

ISSN 2308-1120

Том 65, Номер 1

Январь - Февраль 2023



# *Высокомолекулярные* СОЕДИНЕНИЯ

Серия А

Физика полимеров

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)

Журнал теоретической и экспериментальной  
химии и физики высокомолекулярных соединений



# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 65, номер 1, серия А, 2023

---

---

## ПЕРСОНАЛИЯ

К 85-летию со дня рождения Сергея Николаевича Салазкина 3

---

## РАСТВОРЫ

Реологические свойства системы поливиниловый спирт–вода в магнитном поле  
*С. А. Вишнев, Е. В. Русинова* 5

Фазовые переходы и структура системы гидроксипропилцеллюлоза–вода–этанол  
*С. А. Вишнев, Е. В. Русинова* 12

---

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Переосмысление проблемы изотерм адсорбции/десорбции на сверхсшитых полимерах  
*В. А. Даванков, Э. К. Блинникова, А. Ю. Попов, Ю. А. Давидович, М. П. Цюрупа* 19

Связывание куркумина звездообразными полиоксазолинами в водных растворах  
*А. Н. Блохин, Н. Д. Козина, А. Б. Разина, А. В. Теньковцев* 27

---

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Метакрилатные блок-сополимеры с одним типом подвижных зарядов.  
Влияние химического строения на свойства и морфологическую организацию  
*Е. И. Лозинская, Д. О. Понкратов, А. С. Шаплов, И. А. Малышкина,  
Д. Р. Стрельцов, А. В. Бакиров* 32

---

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

ЭПР-исследование взаимодействия прекурсоров наночастиц меди  
с полиэтиленимином  
*М. В. Мотякин, А. С. Озерин, И. С. Ионова, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков* 50

---

## ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ

Гидрогели на основе интерполимерных комплексов альгината натрия  
и синтетических поликислот  
*И. Ф. Волкова, Э. С. Григорян, Г. А. Шандрюк, М. Ю. Горшкова* 54

---

## СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Самоорганизация, инициированная сдвиговым течением смесей  
расплавов полимеров  
*И. В. Гуменный, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин* 65

---

## КОМПОЗИТЫ

Натурные испытания стабильности композитов полиэтилена  
с органоинеральными биоцидными добавками в водных средах  
*Д. И. Менделеев, С. А. Легков, В. А. Тихомиров, В. В. Куренков,  
М. А. Белоусько, Q. С. Ноанг, В. А. Герасин* 72

---

---



## К 85-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ СЕРГЕЯ НИКОЛАЕВИЧА САЛАЗКИНА

DOI: 10.31857/S2308112023700396, EDN: VBPNYQ



28 января 2023 года исполнилось 85 лет главному научному сотруднику ИНЭОС РАН, доктору химических наук, профессору Сергею Николаевичу Салазкину – известному ученому в области химии высокомолекулярных соединений, селективного синтеза полимеров заданного строения с комплексом требуемых свойств и целенаправленного получения необходимых для этого мономеров. Сергею Николаевичу свойственно решение проблем путем глубокого исследования взаимосвязи между химическим строением полимеров и их свойствами, а также путем изучения влияния химического строения мономеров и полимеров на реакции образования полимеров.

Фундаментальные работы С.Н. Салазкина по изучению процессов поликонденсации, направленного синтеза ароматических полимеров с заданным комплексом физико-химических свойств

вносят существенный вклад в развитие химии полимеров. Его труды отличаются четкостью и логичностью при постановке задач исследования, сочетание высокого теоретического и экспериментального уровня исследований с их практической направленностью.

С.Н. Салазкин впервые на ряде классов полимеров выявлены основные закономерности влияния химического строения кардовых полимеров на их свойства, что позволило сформулировать научные основы направленного синтеза и регулирования свойств кардовых полимеров. Это обеспечило создание и успешное развитие нового научного направления в области химии термостойких полимеров – направленный синтез полимеров кардового типа. Впервые были получены кардовые сополиариленаэфиркетоны, обладающие способностью к кристаллизации.

Заслуженную известность приобрели работы С.Н. Салазкина с учениками по синтезу многих классов кардовых полимеров: ароматических простых (поликетонов, полисульфонов, полиантрахинонов) и сложных (полиарилатов) полиэфиров, карбоцепных полимеров, получаемых полимеризацией. Особое место в исследованиях Сергея Николаевича занимает селективный синтез полиариленов нового типа на основе псевдохлорангидридов, способных к цикло-цепной таутомерии: полимеров, содержащих феноксифталидные фрагменты, и полиариленафталидов, а также их аналогов (полиариленасульфоталидов и полиариленафталимидинов). Это новое научное направление было создано С.Н. Салазкин в вновь организованной им лаборатории поликонденсации в 1975 г. в Институте химии Башкирского филиала АН СССР, которое активно развивается и в настоящее время его учениками.

С.Н. Салазкин была обнаружена реакция внедрения эпоксидов по сложноэфирной связи без разрыва основной полимерной цепи. Развитие этих исследований привело к созданию нового направления в химии гетероцепных полимеров.

Выполненные Сергеем Николаевичем исследования, приведшие к синтезу рассмотренных выше классов кардовых полимеров, обеспечили создание на их основе ряда материалов, обладающих комплексом ценных свойств. Такие матери-

алы находят широкое практическое применение — это литые термопласты, терморезистивные связующие для армированных пластиков, АСП-материалы, вибропоглощающие материалы, пленочные диэлектрики, фильтрующие материалы, клеи для тензометрии. Материалы на основе полиариленаэфиркетонов, в том числе карбовых, полученные литьем под давлением, характеризуются уникально высоким показателем удельной ударной вязкости с надрезом (до 44 кДж/м<sup>2</sup>) и перспективны для ударопрочных тонкостенных изделий сложной формы.

С.Н. Салазкиным разработаны подходы к созданию функциональных полимерных материалов с уникальными оптическими и электрическими свойствами (например, с эффектом обратимого электронного переключения при внешних воздействиях, электро- и фотолюминесценцией), открывающими новые возможности для развития электроники, а также оптически прозрачных пле-

ночных адгезивов с анизотропной электропроводностью для обеспечения хороших эксплуатационных свойств контактной сетки солнечного элемента.

Сергей Николаевич является автором более 500 научных статей, 80 авторских свидетельств СССР и более 30 патентов (в том числе 10 зарубежных). Среди его учеников 14 кандидатов и 4 доктора наук.

В 2003 году С.Н. Салазкин присвоено почетное звание Заслуженного деятеля науки Российской Федерации.

Коллеги сердечно поздравляют Сергея Николаевича с 85-летием и желают ему доброго здоровья и дальнейших творческих успехов.

*Дирекция и коллектив  
Института элементоорганических соединений  
имени А.Н. Несмеянова РАН*

УДК 541.64:532.135:538.32

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ВОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2023 г. С. А. Вшивков<sup>а,\*</sup>, Е. В. Русинова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет  
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Россия

\*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Изучены реологические свойства системы поливиниловый спирт–вода в магнитном поле и в его отсутствие. Обнаружено, что магнитное поле приводит к увеличению вязкости системы и к изменению морфологии образующихся в растворах надмолекулярных частиц. Концентрационная зависимость относительной вязкости описывается кривой с максимумом.

DOI: 10.31857/S2308112023700311, EDN: UZCLTX

### ВВЕДЕНИЕ

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [1–6]. Если такая макромолекула помещена в магнитное поле, то на нее действует сила, вызывающая ее вращение. Причина – магнитная анизотропия молекулы, вызванная магнитной анизотропией химических связей. Влияние поля заключается в повороте (ориентации) макромолекул в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости для данных макромолекул. При этом необходимо соблюдение следующих условий: частица должна быть анизодиаметричной; объем частицы должен быть больше соответствующей критической величины; среда должна быть маловязкой.

В работах С.А. Вшивкова с сотрудниками [1–3] проведены систематические исследования влияния магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства жидкокристаллических растворов эфиров целлюлозы. Обнаружено, что магнитное поле вызывает смену типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, значительное повышение температуры образования жидкокристаллических фаз, увеличение размеров ассоциатов макромолекул, а также рост вязкости растворов. Явление ориентации в магнитном поле было обнаружено в суспензиях полимерных волокон [7], в растворах молекул фибрина [8], изотактического полипропилена [9], изотактического полистирола [10], полиэтилентерефталата [11], полиэтилен-2,6-нафталата [12], коллагена [13], синдиотактического

полистирола [14], низкомолекулярного полиэтилена [15]. В работах [16–18] представлены сведения о влиянии магнитного поля на механические свойства, скорость кристаллизации и структуру растворов кристаллизующихся полимеров. В работе [19] впервые показано, что магнитное поле приводит также к ассоциации макромолекул и к увеличению вязкости растворов полиэлектролитов: водных растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот.

Впервые для систем с кристаллическим разделением фаз: ПЭ–*o*-ксилол, ПЭ–*n*-гексан, ПЭ–хлороформ, ПЭ–*o*-дихлорбензол, ПЭГ–1,4-диоксан, ПЭГ–толуол обнаружено [20], что магнитное поле повышает температуру кристаллизации ПЭ и ПЭГ из растворов и расплавов. Для систем ПЭ–растворители рассчитаны концентрационные зависимости параметра Флори–Хаггинса, которые свидетельствуют об ухудшении взаимодействия между компонентами в магнитном поле. Магнитное поле приводит к уменьшению энтропии кристаллизации ПЭ на величину ориентационной энтропии  $\Delta S_{opI}$ . С повышением концентрации ПЭ величина  $\Delta S_{opI}$ , свидетельствующая о дополнительном упорядочении структурных элементов в магнитном поле, возрастает. Магнитное поле способствует значительному уменьшению размеров сферолитов ПЭГ, увеличению частоты нуклеации и степени кристалличности ПЭГ. Однако данные о реологическом поведении в магнитном поле для систем с кристаллическим разделением фаз отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование реологических свойств системы с кристаллическим

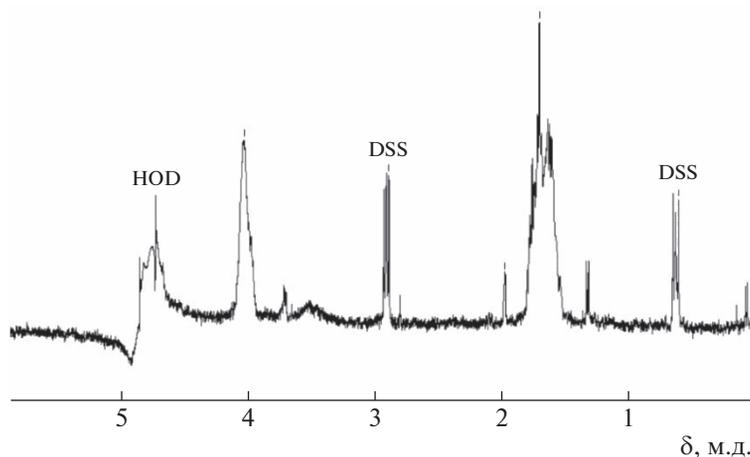


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  образца поливинилового спирта. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

разделением фаз поливиниловый спирт–вода в магнитном поле и его отсутствие.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали поливиниловый спирт с молекулярной массой  $M_n = 6 \times 10^4$  Акционерного общества “Вектон” (Санкт-Петербург, ГОСТ 10779-78). Молекулярную массу ПВС рассчитывали по характеристической вязкости водных растворов  $[\eta] = 0.96$  дл/г, определенной при 298 К, с использованием констант Куна–Марка–Хаувинка  $K_n = 2 \times 10^{-4}$  дл/г и  $\alpha = 0.77$  [21]. Элементный анализ пленок ПВС проводили с помощью автоматического анализатора фирмы “Perkin Elmer”. Содержание углерода в полимере составило 51.31%, а содержание водорода – 9.16%, что соответствует соотношению этих элементов в звене ПВС. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре “Bruker DRX-400”. Образцы растворяли в  $\text{D}_2\text{O}$  (10 мг/мл), в качестве внутреннего стандарта использовали натрий 3-(триметилсилил)-1-пропансульфонат (DSS). Ацетильные группы в полимере не обнаружены, сигнал при 2.09 м.д. отсутствует (рис. 1).

Растворителем служила дистиллированная вода. О чистоте растворителя судили по показателю преломления, который измеряли с помощью рефрактометра Аббе NAR-2Т. Растворы ПВС готовили в стеклянных запаянных ампулах при 358 К в течение нескольких суток. Температуру фазового разделения  $T_f$  растворов, мутнеющих при охлаждении, определяли методом точек помутнения (метод Алексеева), согласно которому за  $T_f$  принимали температуру начала помутнения [1]. Скорость понижения температуры составляла 12 град/ч. Помутнение растворов было обратимым. Структуру растворов и морфологию образующихся в растворах надмолекулярных частиц

изучали методом поляризационной микроскопии в скрещенных поляроидах на микроскопе “OLYMPUS BX-51”.

Вязкость измеряли с помощью модифицированного реометра “Rheotest RN 4.1”, рабочий узел которого был изготовлен из маломанитного вещества латуни. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали магнит, создающий магнитное поле с напряженностью  $H = 3.7$  кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора. Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя. При работе генератора возникает тормозящий момент, который называется электромагнитным моментом  $M_e$ . Электромагнитный момент задается [22] формулой

$$M_e = \frac{pN}{2\pi \cdot 9,81a} \Phi \cdot I_y = K \cdot \Phi \cdot I_y, \text{ в которой } p -$$

число пар полюсов,  $N$  – число проводников обмотки,  $2a$  – число параллельных ветвей,  $\Phi$  – магнитный поток,  $I_y$  – ток якоря. Так как величины  $p$ ,  $N$ ,  $2a$  постоянны для данного устройства,

величина  $K = \frac{pN}{2\pi \cdot 9,81a}$  является постоянной.

Магнитный поток определяется [22] как  $\Phi = BS \cos \alpha$ , где  $B$  – магнитная индукция;  $S$  – площадь контура, пересекаемого векторами магнитной индукции;  $\alpha$  – угол между вектором магнитной индукции и нормалью к поверхности контура. Поскольку якорь замкнут сам на себя,

$$I_y = \frac{E}{R} = \frac{pN}{60aR} n \Phi \text{ (} E \text{ – э.д.с. генератора, } R \text{ – электрическое сопротивление якоря, } n \text{ – частота вращения якоря (ротора)).}$$

После преобразования и замены  $B$  на  $H$  по формуле  $B = \mu_0 \mu H$  ( $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума,  $\mu$  – магнитная проницаемость среды), объединяя все постоян-

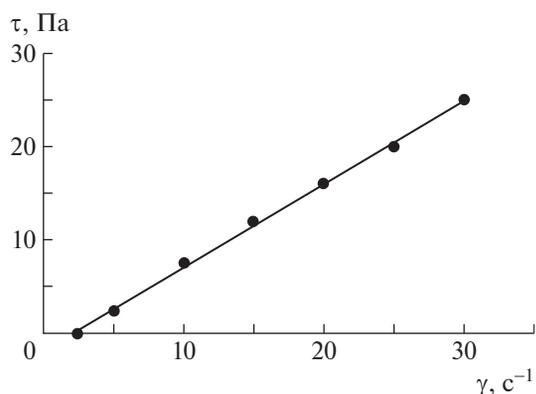


Рис. 2. Корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига.

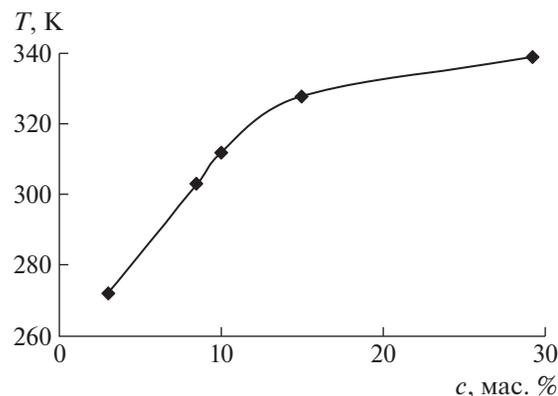


Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры кристаллизации ПВС из водных растворов.

ные, получаем  $M_e = K' \mu^2 H^2 n$ , где  $K' = \frac{\rho^2 N^2}{120\pi \cdot 9.8 l a^2 R} \mu_0^2 S^2 \cos^2 \alpha$ .

Напряженность магнитного поля постоянна. Магнитная проницаемость  $\mu$  некоторых слабо магнитных веществ (воздух, вода, азот) при  $T = 293$  К отличается от единицы в пятом–шестом десятичном знаке после запятой [23]. Следовательно, изменение среды практически не должно влиять на электромагнитный момент, который должен зависеть только от частоты вращения ротора. Для учета электромагнитного момента была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Аналогичные измерения проводили для воды, ДМФА и глицерина. Все данные по электромагнитному моменту совпали. Корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига приведена на рис. 2.

В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемое значение оказывается больше истинного на величину, связанную с электромагнитным моментом. Истинное значение напряжения сдвига для растворов получали как разницу между измеренной величиной и определенной по корректировочной зависимости для одной и той же скорости сдвига. Перед началом измерений все растворы поливинилового спирта выдерживали при 328 К в течение нескольких часов, затем помещали раствор в измерительный узел и термостатировали при 298 К в течение 15 мин. Вязкость определяли в течение 300 с при увеличении скорости сдвига от 0 до 15 с<sup>-1</sup>. Аналогично выполняли эксперимент в магнитном поле. Раствор помещали в измерительный узел, находящийся в магнитном поле, и термостатировали при 298 К в течение 15 мин в

поле. Затем в течение 300 с измеряли вязкость в поле при повышении скорости сдвига от 0 до 15 с<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

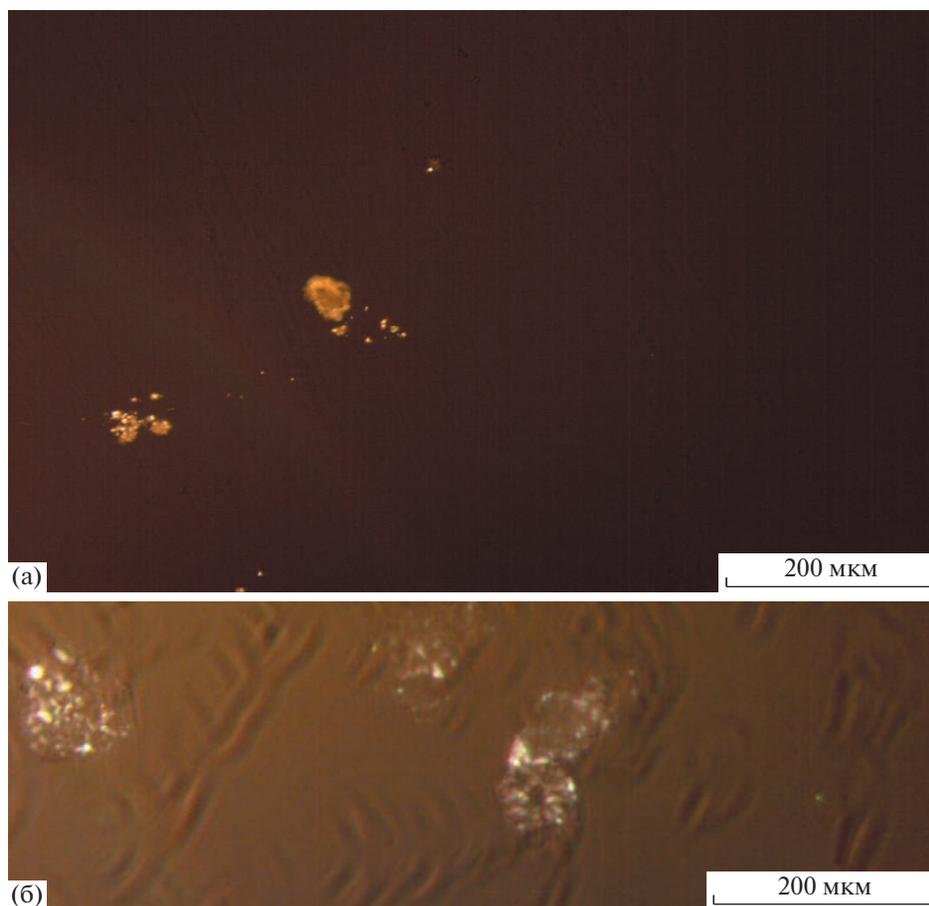
Детальный фазовый анализ системы ПВС–вода был проведен В.И. Клепиным [24]. Было показано, что ПВС в водных растворах кристаллизуется при охлаждении, т.е. данная система характеризуется кристаллическим разделением фаз. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость температуры кристаллизации ПВС из водных растворов. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [24].

Микрофотографии надмолекулярных частиц, образовавшихся в растворах ПВС при их медленном охлаждении в течение нескольких часов приведены на рис. 4. Из данных микроскопии следует, что при фазовом разделении водных растворов ПВС возникают анизотропные образования – кристаллиты.

Типичные зависимости вязкости водных растворов ПВС от скорости сдвига, определенные вне поля показаны на рис. 5. Видно, что при увеличении скорости сдвига вязкость растворов уменьшается, т.е. течение является неньютоновским. Это обусловлено разрушением исходной структуры растворов и ориентацией макромолекул по направлению течения.

Концентрационная зависимость вязкости водных растворов ПВС представлена на рис. 6, из которого следует, что с ростом концентрации вязкость увеличивается, что обусловлено усилением межцепного взаимодействия и образованием ассоциатов макромолекул.

На рис. 7 приведены микрофотографии надмолекулярных частиц, образующихся в растворах ПВС после их деформирования в магнитном поле. После сдвигового деформирования в магнитном поле в растворах ПВС возникают анизодиа-

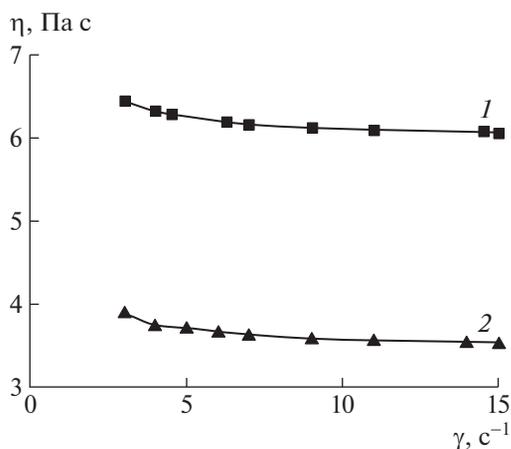


**Рис. 4.** Микрофотографии надмолекулярных частиц, образующихся в растворах ПВС с концентрацией 5.00 (а) и 1.45% (б). Поляриды скрещены.

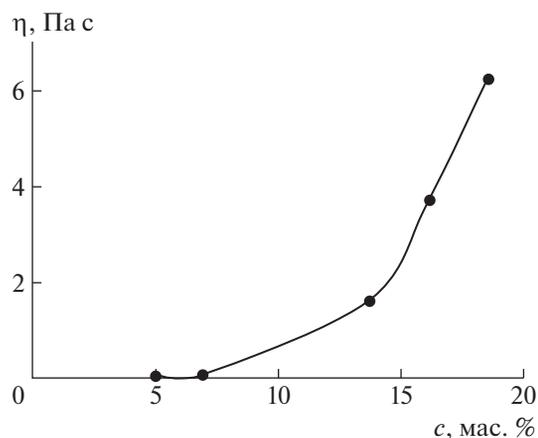
метрические надмолекулярные образования, более крупные, чем образования, появляющиеся вне поля.

В работах [25, 26] показано, что структурообразование в водных растворах ПВС может проис-

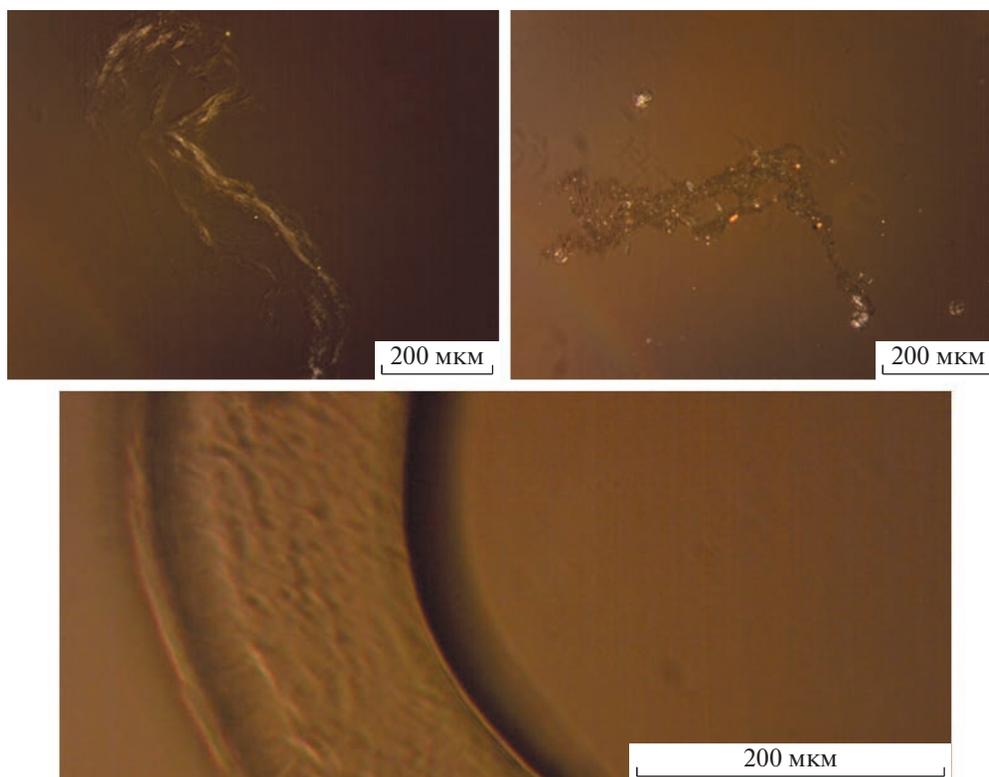
ходить при их длительном (более 1 ч) течении в турбулентном потоке с большой скоростью деформирования. Скорость вращения мешалки при перемешивании растворов ПВС составляла 1500 об/мин. Аналогичные результаты получены



**Рис. 5.** Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПВС.  $c = 18.5$  (1) и  $16.1\%$  (2),  $H = 0$ .



**Рис. 6.** Концентрационная зависимость вязкости растворов ПВС.  $\gamma = 5 \text{ c}^{-1}$ ,  $H = 0$ .

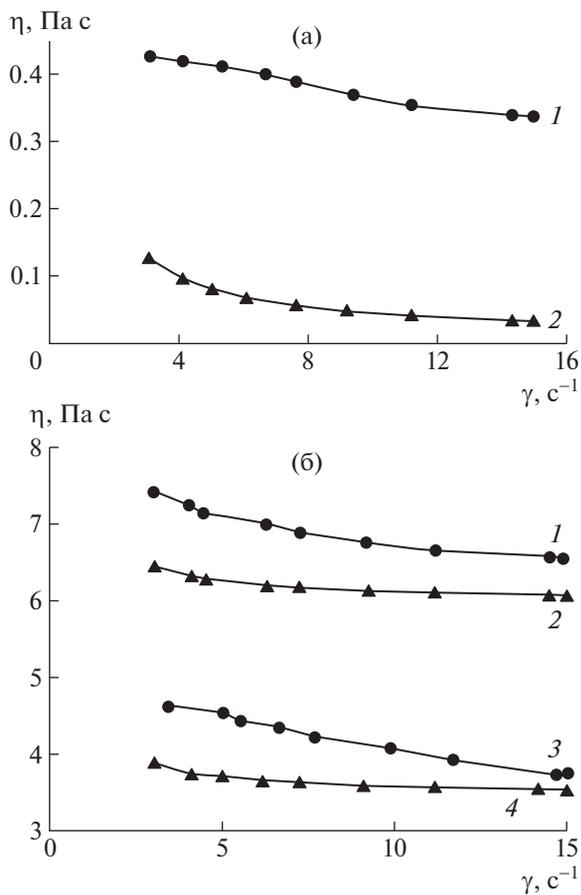


**Рис. 7.** Микрофотографии надмолекулярных частиц, образующихся в растворах ПВС после их деформирования в магнитном поле.  $c = 5.00\%$ ,  $H = 3.7$  кЭ. Поляроиды скрещены.

в работе [27], где скорость перемешивания составляла 2800 об/мин. В настоящей работе течение было ламинарным, скорость сдвига очень мала ( $0-15 \text{ с}^{-1}$ ), а время эксперимента составляло 5 мин. Следовательно, причина возникновения крупных анизотропных надмолекулярных образований заключается не в воздействии гидродинамического поля, а во влиянии магнитного поля. Термостатирование и деформирование растворов в магнитном поле вызывает дополнительную ориентацию макромолекул, усиление межцепного взаимодействия и образование надмолекулярных частиц. Аналогичные данные получены для ряда других систем полимер–растворитель [2, 28, 29]. Указанные изменения должны приводить к увеличению вязкости.

Зависимости вязкости водных растворов ПВС от скорости сдвига, определенные как в магнитном поле, так и вне поля, представлены на рис. 8, из которого следует, что наложение магнитного поля вызывает рост вязкости растворов. Это обусловлено дополнительной ориентацией диамагнитных макромолекул в поле, что приводит к увеличению межцепного взаимодействия и образованию надмолекулярных частиц. Аналогичные изменения обнаружены для ряда других систем полимер–растворитель [2, 3, 28, 29].

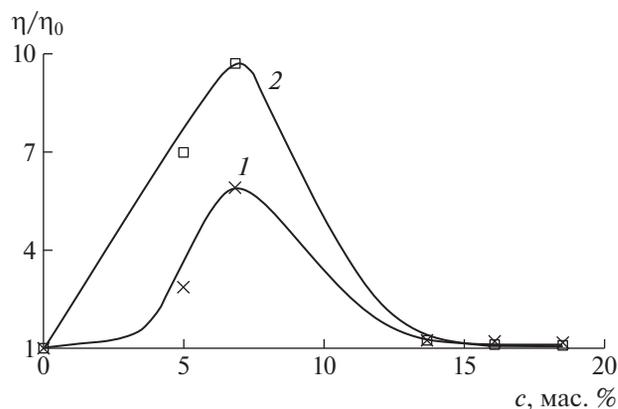
Полученные результаты использованы для построения концентрационной зависимости относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  растворов ПВС ( $\eta$  – вязкость раствора в магнитном поле,  $\eta_0$  – вязкость раствора вне поля). Эта зависимость показана на рис. 9. Видно, что концентрационная зависимость относительной вязкости системы ПВС–вода описывается кривой с максимумом. Аналогичная зависимость обнаружена и для других систем полимер–растворитель [2, 3, 28, 29]. Увеличение относительной вязкости с повышением концентрации обусловлено усилением взаимодействия между макромолекулами ПВС. Дальнейшее уменьшение относительной вязкости с ростом концентрации полимера вызвано образованием флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов в системе и ослабляющей влияние магнитного поля. Действительно, согласно критерию Дебая, при  $c^* \geq 1/[\eta]$  начинается соприкосновение макромолекулярных клубков. Для изученной системы ПВС–вода этот процесс начинается при концентрациях больше 1 г/дл. При дальнейшем повышении концентрации полимера в растворах образуется флуктуационная сетка зацеплений макромолекул. Механизм образования сетки зацепления и ее параметры для системы ПВС ( $M = 1.3 \times 10^5$ )–вода рассмотрены в работе [30] с при-



**Рис. 8.** Зависимости вязкости водных растворов ПВС от скорости сдвига. а:  $c = 6.86$  мас.%,  $H = 3.6$  (1) и 0 кЭ (2); б:  $c = 16.1$  (3, 4) и 18.5 мас. % (1, 2),  $H = 3.6$  (1, 3) и 0 кЭ (2, 4).

менением методов статического и динамического светорассеяния. Обнаружено, что, начиная с концентрации более 0.4 г/дл, в растворах появляются кооперативные диффузионные процессы и возникает флуктуационная полимерная сетка. Число физических узлов (межмолекулярных водородных связей) и простых зацеплений молекул увеличивается с ростом концентрации полимера. Возникающие зацепления не стабильны, но влияют на характер светорассеяния. Среднее расстояние между двумя ближайшими зацеплениями при 298 К составляет около 60 нм. С повышением концентрации ПВС от 0.6 до 3 г/дл густота сетки увеличивается в 6 раз [30]. Именно увеличение плотности сетки препятствует ориентации макромолекул в магнитном поле.

С ростом скорости сдвига влияние ориентационных процессов на относительную вязкость увеличивается. Так, для расплавов полимеров установлено [1], что механическое воздействие (деформации растяжения, сдвига) приводит к следующим явлениям: уменьшается индукцион-



**Рис. 9.** Концентрационные зависимости относительной вязкости системы ПВС – вода.  $\dot{\gamma} = 5$  (1) и  $10 \text{ c}^{-1}$  (2).

