешивания (до 500 об/мин) не приводит к изменению кинетической кривой. Характеристическая вязкость каучука в процессе бромирования практически не меняется.

В табл. 1 представлены результаты количественного определения содержания различных галогенированных фрагментов в каучуке по данным ПМР-спектроскопии. Из таблицы следует, что бромирование бутилкаучука системой бромид натрия–ТБГХ происходит с образованием продуктов замещения, преимущественно экзотеиленовой структуры.

**Таблица 1.** Структура галогенированных фрагментов каучука

Структура галогенированных изопренильных звеньев	Хим. сдвиги протонов, м. д.	Выход продукта, %
$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim$	5.02 ( $\delta_{=\text{CH}}$ ) 4.33 ( $\delta_{\text{CHBr}}$ )	53
$\sim\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim$	5.50 ( $\delta_{=\text{CH}-}$ )	12
$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$	5.39 ( $\delta_{=\text{CH}-}$ )	35

Реометрические кривые вулканизации резиновых смесей на основе образцов бромбутилкаучука, полученных бромированием системой бромид натрия–ТБГХ и традиционным методом, показаны на рис. 2. Видно, что скорость вулканизации в первом случае выше, что может быть вызвано большим содержанием в каучуке брома, находящегося в аллильном положении.

Для определения порядка реакции по каждому из компонентов были проведены три серии опытов, в которых варьировали один из трех параметров – концентрации ТБГХ, бромида натрия, изопренильных звеньев бутилкаучука при сохранении двух других параметров постоянными. Зависимости начальной скорости реакции от концентрации соответствующего реагента в логарифмических координатах приведены на рис. 3.

Полученные результаты показывают, что порядок реакции бромирования по ТБГХ в интервале концентраций, значительно меньших концентрации бромида натрия, равен 1.5. При приближении концентрации ТБГХ к концентрации бромида натрия значение порядка реакции по ТБГХ снижается до 0.8. Порядок реакции по бромиду натрия в интервале концентраций, больших концентрации ТБГХ, составляет 0.5 и увеличивает свое значение до 0.8 при снижении концентрации бромида натрия ниже концентрации ТБГХ. Порядок скорости реакции бромирования по изопренильным звеньям бутилкаучука равен единице.

Для оценки термодинамических характеристик бромирования бутилкаучука были определены значения константы скорости реакции  $k_{\text{набл}}$  при разной температуре, которые рассчитывали как результат деления величины начальной скорости на произведение концентраций изопренильных звеньев бутилкаучука, ТБГХ и бромида натрия в реакционной смеси, возведенных в степень, равную порядку реакции по данному реагенту. Найденные значения константы скорости реакции в исследованном интервале температур представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Значения начальной скорости и константы скорости реакции бромирования бутилкаучука при разной температуре (концентрация изопренильных звеньев бутилкаучука 0.026, бромид натрия 0.05 и ТБГХ 0.024 моль/л)

$T, \text{K}$	$w_0^* \times 10^5,$ моль/(л с)	$k_{\text{набл}} \times 10,$ л <sup>2</sup> /(с моль <sup>2</sup> )
283	0.10	0.5
293	0.13	0.6
303	0.16	0.8
313	0.22	1.0

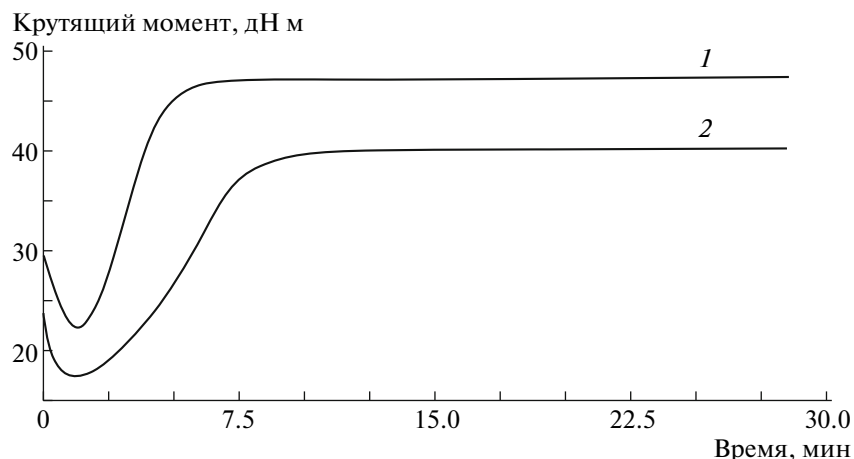


Рис. 2. Реограмма вулканизации резиновых смесей на основе образцов бромбутилкаучука: 1 – лабораторный (вязкость по Муни 44.4 ед., содержание брома 2 мас. %), 2 – промышленный марки Б-232 (вязкость по Муни 36 ед., содержание брома 1.8 мас. %).

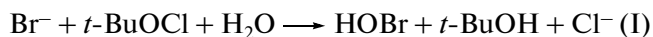
Энтальпию и энтропию активации реакции определяли с использованием основного уравнения метода активированного комплекса [8] в виде

$$\ln k_{\text{набл}} = \ln(kT/h) + (\Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT), \quad (1)$$

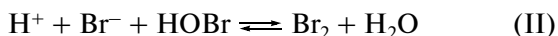
где  $k$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации,  $\Delta S^\ddagger$  – энтропия активации. Значения  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  бромирования бромбутилкаучука соответственно равны  $19.8 \pm 0.6$  кДж/моль и  $-201 \pm 2$  кДж/моль К.