ный период кристаллизации; повышается температура кристаллизации (на десятки градусов); увеличивается скорость роста зародышей на два–четыре порядка; возрастает скорость нуклеации на один–два порядка; уменьшается критический размер зародышей новой фазы. Наиболее интенсивно динамическое структурообразование проявляется в области умеренно концентрированных растворов [31]. В работах [32–34] проведены систематические исследования кристаллизации полиэтилена из текущих растворов. Обнаружено, что при течении скорость кристаллизации возрастает на несколько десятичных порядков. Ускорение кристаллизации при повышении скорости течения было также обнаружено в растворах полипропилена, полиэтиленоксида [35], поли-*n*-фенилентерфталамида [36]. При наложении магнитного поля ориентация макромолекул усиливается, что способствует дополнительному образованию и росту зародышей новой фазы. Все эти процессы приводят к увеличению относительной вязкости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые изучены реологические свойства системы кристаллизующийся полимер–растворитель в магнитном поле. Обнаружено, что магнитное поле приводит к увеличению вязкости системы ПВС–вода. Это обусловлено дополнительной ориентацией диамагнитных макромолекул в поле, что приводит к увеличению межцепного взаимодействия и образованию надмолекулярных частиц. Концентрационная зависимость относительной вязкости описывается кривой с максимумом. Возрастание относительной вязкости с повышением концентрации обусловлено усилением взаимодействия между макромолекулами ПВС. Причиной дальнейшего уменьшения относительной вязкости с ростом концентрации

полимера является образование флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов в системе и ослабляющей влияние магнитного поля. Наложение магнитного поля приводит к изменению морфологии и увеличению размеров образующихся в растворах надмолекулярных частиц.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vshivkov S.A.* Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields. Newcastle: Cambridge Scholars Publ., 2019.
2. *Vshivkov S., Rusinova E.* // Liquid Crystals. / Ed. by Pankaj Kumar Choudhury, Abdel-Baset M.A. Ibrahim. London: IntechOpen, 2022. P. 1.
3. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V.* // Polymer Rheology / Ed. by J.L. Rivera-Armenta, B.A. Salazar Crus. London: InTechOpen, 2018. P. 3.
4. *Kimura T.* // Polym. J. 2003. V. 35. № 11. P. 823.
5. *Moore J.S., Stupp S.I.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
6. *Yamato M., Kimura T.* // Polymers. 2020. V. 12. № 7. P. 1491.
7. *Kimura T., Yamato M., Koshimizu W., Koike M., Kawai T.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 2. P. 858.
8. *Yamagishi A., Takeuchi T., Higashi T., Date M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1989. V. 58. № 7. P. 2280.
9. *Kawai T., Kimura T.* // Polymer. 2000. V. 41. № 1. P. 155.
10. *Ezure H., Kimura T., Ogawa S., Ito E.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3600.
11. *Kimura T., Kawai T., Sakamoto Y.* // Polym. Commun. 2000. V. 41. № 2. P. 809.
12. *Sata H., Kimura T., Ogawa S., Yamato M., Ito E.* // Polymer. 1996. V. 37. № 10. P. 1879.
13. *Guo C., Kaufman L.J.* // Biomaterials. 2007. V. 28. № 6. P. 1105.
14. *Naga N., Saito Y., Noguchi K., Takahashi K., Watanabe K., Yamato M.* // Polym. J. 2016. V. 48. № 144. P. 709.
15. *Naga N., Ishikawa G., Noguchi K., Takahashi K., Watanabe K., Yamato M.* // Polymer. 2013. V. 54. № 2. P. 784.
16. *Родин Ю.П.* // Механика композитных материалов. 1991. № 3. С. 490.
17. *Kimura T.* // Mater. Trans. 2003. V. 44. № 12. P. 2520.
18. *Мирошниченко В.Ф., Семенюк Н.И.* // Пласт. массы. 1970. № 10. С. 35.
19. *Вишивков С.А., Русинова Е.В., Абу Салех А.С.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1349.
20. *Vshivkov S.A., Zhernov I.V., Nadol'skii A.L., Mizunov A.S.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 4. P. 465.
21. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
22. *Сивухин Д.И.* Общий курс физики. М.: Физматлит, 2004. Т. 3.
23. *Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г.* Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1988.
24. *Klenin V.I.* Thermodynamics of Systems Containing Flexiblechain Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1999.
25. *Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 389.
26. *Колниболотчук Н.К., Кленин В.И., Френкель С.Я.* // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 5. С. 865.
27. *Yamaura K., Matsuzawa S., Go Y.* // Kolloid. Z. Z. Polymere. 1970. V. 240. № 1–2. P. 820.
28. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.* // Polymer Science. A. 2012. V. 54. № 11. P. 827.
29. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.* // Eur. Polym. J. 2014. V. 59. № 3. P. 326.
30. *Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1035.
31. *Natsusawa Sh., Umeda G.* // Makromol. Chem. 1979. V. 180. P. 2009.
32. *Pennings A.J., Kiel A.M.* // Koll. Z. Z. Polym. 1965. V. 205. № 2. P. 160.
33. *Pennings A.J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. № 2. P. 389.
34. *Pennings A.J., Van der Mark J.M.A., Booij H.C.* // Kolloid. Z. Z. Polym. 1970. V. 236. № 1. P. 99.
35. *McHugh A.J.* In Integration of Fundamental Polymer Science Technology-2. Proceedings of Int. Meet. 1988. P. 371.
36. *Takahashi T., Jamamoto H., Juone K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 1. P. 115.

УДК 541.64:536.4:547.458

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА–ВОДА–ЭТАНОЛ

© 2023 г. С. А. Вшивков<sup>а,\*</sup>, Е. В. Русинова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет  
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Россия

\*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

Изучены структура и фазовые переходы при нагревании системы гидроксипропилцеллюлоза–смешанный растворитель вода/этанол. С увеличением содержания этанола в смешанном растворителе растворы гидроксипропилцеллюлозы расслаиваются при более высоких температурах. При содержании этанола более 50% фазовое разделение системы не происходит при нагревании до 400 К. Методом спектра мутности определены размеры ассоциатов макромолекул в растворе.

DOI: 10.31857/S2308112023700323, EDN: UZFGTV

### ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза – один из наиболее распространенных природных полимеров, который широко используется в различных областях народного хозяйства. Водные растворы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) являются системами с сильными водородными связями. Сама вода – специфический растворитель с очень развитой структурой [1]. Молекула воды может участвовать в образовании четырех водородных связей с энергией 20 кДж/моль. С повышением температуры происходит частичное разрушение квазикристаллической решетки воды и заполнение полостей структуры ее свободными молекулами. В работе [2] показано, что ассоциат минимального размера (кластер) состоит из шести молекул воды. Однако размеры ассоциатов могут достигать порядка 100 мкм. Доля неспецифического взаимодействия в воде составляет всего 7% [1]. Взаимодействия ГПЦ с водой разделяют на два вида: гидрофильная гидратация с образованием водородных связей между полимером и растворителем, а также “гидрофобная гидратация” самой воды [1], заключающаяся в уплотнении структуры воды при проникновении в ее ажурные пустоты неполярных молекул или их фрагментов. При взаимодействии ГПЦ с водой наблюдаются экзотермический эффект и отрицательные значения энтропии растворения за счет дополнительного структурирования [3]. В работах [3–14], посвященных исследованию фазового равновесия системы ГПЦ–вода, приведены значения НКТР этой системы. Одна из причин расслаивания при

нагревании – разрушение уплотненной структуры воды вокруг гидрофобных фрагментов полимера [15]. О роли гидрофобной гидратации в фазовом разделении систем с НКТР говорится и в работах [16, 17]. Молекулы этанола также способны образовывать водородные связи, но в этаноле существуют только короткие цепочечные агрегаты. При 293 К ассоциаты этилового спирта содержат в среднем четыре–пять молекул [18]. Неспецифические взаимодействия в этаноле достигают 43% [1].

Структура водных растворов этанола была изучена в ряде работ. Д.И. Менделеевым [19] определены гидраты следующих составов в водно-спиртовых растворах:  $C_2H_5OH + 12H_2O$  (при 17.56 мас. %, 21.2 об. % спирта),  $C_2H_5OH + 3H_2O$  (при 46.0 мас. % спирта),  $3C_2H_5OH + H_2O$  (при 88.46 мас. % спирта). В работах [18, 20] указывается, что при увеличении концентрации этанола образуются линейные ассоциаты спирта различной длины, окруженные непрерывной сеткой молекул воды. Аналогичные данные приводятся в работах [21, 22]. Использование этанола вместо воды в качестве растворителя ГПЦ приводит к смене механизма растворения с энергетического (для воды) на энтропийный (для этанола) [3]. При этом для системы ГПЦ–этанол НКТР не обнаружена в широком диапазоне температур.

В табл. 1 приведены физические константы растворителей и массовая доля полимера  $\omega_2^*$ , при которой образуется ЖК-фаза. Как видно, чем ниже потенциал ионизации и, следовательно, выше поляризуемость и способность к отдаче электро-

**Таблица 1.** Физические константы растворителей и массовая доля  $\omega_2^*$  ГПЦ ( $M_\eta = 0.95 \times 10^5$ ), при которой образуется ЖК-фаза при 298 К

Растворитель	Потенциал ионизации, эВ [24]	Акцепторное число [25]	$\omega_2^*$ [26]
ДМАА	$\leq 9.65 \pm 0.03$	13.6	0.45
Этанол	$10.25 \pm 0.03$	37.1	0.44
Вода	$12.59 \pm 0.03$	54.8	0.25

нов и чем меньше акцепторное число, обуславливающее более легкую отдачу электрона звеньям молекул эфира целлюлозы, тем выше концентрация полимера, при которой в системе образуется ЖК-фаза и растворяющая способность растворителя. Совокупность рассмотренных данных свидетельствует о том, что этанол является более хорошим растворителем ГПЦ, чем вода.

Таким образом, ГПЦ в отличие от многих других эфиров целлюлозы хорошо растворяется как в воде, так и в этаноле. И в водных, и в этанольных растворах ГПЦ образует ЖК-фазы [3, 6–14]. Однако водные растворы ГПЦ расслаиваются при нагревании в интервале 300–315 К, а для растворов ГПЦ в этаноле фазового расслаивания не обнаружено при нагревании до 400 К. Причина такого поведения растворов ГПЦ заключается в различии в структуре систем ГПЦ–вода и ГПЦ–этанол. В этой связи целью настоящей работы явилось изучение влияния содержания этанола в смешанном растворителе вода–этанол на структуру и аморфное расслаивание при нагревании системы ГПЦ–вода/этанол.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

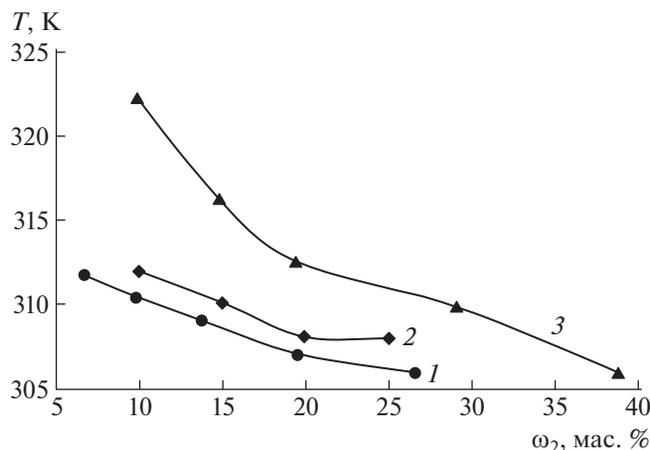
В работе исследовали образец ГПЦ марки Klucel-JF фирмы “Hercules” с  $M_\eta = 3.2 \times 10^5$  и степенью замещения, равной 3.0. Растворителями служили свежеперегнанная дистиллированная вода и абсолютированный этанол [27]. О чистоте растворителей судили по показателям преломления, которые определяли с помощью рефрактометра “Аббе NAR-2T”. Для построения пограничных кривых систем ГПЦ–вода/этанол и ГПЦ–вода использовали метод точек помутнения, предложенный Алексеевым [3]. Растворы ГПЦ готовили при 298 К в течение нескольких суток. Запаянные ампулы с растворами помещали в жидкостной термостат при 298 К и начинали нагревать с постоянной скоростью 12 град/ч. За температуру фазового перехода  $T_\phi$  принимали температуру начала помутнения. Погрешность измерения  $T_\phi$  составляла  $\pm 0.2$  К. Размеры рассеивающих свет частиц находили методом спектра мутности,

основанным на определении дисперсии рассеянного света систем. Метод предложен W. Heller с сотрудниками [28, 29] и развит В.И. Клепиным с сотрудниками [30]. Оптическую плотность измеряли в видимой части спектра от 400 до 660 нм с помощью спектрофотометра СФ-56. Спектральная зависимость оптической плотности  $A$  определяется уравнением Ангстрема [30]:  $A \sim \lambda^{-n}$ , где  $\lambda$  – длина волны проходящего света;  $n$  – волновой экспонент,  $n = d \lg A / d \lg \lambda$ . Величина  $n$  зависит от размера рассеивающих свет частиц  $r_w$  и связана с параметром  $\alpha = 2\pi r_w / \lambda_{cp}$  и относительным показателем преломления  $m_{отн} = n_d \text{ полимера} / n_d \text{ растворителя}$ . Величина  $\lambda_{cp} = \lambda_0 / n_{d \text{ растворителя}}$  ( $\lambda_0$  – длина волны света в вакууме, отвечающая середине прямолинейного участка графика  $\lg A - \lg \lambda$ ,  $r_w$  – средневзвешенный радиус частицы). По наклону прямых  $\lg A - \lg \lambda$  находили  $n$  и затем с помощью таблиц [30] параметр  $\alpha$  для данного  $m_{отн}$ . Оптическую плотность растворов измеряли при 293 К. Абсолютная погрешность определения оптической плотности в диапазоне 0.02–0.13 составляла  $\pm 0.005$ .

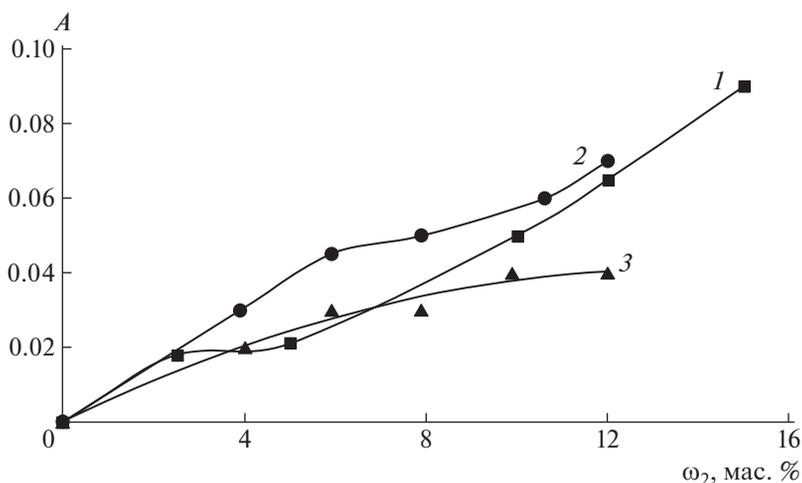
Поскольку литературные данные о показателе преломления  $n_d$  ГПЦ отсутствовали, он был рассчитан [31] методом Фогеля [32]. Согласно Фогелю, молекулярная рефракция полимера  $MR = n_d \text{ полимер} m$ , где  $m$  – молекулярная масса звена,  $n_d \text{ полимер}$  – показатель преломления полимера. В книге [32] приведены следующие групповые вклады в молекулярную рефракцию для  $\lambda = 589$  нм:  $R_{CH_3} = 17.66$ ,  $R_{CH_2} = 20.64$ ,  $R_{CH} = 23.49$ ,  $R_{O \text{ ацетальный}} = 22.99$ ,  $R_{OH \text{ вторичный}} = 23.95$ ,  $R_{O \text{ эфир}} = 23.18$ . Рассчитанные по этим данным молекулярная рефракция  $MR$  и показатель преломления  $n_d = MR/m$  составили для ГПЦ 510.83 и 1.52 соответственно. Полученное значение  $n_d$  удовлетворительно согласуется с показателями преломления эфиров целлюлозы при 294 К: 1.54 (ацетат целлюлозы, частично омыленный), 1.501 (нитроцеллюлоза), 1.47–1.52 (бензилцеллюлоза), 1.479 (этилцеллюлоза), 1.497 (метилцеллюлоза при 298 К) [33]. Литературное значение  $n_d$  для гидроксипропилцеллюлозы равно 1.534 [34].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена концентрационная зависимость температуры фазового перехода при нагревании для растворов ГПЦ в воде и в смешанном растворителе вода/этанол. Как следует из рис. 1, при увеличении содержания этанола в смешанном растворителе повышается температура фазового перехода. Добавление этанола, хорошего растворителя ГПЦ, к воде и нагревание приводит к разрушению уплотненной структуры воды вокруг гидрофобных фрагментов полимера, т.е. к уменьшению гидрофобной гидратации, и



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость температуры фазового перехода для растворов ГПЦ в воде и в смешанном растворителе вода/этанол при содержании этанола 0 (1), 15 (2) и 20 об. % (3).

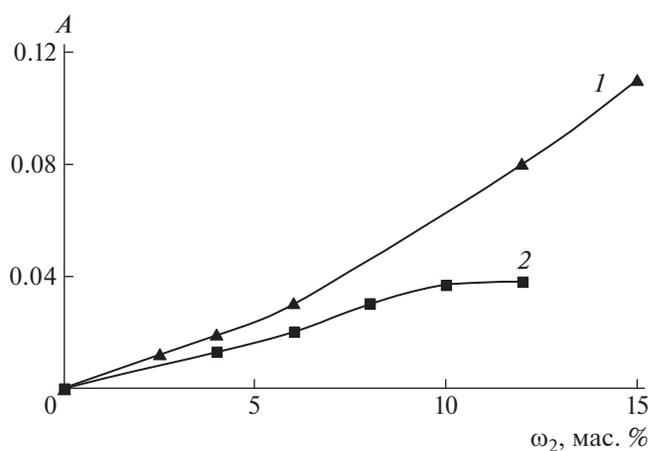


**Рис. 2.** Концентрационная зависимость оптической плотности для систем ГПЦ–вода (1) и ГПЦ–вода/этанол с содержанием этанола 25 (2) и 50 об. % (3).  $\lambda = 550$  нм.

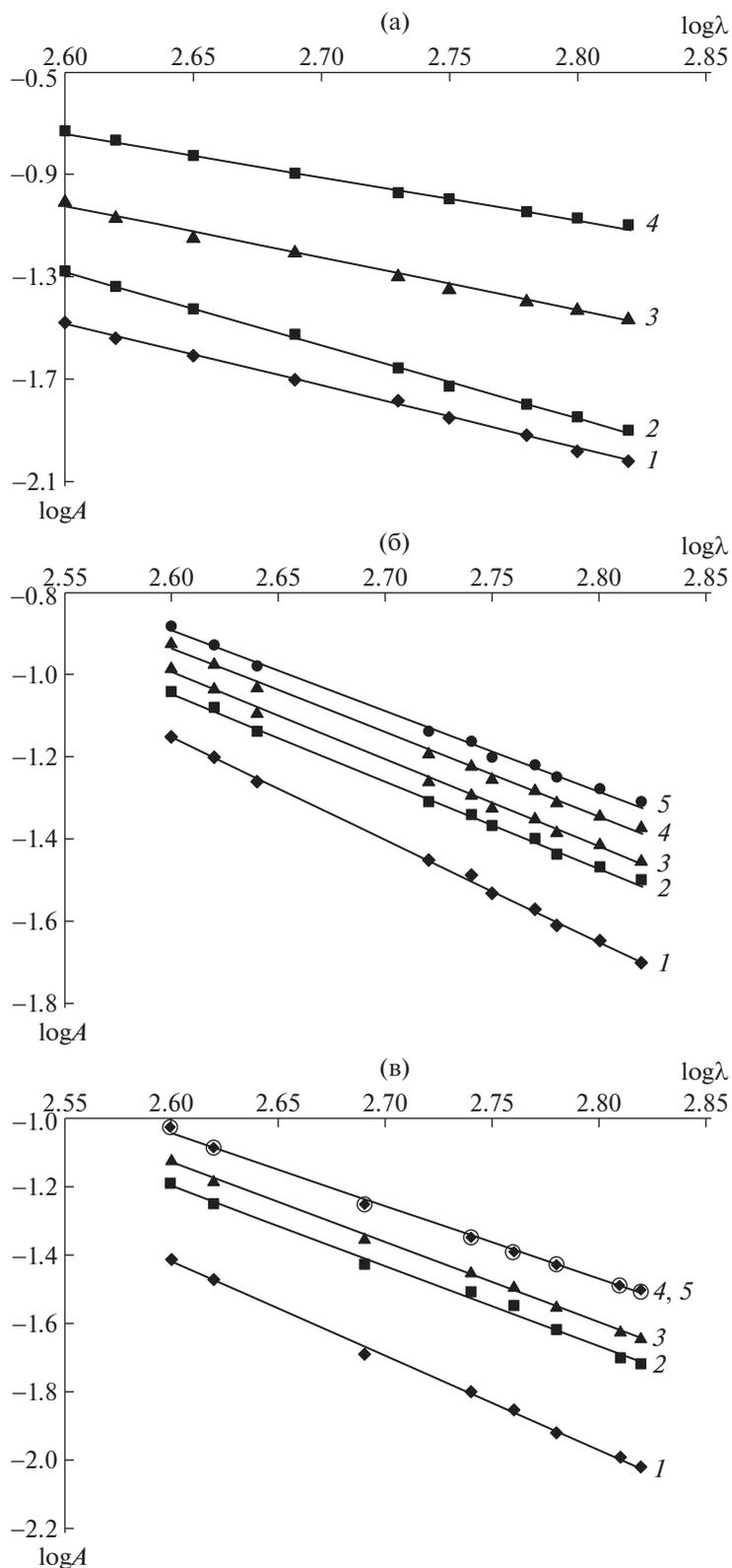
температура фазового разделения увеличивается. При содержании этанола в смешанном растворителе 50 и 80% фазовое расслаивание вообще не обнаружено при нагревании до 400 К.

Типичные концентрационные зависимости оптической плотности систем: ГПЦ–вода и ГПЦ–вода/этанол представлены на рис. 2 и 3. Видно, что с повышением концентрации ГПЦ наблюдается рост оптической плотности. Это свидетельствует об увеличении размеров рассеивающих свет частиц, т.е. об образовании ассоциатов макромолекул вследствие усиления межцепного взаимодействия.

Типичные зависимости оптической плотности водных растворов ГПЦ от логарифма длины волны, необходимые для расчета радиусов рассеивающих свет частиц  $r_w$ , приведены на рис. 4. Аналогичные зависимости определены для растворов



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость оптической плотности для систем ГПЦ–вода/этанол с содержанием этанола 9 (1) и 80 об. % (2).  $\lambda = 550$  нм.



**Рис. 4.** Зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны света для систем ГПЦ–вода (а) и ГПЦ–вода/этанол состава 75 : 25 (б) и 50 : 50 об. % (в). а:  $\omega_2 = 0.025$  (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.12 (4); б, в:  $\omega_2 = 0.04$  (1), 0.06 (2), 0.08 (3), 0.10 (4), 0.12 (5).

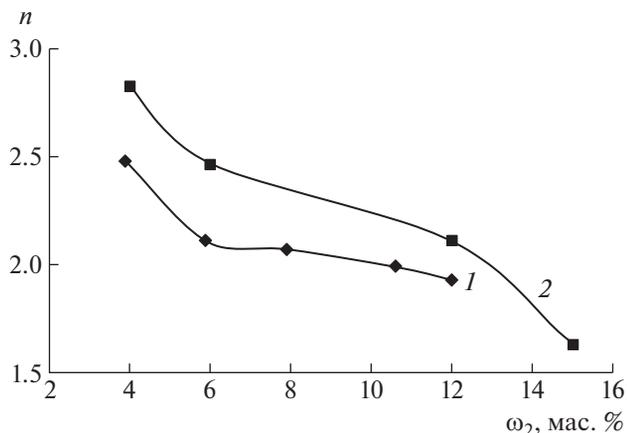


Рис. 5. Зависимость параметра  $n$  от концентрации ГПЦ и в смешанном растворителе вода/этанол с содержанием этанола 25 об. % (1) и в воде (2).

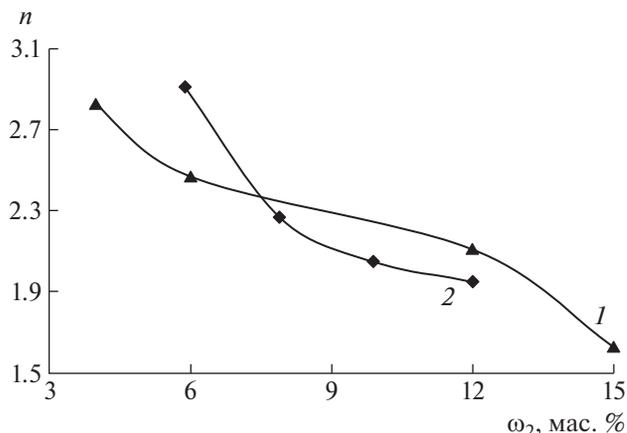


Рис. 6. Зависимость параметра  $n$  от концентрации ГПЦ в смешанных растворителях вода/этанол состава 50 : 50 (1) и 91 : 9 об. % (2).

ГПЦ в смешанных растворителях вода/этанол состава 91 : 9 и 20 : 80 об. %. Рассчитанные по этим данным концентрационные зависимости параметра  $n$  для системы ГПЦ–вода/этанол показаны на рис. 5 и 6.

С повышением концентрации полимера величина  $n$  уменьшается. Параметр  $n$  обратно пропорционален размеру рассеивающих свет частиц [30], следовательно, с увеличением концентрации ГПЦ в смешанном растворителе размеры частиц растут.

На рис. 7 представлена зависимость радиуса рассеивающих свет частиц  $r_w$  от концентрации этилового спирта в смешанном растворителе вода/этанол. Для анализа полученных данных были рассчитаны среднеквадратичные расстояния между концами цепей ГПЦ  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ . Расчеты про-

водили по уравнению  $(\bar{h}^2)^{1/2} = \sqrt{NA}$ , где  $A$  – сегмент Куна ( $A = 21.4$  нм [35]),  $N$  – число сегментов в макромолекуле. Число сегментов находили из контурной длины цепей  $L$ , которую вычисляли по формуле  $L = xl$ , где  $l$  – длина целлобиозного остатка, равная 1.03 нм [35],  $x$  – число целлобиозных остатков в макромолекуле. Контурная длина и среднеквадратичное расстояние между концами цепи ГПЦ составили  $L = 490$  нм и  $(\bar{h}^2)^{1/2} = 100$  нм, а радиус рассеивающих свет частиц  $r_w = (\bar{h}^2)^{1/2} / 2 = 50$  нм. Из рис. 7 следует, что в растворах ГПЦ с концентрацией  $\omega_2 = 0.04$  рассеивающие свет частицы состоят из 2–3 макромолекул, и размеры таких ассоциатов практически не меняются с повышением содержания этанола в смешанном растворителе. С ростом концентрации ГПЦ в растворе размеры ассоциатов увеличиваются, что

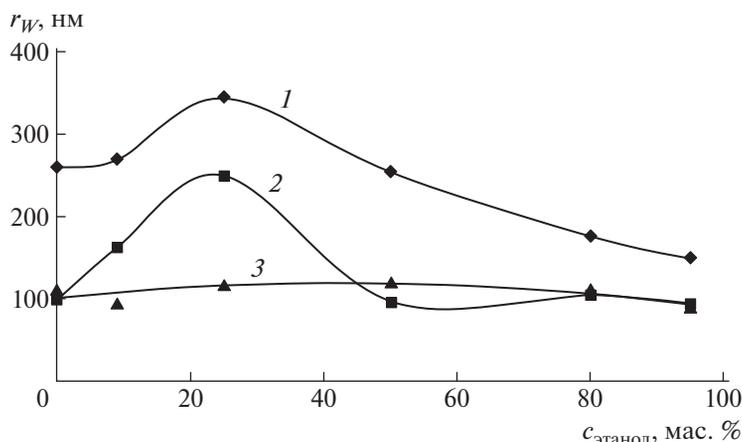
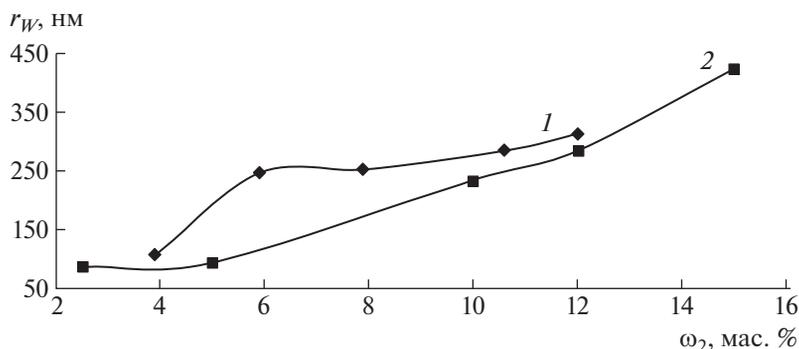


Рис. 7. Зависимость размера рассеивающих свет частиц  $r_w$  от концентрации этилового спирта в смешанном растворителе вода/этанол для растворов ГПЦ с концентрацией 12 (1), 6 (2) и 4% (3).  $T = 293$  К.



**Рис. 8.** Зависимость размера рассеивающих свет частиц от массовой доли ГПЦ в смешанном растворителе с содержанием этанола 25 об. % (1) и в воде (2).

обусловлено усилением межцепного взаимодействия. Зависимость размера ассоциатов от концентрации этанола описывается кривой с максимумом при содержании этанола 25 об. %. При добавлении этанола в воду его молекулы встраиваются в пустоты структуры воды, что приводит к уменьшению энтропии системы вода–этанол и к выделению тепла, т.е.  $\Delta S$  и  $\Delta H$  смешения спирта с водой отрицательны [36]. Минимальное значение  $\Delta H$  отвечает концентрации этанола  $c \approx 25$  об. %. Именно при такой концентрации спирта образуются гидраты  $C_2H_5OH + 12H_2O$  [19]. Сильные взаимодействия молекул воды и этанола приводят к ухудшению взаимодействия смешанного растворителя с ГПЦ. В результате усиливаются взаимодействия между макромолекулами и увеличиваются размеры ассоциатов. При дальнейшем увеличении концентрации этанола происходит разрушение структуры смешанного растворителя: образуются линейные ассоциаты молекул спирта различной длины, окруженные молекулами воды, и энтропия системы вода–этанол увеличивается [36]. Это способствует усилению взаимодействия смешанного растворителя с ГПЦ и уменьшению размеров ассоциатов макромолекул.

Зависимость размера рассеивающих свет частиц от концентрации ГПЦ в растворе представлена на рис. 8. С увеличением концентрации ГПЦ в смешанном растворителе размер рассеивающих свет частиц растет, что обусловлено ассоциацией макромолекул. Аналогичная зависимость обнаружена и для растворов ГПЦ в смешанном растворителе с содержанием этанола 9 об. %. При содержании этанола 25 об. % наблюдается заметный рост размеров рассеивающих свет частиц, что обусловлено сильным взаимодействием молекул воды и этанола в смешанном растворителе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены структура и фазовые переходы при нагревании системы гидроксипропилцеллюлоза–смешанный растворитель вода/этанол. С увеличением содержания этанола в смешанном растворителе растворы ГПЦ расслаиваются при более высоких температурах. При содержании этанола более 50% фазовое разделение системы не наблюдается при нагревании до 400 К.

Измерена оптическая плотность и рассчитаны размеры рассеивающих свет частиц для растворов ГПЦ в воде и в смешанном растворителе в зависимости от концентрации полимера и от соотношения этанол : вода. С повышением концентрации полимера оптическая плотность и размеры частиц возрастают, что свидетельствует об ассоциации макромолекул. В растворах ГПЦ с концентрацией  $\omega_2 = 0.04$  рассеивающие свет частицы состоят из двух–трех макромолекул, и размеры таких ассоциатов практически не меняются с увеличением содержания этанола в смешанном растворителе. При концентрации ГПЦ  $\omega_2 = 0.06$  и  $0.12$  зависимость размера частиц от концентрации этанола описывается кривой с максимумом при содержании спирта 25 об. %, что обусловлено сильным взаимодействием молекул воды и спирта.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
2. Michaelides A., Morgenstern K. // Nature Materials. 2007. Т. 6. P. 597.
3. Vshivkov S.A., Adamova L.V., Rusinova E.V., Safonov A.P., Dreval' V.E., Galyas A.G. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 5. P. 578.
4. Hirai K., Baba Y., Kagamoto A., Fujishiro R. // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1972. V. 22. P. 75.
5. Newman S., Krigbaum W.R., Carpenter D.K. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 5. P. 648.
6. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 34. P. 97.

7. *Furusawa K., Tagawa T.* // *Colloid Polym. Sci.* 1985. V. 263. P. 353.
8. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.* // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 59. № 3. P. 326.
9. *Kulichikhin V.G., Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Picken S.J., Mendes E.* // *Polymer Science. A.* 2011. V. 53. № 9. P. 748.
10. *Gray D.G.* // *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1983. V. 37. P. 179.
11. *Fisher H., Murray M., Keller A., Odell J.A.* // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. № 23. P. 4624.
12. *Furusawa K., Tagawa T.* // *Colloid Polym. Sci.* 1985. V. 263. P. 353.
13. *Guido S.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 13. P. 4530.
14. *Larez V.C., Crescenzi V., Ciferri A.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 5280.
15. *Fortin S., Charlet G.* // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 5. № 8. P. 2286.
16. *Costas M., Patterson D.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1985. V. 81. № 10. P. 2381.
17. *Тагер А.А., Сафронов А.П., Березюк Е.А., Галаев И.Ю.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1991. Т. 32. № 8. С. 572.
18. *D'Angelo M., Onori G., Santucci A.* // *J. Chem. Phys.* 1994. P. 3107.
19. *Менделеев Д.* Исследование водных растворов по удельному весу. СПб.: Тип. В. Демакова. 1887. С. 381.
20. *Wakisaka A., Matsuura Kazuo* // *J. Mol. Liq.* 2006. V. 129. № 1. P. 25.
21. *Petong P., Pottel R., Kaatze U.* // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104. № 32. P. 7420.
22. *Takaizumi K., Wakabayashi T.* // *J. Solution Chem.* 1997. V. 26. P. 927.
23. *Шостка В.И., Шостка Н.В., Вершицкий В.И.* // V Междунар. конференция и молодежная школа "Информационные технологии и нанотехноло-  
гии" (ИТНТ-2019). Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2019. С. 128.
24. *Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского, В.А. Рабиновича. М.; Л.: Химия, 1966. Т. 1.*
25. *Burger K.* *Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aquous Solvents.* Budapest: Akademiai Kiado, 1983.
26. *Vshivkov S.A.* *Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields.* Newcastle: Cambridge Scholars Publ., 2019.
27. *Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E.* *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.* New York: Interscience, 1955.
28. *Heller W., Pangonis W.L.* // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. № 3. P. 498.
29. *Heller W.* // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. № 9. P. 2700.
30. *Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И.* *Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем.* Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
31. *Vshivkov S.A., Galyas A.G., Kutsenko L.I., Tyukova I.S., Terziyan T.V., Shepetun A.V.* // *Polymer Science A.* 2011. V. 53. № 1. P. 1.
32. *Van Krevelen D.W.* *Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure.* London; New York: Elsevier, 1972.
33. *Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е.* *Справочник по химии полимеров.* Киев: Наукова думка, 1971.
34. *Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1–3.*
35. *Куличихин В.Г., Голова Л.К.* // *Химия древесины.* 1985. № 3. С. 9.
36. *Тагер А.А.* *Основы учения о растворах неэлектролитов.* Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.

УДК 541(64+183)

## ПЕРЕОСМЫСЛЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ НА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2023 г. **В. А. Даванков<sup>а</sup>**, **З. К. Блиникова<sup>а</sup>**, **А. Ю. Попов<sup>а</sup>**, **Ю. А. Давидович<sup>а</sup>**,  
**М. П. Цюрупа<sup>а,\*</sup>**

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: mts@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

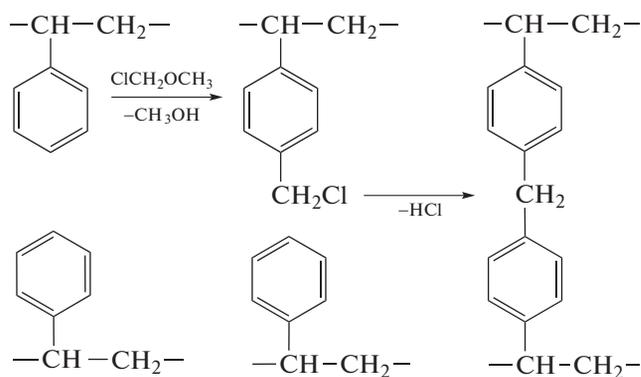
Принята к публикации 10.01.2023 г.

Обсуждаются изотермы сорбции/десорбции азота при 77 К и паров бензола при 293 К на различных сверхсшитых полистирольных смолах. Форма изотерм  $N_2$  для всех образцов идентична и характеризуется крутым подъемом адсорбционной ветви при низком относительном давлении  $p/p_0$ , а также последующим менее крутым наклоном ветви при увеличении относительного давления. Изотерма адсорбции бензола имеет слабовыраженный выпуклый начальный участок со значительным увеличением емкости сорбента при повышении относительного давления. Высказано предположение, что подъем изотермы в обоих случаях отражает релаксацию внутреннего напряжения с одновременным увеличением объема сетки. Различие между двумя типами изотерм обусловлено тем фактом, что в сетке, охлажденной до 77 К, напряжение больше и начальный объем образца сильнее сжат. Адсорбция азота и бензола при относительном давлении 0.95, — это величины одного порядка, что указывает на сходную степень набухания сверхсшитого полистирола в обоих сорбатах. Адсорбционное поведение сверхсшитых полимеров типа PIM (Polymers of Intrinsic Microporosity) управляется теми же эффектами.

DOI: 10.31857/S2308112023700347, EDN: UZIJYG

### ВВЕДЕНИЕ

Семейство сверхсшитых полимеров появилось вслед за многочисленными публикациями, касающимися необычной структуры, поразительных свойств и полезного практического применения сверхсшитого полистирола. Несмотря на то что впервые этот полимер был получен давно [1], интерес к нему постоянно растет. Основной принцип получения сверхсшитого ПС заключается в сшивании полистирольных цепей в растворе или в набухом состоянии большим числом длинных жестких “мостиков-распорок”. Например, сшиванием набухшего сополимера стирола с дивинилбензолом монохлордиметилловым эфиром по реакции Фриделя–Крафтса оказалось возможным соединить каждое фенильное кольцо одной или даже несколькими метиленовыми группами с соседними фенилами:



Сшивание набухших полистирольных цепей многими мостиками-распорками приводит к получению жестких, ажурных однофазных сверхсшитых полистирольных сеток, которые обладают двумя основными свойствами: высокой пористостью в сухом состоянии и способностью набухать в любых жидких и газообразных средах. Эти поразительные свойства сверхсшитых поли-

стирольных сеток являются логичным следствием самого принципа их получения.

Действительно, при сшивании мостики-распорки фиксируют в пространстве разреженную структуру сольватированных полистирольных цепей, в результате чего образуется набухший гель. Когда растворитель удаляется из геля, цепи стремятся достичь более плотной упаковки. Несомненно, сохранение нанопористой разреженной структуры с нарушенными связями между близко расположенными сегментами цепей было бы чрезвычайно невыгодным с термодинамической точки зрения. В сущности, распорки препятствуют процессу сжатия сетки при удалении растворителя. В результате баланса сил притяжения и сопротивления в сетке возникают внутренние напряжения, проявляющиеся в виде искаженных валентных углов и длины связей. В какой-то момент эти напряжения останавливают сжатие сетки. Таким образом, в однофазной сверхсшитой сетке остается большой свободный объем (0.20–0.23 см<sup>3</sup>/г в сетках на основе сополимеров стирола с ДВБ), который можно рассматривать как реальную нанопористость нового типа. Здесь уместно прояснить термин “пористость нового типа”. Во-первых, в однофазной сверхсшитой сетке нет границы раздела двух фаз в виде поверхности [2]. Во-вторых, в такой сетке нет пор, которые можно было бы вообразить в виде полых цилиндров, сферических пустот или щелей со сплошными стенками. В однофазном сверхсшитом полимере “пора” представляет собой пространство между сегментами цепей и мостиками. Благодаря напряженной разреженной структуре и отсутствию стеклообразного состояния, полимер отвечает на температуру, механическую нагрузку и взаимодействие с любыми инородными молекулами подстройкой своего объема.

Отметим, что весь внутренний объем сверхсшитых полистирольных сеток доступен молекулам сорбата, и поэтому сетки обладают высоким адсорбционным потенциалом. Сорбируя пары, сухая сжатая и напряженная сетка сверхсшитого ПС стремится вернуться к тому объему, в котором завершился процесс ее формирования и который характеризуется наименьшими отклонениями от равновесных конформаций полистирольных цепей. Поскольку в рыхлой сетке взаимодействия полимер–полимер ослаблены, даже слабые взаимодействия полимера с парами (включая пары нерастворителей, такие как метанол, гексан, азот и другие) облегчают релаксацию внутренних напряжений за счет увеличения объема сетки, т.е. ее набухания.

Структура и свойства сверхсшитого ПС, а также сверхсшитых полимеров типа MOF, COF, PIM и других подробно описаны в основополагающей книге [3].

В настоящей работе рассмотрены изотермы адсорбции/десорбции газа на нескольких типах сверхсшитых полистирольных сеток, полученных в лаборатории, а также некоторые опубликованные изотермы для разных типов сетчатых PIM. Предложен новый взгляд на возможность использования метода адсорбции для характеристики пористости сверхсшитых полимеров, объяснение их изотерм и происхождение петли гистерезиса без каких-либо теоретических вычислений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали несколько типов сверхсшитых полистирольных сеток. Пять микросферических полимеров (MS) со степенью сшивки 100, 200, 300, 400 и 500% получали сшиванием сополимера стирола с 1% ДВБ монохлордиметиловым эфиром по реакции Фриделя–Крафтса с применением SnCl<sub>4</sub> в качестве катализатора (схема) при соотношении эфир : полистирол = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 и 2.5 моль/осново-моль соответственно. Исходный сополимер синтезировали осадительной полимеризацией, диаметр монодисперсных гранул составлял 3.3 мкм [4].

Образец сверхсшитого полистирола HP-3 × 200 (HP от англ. Hypercrosslinked Polystyrene) получали сшиванием гелевого сополимера стирола с 3% ДВБ с помощью монохлордиметилового эфира в присутствии FeCl<sub>3</sub> [5]. Гранулы исходного сополимера диаметром 60–80 мкм синтезировали свободнорадикальной сополимеризацией мономеров традиционным суспензионным методом.

Использовали образец MN-202 (от англ. Macropore Hupersol), представляющий собой промышленный сверхсшитый бипористый полистирольный сорбент, производства “Purolite Co” (США, Великобритания).

Изотермы адсорбции азота при 77 К снимали с помощью прибора “QuantaChrome”. Изотермы сорбции паров бензола измеряли при 293 К весовым методом на высоковакуумной установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью ~20 мкг при нагрузке до 0.2 г.

Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность  $S_{\text{БЭТ}}$ , N<sub>2</sub> рассчитывали по теории Брунауэра–Эммета–Теллера. Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность  $S_{\text{БЭТ}}$ , Ar определяли термической десорбцией аргона с применением одноточечного метода БЭТ; адсорбцию аргона измеряли при 77 К [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

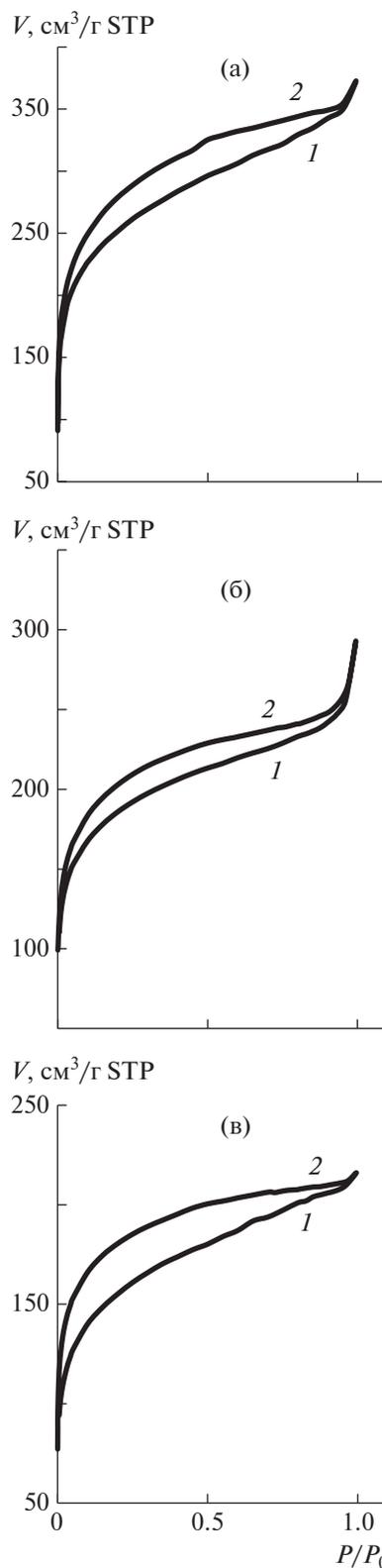
Адсорбция инертных газов, главным образом азота, при низкой температуре представляет собой популярный метод характеристики структуры пористых материалов. Общепринято, что для

адсорбентов с постоянной пористостью (активированные угли, пористые стекла, силикагели и другие) изотермы адсорбции дают полезную информацию о типе структуры адсорбента (сорбент является микропористым, мезопористым или содержит оба типа пор), позволяют рассчитать поверхность пор, размер и их распределение по размеру [7]. Для определения данных параметров были развиты различные подходы. Только все они основаны на допущениях и не дают однозначных результатов, поэтому невозможно оценить, какой из них истинный. Особая структура сверхсшитых сеток надежно установлена [2], в связи с чем было решено рассмотреть изотермы адсорбции азота при 77 К на различных представителях сверхсшитых материалов, не прибегая к каким-либо вычислениям.

Все изотермы, представленные на рис. 1 и 2, идентичны по форме. Крутой подъем адсорбционной ветви при очень низком относительном давлении указывает на то, что протестированные сверхсшитые полистирольные смолы выступают микропористыми материалами. Однако целиком изотермы не типичны для микропористых сорбентов с постоянной пористостью. В случае последних количество сорбированного газа быстро выходит на плато уже при низком относительном давлении. Напротив, для образцов сверхсшитого ПС количество сорбированного азота непрерывно и линейно растет с увеличением  $p/p_0$  примерно от 0.20–0.30 до 0.94–0.96 (без каких-либо признаков капиллярной конденсации). Последующий рост величины сорбции (вплоть до  $p/p_0 = 1$ ) вызван конденсацией азота в межгранульных пустотах; эта часть изотермы обратима из-за образования межчастичных “пор”, которые открыты с одного конца.

При анализе адсорбционных кривых микросферических образцов обращает на себя внимание необычный факт: довольно высокое поглощение  $N_2$  при очень низком относительном давлении  $p/p_0 = 0.005$  (табл. 1). Максимальные емкости микросферических образцов со степенью сшивки от 100 до 400% являются величинами приблизительно одного порядка – 0.54–0.40 мл/г при относительном давлении 0.95. Только образец MS-500 поглощает заметно меньшее количество азота. Из табл. 1 видно, что образцы HP-3 × 200 и MN-202 также демонстрируют подобное соотношение величин адсорбции при низком и высоком относительном давлении:  $p/p_0 = 0.26$  и 0.49 мл/г для MN-202,  $p/p_0 = 0.19$  и 0.44 мл/г для HP-3 × 200.

Ценную информацию можно получить, сравнивая изотермы сорбции азота при 77 К (рис. 1) с изотермами поглощения паров бензола при 293 К (рис. 3). Важно, что максимальное количество бензола, поглощенное MS-300, MS-400 и MS-500



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции (1), десорбции азота (2) при 77 К на образцах MS-200 (а), MS-300 (б) и MS-500 (в). Здесь и на рис. 2–6  $V$  – объем азота, приведенный к стандартным условиям.

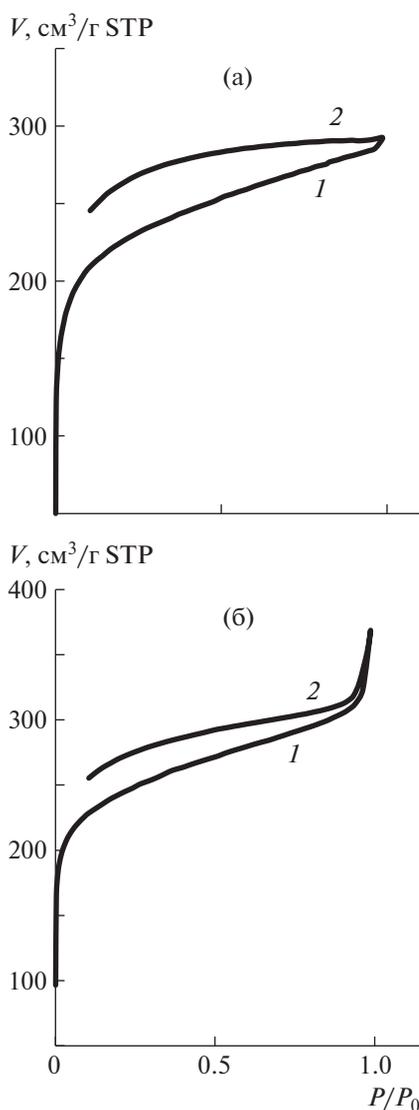


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1), десорбции азота (2) при 77 К на образцах НР-3 × 200 (а) и MN-202 (б).

при 293 К, достигает 0.60 мл/г, а количество адсорбированного жидкого азота лишь немного меньше (табл. 1). Здесь необходимо учесть, что дисперсионные взаимодействия  $N_2$  и  $C_6H_6$  со сверхсшитым ПС различны, так как термодинамически хороший растворитель бензол способен максимально расширять сетку. Кроме того, подвижность структурных элементов сверхсшитого ПС при 293 К намного выше, чем при 77 К. Обе причины могут быть ответственны за несколько меньшую величину адсорбции азота микросферическими сетками. Тем не менее количество поглощенного азота и бензола MS образцами при  $p/p_0 = 0.95$  — это величины одного порядка, прямо указывающие на заметное набухание сверхсшитых полистирольных сеток даже в жидком азоте при 77 К. Важно, что форма изотерм адсорбции

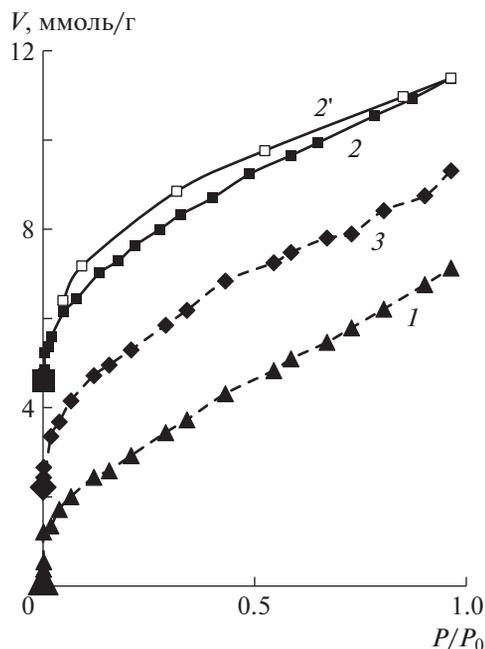


Рис. 3. Изотермы сорбции паров бензола при 293 К на образцах MS-300 (1), MS-400 (2 — адсорбции, 2' — десорбции) и MS-500 (3).

паров бензола на образцах MS при 293 К (рис. 3) принципиально отличается от формы изотерм адсорбции азота при 77 К, хотя тестируемые образцы взяты из одной партии.

Десорбционная ветвь всех изотерм не совпадает с адсорбционной ветвью во всем интервале относительного давления от  $p/p_0 = 0.95$  до начала координат. Такой сорбционный гистерезис не типичен для микропористых материалов с постоянной пористостью. Изотермы адсорбции последних обычно полностью обратимы. Только иногда можно наблюдать расхождение между сорбционной и десорбционной ветвями при очень низком относительном давлении. Данное явление исследователи объясняют так называемым “активированным проскоком” [6].

Необходимо также обратить внимание на значительную разницу кажущихся внутренних поверхностей, измеренных по сорбции  $N_2$  и Ar при 77 К (табл. 1). По всей вероятности, такое различие связано с меньшим молярным объемом конденсированного аргона (28.5 мл/моль) по сравнению с молярным объемом жидкого азота (34.7 мл/моль). Возможно, более мелкие атомы аргона могут проникать в очень узкие пространства между цепями и мостиками (“поры”), которые недоступны для молекул азота. Только для образца с чрезвычайно высокой степенью сшивки (500%) значительная доля узких пор становится недоступной как для азота, так и для аргона, и

**Таблица 1.** Кажущаяся внутренняя удельная поверхность и адсорбционная емкость по азоту при 77 К сверхсшитых полимеров

Образец	Поверхность, м <sup>2</sup> /г		Адсорбция N <sub>2</sub> , мл/г		Адсорбция C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , мл/г	
	S <sub>ВЕТ</sub> , N <sub>2</sub>	S <sub>ВЕТ</sub> , Ag	p/p <sub>0</sub> = 0.005	p/p <sub>0</sub> = 0.95	p/p <sub>0</sub> = 0.01	p/p <sub>0</sub> = 0.95
MS-100	765	1050	0.207	0.51	—	—
MS-200	830	1500	0.230	0.54	—	—
MS-300	600	1140	0.170	0.40	0.101	0.60
MS-400	750	1180	0.220	0.46	0.122	0.61
MS-500	500	680	0.150	0.32	0.11	0.61
HP-3 × 200	770	1200	0.190*	0.44	—	—
MN-202	1000	1400	0.260*	0.49	—	—

\*При p/p<sub>0</sub> = 0.002.

поэтому S<sub>ВЕТ</sub>, N<sub>2</sub> и S<sub>ВЕТ</sub>, Ag уменьшаются и стремятся к выравниванию.

Таким образом, четыре важных вопроса требуют ответа. Во-первых, можно ли объяснить крутой подъем адсорбционной емкости при очень низком относительном давлении ограничиваясь рамками теории объемного заполнения микропор? Во-вторых, какова причина линейного увеличения адсорбционной емкости с ростом относительного давления от 0.2 до 0.95? В-третьих, в чем причина возникновения петли гистерезиса, простирающейся во всем интервале относительного давления? Наконец, чем объясняется различие типов изотерм адсорбции азота при 77 К и паров бензола при 293 К на одних и тех же образцах MS?

Конечно, нельзя полностью исключить вклад объемного заполнения микропор в резкий подъем изотерм адсорбции азота, однако, по нашему мнению, это не главный фактор, определяющий форму изотерм. Как отмечено во введении, сверхсшитый полистирол является жестким материалом, но понятие “жесткий” относительно. Охлажденная до 77 К сухая, рыхлая уже напряженная сверхсшитая сетка дополнительно сжимается по сравнению с ее объемом при комнатной температуре, так как она имеет определенную степень свободы для уменьшения объема. Однако это дополнительное сжатие сетки неизбежно сопровождается ростом дополнительных внутренних напряжений. Такая перенапряженная сетка будет стремиться уменьшить внутренние напряжения (хотя бы частично) за счет набухания и увеличения своего объема. Действительно, как показывают экспериментальные данные, все образцы MS поглощают большое количество азота уже при p/p<sub>0</sub> = 0.005 (и даже меньшем). Следует принять

во внимание тот факт, что подвижность структурных элементов сетки понижена при 77 К. Тем не менее после быстрого устранения значительной части напряжений, релаксация внутренних напряжений, т.е. набухание сетки, еще продолжается (хотя и с меньшим наклоном кривой адсорбции), адсорбционная емкость непрерывно возрастает с повышением относительного давления до 0.95.

Как отмечено выше, изотермы сорбции азота принципиально отличаются от изотерм сорбции бензола. Внутренние напряжения сетки должны быть намного сильнее в образцах, охлажденных до 77 К. Как следствие, увеличение объема сетки начинается при поглощении первой порции азота даже при очень низком относительном давлении. Набухание приводит к появлению нового свободного пространства, которое доступно для следующих порций азота и т.д. Это вызывает резкий подъем начальной части изотермы. Только после устранения самых сильных напряжений набухание сетки в азоте замедляется, хотя и продолжается до предельного относительного давления. Вообще, сорбция паров бензола протекает таким же образом, хотя начальная стадия менее выражена, потому что напряжения сухой сетки на воздухе при комнатной температуре меньше.

Десорбция поглощенного азота из набухших образцов сверхсшитого ПС фактически происходит из сеток, структура которых отличается от структуры сеток до измерения. По данной причине адсорбционные и десорбционные ветви изотерм сверхсшитых полимеров не совпадают во всем интервале относительного давления.

Важно отметить, что для всех сверхсшитых сеток других химических классов форма изотерм низкотемпературной адсорбции азота идентична

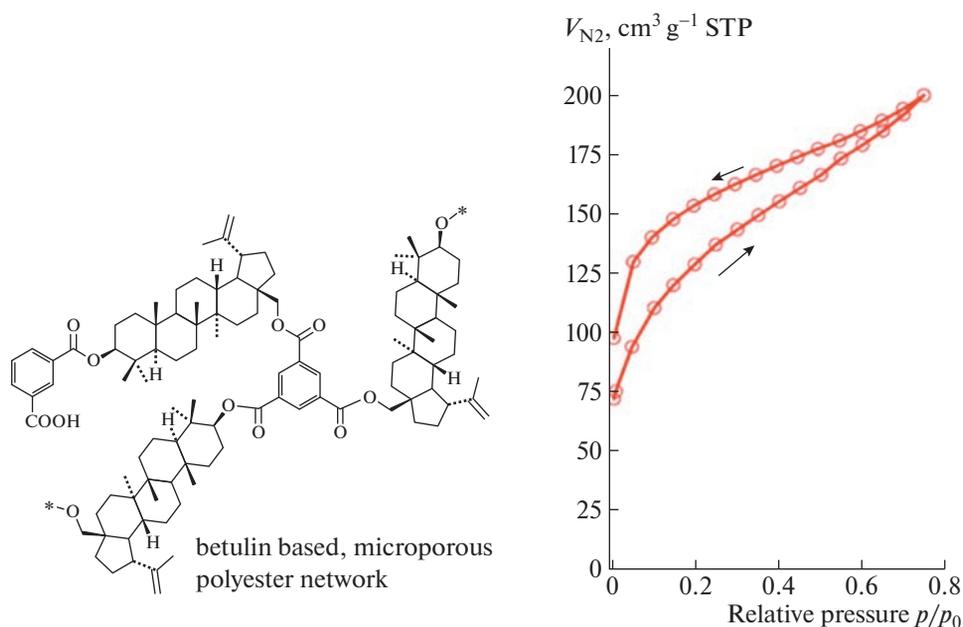


Рис. 4. Химическая структура сетки на основе битулина и изотермы сорбции/десорбции азота при 77 К на этой сетке [8].

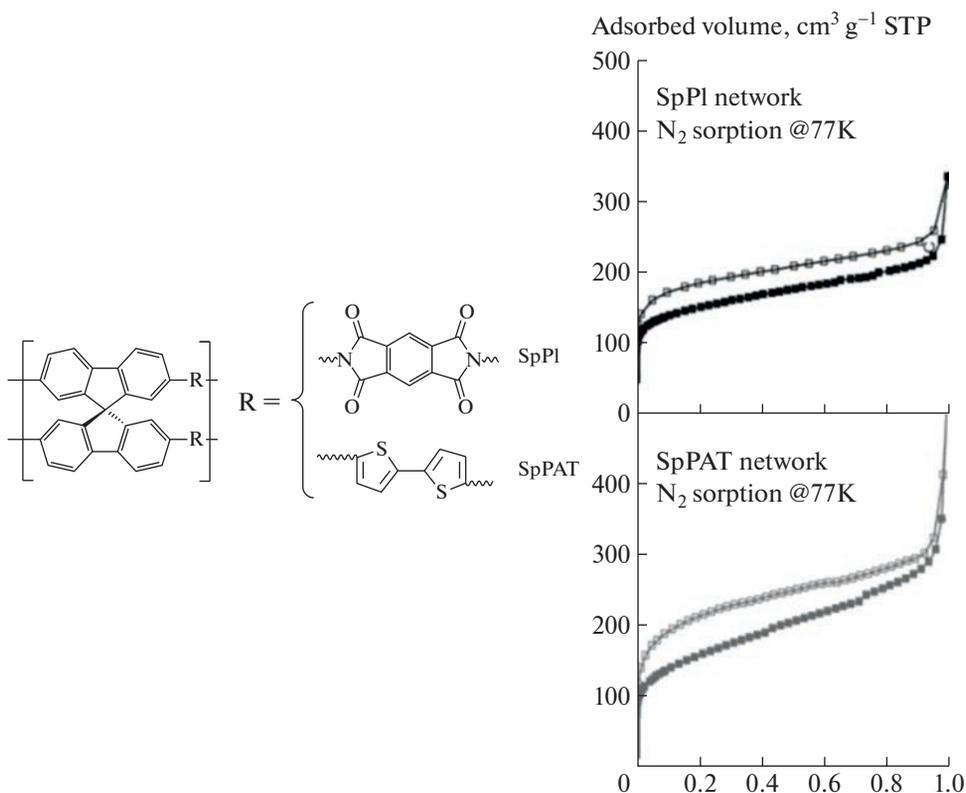
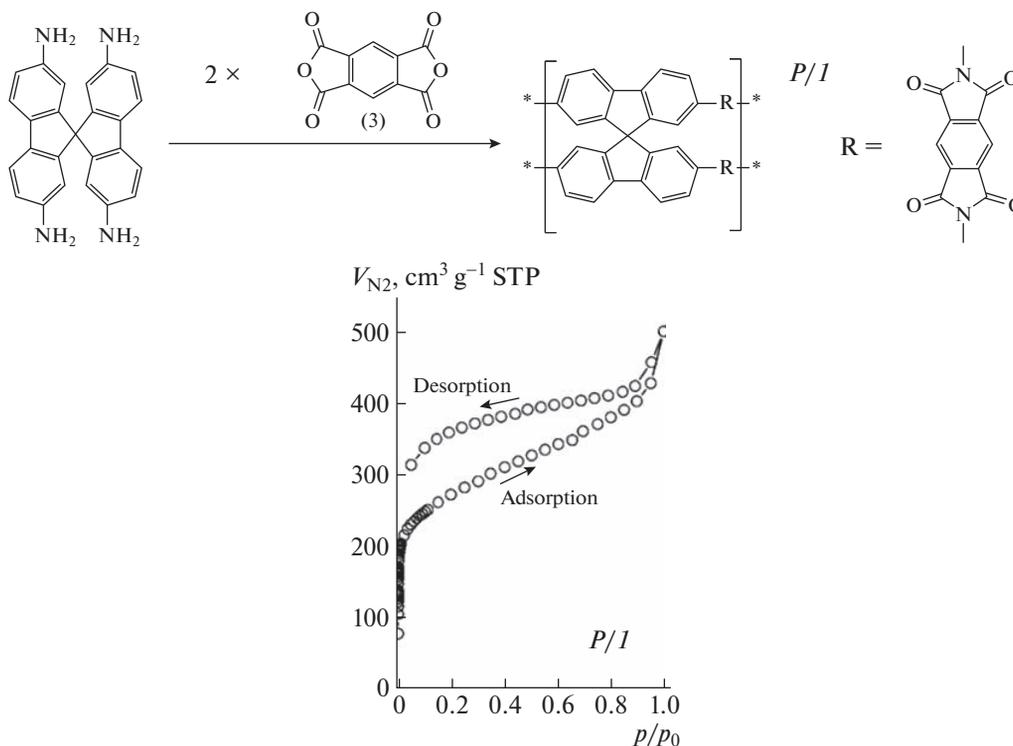


Рис. 5. Химическая структура сеток PI и SpPAT на основе спирибифлуорена и изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К на них [9].

таковой для сверхсшитого полистирола. На рис. 4 показаны изотермы адсорбции/десорбции азота на полиэфирной сетке на основе бетулина ВЕТ-1 [8], а на рис. 5 – изотермы на полиамидной сетке

на основе спирибифлуорена (SpPI) и полиарилениленовой сетке (SpPAT) [9]. В этом легко убедиться, сравнив все рисунки. Сверхсшитый полимер, полученный поликонденсацией



**Рис. 6.** Схема синтеза полиимидной сетки на основе тетрааминоспиробифлуорена и изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К на этой сетке [10].

2,2',7,7'-тетрааминоспиробифлуорена и диангирида пиромеллитовой кислоты, также принадлежит к группе указанных материалов и дает идентичные изотермы азота [10] (рис. 6).

Таким образом, адсорбция азота на сверхсшитом полистироле и всех упомянутых выше микропористых полимерных сетках, скорее всего, определяется одним и тем же обстоятельством, а именно, быстрым набуханием в процессе сорбции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Качественный анализ адсорбции азота при 77 К на сверхсшитых полимерах различной химической природы позволил сделать несколько важных выводов. Прежде всего, можно утверждать, что адсорбционное поведение таких полимеров подчиняется одним и тем же законам. При адсорбции азота при 77 К оно характеризуется быстрым достижением высокой адсорбционной емкости в области низкого относительного давления и последующим замедлением адсорбции вплоть до предельных значений  $p/p_0 = 0.95$ . Изотермы адсорбции паров бензола на сверхсшитых полистирольных микросферических образцах выглядят иначе: крутой подъем начальной части изотерм отсутствует, имеется только непрерывное повышение адсорбции вплоть до максималь-

ных значений  $p/p_0$ . Из сравнения двух указанных типов изотерм вытекают два важных следствия. Во-первых, близкие значения количества поглощенного жидкого азота и паров бензола доказывают способность сверхсшитого ПС набухать в жидком азоте. Во-вторых, различие между двумя рассматриваемыми изотермами предполагает, что глубокое охлаждение сильно повышает внутреннее напряжение и влияет на тип изотермы.

В итоге, если структура сетки меняется с каждой новой порцией адсорбированных молекул, не важно азот это или бензол, любые расчеты поверхности пор, размера и их распределения по размерам по современным теориям становятся бессмысленными. Однако мы продолжаем измерять поверхность, понимая, что полученные результаты отражают только факт получения пористого материала.

Примечательно, что переход сухого напряженного сверхсшитого ПС в состояние, совместимое с водой, частично снижает напряжение и расширяет структуру сетки. Любая последующая сорбция органических соединений из водных растворов также изменяет структуру смолы, так как сродство сорбатов к ПС, как правило, выше, чем сродство воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации с использованием оборудования Центра изучения строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

Авторы выражают благодарность Б. Сайфутдинову за измерение изотерм адсорбции азота и паров бензола на образцах микрогранульного сверхсшитого полистирола.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogozhin S.V., Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Pat. 3,729,457 USA. 1971.
2. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing Kenneth S.W. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Comprehensive Analytical Chemistry. New York: Elsevier, 2011. V. 56.
4. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Ilyin M.M., Davankov V.A., Parenago O.O., Pokrovskii O.I., Ysovich O.I. // J. Phys. Chem. 2015. V. 89. № 11. P. 1802.
5. Popov A.Yu., Blinnukova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 5. P. 408.
6. Karnaykhov A.P. Adsorption. Texture of Dispersed Porous Materials. Novosibirsk: Nauka, 1999.
7. Gregg J., Sing K.S. Adsorption. Surface Area and Porosity. New York: Academ. Press, 1984.
8. Jeromenok J., Weber J. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 12982.
9. Weber J., Schmidt J., Thomas A., Bohlmann V. // Langmuir. 2010. V. 26. № 19. P. 15650.
10. Weber J., Antonietti M., Thomas A. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 2880.

УДК 541.64:532.77

## СВЯЗЫВАНИЕ КУРКУМИНА ЗВЕЗДООБРАЗНЫМИ ПОЛИОКСАЗОЛИНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. А. Н. Блохин<sup>а,\*</sup>, Н. Д. Козина<sup>а</sup>, А. Б. Разина<sup>а</sup>, А. В. Теньковцев<sup>а</sup>

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

\*e-mail: [blokhin\\_an@hq.macro.ru](mailto:blokhin_an@hq.macro.ru)

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой областях исследовано связывание биологически активного природного красителя куркумина звездообразными поли-2-алкил-2-оксазолинами различной структуры в водной среде. Объектами исследования были синтезированные и описанные ранее четырех- и восьмилучевые звездообразные поли-2-алкил-2-оксазолины с каликсареновыми центрами ветвления. Методом Бенеша–Гильдебранда определены константы связывания молекул красителя мицеллами полимера. Полученные результаты демонстрируют высокоэффективное связывание куркумина макромолекулами и мицеллами полимеров в водных растворах. Показано, что эффективность связывания куркумина звездообразными полиоксазолинами определяется в большей степени не природой полиоксазолиновых лучей, а структурой гидрофобного каликсаренового центра ветвления.

DOI: 10.31857/S2308112023700293, EDN: UYWBL5

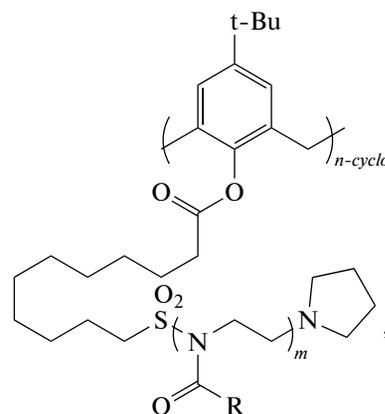
### ВВЕДЕНИЕ

Куркумин (диферулоилметан) – природный пигмент, входящий в состав корня куркумы. Куркумин обладает противораковым, противовоспалительным, антимикробным и иммуномодулирующим действием, что способствует излечению различных хронических заболеваний [1–4]. Несмотря на большой терапевтический потенциал куркумина, его низкая биодоступность ограничивает эффективность его воздействия. Растворимость куркумина в воде не превышает 0.6 мкг/мл [5]. Предложены различные способы повышения биодоступности куркумина, в числе которых инкапсуляция в водорастворимые формы макроциклических соединений, таких как циклодекстрин и каликсарены [6, 7]. Одним из преимуществ этого метода является повышение химической стабильности лекарственного вещества, участвующего в образовании соединений типа “гость–хозяин”. Кроме того, представляет интерес разработка более сложных систем доставки лекарственных веществ с возможностью их контролируемого извлечения. В настоящей работе для эффективного связывания куркумина в водной среде предложено использовать звездообразные поли-2-алкил-2-оксазолины (полиоксазолины) с каликсареновыми центрами ветвления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

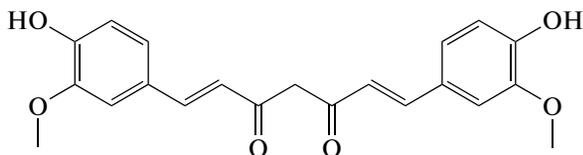
#### Материалы и реагенты

Растворители – дистиллированную воду и метанол использовали без специальной подготовки. Четырех- и восьмилучевые звездообразные поли-2-алкил-2-оксазолины с каликсареновыми ( $n = 4, 8$ ) центрами ветвления синтезировали в соответствии с методикой, описанной в работах [8, 9].