На основании полученных результатов исследования можно предложить следующую схему протекания реакции.

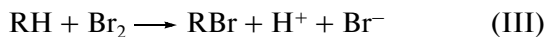
При смешении ТБГХ и водного раствора, содержащего бромид-анионы, происходит окислительно-восстановительное взаимодействие с образованием бромноватистой кислоты:



Последняя слабо диссоциирует в воде, создаваемая кислая среда способствует образованию брома при взаимодействии бромноватистой кислоты с бромид-анионом:



Бромирование изопренильных звеньев бромбутилкаучука (RH) осуществляется выделяющимся бромом



При этом регенерируются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Br}^-$ , которые взаимодействуют с другой молекулой HOBr и т.д.

Лимитирующей стадией процесса является реакция образования целевого продукта – бромбу-

тилкаучука. Скорость этой реакции определяет скорость процесса:

$$w = k_3[\text{RH}][\text{Br}_2] \quad (2)$$

Концентрация брома находится из условий равновесия реакции (II), диссоциации HOBr и NaBr

$$[\text{Br}_2] = K_2[\text{H}^+]\gamma_{\pm}[\text{Br}^-][\text{HOBr}]; \quad (3)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OBr}^-] = (K_{\text{HOBr}}[\text{HOBr}])^{1/2}; \quad (4)$$

$$\gamma_{\pm}[\text{Br}^-] = \gamma_{\pm}[\text{Na}^+] = (K_{\text{NaBr}}[\text{NaBr}])^{1/2}, \quad (5)$$

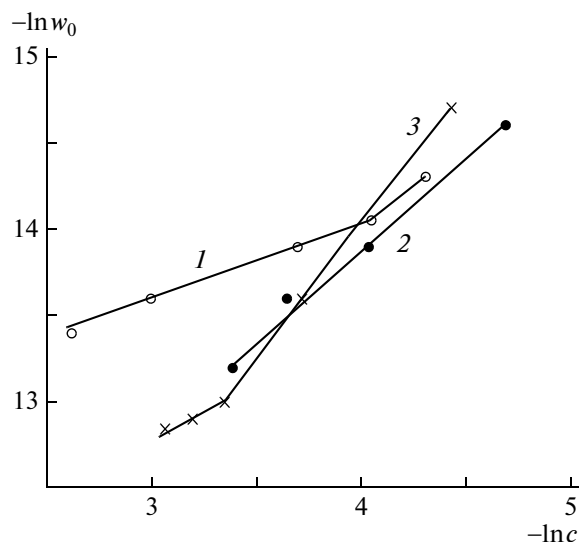


Рис. 3. Зависимость скорости реакции бромирования бромбутилкаучука от концентрации: 1 – бромид натрия при исходной концентрации изопренильных звеньев бромбутилкаучука 0.026, ТБГХ 0.024 моль/л; 2 – изопренильные звенья бромбутилкаучука при исходной концентрации NaBr 0.05, ТБГХ 0.024 моль/л; 3 – ТБГХ при исходной концентрации NaBr 0.05, изопренильных звеньев бромбутилкаучука 0.026 моль/л.

где  $K_2$  — константа равновесия реакции (II),  $K_{\text{HOBr}}$  и  $K_{\text{NaBr}}$  — константы электролитической диссоциации HOBr и NaBr,  $\gamma_{\pm}$  — средний ионный коэффициент активности.

После преобразования получаем

$$w = k_{\text{набл}}[\text{RH}][\text{HOBr}]^{3/2}[\text{NaBr}]^{1/2}, \quad (6)$$

где

$$k_{\text{набл}} = k_3 K_2 K_{\text{HOBr}}^{1/2} K_{\text{NaBr}}^{1/2} \quad (7)$$

В случае избытка бромид-анионов в реакции (I) можно приравнять концентрации  $t\text{-BuOCl}$  и HOBr.

Таким образом, как и наблюдается на практике, формальное кинетическое уравнение реакции бромирования бутилкаучука системой бромид натрия—ТБГХ имеет вид

$$w = k_{\text{набл}}[\text{RH}][t\text{-BuOCl}]^{3/2} [\text{NaBr}]^{1/2} \quad (8)$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена. Уфа: Гилем, 2001. С. 339.
2. Шмарлин В.С., Бугров В.П., Тимофеева Л.С. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. Тематический обзор. М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1973. С. 6, 7, 14, 19, 23.
3. Пат. 2212416 Россия. 2001 // РЖХим. 2004.04.01.19У.6П.
4. Пат. 2177956 Россия. 2000 // РЖХим. 2002. 02.10.19С.288П.
5. Пат. 2180337 Россия. 2000 // РЖХим. 2002. 02.11-19С.433П.
6. Анализ продуктов производства синтетических каучуков / Под ред. И.В. Гармонова. М.; Л.: Химия, 1964.
7. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. С. 167.
8. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций / Пер. с англ. под ред. А.А. Баландина, Н.Д. Соколова. М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1984. С. 197.