где  $n = 4$ ,  $R = Et$  (1),  $n = 4$ ,  $R = i-Pr$  (2);  $n = 8$ ,  $R = Et$  (3);  $n = 8$ ,  $R = i-Pr$  (4).

Полученные полимеры были охарактеризованы методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Куркумин



синтезировали в соответствии с изложенной в литературе методикой [10].

#### *Измерение спектров поглощения водных растворов*

Спектры поглощения водных растворов куркумина и исследуемых полимеров измеряли в кварцевых кюветах на спектрофотометре СФ-256 (Россия, “ЛОМО ФОТОНИКА”) при температуре 20°C.

#### *Определение констант связывания куркумина в растворах полимера*

Готовили серию водных растворов с постоянной концентрацией куркумина ( $6.79 \times 10^{-6}$  моль/л) и переменной концентрацией выбранного полимера в диапазоне  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  моль/л. Полученные смеси выдерживали в темном месте 24 ч при комнатной температуре. Поглощение в диапазоне длин волн  $\lambda = 350$ – $500$  нм измеряли при 20°C. Константы связывания куркумина  $K_b$  рассчитывали в соответствии с уравнением Бенеша–Гильдебранда

$$\frac{1}{\Delta D} = \frac{1}{K \Delta \epsilon C_p C_c} + \frac{1}{\Delta \epsilon C_c}, \quad (1)$$

где  $\Delta D$  – изменение оптической плотности куркумина после добавления полимера,  $\Delta \epsilon$  – разница в молярных коэффициентах экстинкции свободного и связанного куркумина,  $C_p$  – исходная концентрация полимера в растворе,  $C_c$  – исходная концентрация куркумина в растворе. Для определения  $K_b$  строили графики зависимости  $1/\Delta D$  от  $1/C_p$ . По наклонам полученных прямых рассчитывали константы связывания  $K_b$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Звездообразные полиоксазолины с каликсареновым центром ветвления*

Термочувствительные амфифильные полиоксазолины известны как перспективные полимерные материалы для доставки лекарственных средств благодаря их способности образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, приводящие к уплотнению и агрегации полимерных цепей. Особый интерес представляют звездообразные полиоксазолины с макроциклическим

центром ветвления, которые могут образовывать соединения включения типа “гость–хозяин”. В частности, наличие каликс[*n*]аренового фрагмента в полимерах позволяет создавать макроциклические рецепторы, способные к многоточечному связыванию с органическими и неорганическими субстратами.

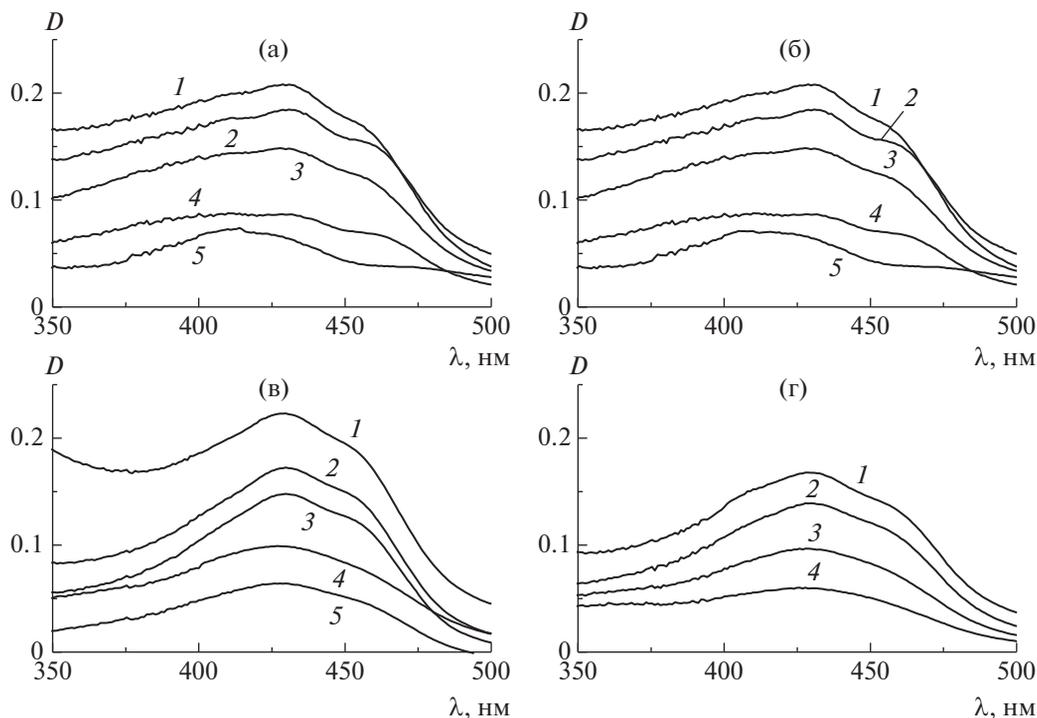
В настоящей работе объектами исследования являются четырех- и восьмилучевые звездообразные поли-2-алкил-2-оксазолины, синтезированные катионной полимеризацией 2-алкил-2-оксазолинов с раскрытием цикла с использованием мультифункциональных сульфонилхлоридных инициаторов, полученных на основе каликс[4]-, каликс[8]аренов (структуры 1–4).

Выбор объектов исследования обусловлен необходимостью изучить влияние структурных характеристик звездообразных полимеров на эффективность связывания ими куркумина в водных растворах. Для выполнения исследования взяты полимерные звезды с варьируемым размером макроциклического центра ветвления (каликс[4]арен, каликс[8]арен) и различным гидрофобно-гидрофильным балансом полиоксазолиновых лучей, который регулируется структурой бокового заместителя в полиоксазолиновых цепях (этил, изопропил). Среднечисленные молекулярные массы полимеров были рассчитаны с использованием данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  [8, 9].

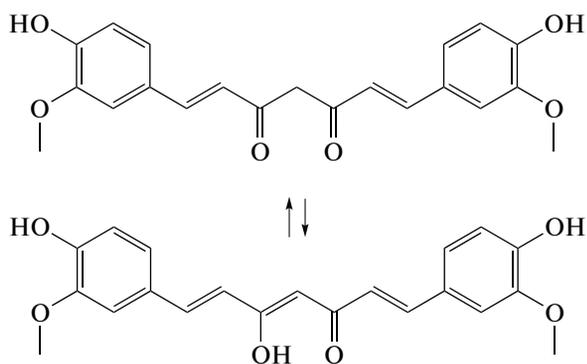
### *Связывание куркумина в водных растворах полимеров*

Водные растворы комплексов куркумина с исследуемыми полимерами получали в аналитических количествах жидкофазным методом. В серию растворов фиксированного объема и варьируемой концентрации выбранного полимера прибавляли аликвоты раствора куркумина в метаноле постоянной концентрации. Полученные смеси интенсивно перемешивали в течение нескольких минут, после чего выдерживали в темном месте 24 ч при комнатной температуре для установления равновесного состояния в системах.

На рис. 1 изображены спектры поглощения полученных смесей в диапазоне длины волн 350–500 нм, который соответствует полосе поглощения куркумина. Как известно, спектр чистого куркумина в воде имеет два максимума поглощения, что характерно для химических структур, проявляющих кето-енольную таутамерию [11].



**Рис. 1.** Спектры поглощения куркумина в водных растворах полимеров 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г). Концентрация полимеров: а – 0.53 (1), 0.27 (2), 0.13 (3), 0.066 (4) и 0.033 мас. % (5); б – 1.0 (1), 0.50 (2), 0.25 (3), 0.12 (4) и 0.063 мас. % (5); в – 0.50 (1), 0.25 (2), 0.12 (3), 0.063 (4) и 0.031 мас. % (5); г – 0.25 (1), 0.12 (2), 0.075 (3) и 0.050 мас. % (4).



В сильно полярных средах присутствуют обе формы куркумина, причем полосы поглощения в коротковолновой области спектра (350–400 нм) и длинноволновой области (400–480 нм) относятся к кетонной и енольной формам соответственно. В спектрах поглощения исследуемых водных растворов наблюдается комплексная бимодальная полоса поглощения, свидетельствующая о смещении естественного равновесия таутомеров в сторону кетонной формы. Такая форма и положение полосы характерны для растворов куркумина в слабо полярных средах (этанол, хлороформ), что может свидетельствовать о возникновении гидрофобного окружения молекул красителя и связывании с гидрофобными фрагментами макромолекул звездообразных полимеров.

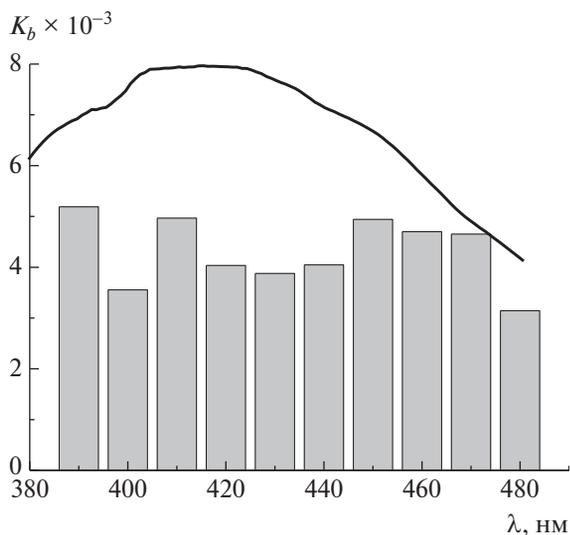
*Определение констант связывания*

Подобно линейным аналогам, звездообразные амфифильные полиоксазолины способны самоорганизовываться в водных растворах. Известно, что в умеренно разбавленных растворах ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$  г/мл) аналогичных полимеров присутствуют как отдельные макромолекулы (мономицеллы), так и мицеллоподобные агрегаты с гидродинамическими радиусами в диапазоне 10–100 нм [12–15]. Таким образом, в этом концентрационном диапазоне процесс солюбилизации молекулы красителя частицами полимера можно рассматривать как равновесную реакцию образования комплекса краситель–мицелла

$$C + M \overset{K_b}{\rightleftharpoons} CM, \tag{2}$$

где CM – комплекс мицеллы с молекулой красителя,  $K_b$  – константа связывания [16].

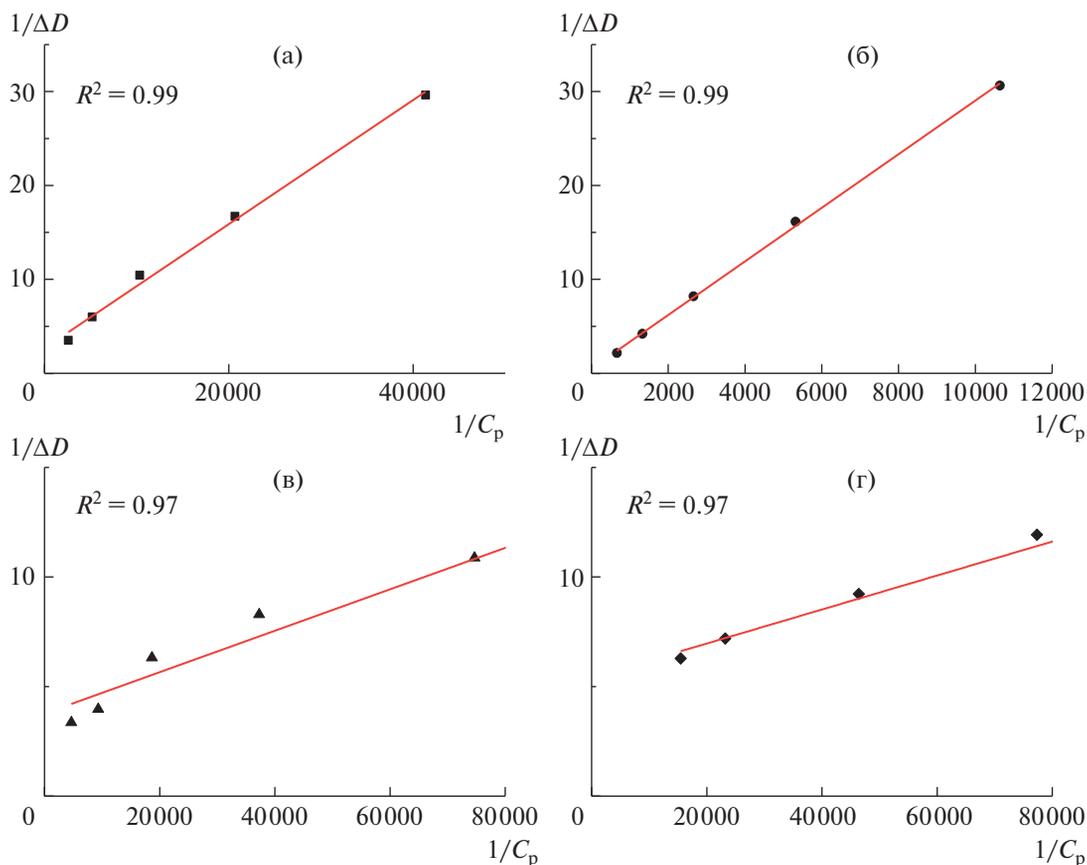
Константа связывания куркумина может быть найдена с помощью графического метода Бенши–Гильдебранда [16–18]. Согласно данному методу, исследуется изменение оптической плотности серии растворов с постоянной концентрацией поглощающего компонента (красителя) и переменной концентрацией  $C_p$  второго компонента, взятого в избытке, относительно поглощения чистого красителя. Графическую зависимость в координатах  $1/\Delta D - 1/C_p$  аппроксимиру-



**Рис. 2.** Диаграмма значений  $K_b$ , рассчитанных методом Бенеси–Гильдебранда для полимера 1, в зависимости от выбора длины волны. Кривая – полоса поглощения куркумина в водном растворе полимера 1 с концентрацией  $6.63 \times 10^{-4}$  г/мл.

ют и экстраполируют к оси ординат. Из тангенса угла наклона и отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, рассчитывают константу связывания  $K_b$ . Как известно, данный метод чувствителен к выбору длины волны, при которой измеряется изменение оптической плотности, поэтому для оценки его применимости необходимо рассмотреть влияние выбранной длины волны на результат определения  $K_b$ . На рис. 2 приведена диаграмма значений  $K_b$ , полученных графическим методом для полимера структуры 1 в зависимости от выбранной длины волны. Как видно, разброс полученных значений является случайным, выраженной тенденции к изменению  $K_b$  не наблюдается.

Зависимости  $1/\Delta D$  от  $1/C_p$  для полимеров 1–4 при длине волны  $\lambda = 420$  нм, соответствующей максимуму поглощения куркумина в водном растворе полимера, представлены на рис. 3. Построенные зависимости близки к линейным и имеют коэффициенты корреляции в  $R^2$  диапазоне 0.97–0.99.



**Рис. 3.** Зависимости Бенеси–Гильдебранда для полимеров 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г), полученные при длине волны 420 нм.  $R^2 = 0.99$  (а, б) и 0.97 (в, г).

**Таблица 1.** Молекулярные массы полимеров и константы связывания куркумина в водных растворах

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	$K_b$ , л/моль
1	13.7	$(4.31 \pm 0.49) \times 10^3$
2	13.3	$(4.65 \pm 0.35) \times 10^3$
3	23.3	$(3.99 \pm 0.52) \times 10^4$
4	29.0	$(3.49 \pm 0.48) \times 10^4$

В результате обработки графических зависимостей Бенеша–Гильдебранда для ряда из 10 значений длины волн в интервале 390–480 нм рассчитаны средние значения констант связывания куркумина  $K_b$  в водных растворах полимеров 1–4 (табл. 1). Результаты таблицы демонстрируют высокоэффективное связывание куркумина мицеллами полимеров в водных растворах. Рассчитанные значения констант связывания куркумина сравнимы с величинами, полученными для низкомолекулярных водорастворимых производных каликсаренов [17], а также для биополимеров, таких, как ДНК/РНК [19] и альбумин [20]. Как видно из табл. 1, константы связывания слабо изменяются при варьировании алкильного заместителя в полиоксазолиновых лучах (1, 3 – этил, 2, 4 – изопропил), значения  $K_b$  близки и находятся в пределах случайных погрешностей. Однако при переходе от четырехлучевых к восьмилучевым образцам наблюдается значительное увеличение константы связывания, что свидетельствует о влиянии структуры центра ветвления на эффективность комплексообразования. Поскольку центр ветвления в исследованных полимерах относится к одному гомологическому ряду каликсаренов, рост константы связывания при переходе от каликс [4]арена (1, 2) к каликс [8]арену (3, 4), скорее всего, обусловлено увеличением внутренней полости макроцикла, и соответственно его вместимости для молекул куркумина.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода Бенеша–Гильдебранда определены константы связывания молекул красителя в водных растворах четырех- и восьмилучевых звездообразных полиоксазолинов с каликсареновым центром ветвления. Полученные результаты демонстрируют высокоэффективное связывание куркумина мицеллами полимеров в водных растворах. Показано, что эффективность связывания куркумина звездообразными полиоксазолинами определяется в большей степени не

природой полиоксазолиновых лучей, а структурой гидрофобного каликсаренового центра ветвления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственная регистрация АААА-А16-116071450051-3).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goel A., Kunnumakkara A.B., Aggarwal B.B. // *Biochem. Pharmacol.* 2008. V. 75. P. 787.
2. Xu P.H., Long Y., Dai F., Liu Z.L. // *Vasc. Pharmacol.* 2007. V. 47. P. 25.
3. Zorofchian Moghadamtousi S., Abdul Kadir H., Hassandarvish P., Tajik H., Abubakar S., Zandi K. // *BioMed Res. Int.* 2014. V. 2014. P. 186864.
4. Jagetia G.C., Aggarwal B.B. // *J. Clin. Immunol.* 2007. V. 27. P. 19.
5. Shin G.H., Li J., Cho J.H., Kim J.T., Park H.J. // *J. Food Sci.* 2016. V. 81. P. 494.
6. Moussa Z., Hmadeh M., Abiad M.G., Dib O.H., Patra D. // *Food Chem.* 2016. V. 212. P. 485.
7. Drakalska E., Momekova D., Manolova Y., Budurova D., Momekov G., Genova M., Antonov L., Lambov N., Rangelov S. // *Int. J. Pharm.* 2014. V. 472. P. 165–174.
8. Blokhin A.N., Razina A.B., Bursian A.E., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science B.* 2021. V. 63. № 1. P. 52.
9. Blokhin A.N., Razina A.B., Tenkovtsev A.V. // *Key Eng. Mater.* 2021. V. 899. P. 300.
10. Ahmed M., Qadir M.A., Shafiq M.I., Muddassar M., Hameed A., Arshad M.N., Asiri A.M. // *Acta Pharm.* 2017. V. 67. P. 385.
11. Соколова Ю.Д., Челнакова П.Н., Коновалов Е.В. // *Универсум: химия и биология.* 2016. № 12 (30).
12. Amirova A., Tobolina A., Kirila T., Blokhin A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2018. V. 23. P. 278.
13. Amirova A., Blokhin A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 472.
14. Amirova A.I., Kirila T.U., Blokhin A.N., Razina A.B., Bursian A.E., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 502.
15. Kirila T., Amirova A., Blokhin A., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 2507.
16. Lebed A.S., Yefimova S.L., Guralchuk G.Ya., Sorokin A.V., Borovoy I.A., Malyukin Yu.V. // *Biophysichny Vestnik.* 2010. V. 24. P. 46.
17. Mareeswaran P.M., Babu E., Sathish V., Kim B., Woob S.I., Rajagopala S. // *New J. Chem.* 2014. V. 38. P. 1336.
18. Wang R., Yu Z. // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2007. V. 23. P. 1353.
19. Nafisi S., Adelzadeh M., Norouzi Z., Sarbolouki M.N. // *DNA Cell Biol.* 2009. V. 28. P. 201.
20. Mohammadi F., Bordbar A.K., Divsalar A., Mohammadi K., Saboury A.A. // *Protein J.* 2009. V. 28. P. 189.

УДК 541.64:539.2

## МЕТАКРИЛАТНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С ОДНИМ ТИПОМ ПОДВИЖНЫХ ЗАРЯДОВ. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ

© 2023 г. Е. И. Лозинская<sup>a,\*</sup>, Д. О. Понкратов<sup>a</sup>, А. С. Шаплов<sup>b</sup>, И. А. Малышкина<sup>c</sup>, Д. Р. Стрельцов<sup>d</sup>, А. В. Бакиров<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Россия

<sup>b</sup>Luxembourg Institute of Science and Technology 5 Avenue des Hauts-Fourneaux,  
L-4362 Esch-sur-Alzette, Luxembourg

<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2, Россия

<sup>d</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

\*e-mail: helloz@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Синтезирован ряд новых анионных сополимеров блочного строения, в которых нейтральный блок образован из 2-фенилэтилметакрилата (ФЭМ), а ионный блок получен статистической сополимеризацией 1-[3-(метакрилоилокси)-пропилсульфонил]-1-(трифторметансульфонил)имида лития (LiM) и метилового эфира полиэтиленгликоль метакрилата (ПЭГМ). Изучено влияние химической структуры, состава и молекулярной массы блоков на ионную проводимость и термические свойства блок-сополимеров (поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)]). Методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что введение небольшого количества литийсодержащих звеньев (~7 мол. %) в структуру нейтрального сополимера поли[ФЭМ–блок–ПЭГМ] приводит к микрофазному разделению и упорядочению системы. Обобщенные данные малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии указывают на образование ламеллярной структуры с межплоскостным расстоянием  $d \sim 28$  нм.

DOI: 10.31857/S2308112023700359, EDN: UZTUNZ

### ВВЕДЕНИЕ

Растущий спрос на возобновляемые источники энергии и электротранспорт стимулирует разработку недорогих и безопасных вторичных источников тока с высокой плотностью энергии [1–4]. Использование для этих целей литий-ионных аккумуляторов осложняется проблемами, связанными с локальными перегревами при быстрых скоростях заряда/разряда и, как следствие, их взрыво- и пожароопасностью [5, 6]. В связи с этим одним из приоритетных направлений в области литий-ионных технологий является поиск более безопасных ионпроводящих систем, не содержащих органический растворитель, на основе которых можно создать надежные литий-ионные аккумуляторы с повышенной емкостью и длительным сроком эксплуатации [7–10]. В качестве перспективных материалов для реше-

ния этой задачи рассматривают полимерные электролиты с одним типом подвижных зарядов, в которых свободно перемещаются исключительно противокатионы [3, 8, 9]. Их важным преимуществом перед растворами солей лития (LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) в органическом растворителе или в нейтральной полимерной матрице (например, полиэтиленоксиде) является высокое число переноса лития ( $t_{Li^+}$ ), приближающееся к единице. Это значительно улучшает электрохимические характеристики литий-ионных аккумуляторов, поскольку в окислительно-восстановительных реакциях преимущественно участвуют ионы Li<sup>+</sup>, в то время как химически связанные анионы остаются относительно неактивными [11–13]. Синтез и изучение свойств полиэлектролитов с проводимостью по катиону лития или натрия – интенсивно развивающееся в последнее

десятилетие направление химии высокомолекулярных соединений [9, 14–28]. Ранее было показано [14–16, 24–28], что полимерные электролиты с ионной проводимостью по литию имеют  $t_{Li^+} = 0.86–0.95$ . Они электрохимически и термически стабильны, а также обеспечивают высокую удельную емкость в прототипах литиевых аккумуляторов при 60–70°C. Однако такие литий-ионные аккумуляторы не могут работать при температурах ниже 50°C ввиду недостаточной ионной проводимости ( $10^{-7}–10^{-5}$  См/см при 25°C), что ограничивает их широкое практическое применение [1, 3, 7]. Чтобы преимущества твердотельного полиэлектролита перед жидким аналогом проявились в полной мере, он должен характеризоваться не только высокой ионной проводимостью при комнатной температуре, но также пленкообразующими свойствами и механической прочностью. Последние необходимы

для уменьшения вероятности образования дендритов на поверхности анода литий-ионных аккумуляторов и, следовательно, короткого замыкания [11–13]. С этой точки зрения интересны блок-сополимеры, так как на базе одного полимерного материала открывается возможность сочетания перечисленных выше свойств [29–32]. Кроме того, при несовместимости блоков происходит микрофазное расслоение. В результате самопроизвольного образования упорядоченных микро- и наноразмерных доменов (цилиндров, ламелей, гироидов) могут формироваться каналы с повышенной концентрацией носителей заряда, способствующие росту ионной проводимости [33–37].

В настоящей работе синтезированы и исследованы новые полиэлектролиты блочного строения, в которых нейтральный блок соединен с полианионом:

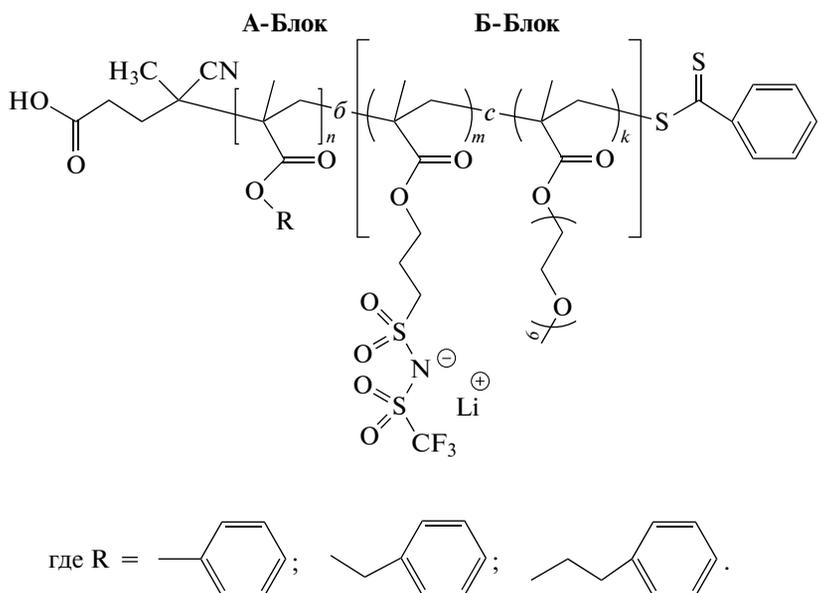


Схема 1.

Блок-сополимеры были получены методом полимеризации с обратимой передачей (деактивацией) цепи по механизму присоединения–фрагментации. В отечественной литературе ее обозначают как ОПЦ-полимеризация, в англоязычных публикациях используют сокращение –RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) [38–42]. Свойства каждого из блоков определяют характеристики всей макромолекулы: один обеспечивает механическую стабильность, а другой является источником катионов  $Li^+$ . Для получения ионного блока в роли носителя зарядов использован мономер 1-[3-(метакрилоилокси)пропилсульфонил]-1-(трифторметансульфо-

нил)имид лития ( $LiM$ ), полученный по методике, описанной нами ранее [27]. Он представляет собой органическую литиевую соль, в которой метакрилатная группа химически связана с сульфонилимидным анионом ( $SO_2-N^--SO_2CF_3$ ) через алкильный “мостик”. Отрицательный заряд на анионе сильно делокализован, что способствует диссоциации соли и увеличению подвижности катионов лития. Ранее А.С. Шапловым с соавторами [24, 27] было показано, что гомополимер (полиLiM) характеризуется высокой температурой стеклования ( $T_c = 105^\circ C$ ), т.е. при комнатной температуре он находится в стеклообразном состоянии и имеет очень низкую ионную проводи-

мость ( $\sigma = 10^{-12}$  См/см). Статистическая сополимеризация LiM с метиловым эфиром полиэтиленгликоль метакрилата (ПЭГМ) приводит к значительному снижению теплостойкости полиэлектролитов ( $T_c < 0^\circ\text{C}$ ), и, как результат, к повышению их ионной проводимости, несмотря на уменьшение концентрации носителей заряда. Такой эффект был объяснен “разбавлением” полиLiM боковыми подвижными этиленоксидными звеньями (ЭО), которые не только понижают  $T_c$  сополимера и тем самым улучшают локальную подвижность полимерных цепей, но и за счет сольватации ионов облегчают перемещение свободных катионов  $\text{Li}^+$  внутри твердой полимерной матрицы [3, 43–45]. Ввиду этого в данном исследовании ионный блок представлял собой статистический сополимер ПЭГМ и LiM в мольном соотношении 1 : 1, 5 : 1 или 10 : 1. Так как существует много коммерчески доступных ПЭГМ, различающихся количеством ЭО-звеньев в боковой цепи, использовался более универсальный показатель, принятый в литературе – количество ЭО-звеньев, приходящихся на один ион  $\text{Li}^+$  ([ЭО] : [Li]). Для ПЭГМ с  $M_n = 500$  соотношение [ЭО] : [Li] в сополимерах составило 9, 45 или 90. С целью достижения микрофазного расслоения в пленках блок-сополимеров в пару к полярному ионному блоку подобран нейтральный блок, звенья которого содержат неполярное ароматическое кольцо, соединенное с метакрилатной группой линкерами с разным количеством метиленовых групп (схема 1). На первом этапе ОПЦ-полимеризацией нейтральных мономеров получены высокомолекулярные агенты обратимой передачи цепи (макро-ОПЦ), которые в дальнейшем использовали для контролируемой сополимеризации LiM и ПЭГМ. Исследование и анализ ионной проводимости, тепло- и термостойкости, морфологии блок-сополимеров позволили установить структуру блок-сополимера с оптимальным сочетанием свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инициатор радикальной полимеризации ДАК (98%, “Acros”) перекристаллизован из метанола. Фенилметакрилат (ФМ, 95%, ABCR) растворяли в хлористом метиле и очищали пропусканием раствора через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (активирован, основной, Brockmann I) и далее испаряли растворитель при комнатной температуре в вакууме. Фенилметилметакрилат (ФММ, 98%, “Shanghai Maclin Biochemical Co., Ltd”), 2-фенилэтил метакрилат (ФЭМ, 98%, “Jinan Yudong Technology Co., Ltd”), метиловый эфир метакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГМ,  $M_n = 500$ , “Aldrich”), ДМФА, 99.8%, “Panreac”), бис-(трифторметансульфонил)имид лития ( $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , 99%, “Al-

drich”), 4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты (ЦПКД, агент обратимой передачи цепи, >97%, “Aldrich”), 4-метоксифенол (ингибитор, 99%, “Aldrich”), метанол (х.ч.) использовали без дополнительной очистки. Для диализа применяли мембраны Spectra/Por 1 “Spectrumlabs” с MWCO в диапазоне  $(6-8) \times 10^3$ .

### *Кинетические закономерности образования макромолекулярных агентов обратимой передачи цепи (макро-ОПЦ)*

**На примере полимеризации ФЭМ.** ФЭМ (0.295 г, 1.553 ммоль), ЦПКД (4.2 мг, 15.0 мкмоль) и ДАК (0.5 мг, 3.0 мкмоль) растворяли в ДМФА (0.901 г, 0.95 мл) при комнатной температуре. Реакционный раствор разливали по пяти ампулам. После дегазации растворов в ходе четырех циклов замораживание в жидком азоте–вакуумирование–размораживание ампулы запаивали. Полимеризацию проводили при  $60^\circ\text{C}$ . Реакцию останавливали, охлаждая одну из ампул жидким азотом через 5, 10, 20, 34 и 50 ч от начала процесса. Ампулы нагревали до комнатной температуры и вскрывали. Из реакционных растворов отбирали пробы для определения молекулярно-массовых характеристик методом ГПХ, а также установления конверсии мономера методом ЯМР  $^1\text{H}$ . Для определения конверсии ФЭМ сравнивали интегральные интенсивности сигналов пяти протонов, находящихся в фенильном кольце мономера и полимера ( $\delta = 6.99-7.08$  м.д.), и протона при двойной связи в остаточном мономере ( $\delta = 5.86$  м.д.). Молекулярную массу макро-ОПЦ, рассчитывали по упрощенному уравнению [40]

$$M_{n(\text{ЯМР})A} = M_M \times q \times \frac{[\text{M}]_0}{[\text{ЦПКД}]_0} + M_{\text{ЦПКД}}, \quad (1)$$

где  $[\text{M}]_0$  и  $[\text{ЦПКД}]_0$  – мольные концентрации мономера и ЦПКД в исходном реакционном растворе,  $q$  – конверсия мономера (определяется из ЯМР  $^1\text{H}$ ),  $M_{\text{ЦПКД}}$  – молекулярная масса ЦПКД,  $M_M$  – молекулярная масса мономера.

### *Синтез макро-ОПЦ*

**Поли(2-фенилэтилметакрилат) – ПФЭМ.** ФЭМ (2.000 г, 10.513 ммоль), ДАК (3.3 мг, 20.0 мкмоль) и ЦПКД (28.3 мг, 101.0 мкмоль) растворяли в ДМФА (6.000 г, 6.35 мл) при перемешивании. Реакционную массу количественно перенесли в ампулу. После дегазации раствора в ходе четырех циклов замораживание в жидком азоте–вакуумирование–размораживание ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при  $60^\circ\text{C}$  в течение 15 ч. Ампулу охлаждали жидким азотом, нагревали до комнатной температуры и вскрывали. Реакционный раствор, из которого предварительно отобра-

ли пробы для ГПХ и ЯМР  $^1\text{H}$ , выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок промывали метанолом, отфильтровывали и сушили 24 ч при  $25^\circ\text{C}/10$  мм рт. ст., затем 36 ч при  $25^\circ\text{C}/1$  мм рт. ст. ПФЭМ представлял собой порошок розового цвета. Выход 1.51 г (76%).  $M_{n(\text{ГПХ})\text{A}} = 5.5 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ . Конверсия  $q = 85\%$ .  $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} = 17.1 \times 10^3$ .

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.23–7.31 (м, 5 Н,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.172 (т, 2 Н,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 2.94 (т, 2 Н,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.78–2.82 (м, 2 Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ), 0.79–1.19 (м, 3 Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ).

ИК (KBr)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3065 (сл.,  $\nu_{\text{C-H, Ar}}$ ), 3028 (сл.,  $\nu_{\text{C-H, Ar}}$ ), 2954 (сп.,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1727 (оч. с.,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1495 (сп.,  $\nu_{\text{C=C, Ar}}$ ), 1454 (сп.,  $\nu_{\text{C=C, Ar}}$ ), 1388 (сл.), 1264 (сп.), 1239 (сп.), 1148 (с.,  $\nu_{\text{C(O)-O-}}$ ), 992 (сп.), 749 (с.,  $\delta_{\text{C-H, Ar}}$ ), 700 (с.,  $\delta_{\text{C-H, Ar}}$ ).

**Поли(фенилметилметакрилат) – ПФММ.** ФММ (0.715 г, 4.0594 ммоль), ДАК (0.001 г, 6.1 мкмоль) и ЦПКД (0.008 г; 29.7 мкмоль) растворяли в ДМФА (2.147 г, 2.30 мл) при перемешивании. Подготовку реакционной массы, полимеризацию, выделение и очистку полимера осуществляли по методике, описанной для ПФЭМ. Поли(фенилметилметакрилат) представлял собой порошок розового цвета. Выход 0.48 г (68%).  $M_{n(\text{ГПХ})\text{A}} = 10.5 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.11$ . Конверсия  $q = 75\%$ ,  $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} = 18.3 \times 10^3$ .

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.30–7.31 (м, 5 Н,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.90–4.92 (т, 2 Н,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 1.60–1.89 (м, 2 Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ), 0.75–1.27 (м, 3 Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ).

ИК (KBr)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3098 (сл.,  $\nu_{\text{C-H, Ar}}$ ), 3069 (сл.,  $\nu_{\text{C-H, Ar}}$ ), 2950 (сп.,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1728 (оч. с.,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1495 (сп.,  $\nu_{\text{C=C, Ar}}$ ), 1453 (сп.,  $\nu_{\text{C=C, Ar}}$ ), 1390 (сл.), 1262 (сп.), 1239 (сп.), 1173 (сп.), 1142 (с.,  $\nu_{\text{C(O)-O-}}$ ), 965 (сп.), 750 (с.,  $\delta_{\text{C-H, Ar}}$ ), 697 (с.,  $\delta_{\text{C-H, Ar}}$ ).

**Поли(фенилметакрилат) – ПФМ.** ФМ (0.500 г, 3.085 ммоль), ДАК (0.723 мг, 4.4029 мкмоль) и ЦПКД (6.1 мг, 21.834 мкмоль) растворяли в ДМФА (1.508 г, 1.60 мл) при перемешивании. Подготовку реакционной массы, полимеризацию, выделение и очистку полимера осуществляли по методике, описанной для ПФЭМ. Поли(фенилметакрилат) представлял собой порошок розового цвета. Выход 0.36 г (72%).  $M_{n(\text{ГПХ})\text{A}} = 16.5 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.17$ . Конверсия  $q = 80\%$ ,  $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} = 18.6 \times 10^3$ .

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 6.85–7.26 (м, 5 Н,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1.73–2.18 (м, 2 Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ), 1.22–1.32 (м, 3 Н,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ).

ИК (KBr)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3069 (сл.,  $\nu_{\text{C-H, Ar}}$ ), 2992 (сл.,  $\nu_{\text{C-H, Ar}}$ ), 2929 (сл.,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1749 (оч. с.,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1593 (сп.), 1491 (с.,  $\nu_{\text{C=C, Ar}}$ ), 1454 (сл.,  $\nu_{\text{C=C, Ar}}$ ),

1392 (сл.), 1254 (сл.), 1194 (оч. с.), 1163 (оч. с.), 1108 (с.,  $\nu_{\text{C(O)-O-}}$ ), 913 (оч. сл.), 746 (сп.,  $\delta_{\text{C-H, Ar}}$ ), 688 (сп.,  $\delta_{\text{C-H, Ar}}$ ), 503 (сл.).

*Кинетические закономерности образования блок-сополимеров*

Смесь LiM и ПЭГМ (мольное соотношение 1 : 5), ДАК и соответствующий макро-ОПЦ (ПФЭМ, ПФММ или ПФМ) растворяли в ДМФА. Для получения кинетических закономерностей образования блок-сополимеров использовали методику, описанную выше для макро-ОПЦ. Для установления общей конверсии мономеров LiM и ПЭГМ в качестве внутреннего стандарта в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  использовали ДМФА. При сравнении интегральных интенсивностей сигналов ДМФА ( $\text{H}-\text{C}(\text{O})-$ ) при 7.84 м.д. и протона при двойной связи ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ) в метакрилатных группах мономеров при 5.82–5.92 м.д. учитывали соотношение растворителя и мономеров в исходной реакционной смеси, а именно мольное соотношение  $[\text{ДМФА}] : ([\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0)$ .

*Синтез блок-сополимеров на примере поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)]*

Серия из пяти блок-сополимеров поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] получена на основе макро-ОПЦ – ПФЭМ ( $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} = 17.1 \times 10^3$ ) при различных мольных соотношениях  $[\text{ПЭГМ}]_0 : [\text{LiM}]_0$  и  $[\text{ПФЭМ}]_0 : ([\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0)$ . В качестве примера приведена методика синтеза для образца с соотношением масс блоков  $M_B : M_A = 2$ ,  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$ .

LiM (0.024 г, 0.069 ммоль), ПЭГМ (0.176 г, 0.352 ммоль), ПФЭМ (0.100 г, 5.8 мкмоль) и ДАК (0.192 мг, 1.2 мкмоль) растворяли в ДМФА (0.908 г, 0.96 мл). Реакционный раствор загружали в ампулу. После его дегазации в ходе четырех циклов замораживание в жидком азоте–вакуумирование–размораживание ампулу запаивали. Полимеризацию проводили при  $60^\circ\text{C}$  в течение 17 ч. Процесс останавливали, охлаждая ампулу жидким азотом. Затем ее нагревали до комнатной температуры и вскрывали. Реакционную массу после отбора пробы для ГПХ и ЯМР  $^1\text{H}$  растворяли в 20 мл дистиллированной воды, выливали в диализный мешок и очищали диализом относительно дистиллированной воды. Далее блок-сополимер лиофилизировали, сушили в течение 24 ч при  $25^\circ\text{C}/1$  мм рт.ст. с ловушкой с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , встроенной в вакуумную линию. Выход 0.24 г (81%).  $M_{n(\text{ГПХ})} = 35.8 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.16$ ,  $M_{n(\text{ЯМР})} = 50 \times 10^3$ .

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.19–7.28 (м, 5Н,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.13 (т, 3.58Н,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2$  от LiM и ПЭГМ), 3.57 (м, 22.44Н,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

от ПЭГМ), 3.39 (с, 1.98H,  $-\text{O}-\text{CH}_3$  от ПЭГМ), 3.22 (м, 0.26H,  $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ), 2.89 (м, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.38 (м, 0.26H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ), 1.76 (м, 3.58H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ), 0.75–1.26 (м, 5.37H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ).

ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: –78.06 (с,  $\text{CF}_3$ ).

ЯМР  $^7\text{Li}$  (155.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: –0.69 (с, Li).

ИК (ATR)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3062 (сл.,  $\nu_{\text{C-H, Ar}}$ ), 3028 (сл.,  $\nu_{\text{C-H, Ar}}$ ), 2943 (ср.,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2869 (с,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1728 (оч. с.,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1475 (ср.), 1453 (ср.,  $\nu_{\text{C=C, Ar}}$ ), 1389 (сл.), 1350 (ср.,  $\nu_{\text{asSO}_2}$ ), 1324 (ср.), 1244 (с.), 1175 (оч. с.,  $\nu_{\text{CF}}$ ), 1137 (оч. с.  $\nu_{\text{sSO}_2}$ ), 1103 (оч.с.,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ ), 1120 (с,  $\nu_{\text{CF}}$ ), 996 (ср.), 947 (с.), 855 (с.,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ ), 748 (ср.,  $\delta_{\text{C-H, Ar}}$ ), 699 (ср.,  $\delta_{\text{C-H, Ar}}$ ).

Для установления общей конверсии мономеров LiM и ПЭГМ в качестве внутреннего стандарта в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  использовали ДМФА. При сравнении интегральных интенсивностей сигналов ДМФА ( $\text{H}-\text{C}(\text{O})-$ ) при 7.84 м.д. и протона при двойной связи ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ) в метакрилатных группах мономеров при 5.82–5.92 м.д. учитывали молярное соотношение растворителя и мономеров в исходной реакционной смеси [ДМФА] : ( $[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0$ ). Молекулярную массу блок-сополимера  $M_{n(\text{ЯМР})}$  рассчитывали по уравнению

$$M_{n(\text{ЯМР})} = M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} + M_{n(\text{ЯМР})\text{B}} \quad (2)$$

$M_{n(\text{ЯМР})\text{B}}$  – молекулярная масса второго блока (поли(LiM–стат–ПЭГМ)), которую определяли по уравнению

$$M_{n(\text{ЯМР})\text{B}} = \left( M_{\text{LiM}} \frac{[\text{LiM}]_0}{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0} + M_{\text{ПЭГМ}} \frac{[\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0} \right) \times q \times \frac{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{макро-ОПЦ}]_0}, \quad (3)$$

где  $[\text{LiM}]_0$ ,  $[\text{ПЭГМ}]_0$  и  $[\text{макро-ОПЦ}]_0$  – концентрация мономеров и макро-ОПЦ в исходном реакционном растворе,  $q$  – конверсия (определяется из ЯМР  $^1\text{H}$ );  $M_{\text{LiM}}$ ,  $M_{\text{ПЭГМ}}$ ,  $M_{n(\text{ЯМР})\text{A}}$  – молекулярные массы LiM, ПЭГМ и макро-ОПЦ соответственно.

Количество звеньев  $[\text{ФЭМ}]_n$ ,  $[\text{LiM}]_m$  и  $[\text{ПЭГМ}]_k$  рассчитывали по уравнениям

$$n = M_{n(\text{ЯМР})\text{A}} : M_{\text{M}} \quad (4)$$

$$m = \frac{[\text{LiM}]_0}{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0} \times q \times \frac{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{макро-ОПЦ}]_0} \quad (5)$$

$$k = \frac{[\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0} \times q \times \frac{[\text{LiM}]_0 + [\text{ПЭГМ}]_0}{[\text{макро-ОПЦ}]_0} \quad (6)$$

#### Синтез статистических сополимеров

**На примере поли(LiM–стат–ПЭГМ) с [ЭО] :**  $[\text{Li}] = 45$ . ПЭГМ (0.957 г, 1.915 ммоль), LiM (0.132 г, 0.383 ммоль), ДАК (0.3500 мг, 6.3906 мкмоль) и ЦПКД (8.9 мг, 31.870 мкмоль) растворяли в ДМФА (2.999 г, 3.18 мл). Полимеризацию, выделение и очистку статистического сополимера осуществляли по методике, описанной выше для блок-сополимера. Выход 0.56 г (50%).  $M_n(\text{ГПХ}) = 35.5 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.13$ , конверсия  $q = 90\%$ ,  $M_n(\text{ЯМР}) = 30.8 \times 10^3$ .

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 4.09–4.11 (т, 12H,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2$ ), 3.58–3.68 (м, 170H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 3.41 (с, 15H,  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 3.25 (м, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ), 2.25 (м, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ), 1.92 (м, 12H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ), 0.86–1.04 (м, 18H,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ ).

ЯМР  $^{19}\text{F}$  (376.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: –78.04 (с,  $\text{CF}_3$ ).

ЯМР  $^7\text{Li}$  (155.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: –0.59 (с, Li).

ИК (ATR)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2874 (с,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1729 (с,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1455 (ср.  $\delta_{\text{C-H}}$ ), 1352 (ср.,  $\nu_{\text{asSO}_2}$ ), 1324 (ср.), 1249 (ср.), 1183 (оч. с.,  $\nu_{\text{CF}}$ ), 1114 (оч. с.,  $\nu_{\text{C-O-C}}$ ), 951 (ср.), 854 (сл.), 752 (сл.).

#### Методы исследования

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ в 0.1 М растворе  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  в ДМФА при 50°C и скорости потока 1.0 мл/мин. ГПХ проводили на жидкостном хроматографе “LC-20AD” (“Shimadzu Corporation”) с рефрактометрическим детектором “RID-20A” (“Agilent”), колонкой PLgel 5 мкм MIXED-D, 7.5 × 300 мм (“Agilent”) и предколонкой PLgel 5 мкм, 7.5 × 50 мм (“Agilent”). Для калибровки применяли ПММА-стандарты EasiVial PM (“Agilent”) с ММ в интервале  $M_p = (550–1558) \times 10^3$ . Диэлектрические измерения выполняли на приборе “Novocontrol Broadband Dielectric Spectrometer” с использованием Alpha-анализатора и контролера температуры Quatro. Высушенные

полимерные образцы помещали между медными электродами с золотым покрытием и исследовали в диапазоне частот 50–10<sup>7</sup> Гц при 25°C. Величину проводимости  $\sigma_{DC}$  определяли как значение в области плато (постоянных значений) на частотных зависимостях действительной части  $\sigma'(f)$  комплексной проводимости

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{1}{Z^*} \frac{d}{S}, \quad (7)$$

где  $Z^*$  – измеренный комплексный импеданс образца,  $d$  и  $S$  – толщина образца и площадь электродов соответственно. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>19</sup>F и ЯМР <sup>7</sup>Li регистрировали на приборе “Bruker AMX-400” в растворе CDCl<sub>3</sub>, принимая сигнал остаточных протонов дейтерированного растворителя за внутренний эталон в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H, CHCl<sub>2</sub>F и LiNO<sub>3</sub> в качестве внешних стандартов для спектров ЯМР <sup>19</sup>F и ЯМР <sup>7</sup>Li соответственно.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре “Tensor 37” (“Bruker”, Германия) с разрешением 2 см<sup>-1</sup> при использовании таблеток с KBr или на спектрометре “Vertex 70v” (“Bruker”, Германия) с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и приставкой GladiATR с алмазным элементом фирмы “Pike”. Рентгеноструктурный анализ образцов сополимеров в малых углах выполняли на станции БиМУР. Источником излучения служил поворотный магнит 1.7 Тл, с энергией 8 кэВ (1.433 Å) с разрешением  $dE/E$  10<sup>-3</sup> и потоком фотонов 10<sup>9</sup> фот/(с мм<sup>2</sup>). Размер пучка на образце составлял 0.5 × 0.3 мм<sup>2</sup>, для регистрации картин дифракции использовали двумерный детектор “Dectris Pilatus 1M”. Расстояние образец–детектор составляло 2500 мм. Калибровочным стандартом служил карбид натрия. Диапазон величин вектора обратного рассеяния  $q = 0.02–0.5$  Å<sup>-1</sup>. Температурная приставка, подключенная к термостату, обеспечивала точность задания температуры 1°C. Полученные картины рассеяния обрабатывали с помощью пакетов программного обеспечения Fit2D и ImageJ. Исследование мор-

фологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии проводили на микроскопе “Multi-mode 8” с контроллером “Nanoscope V” (“Bruker”, США) в нерезонансном режиме сканирования PeakForce Tapping QNM, позволяющим одновременно визуализировать топографию поверхности и картировать механические свойства образца (эффективный модуль Юнга, адгезию, деформацию и т.п.). Сканирование проводили на воздухе при комнатной температуре. В качестве зондов использовали кантилеверы MSNL-10 (F) (“Bruker”, США) с номинальной силовой константой 0.6 Н/м, резонансной частотой 125 кГц и радиусом кривизны острия зонда менее 12 нм. Образцы получали в виде тонкой пленки методом нанесения на вращающуюся подложку (спин-коатинг) из раствора полимера в ацетоне с концентрацией 10 мг/мл. Подложкой служила очищенная пластина монокристаллического кремния, скорость вращения подложки 3000 об/мин. Для обработки и анализа АСМ-изображений использовали программное обеспечение Gwyddion (версия 2.52) [46]. Термомеханические кривые получали на приборе “ТМА Q400” (“TA Instrument”, США) при постоянной нагрузке 0.3 Н, под действием зонда с диаметром 2.5 мм и скоростью нагревания 5 град/мин в интервале –100 ... +150°C. Термостойкость полимеров оценивали методом термогравиметрического анализа на синхронном термоанализаторе “DTG-60H” (“Shimadzu”, Япония) при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Макромолекулярные агенты передачи цепи (макро-ОПЦ)

Для формирования макро-ОПЦ были использованы мономеры, различающиеся длиной алифатического “мостика” между фенолом и метакрилатной группой: фенол- (ФМ), фенолметил- (ФММ) и 2-фенилэтил- (ФЭМ) метакрилаты.

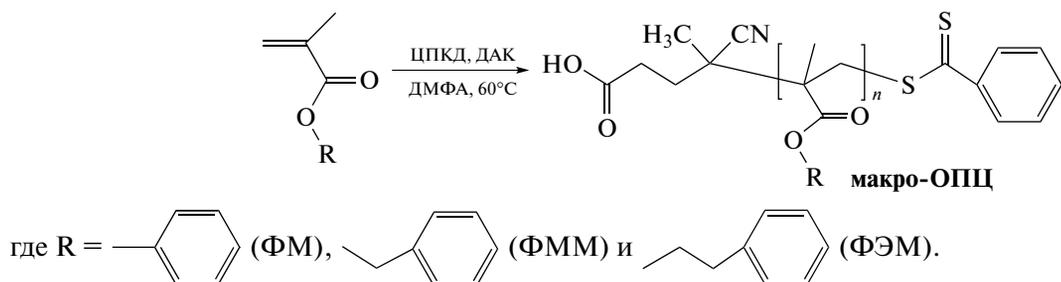
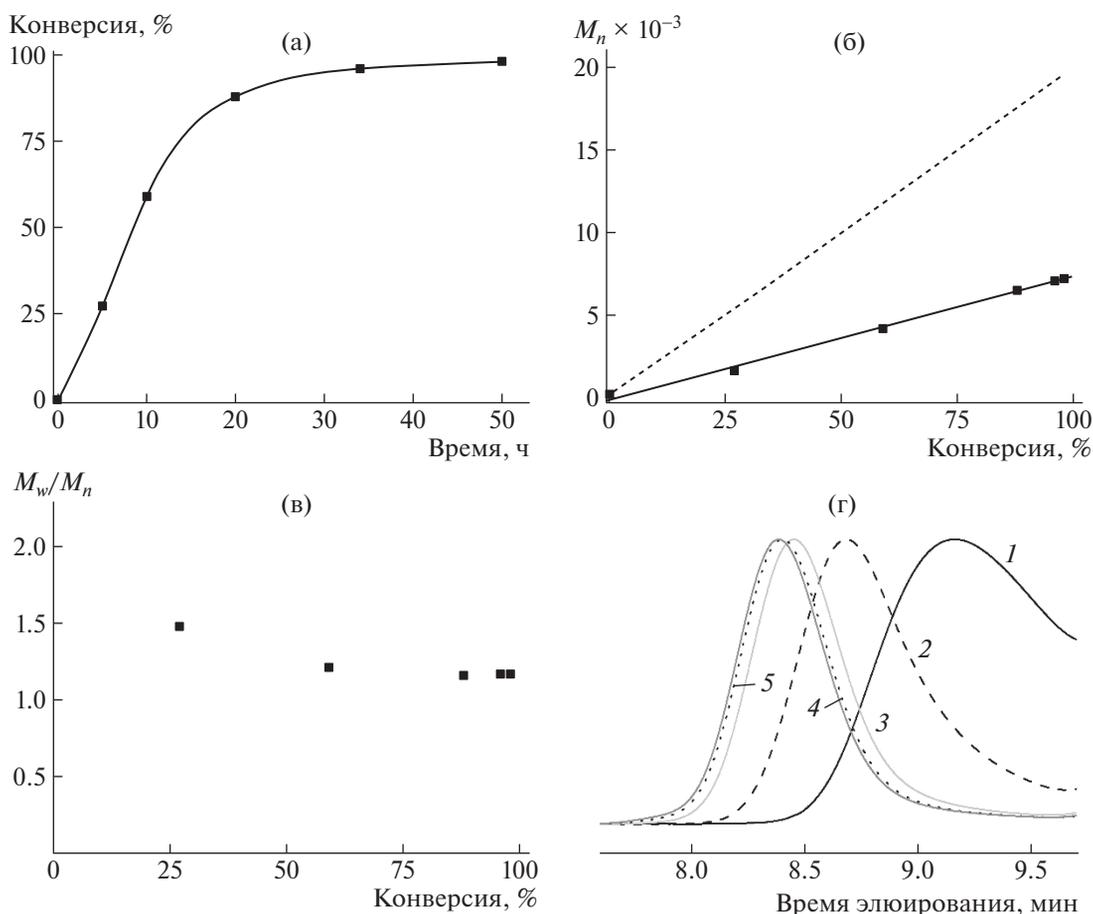


Схема 2.

Полимеризация этих мономеров в присутствии ЦПКД в качестве ОПЦ-агента позволила

получить нейтральные блоки с заданной ММ и боковыми цепями с разной степенью подвижности.



**Рис. 1.** Временная зависимость конверсии ФЭМ (а), зависимость  $M_n$  ПФЭМ от конверсии ФЭМ (сплошная линия – данные ГПХ, пунктирная линия – расчетные значения) (б), изменение  $M_w/M_n$  в ходе ОПЦ-полимеризации ФЭМ (в); (г) – ГПХ-кривые ПФЭМ: продолжительность реакции (ч)/ $M_n \times 10^{-3}$  составляет 5/1.7 (1), 10/4.2 (2), 20/6.5 (3), 34/7.1 (4) и 50/7.3 (5).

Согласно литературному анализу, сведения о радикальной полимеризации ФМ, ФММ и ФЭМ в растворе по механизму присоединения–фрагментации отсутствуют. В то же время известно [47, 48], что в процессе дисперсионной сополимеризации ФЭМ с макро-ОПЦ получаются блок-сополимеры, которые образуют наноразмерные объекты в виде сфер, везикул и других морфологических типов. Проведенные нами кинетические исследования ОПЦ-полимеризации в растворе ФМ, ФММ или ФЭМ подтвердили контролируемый характер процесса. В качестве примера на рис. 1 показаны кинетические закономерности ОПЦ-полимеризации ФЭМ. Среднечисленную молекулярную массу  $M_n$  и отношение  $M_w/M_n$  ПФЭМ оценивали методом ГПХ (табл. 1). Применение солевого раствора в качестве элюента было обусловлено необходимостью подавления полиэлектролитного эффекта в ионсодержащих блок-сополимерах на следующем этапе исследований. Нейтральные макро-ОПЦ были охарактеризованы в этом же элюенте для корректного сравнения массы блоков А и Б.

Конверсию мономера  $q$  определяли из соотношения интегральных интенсивностей сигнала протона при двойной связи в мономере  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$  – (рис. 2, сигнал,  $a$  при  $\delta = 5.86$  или  $5.34$  м.д.) и суммарного сигнала от пяти протонов, находящихся в фенильных кольцах как мономера, так и полимера (рис. 2, сигналы  $d + d'$  при  $\delta = 6.99$ – $7.01$  м.д.).

Линейный рост  $M_n$  в зависимости от конверсии (рис. 1б), приближение отношения  $M_w/M_n$  к единице при высоких степенях конверсии (рис. 1в) и постепенный сдвиг мономодальных кривых ГПХ в область больших ММ (рис. 1г) свидетельствуют о полимеризации по механизму ОПЦ.

Молекулярные массы ПФМ, ПФММ и ПФЭМ рассчитаны по уравнению (1). Они находятся в узком диапазоне  $M_{n(\text{ЯМР})\text{А}} = (17.1$ – $18.6) \times 10^3$  и существенно отличаются от значений  $M_n$ , найденных методом ГПХ (табл. 1). Разница между приведенными значениями увеличивается по мере удлинения “спейсера” между ароматическим кольцом и основной полимерной цепью.

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые и термические характеристики макро-ОПЦ

Образец, №	Макро-ОПЦ	$M_n$ теор., $\times 10^{-3}$	$q, \%$	$M_n(\text{ЯМР})_A \times 10^{-3}$ (по формуле (1))	$M_n(\text{ГПХ})_A^* \times 10^{-3}$	$M_w/M_n^*$	$T_c, ^\circ\text{C}$ (ТМА)	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$
1	ПФМ	23.2	80	18.6	16.5	1.17	130	220
2	ПФММ	24.4	75	18.3	10.5	1.11	73	190
3	ПФЭМ	20.1	85	17.1	5.5	1.18	48	185

Примечание. Конверсия мономера определена, исходя из анализа спектра ЯМР  $^1\text{H}$  реакционного раствора.  $T_{\text{разл}}$  – температура начала потери массы (ТГА, воздух).

\*Согласно ГПХ раствора полимера в 0.1 М  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  в ДМФА относительно ПММА-стандартов при  $50^\circ\text{C}$ .

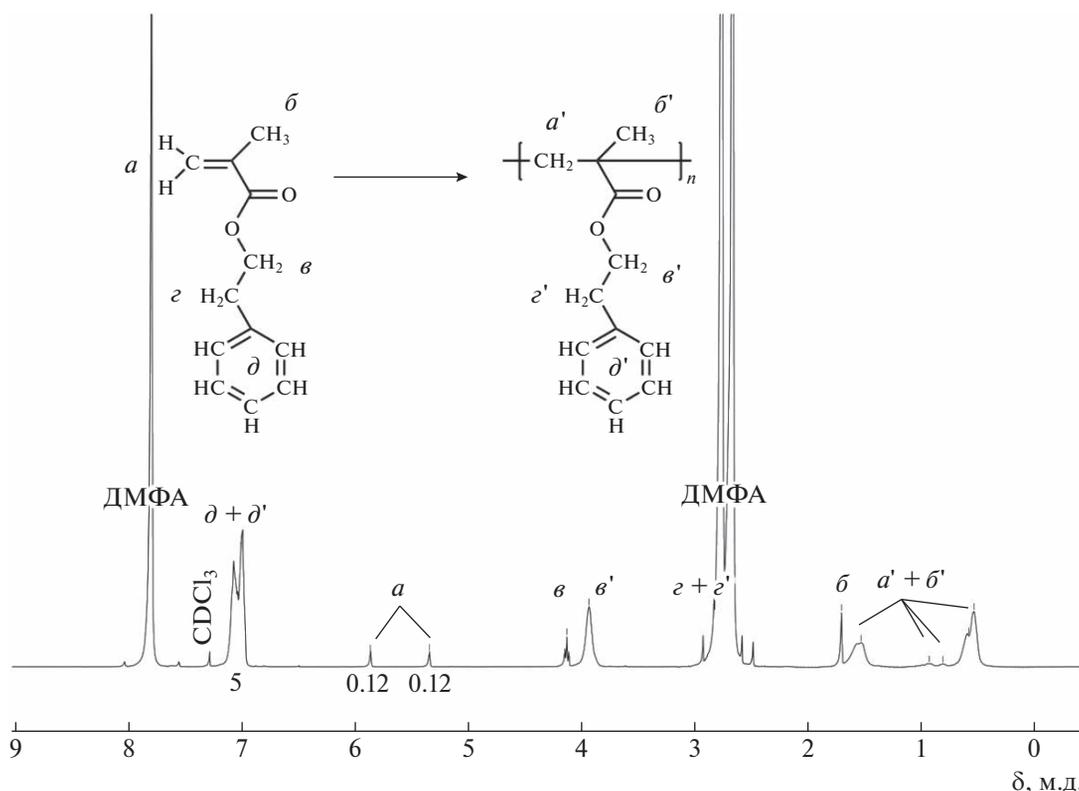
По-видимому, специфическое взаимодействие ПФМ, ПФММ или ПФЭМ с хроматографическим сорбентом колонки изменяет время элюирования соответствующих растворов относительно растворов ПММА-стандартов. Ввиду этого в расчетах нами учитывались лишь данные по  $M_n(\text{ЯМР})$  как наиболее точные значения для макро-ОПЦ.

Результаты ЯМР, ИК-спектроскопии подтвердили строение синтезированных полимеров. Они представляли собой порошки, окрашенные в розовый цвет, что дополнительно свидетельствует о включении агента ОПЦ-полимеризации (ЦПКД) в состав макромолекул.

Теплостойкость макро-ОПЦ определяли методом термомеханического анализа. В ряду поли-

меров с фенил-, фенилметил- и 2-фенилэтильными заместителями наблюдается значительное снижение теплостойкости (от  $130$  до  $48^\circ\text{C}$ ) (табл. 1). На рис. 3 показана термограмма ПФЭМ. Ее форма характеризует поведение линейного термопластичного полимера при постоянной нагрузке и непрерывном повышении температуры. Переход аморфной фазы из стеклообразного состояния в высокоэластичное происходит при  $T_c = 48.2^\circ\text{C}$  ( $T_c = 39^\circ\text{C}$  [49]). Переход в вязкотекучее состояние начинается при температуре текучести  $T_{\text{тек}} = 82.3^\circ\text{C}$ .

Согласно данным ТГА, полученные полимеры термостойки, температура начала их деструкции на воздухе  $T_{\text{разл}} \geq 185^\circ\text{C}$  (табл. 1).



**Рис. 2.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$  реакционного раствора через 20 ч ОПЦ-полимеризации ФЭМ в среде ДМФА ( $q = 88\%$ ).

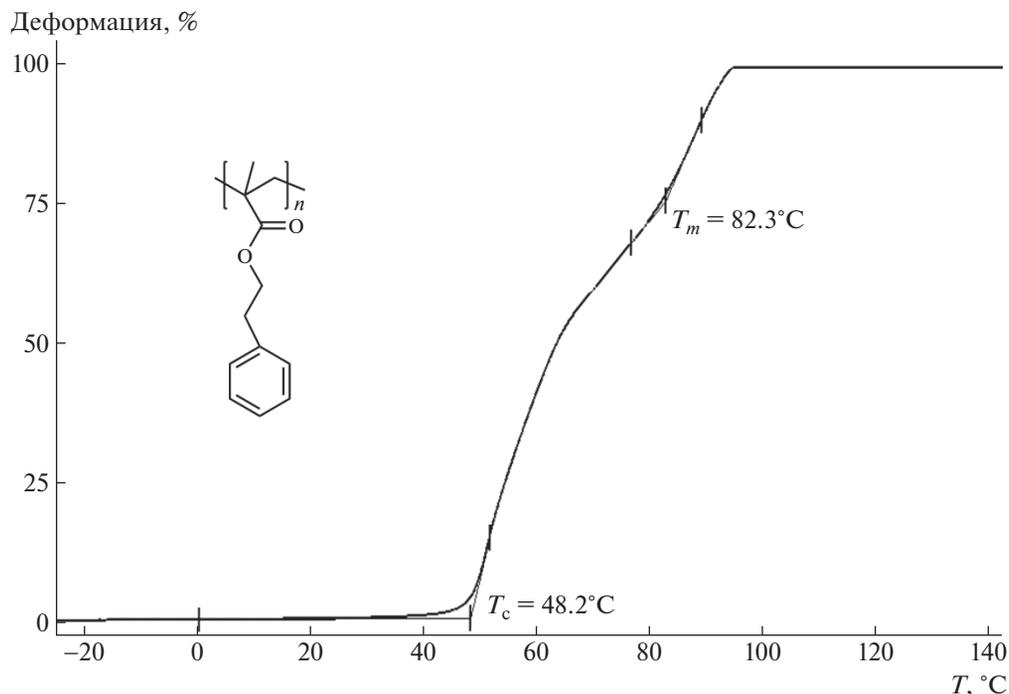


Рис. 3. Термограмма гомополимера ПФЭМ.

#### Синтез блок-сополимеров

Блок-сополимеры с подвижными зарядами одного типа получали сополимеризацией ПЭГМ

и LiM в присутствии одного из предварительно синтезированных макро-ОПЦ:

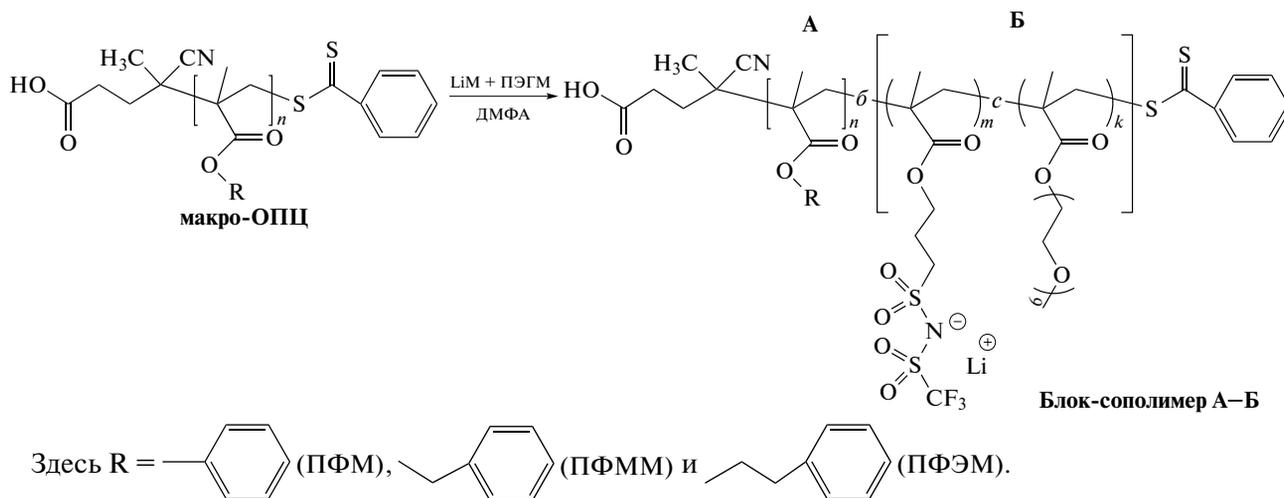
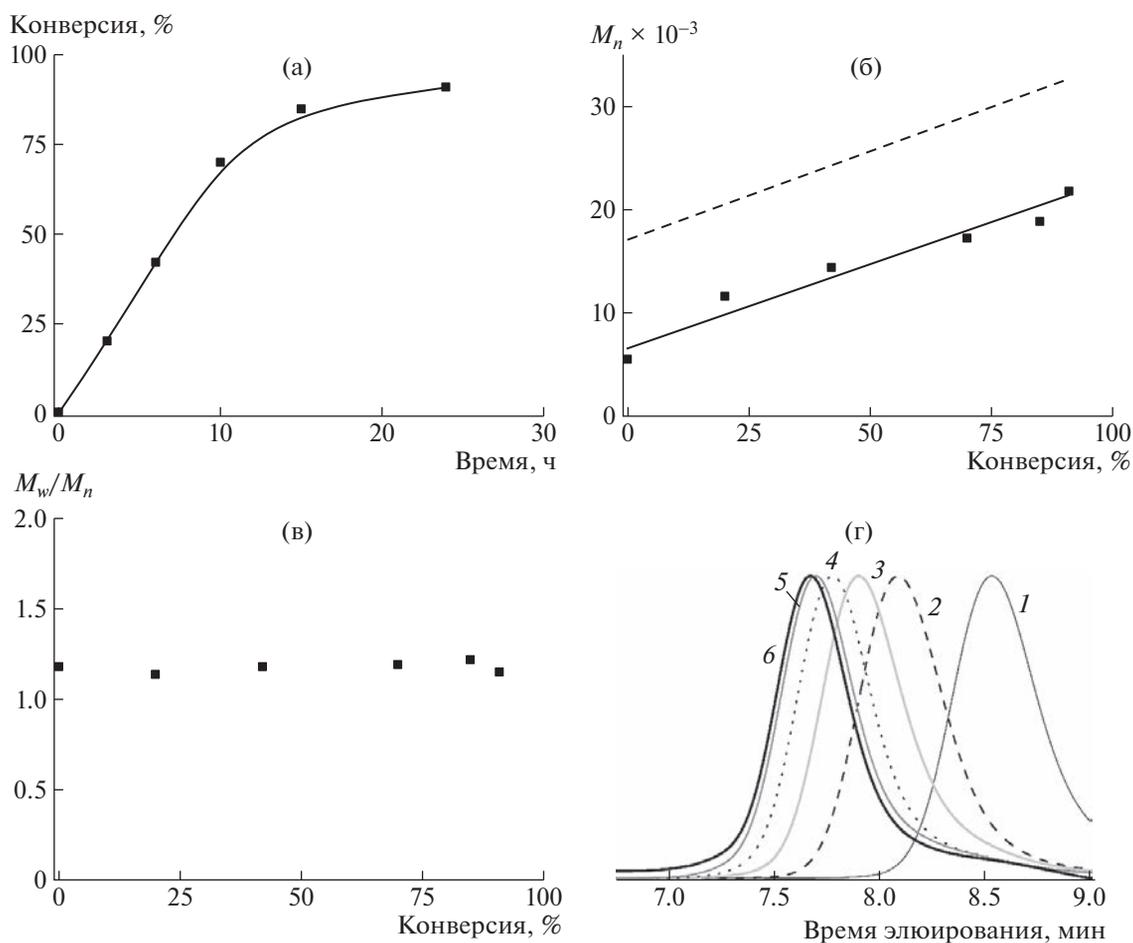


Схема 3.

В настоящем исследовании впервые оценена эффективность ПФМ, ПФММ и ПФЭМ в роли макро-ОПЦ. Кинетические зависимости, которые наблюдали в ходе сополимеризации LiM и ПЭГМ в присутствии этих макро-ОПЦ, однозначно указывали на реализацию механизма присоединения–фрагментации и формирование со-

ответствующих блок-сополимеров А–Б в качестве основного направления реакции.

На рис. 4 приведены кинетические характеристики синтеза поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] при мольном соотношении мономеров ПЭГМ и LiM в исходном реакционном растворе 5 : 1 ([ЭО] : [Li] = 45). Суммарную конверсию мономеров в



**Рис. 4.** Временная зависимость суммарной конверсии LiM и ПЭГМ (а), зависимость  $M_n$  поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] от суммарной конверсии мономеров (сплошная линия – данные ГПХ, штриховая линия – расчетные значения) (б), изменение  $M_w/M_n$  (в); г – ГПХ-кривые макро-ОПЦ –  $5.5 \times 10^{-3}$  (1) и поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (2–5):  $[ЭО] : [Li] = 45$ , продолжительность реакции (ч)/ $M_n \times 10^{-3}$  составляет 3/11.6 (2), 6/14.5 (3), 10/17.4 (4), 15/18.9 (5) и 24/21.8 (6).

заданные моменты времени определяли, анализируя спектр ЯМР  $^1H$  реакционного раствора. В качестве внутреннего стандарта использовали ДМФА. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов 7.84 м.д. от ДМФА ( $H-C(O)-$ ) и 5.82 м.д. от протона при двойной связи обоих мономеров ( $CH_2=C(CH_3)-$ ) сравнивали с соотношением соответствующих интенсивностей в исходной реакционной смеси.

Рис. 4б и 4в отражают основные черты контролируемого процесса: линейный рост  $M_n$  с увеличением конверсии и узкое ММР ( $M_w/M_n = 1.15-1.37$ ) блок-сополимеров. Форма ГПХ-кривых (рис. 4г), а именно отсутствие плеча в высокомолекулярной области при высоких значениях конверсии, указывает на то, что образования “мертвых” цепей в результате бимолекулярного обрыва макро-радикалов не происходит.

Синтезирован ряд блок-сополимеров, отличающихся строением нейтрального блока (табл. 2,

образцы 2, 6, 7) и значением  $[ЭО] : [Li]$  в ионном блоке (табл. 2, образцы 1, 2, 5). При изменении соотношения суммарной концентрации мономеров и концентрации макро-ОПЦ ( $[LiM]_0 + [ПЭГМ]_0$ ) :  $[макро-ОПЦ]_0$ ) получены блок-сополимеры А–Б с различным соотношением ММ блоков А и Б (табл. 2, образцы 2–4). Строение всех блок-сополимеров подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии.

Результаты анализов продемонстрированы на примере образца поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (табл. 2, образец 3) (рис. 5 и 6).

Основываясь на литературных данных [22, 42] и результатах наших предыдущих исследований [25], мы полагаем, что мономеры ПЭГМ и LiM практически не отличаются по активности и с одинаковой вероятностью включаются в цепь макро-радикала. Исходя из такого допущения, по уравнениям (4)–(6) было определено количество звеньев  $[ФЭМ]_n$ ,  $[LiM]_m$  и  $[ПЭГМ]_k$  в образце, по-

**Таблица 2.** Молекулярно-массовые характеристики и некоторые свойства сополимеров блочного строения

Образец, №	$M_n(\text{ЯМР})_A$ $\times 10^{-3}$ (по уравнению (1))	$[\eta]: [\text{дл}]$ $[\text{дл}]$	$M_n(\text{ЯМР})_B$ $\times 10^{-3}$ (по уравнению (2))	$M_B/M_A$	$M_n(\text{ГПХ})^*$ $\times 10^{-3}$	$M_w/M_n^*$	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{тек}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{ДС}},$ $\text{см/см}$ (25°C)
	блок А	блок Б		блок-сополимер А–Б							
поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)]											
1	17.1	9	32.5	2.0	30.2	1.36	–2.7	38.0	116.0	–	$4.8 \times 10^{-10}$
2	17.1	45	32.9	2.0	35.8	1.16	–37.7	38.6	129.4	195	$4.2 \times 10^{-7}$
3	17.1	45	16.4	1.0	19.2	1.18	–**	23.3	62.8	–	$9.0 \times 10^{-9}$
4	17.1	45	8.0	0.5	12.5	1.26	–**	33.8	66.8	–	$7.5 \times 10^{-10}$
5	17.1	90	32.8	2.0	26.9	1.33	–42.0	23.0	44.0	–	$3.0 \times 10^{-8}$
поли[ФММ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)]											
6	18.3	45	35.6	2.0	46.1	1.12	–26.5	32.9	57.0	200	$2.8 \times 10^{-7}$
поли[ФМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)]											
7	18.6	45	37.2	2.0	45.5	1.22	–33.1	36.1	63.4	215	$5.0 \times 10^{-8}$

Примечание.  $T_{c1}$  – температура стеклования ионного блока,  $T_{c2}$  – температура стеклования нейтрального блока и  $T_{\text{тек}}$  – температура текучести блок-сополимера, определенные методом ТМА.  $T_{\text{разл}}$  – температура начала потери массы (ТГА, воздух).

\*Данные ГПХ растворов полимеров в 0.1 М Li (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N в ДМФА при 50°C с использованием ПММА-стандартов.

\*\* $T_{c1}$  не определялась из-за низких значений  $M_n$  ионного блока.

лученном при мольном соотношении мономеров [ПЭГМ]<sub>0</sub>: [LiM]<sub>0</sub> = 5 (табл. 2, образец 3):  $n = 89.9$ ,  $m = 5.8$  и  $k = 28.8$ . Рассчитанный состав поли[ФЭМ<sub>89.9</sub>–блок–(LiM<sub>5.8</sub>–стат–ПЭГМ<sub>28.8</sub>)] хорошо согласуется с результатами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H для  $n : m : k = 89.9 : 5.8 : 28.8 \sim 1.00 : 0.065 : 0.320$  (рис. 5). Помимо этого качественным доказательством присутствия в блок-сополимере звеньев LiM являются сигналы от атомов фтора и лития в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F и ЯМР <sup>7</sup>Li. Таким образом, в спектрах ЯМР присутствуют полосы, положение и интегральная интенсивность которых соответствуют предполагаемой структуре и составу исследованного образца.

В ИК-спектре поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (рис. 6) наряду с общими полосами для трех типов звеньев, а именно 1722 см<sup>-1</sup> (C=O) и 1143 см<sup>-1</sup> (–C(O)–O–), имеются полосы, являющиеся для них характеристическими. Наличие в сополимере блока ПФЭМ подтверждается полосой 3028 см<sup>-1</sup> и узкими полосами 748, 698 см<sup>-1</sup>, которые обусловлены валентными и деформационными колебаниями СН в ароматическом кольце. Кроме того, при 1454 см<sup>-1</sup> наблюдается узкая полоса, отвечающая за валентные колебания С=C в фенильной группе. Присутствие ПЭГМ обнаруживается по очень интенсивной полосе 1114 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям простой эфирной группы (C–O–C). Полоса при 1351 см<sup>-1</sup>, относящаяся к асиммет-

ричным колебаниям SO<sub>2</sub>, указывает на присутствие в блок-сополимере звеньев типа LiM.

#### Свойства блок-сополимеров

В табл. 2 представлены молекулярно-массовые характеристики, термические свойства и ионная проводимость блок-сополимеров А–Б, в табл. 3 – статистических сополимеров поли(LiM–стат–ПЭГМ) для сравнения.

**Термические свойства.** Для оценки температуры стеклования блок-сополимеров был использован метод термического механического анализа. Согласно данным ТМА (рис. 7), на термограмме поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (табл. 2, образец 1) присутствуют несколько “подъемов” и “плосадов”, которые свидетельствуют о существовании в полимере разных микрофаз. Первый температурный переход ( $T_{c1} = -2.7^\circ\text{C}$ ) связан с размягчением ионного домена (блока Б), а температура второго перехода ( $T_{c2} = 38.0^\circ\text{C}$ ) указывает на теплостойкость нейтрального А-блока, которая близка к  $T_c$  гомополимера ПФЭМ (рис. 3).

С увеличением содержания ПЭГМ в поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] или с повышением  $[\eta]: [\text{дл}]$  с 9 до 90, температура  $T_{c1}$  смещается в область низких температур (–2.7, –37.7 и –42.0°C) и приближается к значению  $T_c$  второго блока, а именно ионного статистического сополимера поли(LiM–стат–ПЭГМ) (табл. 3, образец 3). При этом температура второго перехо-

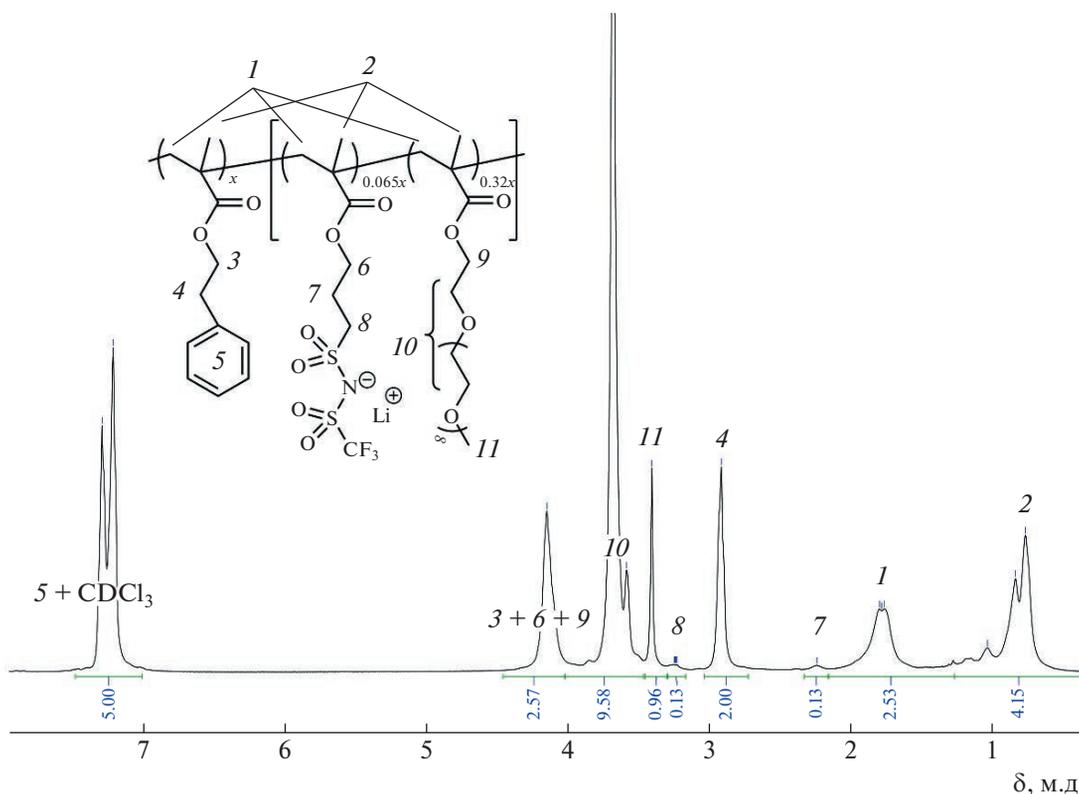


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$  поли[ФЭМ $_{89.9}$ -блок-(LiM $_{5.8}$ -стат-ПЭГМ $_{28.8}$ )], где [ЭО] : [Li] = 45,  $M_B/M_A = 1$ .

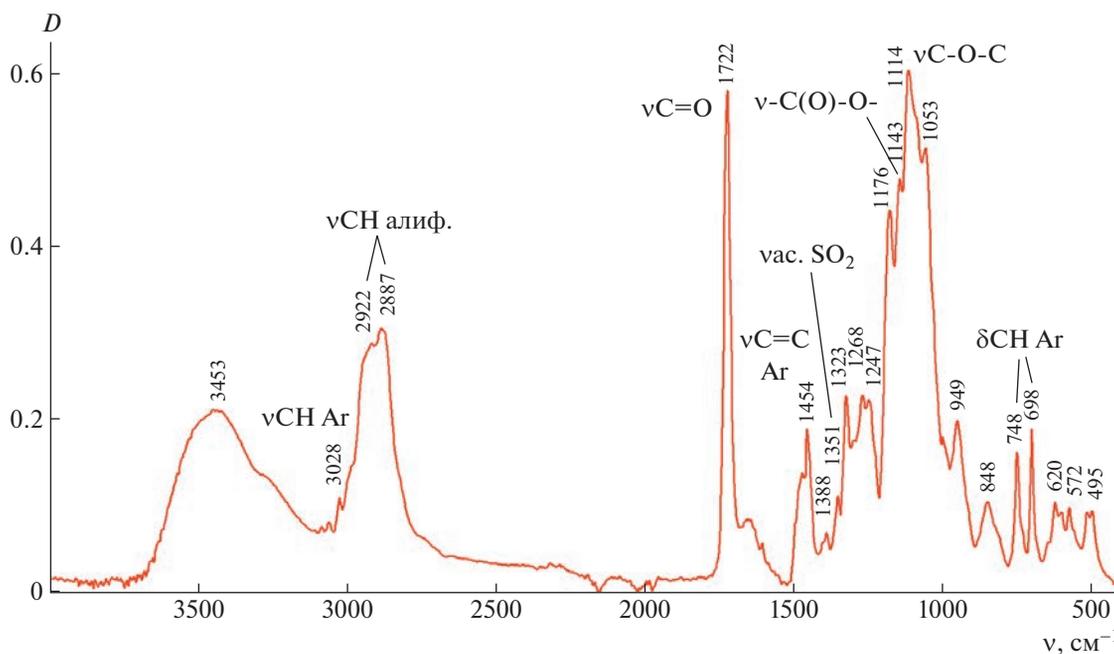


Рис. 6. ИК-спектр поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)], где [ЭО] : [Li] = 45,  $M_B/M_A = 1$ .

да ( $T_{c2}$ ) менее чувствительна к варьированию упомянутого выше фактора: она понижается с  $\sim 38$  до  $23^\circ\text{C}$  только при очень большом содержании эти-

леноксидных звеньев в ионном блоке (табл. 2, образцы 1, 2, 5). Уменьшение  $M_B/M_A$  с 2 до 0.5 при фиксированном соотношении [ЭО] : [Li] = 45

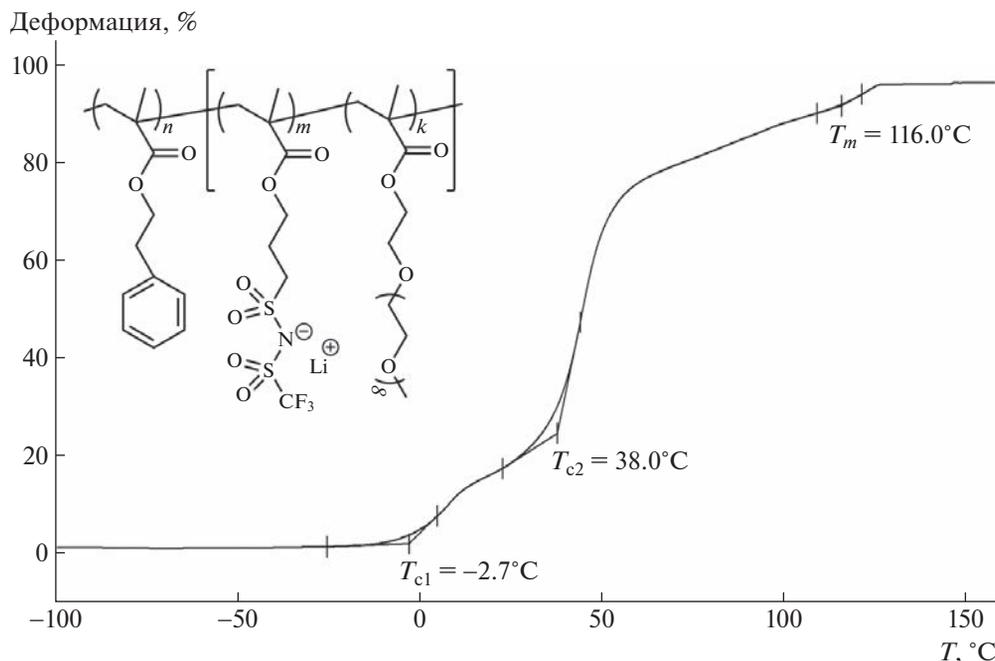


Рис. 7. Термограмма поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)], где [ЭО] : [Li] = 9,  $M_B/M_A = 2$ .

приводит к тому, что температура  $T_{c1}$  на термограммах образцов с низкими значениями  $M_n$  ионного блока  $16.4 \times 10^3$  и  $8 \times 10^3$ , не определяется (табл. 2, образцы 3 и 4 соответственно). Сравнение термограмм поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)], поли[ФММ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] и поли[ФМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] с одинаковыми параметрами ( $M_B/M_A$ , [ЭО] : [Li],  $M_n$  обоих блоков) показало, что более чувствительным к изменению структуры боковых заместителей в неионном блоке является температурный переход, связанный с размягчением ионного фрагмента. Он меняется в интервале  $T_{c1} = -26.7 \dots -37.7^\circ\text{C}$  (табл. 2, образцы 2, 6 и 7). А значения температуры вторых переходов у трех исследуемых образцов близки:  $T_{c2} = 33.1\text{--}38.6^\circ\text{C}$ .

Согласно результатам ТГА, термостойкость блок-сополимеров с различными заместителями в неионном блоке меняется в интервале: от  $195^\circ\text{C}$  (2-фенилэтильный заместитель) и  $200^\circ\text{C}$  (фенил-

метильный заместитель) до  $215^\circ\text{C}$  (фенильный заместитель) (табл. 2, образцы 2, 6 и 7).

Таким образом, при комнатной температуре эти блок-сополимеры находятся в высокоэластическом состоянии, но в то же время представляют собой термически стойкие, полутвердые массы со способностью к образованию устойчивых покрытий.

**Ионная проводимость.** Анализ данных, полученных методом импедансной спектроскопии (табл. 2), позволяет сделать некоторые заключения о влиянии структуры и состава анионных блок-сополимеров на их проводимость. Так, в частности, наблюдаются следующие закономерности.

1. С увеличением массы ионного блока  $M_B$  от  $8.0 \times 10^3$  до  $32.9 \times 10^3$  при фиксированном соотношении [ЭО] : [Li] проводимость повышается на несколько порядков (образцы 2–4).

2. Изменение соотношения [ЭО] : [Li] от 9 до 45 при постоянном значении  $M_B/M_A$  приводит к

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики и некоторые свойства сополимеров статистического строения поли(LiM–стат–ПЭГМ)

Образец, №	$M_n(\text{ЯМРА}) \times 10^{-3}$ (по уравнению (1))	[ЭО] : [Li]	$M_n(\text{ГПХ})^* \times 10^{-3}$	$M_w/M_n^*$	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$ (ТМА)	$\sigma_{\text{DC}}, \text{Cm/cm}$ ( $25^\circ\text{C}$ )
1	29.6	9	33.3	1.32	–5	$1.3 \times 10^{-8}$
2	30.8	45	35.5	1.13	–29	$4.1 \times 10^{-7}$
3	32.4	90	32.0	1.27	–47	$2.7 \times 10^{-7}$

\*Данные ГПХ растворов полимеров в 0.1 М Li (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N в ДМФА при 50°C с использованием ПММА-стандартов.

росту ионной проводимости блок-сополимеров, несмотря на значительное уменьшение концентрации  $\text{Li}^+$  в системе (образцы 1 и 2).

3. Дальнейшее увеличение количества звеньев ПЭГМ в сополимере, т.е. повышение значения  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}]$  до 90, ухудшает ионную проводимость (образцы 2 и 5).

4. В ряду блок-сополимеров поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)], поли[ФММ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] и поли[ФМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] с близкими параметрами  $M_A$ ,  $M_B/M_A \sim 2$  и  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$  (образцы 2, 6 и 7) образец на основе ПФЭМ имеет самую высокую ионную проводимость  $\sigma = 4.2 \times 10^{-7}$  См/см при 25°C.

Представляет интерес сравнение свойств блочного поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] (табл. 2, образец 2) и статистических сополимеров поли(LiM-стат-ПЭГМ) (табл. 3, образец 2) и поли[ФЭМ-стат-LiM-стат-ПЭГМ)] (статистический аналог поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)]). Статистический поли[ФЭМ-стат-LiM-стат-ПЭГМ)] уступает по проводимости соответствующему сополимеру поли(LiM-стат-ПЭГМ), тогда как ионная проводимость  $\sigma_{\text{DC}}$  блочного образца поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] практически совпадает с проводимостью последнего (табл. 3, образец 2; табл. 2, образец 2).

$\sigma_{\text{DC}}$  (См/см, 25°C): поли(LiM-стат-ПЭГМ) ( $4.1 \times 10^{-7}$ )  $\approx$  поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] ( $4.2 \times 10^{-7}$ )  $\gg$  поли[ФЭМ-стат-LiM-стат-ПЭГМ)] ( $4.7 \times 10^{-8}$ ).

Однако при этом образцы поли(LiM-стат-ПЭГМ) и соответствующие им образцы поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] существенно различаются по своим механическим или вязкоэластичным свойствам (табл. 3, образцы 1–3; табл. 2 образцы 1, 2, 5). Так, поли(LiM-стат-ПЭГМ) с  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$  при комнатной температуре представляет собой холоднотекущую резину (cold flowing rubber), в отличие от блок-сополимера поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] с  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$ , способного к формированию устойчивых покрытий (табл. 3, образец 2; табл. 2, образец 2).

Обобщение полученных результатов показывает, что в ряду синтезированных электролитов только в блок-сополимере поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)], с  $M_B/M_A \sim 2$  и  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$  (табл. 2, образец 2), механическая стабильность сочетается с наибольшей ионной проводимостью.

**Морфология сополимеров.** Известно [50], что химическое связывание двух несовместимых полимеров в одной макромолекуле создает благоприятные условия для образования областей,

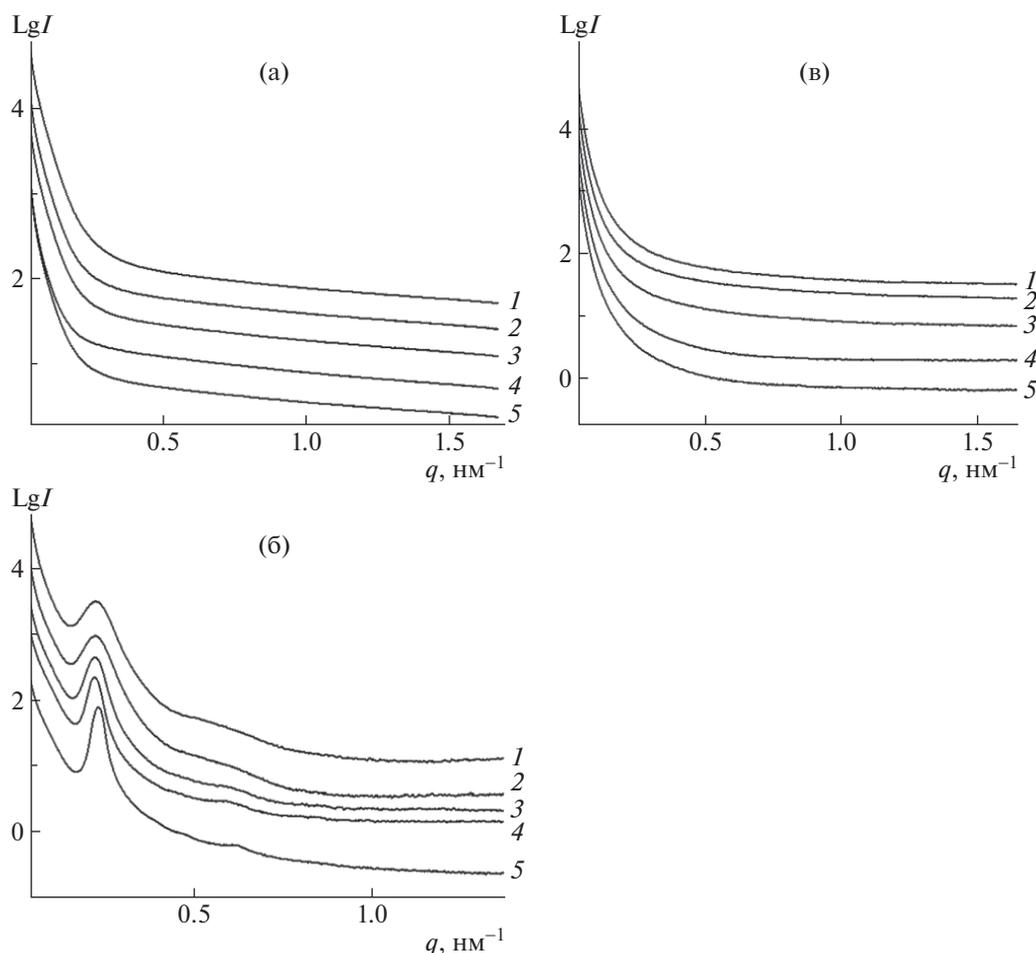
обогащенных сегментами либо первого, либо второго блока. Вероятность самопроизвольного формирования упорядоченных структур зависит как от ММ блок-сополимера, так и от относительных размеров несовместимых сегментов. Особенность самоорганизации ионсодержащих блок-сополимеров состоит в том, что она может вызвать образование наноразмерных доменов, маловероятных в случае незаряженных аналогов, например, в виде перколяционных фаз [51]. Последние обеспечивают материалу и механическую стабильность, и трехмерные пути с повышенной концентрацией ионов для их эффективного переноса в системе.

В данной работе методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследованы два блок-сополимера с одинаковыми молекулярно-массовыми характеристиками, один из которых незаряженный, а другой ион-проводящий: поли[ФЭМ-блок-ПЭГМ] и поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] (табл. 2, образец 2). Нейтральный блок-сополимер является неупорядоченным в интервале от комнатной температуры до 80°C (рис. 8а). Введение в систему относительно небольшого количества литийсодержащих звеньев (~7 мол. %) резко меняет картину: виден брэгговский рефлекс (рис. 8б), который указывает на микрофазное расслоение и формирование ламелярных доменов (как будет показано ниже методом АСМ). Межплоскостное расстояние  $d$  в блок-сополимере составляет ~28 нм, причем оно слабо зависит от температуры эксперимента. В то же время рост температуры до 80°C, т.е. выше температур стеклований обоих блоков, приводит к заметному увеличению корреляционной длины по Шерреру ( $L_{\text{CL}}$ ), что свидетельствует о структурировании материала при нагревании (отжиге).

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	40	60	80	Охлажденный до 25
$d, \text{нм}$	28.2	28.7	28.5	28.6	27.5	27.5
$L_{\text{CL}}, \text{нм}$	>60	>57	>60	>91	>116	>149

Также наблюдается плечо в области  $0.63 \text{ нм}^{-1}$ , положение которого соответствует гексагональной упаковке, однако слабая интенсивность не позволяет однозначно зафиксировать проявление высокосимметричных мезофаз. Происходящие структурные изменения являются необратимыми и сохраняются при охлаждении до комнатной температуры.

Также сравнивали кривые малоуглового рентгеновского рассеяния от сополимеров поли[ФЭМ-блок-(LiM-стат-ПЭГМ)] (табл. 2, образец 2) и поли[ФЭМ-стат-LiM-стат-ПЭГМ)], близких по ММ и составу, но различающихся по типу структуры – блочной или статистической соответственно. Полученные резуль-

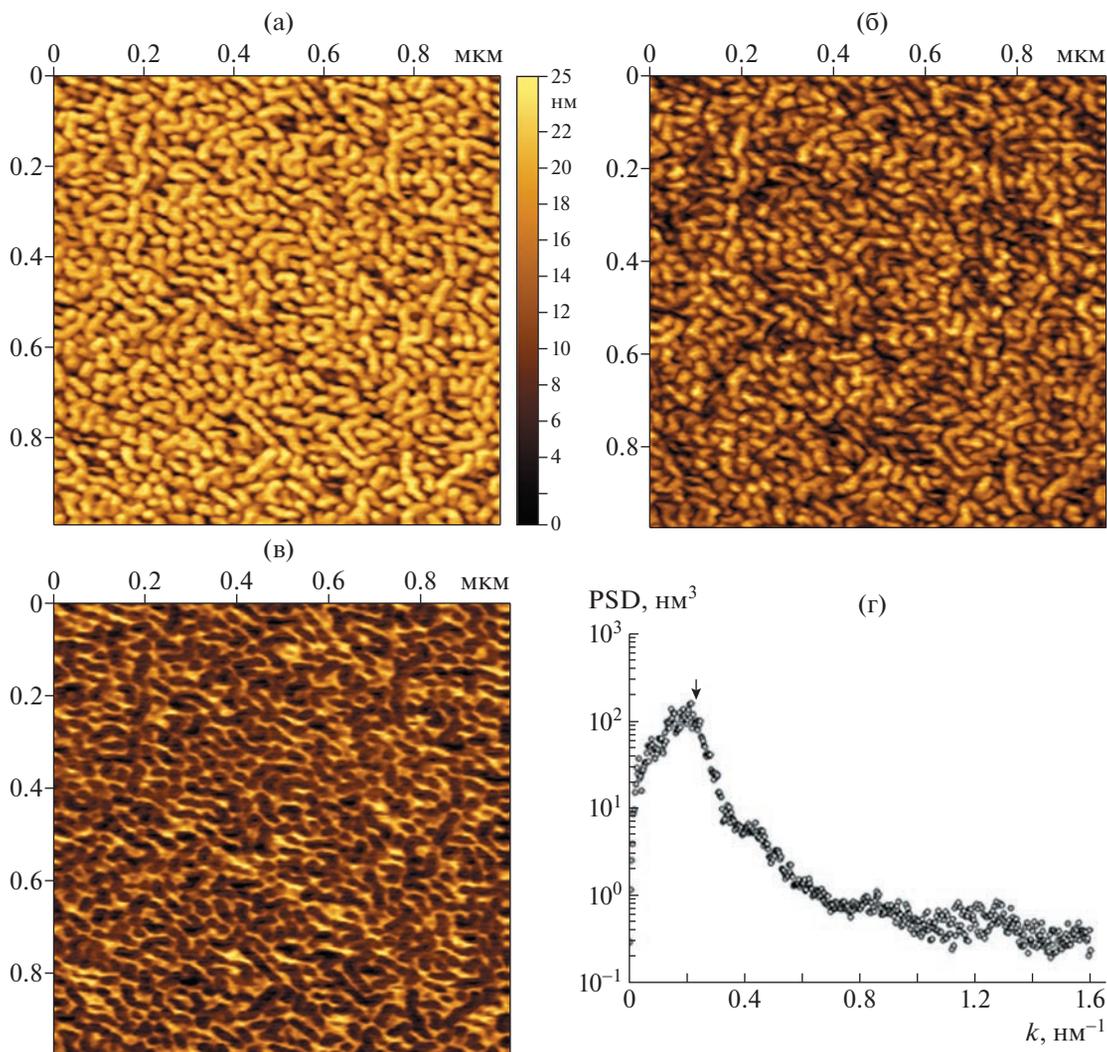


**Рис. 8.** Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для незаряженного поли[ФЭМ–блок–ПЭГМ] (а) и ионсодержащего поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (б) блок-сополимеров ( $M_B/M_A = 2$ ), а также статистического сополимера поли[ФЭМ–стат–LiM–стат–ПЭГМ] (в), снятые при 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80°C (4); 5 – охлаждение до 25°C. Для ясности кривые сдвинуты по вертикали.

таты указывают на устойчивое микрофазное расслоение в сополимере блочного строения (рис. 8б) и полностью гомогенную морфологию в статистическом сополимере (рис. 8в). Выше отмечалось, что переход от статистического сополимера поли[ФЭМ–стат–LiM–стат–ПЭГМ] к блочному поли[ФЭМ–блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] сопровождается повышением ионной проводимости на порядок при том, что концентрация ионных центров в макромолекулах одинакова. Этот эффект можно объяснить на примере катионных блок-сополимеров, синтезированных и изученных ранее У.А. Elabd с сотрудниками [36, 37, 52, 53]. Высокая проводимость достигалась в доменах ламеллярной или биконтинуальной морфологии за счет образования системы ион-проводящих каналов с высокой локальной концентрацией переносчиков заряда, которая облегчает транспортировку ионов определенного типа.

На рис. 9а–9в показаны АСМ-изображения тонкой пленки блок-сополимера поли[ФЭМ–

блок–(LiM–стат–ПЭГМ)] (табл. 2, образец 2). Образец характеризуется ламеллярной морфологией. Контраст на картах эффективного модуля Юнга (рис. 9б) и адгезии (рис. 9в) указывает на существенное различие в механических свойствах двух фаз, образовавшихся в процессе микрофазного разделения, что можно объяснить их заметно различающимися температурами стеклования (табл. 2, образец 2). Для оценки периодичности и сравнения результатов АСМ с данными малоуглового рентгеновского рассеяния был проведен анализ зависимости радиальной функции спектральной плотности мощности (power spectral density, PSD). На рис. 9г приведена зависимость функции PSD от волнового числа  $k$ , построенная в полулогарифмическом масштабе на основании топографического изображения (рис. 9а). В предположении ламеллярной структуры межплоскостному расстоянию в блок-сополимере  $d = 28$  нм, определенному из данных малоуглового рентгеновского рассеяния, соответ-



**Рис. 9.** АСМ-изображения пленки блок-сополимера поли[ФЭМ–блок–(LiM–*stat*–ПЭГМ)] с [ЭО] : [Li] = 45,  $M_B/M_A = 2$ . Топография (а), карта эффективного модуля Юнга (б) и карта адгезии (в). Размер изображений  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>; г – график зависимости радиальной функции спектральной плотности мощности (*PSD*) от волнового числа (*k*), построенный на основе данных топографического изображения. Стрелкой указано положение волнового вектора *k*, соответствующее межплоскостному расстоянию  $d = 28$  нм, определенному по данным малоуглового рентгеновского рассеяния.

ствует значение волнового вектора  $k = 2\pi/d = 0.224 \text{ нм}^{-1}$ , которое показано стрелкой на рис. 9г. Видно, что это значение близко к положению основного пика на графике функции *PSD*, что согласуется с результатами малоуглового рентгеновского рассеяния и АСМ.

Таким образом, изучение ионных и нейтральных полимеров различного состава и структуры с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что введение литийсодержащих звеньев в незаряженный блок-сополимер приводит к микрофазному расслоению, а оно в свою очередь создает условия для более эффективного переноса катионов  $\text{Li}^+$ . Результаты исследования морфологии пленки поли[ФЭМ–блок–(LiM–

*stat*–ПЭГМ)] ([ЭО] : [Li] = 45,  $M_B/M_A = 2$ ) методом АСМ свидетельствуют об образовании ламеллярной морфологии с межплоскостным расстоянием  $d \sim 28$  нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В синтезированных анионных блок-сополимерах А–Б ионный блок Б обеспечивает проводимость по катиону  $\text{Li}^+$ , а незаряженный блок А отвечает за улучшение механических свойств системы. Исследовано влияние соотношения ММ блоков ( $M_B/M_A$ ), строения боковых цепей незаряженного блока и соотношения [ЭО] : [Li] в ионном фрагменте на электрохимические и термиче-

ские свойства блок-сополимеров. Показана возможность повышения ионной проводимости полиэлектролитов на три порядка при изменении перечисленных выше параметров. Переход от статистического сополимера поли[ФЭМ-*стат*-(LiM-*стат*-ПЭГМ)] к блок-сополимеру поли[ФЭМ-*блок*-(LiM-*стат*-ПЭГМ)], аналогичному по величине  $M_n$  и составу, приводит к образованию упорядоченных структур, которые по данным АСМ имеют форму ламелей. Микрофазное расслоение способствует увеличению ионной проводимости полиэлектролита. Максимальная ионная проводимость, равная  $4.2 \times 10^{-7}$  См/см ( $25^\circ\text{C}$ ), получена для сополимера поли[ФЭМ-*блок*-(LiM-*стат*-ПЭГМ)], у которого соотношение масс ионного и незаряженного блоков  $M_B/M_A = 2$ , а значение  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}] = 45$ .

Установлены следующие новые зависимости между строением ионных блок-сополимеров и их свойствами. Увеличение соотношения между ионным и незаряженными блоками  $M_B/M_A$  с 0.5 до 2.0 приводит к повышению ионной проводимости блок-сополимера. С увеличением массы ионного блока  $M_B$  от  $8.0 \times 10^3$  до  $32.9 \times 10^3$  при фиксированном соотношении  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}]$  проводимость повышается на несколько порядков. Рост доли ПЭГМ в ионном блоке и изменение соотношения  $[\text{ЭО}] : [\text{Li}]$  с 9 до 45 является предпочтительным для достижения более высокой ионной проводимости системы и снижения  $T_{c1}$ . Удлинение спейсера между основной полимерной цепью и ароматическим кольцом в незаряженном блоке способствует повышению ионной проводимости блок-сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00173). Физико-химические свойства полимеров исследованы при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования "Центра исследования строения молекул (ЦИСМ)" в ИНЭОС РАН. Авторы выражают благодарность Е.Г. Кононовой за ИК-спектроскопические исследования образцов гомо- и сополимеров, Е.С. Афанасьеву за определение термостойкости полимеров методом ТМА, Д.А. Ханину за определение термостойкости полимеров методом ТГА.

Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов спланировали эксперимент, Е.И. Лозинская и Д.О. Понкратов синтезировали гомополимеры и блок-сополимеры. И.А. Малышкина проводила измерения ионной проводимости Li-содержащих полимеров. Д.Р. Стрельцов и А.В. Бакиров изучали морфологию сополимеров методом АСМ и малоуглового рентгеновского рассеяния соответственно. Авторы Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов, Д.О. Понкратов, И.А. Малышкина, Д.Р. Стрельцов и А.В. Ба-

киров участвовали в обсуждении результатов и написании текста статьи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg Ch., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Pe-tranikova M., Porche W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. // *J. Power Sources*. 2020. V. 479. P. 228708.
2. Manthiram A. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 1550.
3. Zhang H., Li Ch., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M., Zhou Z. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 3. P. 797
4. Ibrahim H., Ilinca A., Perron J. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2008. V. 12. № 5. P. 1221.
5. Xu K. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 10. P. 4303.
6. Hammami A., Raymond N., Armand M. // *Nature*. 2003. V. 424. № 6949. P. 635.
7. Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 10. P. 1132.
8. Jiang Y., Yan X., Ma Zh., Mei P., Xiao W., You Q., Zhang Y. // *Polymers*. 2018. V. 10. № 11. P. 1237.
9. Forsyth M., Porcarelli L., Wang X., Goujon N., Mecerreyes D. // *Acc. Chem. Res.* 2019. V. 52. № 3. P. 686.
10. Fergus J.W. // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. № 15. P. 4554.
11. Sua T.-T., Le J.-B., Ren W.-F., Zhang Sh.-J., Yuan J.-M., Wang K., Shao Ch.-Y., Li J.-T., Sun Sh.-G., Sun R.-C. // *J. Power Sources*. 2022. V. 521. P. 230949.
12. Mauger A., Julien C.M., Goodenough J.B., Zaghbi K. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 7. P. 070507.
13. Chen G., Niu Ch., Chen Y., Shang W., Qu Y., Du Zh., Zhao L., Liao X., Du J., Chen Y. // *Solid State Ionics*. 2019. V. 341. P. 115048.
14. Bouchet R., Maria S., Meziane R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J.-P., Phan T.N.T., Bertin D., Gignes D., Devaux D., Denoyel R., Armand M. // *Nat. Mater.* 2013. V. 12. P. 452.
15. Zhang Y., Lim C.A., Cai W., Rohan R., Xu G., Sun Y., Cheng H. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 83. P. 43857.
16. Jangu C., Savage A.M., Zhang Z., Schultz A.R., Madson L.A., Beyer F.L., Long T.E. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 13. P. 4520.
17. Long L., Wang Sh., Xiao M., Meng Y. // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 26. P. 10038.
18. Ma Q., Zhang H., Zhou C., Zheng L., Cheng P., Nie J., Feng W., Hu Y.-S., Li H., Huang X., Chen L., Armand M., Zhou Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 7. P. 2521.
19. Elmore C.T., Seidler M.E., Ford H.O., Merrill L.C., Upadhyay S.P., Schneider W.F., Schaefer J.L. // *Batteries*. 2018. V. 4. № 2. P. 28.
20. Zhang M., Yu S., Mai Y., Zhang Sh., Zhou Y. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 6715.
21. Zhang B., Zheng C., Sims M.B., Bates F.S., Lodge T.P. // *ACS Macro Lett.* 2021. V. 10. P. 1035.
22. Shim J., Bates F.S., Lodge T.P. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 2108.

23. *Pantazidis C., Andreou S., Nikolakakou G., Glynos E., Sakellariou G.* // Polym. Chem. 2022. V. 13. № 14. P. 1997.
24. *Lingua G., Grysan P., Vlasov P.S., Verge P., Shaplov A.S., Gerbaldi C.* // Macromolecules. 2021. V. 54. P. 6911.
25. *Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Malyshkina I.A., Grysan P., Lingua G., Gerbaldi C., Shaplov A.S., Vygodskii Y.S.* // Electrochim. Acta. 2022. V. 413. P. 140126.
26. *Porcarelli L., Shaplov A.S., Bella F., Nair J.R., Mecerreyes D., Gerbaldi C.* // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. № 4. P. 678.
27. *Porcarelli L., Shaplov A.S., Salsamendi M., Nair J.R., Vygodskii Y.S., Mecerreyes D., Gerbaldi C.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 16. P. 10350.
28. *Porcarelli L., Abouzadeh M.A., Rubatat L., Nair J.R., Shaplov A.S., Gerbaldi C., Mecerreyes D.* // J. Power Sources. 2017. V. 364. P. 191.
29. *Sadoway D.R.* // J. Power Sources. 2004. V. 129. P. 1.
30. *Chen T.-L., Sun R., Willis C., Morgan B.F., Beyer F.L., Elabd Y.A.* // Polymer. 2019. V. 161. P. 128.
31. *Bouchet R., Phan T.N.T., Beaudoin E., Devaux D., Davidson P., Bertin D., Denoyel R.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 8. P. 2659.
32. *Singh M., Odusanya O., Wilmes G.M., Eitouni H.B., Gomez E.D., Patel A.J., Chen V.L., Park M.J., Fragouli P., Iatrou H., Hadjichristidis N., Cookson D., Balsara N.P.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 13. P. 4578.
33. *Chen T.-L., Lathrop P.M., Sun R., Elabd Y.A.* // Macromolecules. 2021. V. 54. № 18. P. 8780.
34. *Abetz V., Goldacker T.* // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 1. P. 16.
35. *Matsen M.W., Thompson R.B.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 15. P. 7139.
36. *Ye Y., Choi J.-H., Winey K.I., Elabd Y.A.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 17. P. 7027.
37. *Weber R.L., Ye Y., Schmitt A.L., Banik S.M., Elabd Y.A., Mahanthappa M.K.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 14. P. 5727.
38. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. № 8. P. 985.
39. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Mater. Matters. 2010. V. 5. № 1. P. 2.
40. *Perrier S.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 19. P. 7433.
41. *Keddie D.J.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 2. P. 496.
42. *Chernikova E.V., Sivtsov E.V.* // Polymer Science B. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
43. *Osada I., deVries H., Scrosati B., Passerini S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 2. P. 500.
44. *Sinha K., Wang W., Winey K.I., Maranas J.K.* // Macromolecules. 2012. V. 45. № 10. P. 4354.
45. *Ярмоленко О.В., Хатмуллина К.Г.* // Альтернативная энергетика и экология. 2010. Т. 3. № 83. С. 59.
46. *Nečas D., Klapetek P.* // Cent. Eur. J. Phys. 2012. V. 10. № 1. P. 181.
47. *Lowe A.B.* // Polymer. 2016. V. 106. P. 161.
48. *Pei Y., Lowe A.B.* // Polym. Chem. 2014. V. 5. № 7. P. 2342.
49. *Lee H., Tae G., Kim Y.H.* // Macromol. Res. 2008. V. 16. № 7. P. 614.
50. *Bates F.S.* // Science. 1991. V. 251. № 4996. P. 898.
51. *Sing C., Zwanikken J., Olvera de la Cruz M.* // Nature Mater. 2014. V. 13. P. 694.
52. *Meek K.M., Elabd Y.A.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 48. P. 24187.
53. *Meek K.M., Sharick S., Ye Y., Winey K.I., Elabd Y.A.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 14. P. 4850.

УДК 541.64:543.422.27:596.46

## ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕКУРСОРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

© 2023 г. М. В. Мотякин<sup>a,b</sup>, А. С. Озерин<sup>c</sup>, И. С. Ионова<sup>a</sup>,  
Ф. С. Радченко<sup>c</sup>, И. А. Новаков<sup>c</sup>

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

<sup>b</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>c</sup>Волгоградский государственный технический университет  
400005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, Россия

\*e-mail: asozerin@vstu.ru

Поступила в редакцию 08.12.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Методом ЭПР-спектроскопии исследован процесс комплексообразования полиэтиленимина с катионами меди в водном растворе с последующим выделением наночастиц меди. Показано, что в избытке полимера в растворе катион меди образует комплекс с тремя атомами азота в координационной сфере и искаженной тетрагональной геометрий. При увеличении концентрации меди начинает формироваться комплекс катиона меди с водой. Добавление в исследованные растворы восстановителя  $\text{NaBH}_4$  приводит к образованию частиц  $\text{Cu}(0)$ , вызывает постепенное исчезновение ЭПР-сигнала  $\text{Cu}(\text{II})$  и возникает сигнал ЭПР, характерный для моноядерных комплексов меди с полиэтиленимином.

DOI: 10.31857/S2308112023700372, EDN: VAIZAH

В последнее время комплексообразование металлов с высокомолекулярными соединениями вызывает особенный интерес исследователей. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, ионы металлов играют важную роль в живых организмах, участвуя в ферментативных реакциях, мембранных процессах и процессах массопереноса, откуда следует возможное применение полученных результатов в медицинских целях. Во-вторых, понимание механизмов взаимодействия металлов с высокомолекулярными соединениями может обеспечить высокоэффективное извлечение редких и благородных металлов как из обогащенных руд, так и сточных вод. В-третьих, комплексы металлов с высокомолекулярными соединениями обладают интересными физико-химическими особенностями, что позволяет создавать перспективные материалы с регулируемыми на наноуровне физико-химическими свойствами [1–3].

Ранее нами были изучены закономерности образования комплексов макромолекул полиэтиленимина с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  с целью использования их в качестве прекурсоров при получении наноразмерных металлических частиц [4]. Установлено,

что предельный состав комплекса (с максимальным содержанием ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ) достигается в интервале мольных соотношений  $4.55 \leq [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}] \leq 4.76$ . При этом использование в качестве прекурсора комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  позволило получить частицы меди с узким распределением по размерам со средним диаметром  $1.4 \pm 0.2$  [4]. В то же время ионы  $\text{Cu}^{2+}$  обладают парамагнетизмом, что позволяет широко применять их в качестве спиновых зондов для определения молекулярной организации полимеров, подвижности разных участков их цепей, особенностей комплексообразования полимеров с ионами металлов и т.д. [5–10]. Магнитно-резонансные параметры ионов меди в разных лигандных окружениях хорошо известны. Все это делает ЭПР-спектроскопию незаменимым методом для контроля процессов комплексообразования ионов меди с разными макромолекулами.

Цель настоящей работы – определение особенностей комплексообразования катионов меди (II) с макромолекулами полиэтиленимина в водных растворах и оценка возможности использования ЭПР-спектроскопии для контроля процессов образования наночастиц.

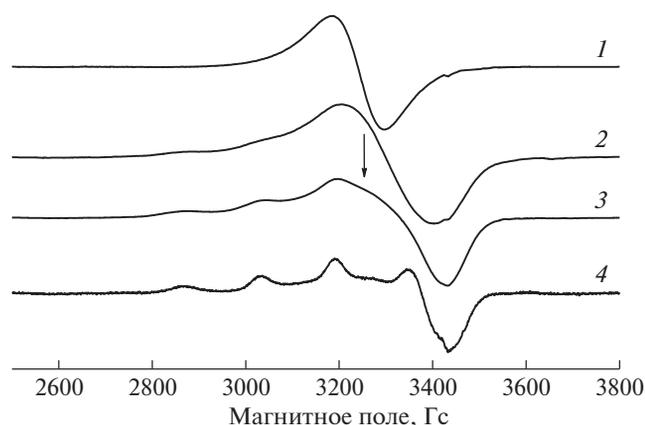


Рис. 1. Экспериментальные ЭПР-спектры комплекса Cu(II) при 77 К с ПЭА при мольном соотношении  $Z = 3$  (1), 12 (2), 24 (3) и 48 (4).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиэтиленимин с молекулярной массой  $2.5 \times 10^4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99%),  $\text{NaBH}_4$  (99%), все “Aldrich Chemical Co”.

Растворителем служила дистиллированная вода, полученная перегонкой при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды “Водолей” (Общество с ограниченной ответственностью “НПП Химэлектроника”).

Образцы смесей ПЭИ с  $\text{CuSO}_4$  с мольными соотношениями  $Z = [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}]$ , равными 3, 12, 24 и 40, готовили смешением водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией 0.078 моль/л и водного раствора ПЭИ с концентрацией 1.740 моль/л. В каждую мерную колбу объемом 5 мл вносили 0.5 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  и раствора ПЭИ в количестве, необходимом для достижения указанных мольных соотношений. Дистиллированной водой доводили объем раствора до метки и перемешивали.

Частицы меди в присутствии ПЭИ получали восстановлением  $\text{Cu}^{2+}$  под действием  $\text{NaBH}_4$ , внося при интенсивном перемешивании 1.0 мл свежеприготовленного раствора  $\text{NaBH}_4$  (0.050 моль/л) в раствор (1.0 мл) смеси полимера (0.188 моль/л) и  $\text{CuSO}_4$  (0.016 моль/л). После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения газа.

Спектры ЭПР X-диапазона регистрировали на спектрометре “Bruker EMX” (Германия), оборудованном термоприставкой, в Центре коллективного пользования “Новые материалы и технологии” Института биохимической физики Российской академии наук.

Капилляр диаметром 1.0 мм с образцом помещали в кварцевый сосуд Дьюара, а затем в резона-

тор спектрометра. Микроволновая мощность во избежание эффектов насыщения была не более 2 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции 100 кГц не превышала минимальную ширину линии сигнала. ЭПР-спектры регистрировали при температуре 293 и 77 К. Для определения магнитно-резонансных параметров ЭПР-сигналов использовали программы WINEPR и SIMFONIA (“Bruker”).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образующиеся комплексы являются стабильными, независимо от мольного соотношения компонентов  $Z = [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}]$ . Различий в ЭПР-спектрах образцов, измеренных непосредственно в день их приготовления и спустя 15 суток зафиксировано не было.

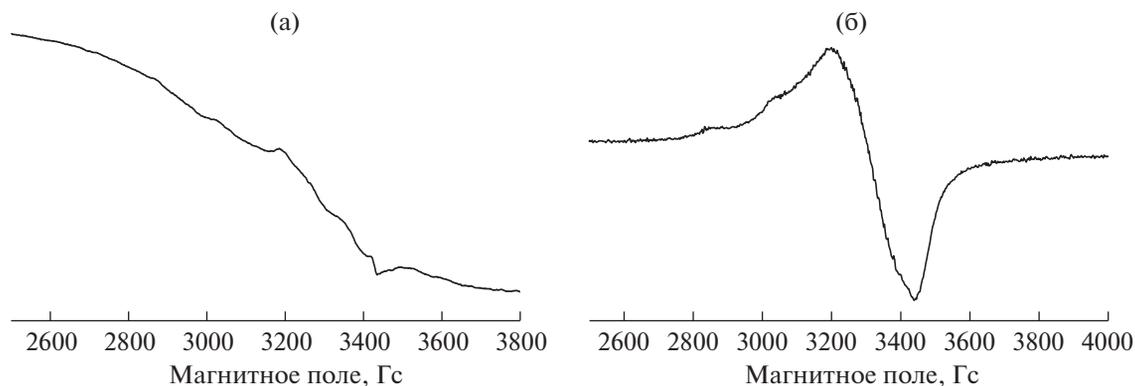
Основными магнитно-резонансными параметрами, полученными при моделировании спектров, являются компоненты тензора А сверхтонкого взаимодействия электронного спина с ядерным (Cu,  $I = 3/2$ ) и компоненты g-тензора. Сравнение значений А-тензора и g-тензора с уже известными в литературе данными [5–8] позволили установить геометрию комплексов меди при их взаимодействии с ПЭИ.

Для нивелирования влияния молекулярного движения на магнитно-резонансные параметры Cu(II) спектры образцов были записаны при низкой температуре. На рис. 1 представлены экспериментальные ЭПР-спектры комплекса Cu(II) при 77 К с ПЭИ при разных мольных соотношениях  $Z = [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}]$ .

В избытке ПЭИ (большие  $Z$ ) все ионы меди образуют комплексы с полимером. Наилучшее совпадение модельного спектра с экспериментальным наблюдается при следующих магнитно-резонансных параметрах:  $A_{ppp} = 11$  Гс (перпендикулярная компонента),  $A_{pll} = 168$  Гс (параллельная компонента),  $g_{ppp} = 2.03$ ,  $g_{pll} = 2.20$ . Значения данных параметров являются типичными для комплексов меди с тремя атомами азота в координационной сфере и искаженной тетрагональной геометрией [5–8].

Причиной искажения координационной сферы металла может быть вхождение в нее атомов азота из различных участков макромолекул. Возникновением по этой причине стерических препятствий комплексообразованию объясняется и предельный состав комплекса ( $4.55 \leq [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}] \leq 4.76$ ).

При увеличении концентрации меди в растворе ( $Z = 12$ –24) появляется новый сигнал ЭПР (на рис. 1 он отмечен стрелкой). Данный сигнал, по видимому, относится к комплексам меди с водой. Как было показано в работах [7, 9, 10], вода в металлполимерных комплексах в приповерхност-

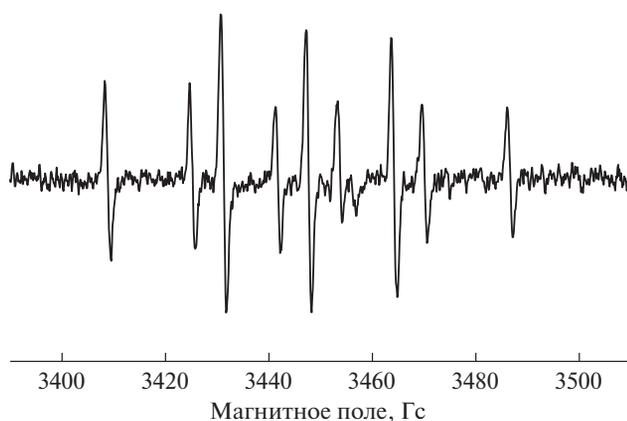


**Рис. 2.** Спектры ЭПР в водных растворах ПЭИ с  $\text{Cu(II)}$  ( $Z = 6$ ) при 77 К через 3 (а) и 32 ч (б) после добавления в них борогидрида натрия.

ном слое теряет присущие ей свойства, в частности, не кристаллизуется. Именно с такими молекулами воды ионы меди образуют комплексы. Находясь в непосредственной близости от металлполимерных комплексов, ионы меди могут выступать в роли прекурсоров наночастиц металла.

Дальнейшее увеличение концентрации меди в растворе ( $Z = 3$ ) приводит к доминированию в ЭПР-спектре сигнала от меди, вытесненной из кристаллической воды. Данный сигнал представляет собой широкий синглет из-за сильных диполь-дипольных и обменных взаимодействий парамагнитных ионов меди (II) в кластерах.

Добавление в исследованные растворы восстановителя  $\text{NaBH}_4$  вызывает постепенное исчезновение ЭПР-сигнала  $\text{Cu(II)}$ . Через 3 ч появляется новый сигнал (рис. 2а). Аналогичный сигнал был зарегистрирован в работе [11] и отнесен к моноядерным комплексам меди. Со временем данный сигнал трансформируется в другой (рис. 2б).



**Рис. 3.** ЭПР-спектр спинового аддукта  $\text{DMPO/H}$ , образующегося при гидролизе борогидрида натрия при 293 К.

Определение закономерностей трансформации сигналов ЭПР, а также их отнесение планируется в дальнейшем.

Отметим также, что в водном растворе при гидролизе восстановителя  $\text{NaBH}_4$  с использованием спиновой ловушки  $\text{DMPO}$  был зарегистрирован ЭПР-спектр (рис. 3). Магнитно-резонансные параметры спинового аддукта  $a_N = 16.4$  Гс,  $a_H = 22.3$  Гс (2H) соответствуют захваченному атомарному водороду  $\text{DMPO/H}$  [12].

Таким образом, в водных растворах ПЭА с катионами меди (II) существует несколько типов структур, различающихся строением координационной сферы ионов меди. При больших мольных соотношениях [ПЭИ] :  $[\text{Cu}^{2+}]$  в растворе доминируют комплексы функциональных групп ПЭА с катионами меди (II), в которых в координационной сфере катиона находятся три атома азота. Увеличение концентрации катионов меди (II) в растворе приводит к формированию аквакомплексов, причем как с “обычной” водой, так и с некристаллизующейся (или связанной с ПЭА). Добавление в раствор восстановителя  $\text{NaBH}_4$  способствует образованию частиц меди и вызывает исчезновение ЭПР-сигналов катионов меди (II), а также появлению новых. Для понимания механизма и общих закономерностей обнаруженных процессов необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenova A., Giles L.W., Vidallon M.L.P., Follink B., Brown P.L., Tabor R.F.* // *Langmuir*. 2022. V. 38. № 34. P. 10585.
2. *Kim K., Lee J.W., Shin K.S.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. P. 5498.

3. Recent Development in Bio-nanocomposites for Bio-medical Applications. New York.: Nova Sci. Publ. Inc., 2010.
4. *Ustyakina D.R., Chevtsev A.S., Tabunshchikov A.I., Ozerin A.S., Radchenko Ph.S., Novakov I.A.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 261.
5. *Ottaviani M.F., Bossmann S., Turro N.J., Tomalia D.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 661.
6. *Ottaviani M.F., Montalti F., Turro N.J., Tomalia D.A.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 158.
7. *Carone M., Moreno S., Cangiotti M., Ottaviani M.F., Wang P., Carloni R., Appelhaus D.* // Langmuir. 2020. V. 36. P. 12816.
8. *Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
9. *Alonso-Amigo M.G., Schlick S.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 6353.
10. *Rex G.C., Schlick S.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3598.
11. *Chiarantini L., Cerasi A., Giorgi L., Formica M., Ottaviani M.F., Cangiotti M., Fusi V.* // Bioconjugate Chem. 2003. V. 14. P. 1165.
12. *Danilezuk M., Schlick S., Coms F.D.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 15. P. 6110.

УДК 541(64+49):547.96

## ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИКИСЛОТ

© 2023 г. И. Ф. Волкова<sup>а</sup>, Э. С. Григорян<sup>а</sup>, Г. А. Шандрюк<sup>а</sup>, М. Ю. Горшкова<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: mgor@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 09.02.2023 г.

Изучено влияние структуры синтетических поликислот на формирование и свойства их интерполимерных комплексов с альгинатом натрия. Установлено, что гидрогели формируются преимущественно за счет водородных связей, тип которых зависит от структуры поликислоты и количества связанной воды. Исследование поведения гидрогелей в воде и фосфатном буфере с рН 7.2 показало, что свойства гидрогелей наряду с природой поликислоты определяются соотношением компонентов и температурой их обработки. Возможность использования гидрогелей как основы систем доставки лекарственных средств изучена на примере лидокаина.

DOI: 10.31857/S230811202370030X, EDN: UYYESQ

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых систем доставки лекарственных средств, повышающих их эффективность и улучшающих переносимость, является одной из актуальных задач химии биомедицинских полимеров. Сегодня особую значимость приобретают системы, построенные на нековалентных взаимодействиях, поскольку такой тип связывания компонентов обеспечивает возможность изменения свойств систем под действием внешних факторов, при этом использование биодеградируемых полимеров как основы представляется наиболее привлекательным.

Природный полисахарид альгинат натрия, благодаря биосовместимости и биоразлагаемости, отсутствию токсичности и способности к гелеобразованию в водных средах, служит перспективной основой создания материалов биомедицинского назначения. Альгинат широко используют в медицине в качестве раневых покрытий, адсорбентов, средств доставки лекарств, матриц в биоинженерии тканей [1]. Наиболее распространенной формой применения альгината являются гидрогели – полимерные сетки, сшитые связями различного типа и способные набухать в водных средах. Наряду с ионотропными гелями, образующимися при взаимодействии кислотных групп альгината с многозарядными катионами [2–4] и ковалентно сшитыми гелями [5–10], в настоящее время все больше внимания уделяется композиционным гидрогелям на осно-

ве смесей полимеров, сетки которых сформированы за счет образования водородных, ионных или гидрофобных связей [11–16]. Связи в этих гидрогелях могут разрушаться и восстанавливаться вновь при изменении физических условий или добавлении других веществ, а свойства гидрогелей можно регулировать соотношением компонентов и природой выбранного полимера [17, 18]. Такой подход представляется весьма перспективным, поскольку позволяет не только избежать сложностей, связанных с получением стабильных ковалентно сшитых гелей (т.е. необходимости предварительной модификации компонентов, использования сшивающих агентов, последующей стадии очистки), но, в то же время, добиться получения равномерных по структуре стабильных гелей. Заметим, что ионотропно сшитые гели характеризуются неоднородностью и невысокой механической стабильностью, сужая тем самым область их возможного применения [19].

Ранее [20] уже были изучены особенности формирования гидрогелей на основе интерполимерных комплексов (ИПК) альгината натрия и чередующегося сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (МВЭМА). Установлено, что основной вклад в формирование гидрогелей вносят водородные связи между гидроксильными группами альгината и карбоксильными группами гидролизованного сополимера МВЭМА. Потенциальная возможность использования таких комплексов для создания систем

доставки лекарственных веществ показана на примере препарата лидокаина.

В настоящей работе в качестве партнеров альгината, наряду с уже исследованным сополимером МВЭМА, были выбраны различающиеся по молекулярной структуре, жесткости цепи, плотности заряда на макромолекулах и гидрофобности поликислоты — полиакриловая кислота (ПАК) и чередующийся сополимер малеинового ангидрида с дивиниловым эфиром (ДИВЭМА), в водных растворах представляющий собой полианион.

Цель данной работы — изучение влияния химического строения поликислот на формирование их гидрогелей с альгинатом натрия; определение зависимости свойств гидрогелей от условий получения, а также оценка возможного их использования как систем доставки лекарственных средств. В качестве модельного лекарства действовали лидокаин — препарат с местным обезболивающим и противовоспалительным действием.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Альгинат натрия (“Foodchem. International Corp.”, Китай) с молекулярной массой альгината  $M_w = 1.7 \times 10^3$  кг/моль использовали без дополнительной очистки. Здесь и далее ММ определяли методом ГПХ.

Чередующийся сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (“Polyscience Inc”, США) дополнительной обработке не подвергали. Применяли образец с молекулярной массой  $M_w = 41$  кг/моль, обозначенный как МВЭМА-41.

Образец полиакриловой кислоты (“Polysciences, Inc”, США) с молекулярной массой  $M_w = 50$  кг/моль — ПАК-50.

Чередующийся сополимер малеинового ангидрида с дивиниловым эфиром получали методом радикальной циклосополимеризации [21]. В работе действовали образцы сополимера — ДИВЭМА-50 и ДИВЭМА-200 с соответствующими молекулярными массами 50 и 200 кг/моль.

Лидокаин (“Spectrum”, США), хлористый натрий, едкий натр и соляную кислоту квалификации х.ч. (“ЛабТех”, Россия) дополнительной обработке не подвергали. Фосфатно-солевой буфер с рН 7.2 (PBS) готовили растворением концентратов (“Sigma—Aldrich”, США), тетраборатный буфер с рН 10 — из борной кислоты и едкого натра. Для всех растворов применяли бидистиллированную воду, дополнительно очищенную на системе “Milli Q” (“Millipore”, США).

### Методы

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на приборе “Gilson” (США, Франция), оснащенном рефрактометрическим детектором “RI-131 “Gilson”, инжектором “Rheodyne 7125”, колонкой “TSK gel GM PWXL” (“Tosoh Bioscience”, Япония), пакетом сбора и обработки данных “МультиХром” (“Ampersand”, Россия). В качестве растворителя и элюента использовали боратный буфер с рН 10.2, содержащий 0.2 моль/л NaCl. Калибровку системы осуществляли с применением ПЭО-стандартов, анализ выполняли при комнатной температуре.

ИПК получали смешиванием водных растворов полимеров. К водному раствору альгината с концентрацией 20 мг/мл добавляли рассчитанное количество раствора поликислоты в воде (концентрация 40 мг/мл), смесь перемешивали в течение 10–15 мин при комнатной температуре и выдерживали 1 ч. Далее смесь выливали на полипропиленовую подложку и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы. Образцы пленок, подвергнутые термической обработке, выдерживали при температуре 80°C в течение 24 ч.

Составы и режимы обработки всех изученных в работе гелей приведены в табл. 1. Например, А/МВЭМА-41/80 — композиция с массовым соотношением альгинат : сополимер МВЭМА = 1 : 1, молекулярной массой МВЭМА 41 кг/моль и температурой обработки пленки 80°C; А/2ПАК-50/23 — композиция с массовым соотношением альгинат : ПАК = 1 : 2, молекулярной массой ПАК 50 кг/моль, сформированная при температуре 23°C.

Для приготовления ИПК, содержащих 5 мас. % лидокаина от общей массы полимерных компонентов, к раствору альгината добавляли рассчитанное количество водного раствора лидокаина с концентрацией 32 мг/мл, выдерживали в течение 15 мин, затем частями вводили необходимое количество раствора поликислоты при постоянном перемешивании.

Чтобы установить степень набухания гидрогелей в воде, навеску ИПК (30 мг) помещали в стеклянную емкость, в которую заливали 50 мл воды. Через определенные интервалы времени жидкость удаляли, досушивали гель с помощью фильтровальной бумаги и определяли массу влажного гидрогеля. Степень набухания  $SR$  вычисляли по формуле

$$SR = (m_t - m_0)/m_0,$$

где  $m_0$  и  $m_t$  — масса сухого и влажного геля соответственно.

Потери массы гелей при набухании в течение 24 ч за счет частичного растворения компонентов

**Таблица 1.** Состав и режим обработки образцов, исследованных в работе

Поликислота	Массовое отношение альгинат/поликислота	Температура обработки, °С	Обозначение геля
ПАК-50	1/1	23	А/ПАК-50/23
	1/1	80	А/ПАК-50/80
	1/2	23	А/2ПАК-50/23
	1/2	80	А/2ПАК-50/80
МВЭМА-41	1/1	23	А/МВЭМА-41/23
	1/1	80	А/МВЭМА-41/80
	1/2	23	А/2МВЭМА-41/23
	1/2	80	А/2МВЭМА-41/80
ДИВЭМА-50	1/1	23	А/ДИВЭМА-50/23
	1/1	80	А/ДИВЭМА-50/80
	1/2	23	А/2ДИВЭМА-50/23
	1/2	80	А/2ДИВЭМА-50/80
ДИВЭМА-200	1/1	23	А/ДИВЭМА-200/23
	1/1	80	А/ДИВЭМА-200/80
	1/2	23	А/2ДИВЭМА-200/23
	1/2	80	А/2ДИВЭМА-200/80

гидрогеля в водных средах оценивали по массе сухого остатка гидрогеля после определения степени набухания.

Для изучения кинетики набухания и скорости выделения лидокаина в растворе фосфатно-солевого буфера навеску ИПК (200 мг) помещали в стеклянную емкость с 15 мл буферного раствора и оставляли без перемешивания при комнатной температуре. Выбор соотношения ИПК: буфер в экспериментах по установлению скорости набухания гидрогелей и высвобождения лидокаина обусловлен обеспечением возможности спектрофотометрического определения концентрации выделившегося лидокаина.

Для нахождения скорости высвобождения лидокаина из геля навеску, содержащую 5 мас. % лидокаина, помещали в заданный объем раствора фосфатного буфера с pH 7.2 и 0.9% NaCl, через заданные промежутки времени отбирали пробу жидкой фазы и устанавливали ее оптическую плотность, после измерения пробу возвращали обратно. Концентрацию лидокаина определяли методом УФ-спектроскопии с помощью прибора "Specord M 40" ("Carl Zeiss Jena", Германия) с пакетом сбора и обработки данных "Soft Spectra" по разнице оптических плотностей сред, которые отбирали из опытов с содержащими лидокаин ИПК и контрольных опытов с ИПК, не содержа-

щими лидокаин, по полученным ранее калибровочным графикам при длине волны 271.4 нм. Результаты представляли в виде графической зависимости  $(ЛД_{тек}/ЛД_{исх}) \times 100\%$  от времени ( $ЛД_{тек}$  — количество лидокаина в растворе, установленное для каждого конкретного момента времени;  $ЛД_{исх}$  — количество лидокаина, содержащееся в экспериментальном образце ИПК).

Термогравиметрический анализ выполняли на приборе синхронного анализа "TGA/DSC 3+ "Mettler Toledo" (Швейцария) с использованием керамических тиглей  $Al_2O_3$  150 мкл. Метод нагревания в диапазоне 25–700°C с интенсивностью 10 град/мин в атмосфере азота с расходом 50 мл/мин.

ИК-спектры исходных полимеров и гелей регистрировали на приборе "Perkin Elmer Spectrum One" ("Perkin Elmer", США), оснащенном универсальной приставкой ATR с однократным отражением от поверхности кристалла "Diamant Zn–Se".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

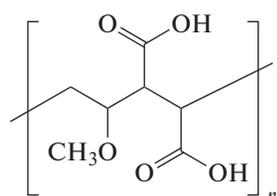
Свойства гидрогелей зависят от целого ряда факторов: состава, температуры обработки пленок, структуры и молекулярно-массовых характеристик компонентов. Как было упомянуто вы-

**Таблица 2.** Доля растворимой фракции гидрогеля за 24 ч при набухании в воде (30 мг/50 мл) для комплексов альгинат/поликислота состава 1/1 и 1/2

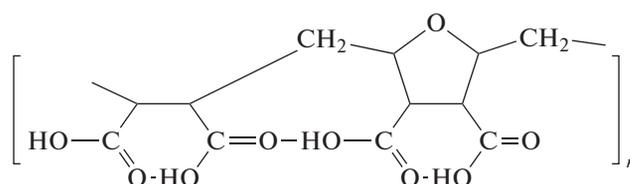
Поликислота	Доля растворимой фракции комплексов альгинат/поликислота при набухании, мас. %			
	1/1		1/2	
	23°C	80°C	23°C	80°C
ПАК-50	100	100	80 ± 4	33 ± 2
МВЭМА-41	68 ± 3	51 ± 3	74 ± 3	40 ± 3
ДИВЭМА-50	100	41 ± 2	72 ± 3	47 ± 3
ДИВЭМА-200	82 ± 4	45 ± 2	80 ± 4	30 ± 2

ше, выбранные для исследования поликислоты различались по жесткости полимерных цепей,

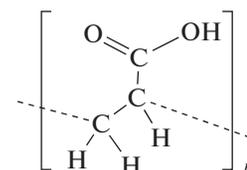
плотности зарядов на них и гидрофобности. Представлена структура звеньев поликислот:



МВЭМА



ДИВЭМА



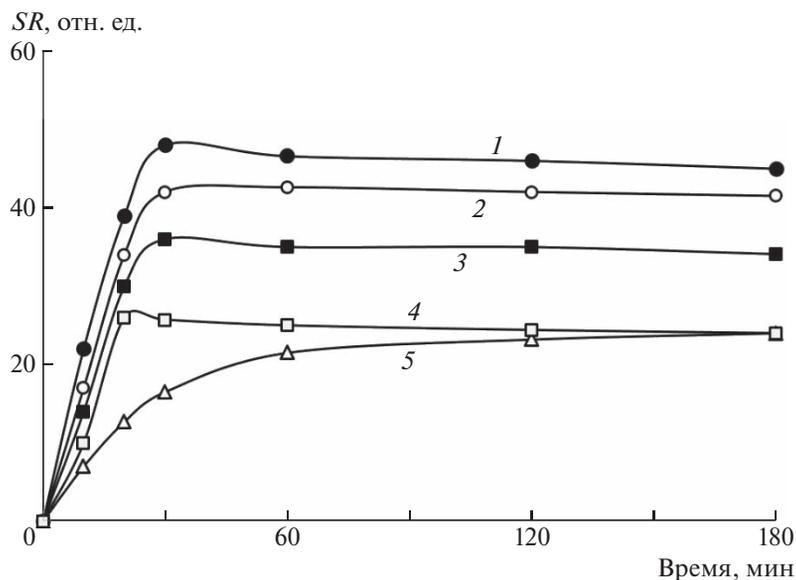
ПАК

В ходе исследования гидрогелей альгината с МВЭМА установлено, что одним из существенных параметров, определяющих свойства гелей, является соотношение компонентов смеси [20]. Так, содержащие избыток альгината гидрогели были нестабильны в водных средах, а гидрогели с высоким содержанием поликислоты характеризовались большой плотностью сшивки и, как следствие, незначительным набуханием. На основании этих данных выбраны соотношения компонентов альгинат : МВЭМА = 1 : 1 и 1 : 2, позволяющие получать стабильные и сохраняющие целостность при набухании гидрогели. В настоящей работе были изучены гидрогели таких же составов с другими поликислотами, поскольку данный подход дает возможность выявить различия, обусловленные структурой поликислоты. Еще одним параметром, определяющим свойства гидрогелей, можно назвать температуру обработки пленок, поэтому были изучены свойства пленок, сформированных как при комнатной температуре, так и дополнительно выдержанных при 80°C в течение 24 ч.

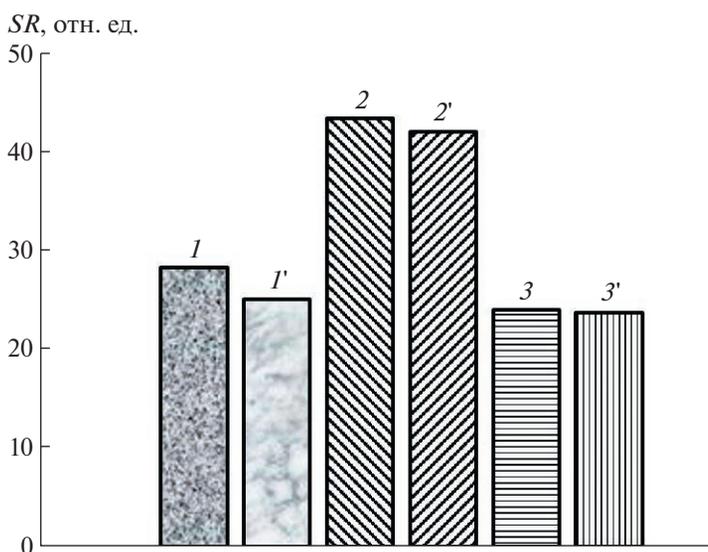
Рассмотрим композиции на основе поликислот, имеющих близкие значения молекулярных масс, с соотношением компонентов альгинат : поликислота = 1 : 1. В отличие от гидрогелей А/МВЭМА-41, которые сохраняли целостность при набухании независимо от температуры обра-

ботки пленок, достаточно стабильные гидрогели на основе других поликислот при комнатной температуре, получить не удалось. При этом термообработка пленок при 80°C в течение 24 ч не приводила к повышению стабильности гидрогелей на основе ПАК, а в случае пленок А/ДИВЭМА-50 позволила получить сохраняющие целостность в воде гидрогели. Стабильность и набухание гидрогелей определяли при выдержке в воде в течение 24 ч. Этот временной промежуток был выбран для оценки возможности дальнейшего практического применения гидрогелей. Данные о потерях массы гидрогелей при выдержке в воде в течение 24 ч, приведенные в табл. 2, подтверждают, что частичный переход в раствор некоторой части компонентов ИПК более характерен для пленок, не подвергшихся термообработке. Увеличение доли поликислоты в составе ИПК до 1/2 привело к получению достаточно стабильных в воде гидрогелей на основе всех исследуемых поликислот даже без прогревания. На основании этих данных для дальнейшего изучения были отобраны композиции, позволяющие получать гели, сохраняющие целостность в воде.

На рис. 1 приведены кривые, демонстрирующие кинетику набухания гидрогелей в воде. Видно, что равновесная степень набухания достигается за 30–60 мин для всех систем. Самыми высокими значениями степеней набухания ха-



**Рис. 1.** Кинетика набухания в воде гелей А/МВЭМА-41/80 (1), А/2МВЭМА-41/80 (2), А/ДИВЭМА-50/80 (3), А/2ДИВЭМА-50/80 (4) и А/2ПАК-50/80 (5).



**Рис. 2.** Набухание гидрогелей А/ПАК (1, 1'), А/ДИВЭМА-50 (2, 2') и А/МВЭМА-41 (3, 3') состава 1/2 в воде (30 мг/50 мл) при комнатной температуре за 24 ч. Температура сшивки пленок 23 (1–3) и 80°C (1'–3').

рактируются гидрогели на основе МВЭМА-41, минимальными — гидрогели на основе ПАК-50. Повышение содержания доли поликислоты в составе композиции приводит к уменьшению значений степени набухания гидрогелей для всех исследованных поликислот. Эти данные хорошо совпадают со значениями степеней набухания гидрогелей, определенными при выдержке 24 ч (рис. 2).

Молекулярная масса полимеров также может оказывать влияние на характеристики гелей.

Влияние этого параметра на свойства гидрогелей рассмотрено на примере ДИВЭМА. Увеличение молекулярной массы сополимера ДИВЭМА до 200 кг/моль позволило получить стабильные гидрогели уже при соотношении компонентов 1 : 1 даже без термической обработки, в отличие от рассмотренных выше ИПК на основе образца с невысокой молекулярной массой ДИВЭМА-50. Термическая обработка при 80°C приводит к существенному уменьшению степени набухания гидрогелей независимо от состава ИПК (табл. 3),

**Таблица 3.** Степень набухания гидрогелей А/ДИВЭМА-50 и А/ДИВЭМА-200 состава 1/1 и 1/2 в воде

Массовое отношение А/ДИВЭМА	Степень набухания, отн. ед.			
	ДИВЭМА-50		ДИВЭМА-200	
	23°C	80°C	23°C	80°C
1/1	–	34 ± 1.7	31 ± 1.5	18 ± 0.9
1/2	28 ± 1.4	25 ± 2.1	29 ± 1.5	13 ± 0.7

причем этот эффект выражен сильнее, чем в случае гелей на основе ДИВЭМА-50. Таким образом, увеличение длины цепи поликислоты приводит к заметным изменениям свойств гидрогелей. Вместе с тем, согласно полученным ранее данным для интерполимерного комплекса А/МВЭМА [20], молекулярная масса МВЭМА не оказывала существенного влияния на набухание гидрогелей, которое в большей степени зависело от состава ИПК и температуры обработки. Однако следует заметить, что использованные в работе [20] образцы МВЭМА характеризовались невысокими молекулярными массами, что оказало гораздо менее выраженное влияние молекулярно-массовых характеристик на свойства гидрогелей.

Наблюдаемые различия в свойствах гелей (степени набухания, стабильности в водных средах), вероятнее всего, характеризуются разницей в типе связывания полимеров – особенностями формирования Н-связей, вкладом других взаимодействий, и, соответственно, отличиями в структуре пленок и гидрогелей.

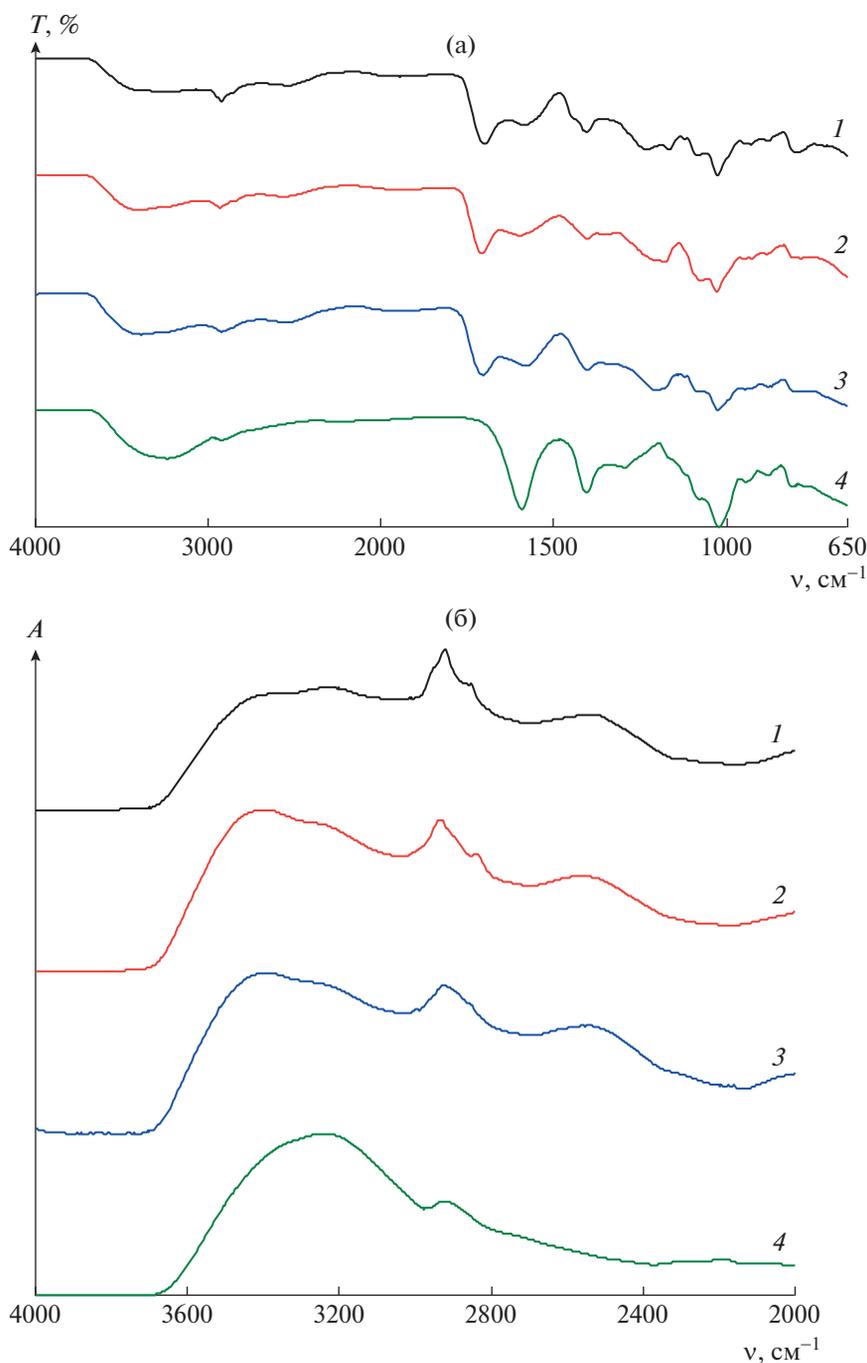
Структура пленок, полученных из смесей альгината с поликислотами, исследована методом ИК-фурье-спектроскопии. На рис. 3 приведены спектры исходного альгината и пленок на его ос-

нове с поликислотами состава 1/1, выдержанных при температуре 23°C. Анализ спектров показывает, что основные различия наблюдаются для полос, характерных для карбоксильных и гидроксильных групп. Положение полосы карбоксильной группы в области 1700–1720 см<sup>-1</sup> указывает на сильное Н-связывание этой группы [22], причем максимальное смещение полосы до 1703 см<sup>-1</sup> наблюдается для смесей с ПАК. Еще одним свидетельством сильного водородного связывания карбоксильных групп является присутствие в спектрах полос в области 2700–2500 см<sup>-1</sup>, относящейся к С=О...Н [23]. Широкая полоса со сложным контуром при 3000–3600 см<sup>-1</sup> в спектрах альгината и комплексах (рис. 3) отвечает гидроксильным группам как свободным, так и связанным [24, 25]. Поведение этой полосы сложнее проследить, поскольку в системе присутствует вода. Однако анализ положения полос гидроксильных групп в спектрах смесевых пленок на основе разных поликислот (рис. 3а) позволяет выявить разницу в типе формирующихся водородных связей. В спектрах пленок с сополимерами малеинового ангидрида максимум полосы имеет положение ~3400 см<sup>-1</sup>, а в спектрах пленок с ПАК – 3227 см<sup>-1</sup>. Известно, что для межмолекулярных взаимодействий характерно смещение этой полосы в коротковолновую область, для внутримолекулярных – в длинноволновую [22, 25]. Кроме того, обращает на себя внимание разная форма полос в области 1400–1450 и 1110–1200 см<sup>-1</sup>, относящихся к димерам карбоксильных групп и гидроксилам, свободным и связанным: 1320, 1211 см<sup>-1</sup> [22]. Положение характеристических полос в спектрах исходных поликислот и пленок на их основе, а также их отнесение представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Характеристические полосы в ИК-фурье-спектрах исходных поликислот и образцов пленок альгинат/поликислоты состава 1/1, полученных при 23°C

Образец	Положение полосы (см <sup>-1</sup> )/отнесение			
	3250–3414/ОН	2700–2500/С=О...ОН	1596/СОО <sup>-</sup>	1708–1699/СООН
ПАК	3092	2567	1550.0	1694
ДИВЭМА	3200 (3490*)	2585	1545.0	1694
МВЭМА	3200 (3400*)	2603	1560.0	1694
Альгинат	3242	–	1594.0	–
А/ПАК/23	3408 (3227*)	2531	1587.0	1704
А/ПАК/80	3384 (3241*)	2531	1552.9	1703
А/ДИВЭМА/23	3238 (3396*)	2531	1586.0	1704
А/ДИВЭМА/80	3238 (3408*)	2543	1579.0	1705
А/МВЭМА/23	3239 (3408*)	2566	1587.0	1708
А/МВЭМА/80	3274 (3400*)	2569	1615.0	1708

\*Положение максимума.



**Рис. 3.** ИК-спектры образцов пленок А/ПАК (1), А/МВЭМА (2), А/ДИВЭМА (3) и альгинат натрия (4) состава 1/1 (а) и их детализация (б). Пленки получены при температуре 23°C.

Повышение температуры обработки влечет дополнительный сдвиг полос карбоксильных групп в низкочастотную область и перераспределение интенсивностей полос гидроксильных групп в области 3400–3200  $\text{cm}^{-1}$  (спектры не приведены, а положение полос указано в табл. 4). Интересно, что положение и интенсивность полосы карбоксилатной группы практически одинаковые во всех смесевых пленках, и, по-видимому, относятся к солевой группе альгината.

Для выявления различий в ассоциации кислотных групп исследованных поликислот были приготовлены не содержащие альгинат образцы пленок, отлитые из водных растворов исходных поликислот, положение характеристических полос в ИК-спектрах которых также приведены в табл. 4. Сравнение положения полос карбоксильной группы в области 1720–1700  $\text{cm}^{-1}$  показывает, что и в этом случае максимальное смешение полосы карбоксила до 1693  $\text{cm}^{-1}$  наблюдается для

**Таблица 5.** Содержание воды в образцах по данным ТГА и температурные эффекты (см. обсуждение в тексте)

Образец	Потеря массы до 180°C, %	Температура эффекта, °C	Температура начала деструкции, °C
Альгинат	16	94.4	224.0
МВЭМА-41	10	82.5	162.4
ДИВЭМА-50	13	81.7	180.0
А/МВЭМА-41/23	18	76.4	163.0
А/МВЭМА-41/80	13	—	205.0
А/ДИВЭМА-50/23	10	84.4	211.0
А/ДИВЭМА-50/80	4	—	208.0
А/ПАК/23	8	—	197.0
А/ПАК/80	7	—	198.0

ПАК. В спектрах пленок сополимеров малеинового ангидрида эта полоса имеет почти одинаковое положение. Известно, что кислотные группы поликислот склонны к образованию ассоциатов, их тип зависит от структуры полианиона, которые, как было показано спектральными методами в работе [26], могут быть преимущественно полимерными, как в ПАК, или димерными, как в сополимерах малеинового ангидрида [27]. При этом спецификой сополимера ДИВЭМА является то, что для него наряду с димерами возможно образование полиассоциатов кислотных групп [28]. По-видимому, разница в ассоциации карбоксильных групп поликислот и определяет тип водородного связывания в гидрогелях. Таким образом, различия, фиксируемые в ИК-фурье-спектрах смесевых пленок, свидетельствует о формировании гелей с разным типом водородных связей, отличие которых, вероятно, обусловлено вкладом связанной воды.

Содержание воды в композициях оценивалось по данным метода ТГА. Как видно из данных табл. 5, для композиций на основе ПАК повышение температуры не приводит к уменьшению в них содержания воды. Можно предположить, что ПАК вступает во взаимодействие с альгинатом в ассоциированном состоянии, что совпадает со спектральными данными о максимальном связывании карбоксильных групп ПАК. Скорее всего, водородные связи в этом случае формируются через связанную с кислотными группами воду, что и обуславливает низкую стабильность гидрогелей. В случае сополимеров малеинового ангидрида при увеличении температуры обработки пленок содержание воды в них уменьшается на 30–60%. Для выявления разницы в ассоциации кислотных групп были изучены пленки поликислот, не содержащие альгинат. На дифференциальных термограммах пленок сополимеров малеинового ангидрида (рис. 4) хорошо виден эффект

в области температуры 76–80°C, который соответствует выраженному эффекту потери массы связанной воды, по-видимому, вызванному разрушением димеров кислотных групп. Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии, согласно которым после прогревания пленок поликислот при 80°C в спектрах появляются полосы ангидридных групп. Подобный эффект наблюдается и для высушенных пленок смешанных гелей, полученных на основе этих сополимеров. При этом эффект, связанный с димерами малеинового ангидрида, сильнее выражен для МВЭМА. Для пленок с ПАК подобного эффекта не наблюдается.

Таким образом, данные спектрального и термического анализа позволяют предположить, что разница в стабильности и набухании смешанных гелей альгинат–поликислота в основном определяется разным типом водородных связей, образующихся при смешении водных растворов компонентов, а именно, участием связанной воды в формировании Н-связей.

Возможность использования гидрогелей как основы систем направленной доставки лекарств была изучена на модели лекарственного вещества лидокаина – анестетика, обладающего противовоспалительными свойствами и широко применяемого в медицинской практике.

В ряду изученных гидрогелей высвобождение лидокаина из ИПК с ДИВЭМА (рис. 5, кривые 1 и 2) происходит быстрее всего, гидрогели А/МВЭМА-41 демонстрируют наименьшую скорость выхода лидокаина (кривые 4, 5), а скорость высвобождения лидокаина из ИПК А/ПАК-50 (кривая 3) имеет промежуточное значение.

Для выяснения факторов, влияющих на высвобождение лидокаина из гидрогелей, была изучена кинетика набухания ИПК без содержания лидокаина в фосфатно-солевом буфере. Гели на основе ПАК состава 1/1 (рис. 6, кривая 1) демон-

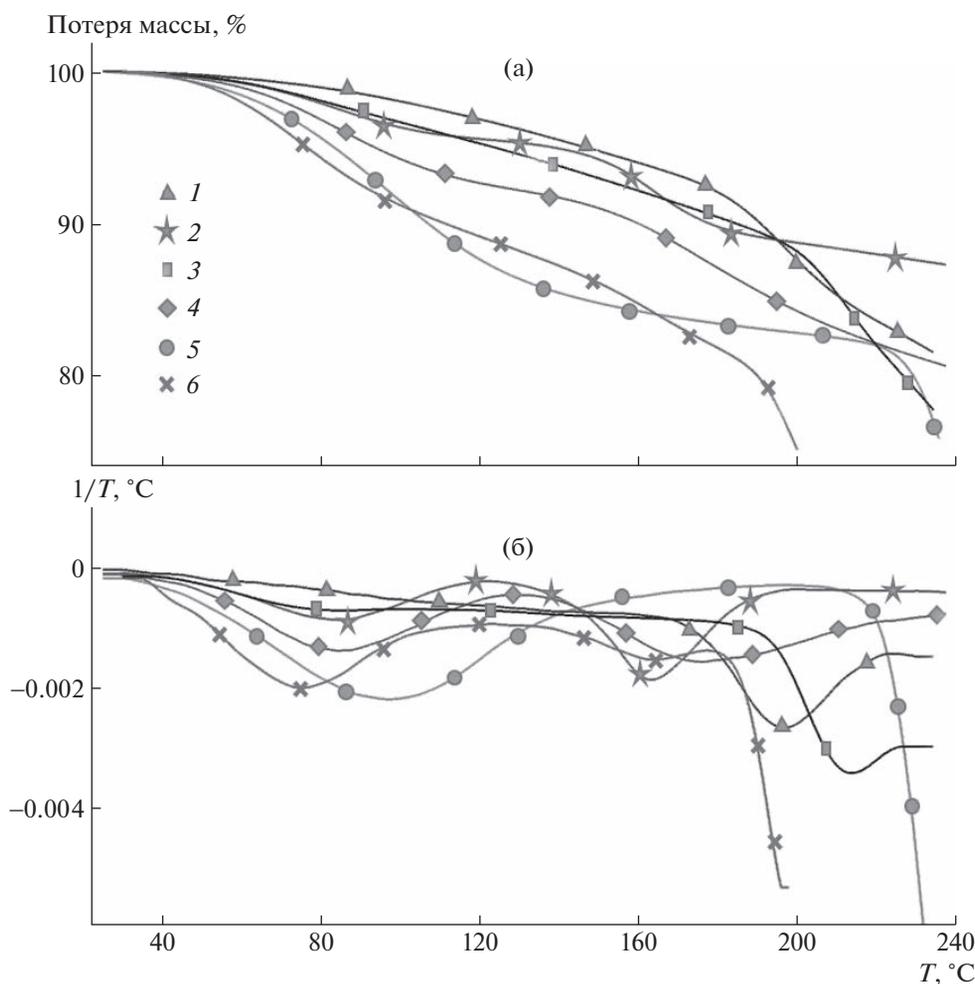


Рис. 4. Термограммы ТГА (а) и ДТГА (б): 1 – А/ПАК/23, 2 – МВЭМА, 3 – А/ДИВЭМА/23, 4 – ДИВЭМА, 5 – альгинат, 6 – А/МВЭМА/23.

стрируют самые высокие показатели скорости и степени набухания по сравнению со всеми остальными гелями, но происходит довольно быстрая эрозия гидрогелей с ПАК, и уже через 1 ч они теряют целостность. Необходимо отметить, что состав водных сред существенно влияет как на стабильность, так и на набухание пленок. При увеличении содержания ПАК (рис. 6, кривая 4) набухание гидрогелей понижается практически вдвое, при этом они сохраняют стабильность до 24 ч. Значения скорости и степени набухания гидрогелей А/ДИВЭМА-50 (кривая 2) и А/МВЭМА-41 (кривая 3) состава 1/1 в буфере были близки, в то же время значения скорости выделения лидокаина из них существенно отличаются. Вероятно, замедление выхода лидокаина из гидрогелей с МВЭМА связано с дополнительными гидрофобными взаимодействиями между сополимером и лидокаином, обусловленными наличием метильных групп в сополимере МВЭМА.

При увеличении доли поликислоты в составе комплексов до 1/2 набухание всех гидрогелей как в буферном растворе, так и в воде, уменьшается,

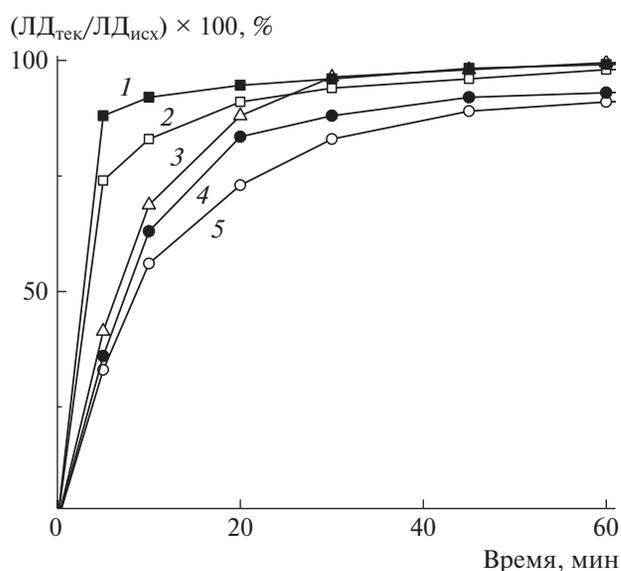


Рис. 5. Профиль выделения лидокаина из гелей А/ДИВЭМА-50/80 (1), А/2ДИВЭМА-50/80 (2), А/2ПАК-50/80 (3), А/МВЭМА-41/80 (4) и А/2МВЭМА-41/80 (5) при 23°C в фосфатно-солевом буфере с pH 7.2 (200 мг/15 мл).

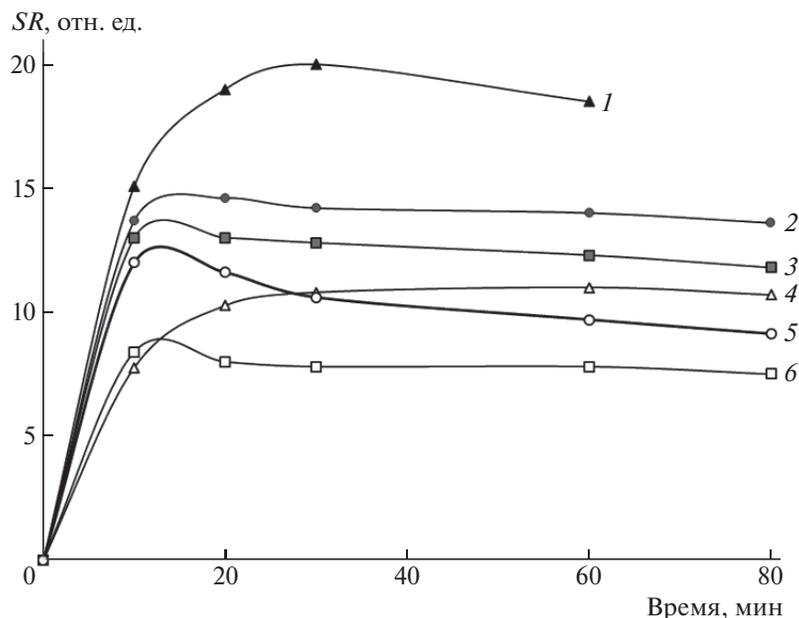


Рис. 6. Кинетика набухания гидрогелей А/ПАК-50/80 (1), А/МВЭМА-41/80 (2), А/ДИВЭМА-50/80 (3), А/2ПАК-50/80 (4), А/2МВЭМА-41/80 (5) и А/2ДИВЭМА-50/80 (6) в фосфатно-солевом буфере с рН 7.2 (200 мг/15 мл).

что объясняется более плотной сшивкой макромолекул. Аналогичная зависимость наблюдается и для высвобождения лидокаина. Таким образом, скорость выделения лидокаина зависит от набухания, но только в ряду гидрогелей на основе одной и той же поликислоты. Разница в скорости выделения лидокаина из гидрогелей с ПАК и ДИВЭМА, видимо, определяется структурой поликислоты.

Влияние молекулярной массы поликислоты на скорость высвобождения лидокаина и кинети-

ку набухания гидрогелей было изучено на примере ДИВЭМА с молекулярными массами 50 и 200 кг/моль. На рис. 7 видно, что с увеличением молекулярной массы сополимера выход лидокаина замедляется (рис. 7, кривые 3 и 4), и снижается степень набухания гидрогеля (рис. 8). Таким образом, скорость выделения лекарственного вещества в значительной степени определяется степенью набухания гидрогелей. При этом соотношение компонентов оказывает большее влияние на свойства образцов с ДИВЭМА-50: увеличение содержания поликислоты в гелях приводит к уменьшению степени набухания и замедлению выхода лекарственного препарата. Для гелей, полученных с высокомолекулярным ДИВЭМА-200, степень набухания гидрогелей уменьшается не так существенно при увеличении содержания сополимера, однако выход препарата также замедляется.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа поликислот оказывает влияние на формирование и свойства их гидрогелей с альгинатом, а также на взаимодействие с модельным лекарственным веществом лидокаином. Различия в стабильности и набухании смешанных гелей альгинат–поликислота в основном обусловлено разным типом водородных связей, образующихся при смешении водных растворов компонентов, а именно, участием связанной воды в формировании Н-связей. Продемонстрирована возможность получения гидрогелей с заданными свойствами, которые, помимо типа поликислоты, определяются составом смеси и температурой обработки пленок. Возможность использования гидрогелей в каче-

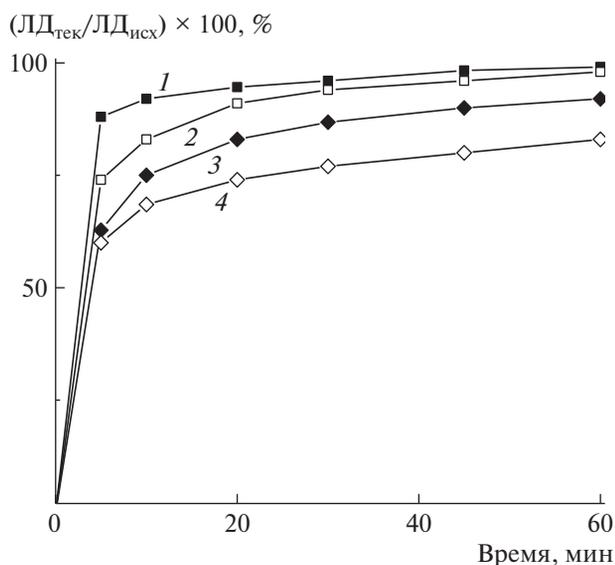


Рис. 7. Профиль высвобождения лидокаина из гелей А/ДИВЭМА-50 (1), А/2ДИВЭМА-50/80 (2), А/ДИВЭМА-200/80 (3) и А/2ДИВЭМА-200/80 (4) в фосфатно-солевом буфере с рН 7.2 (200 мг/15 мл).

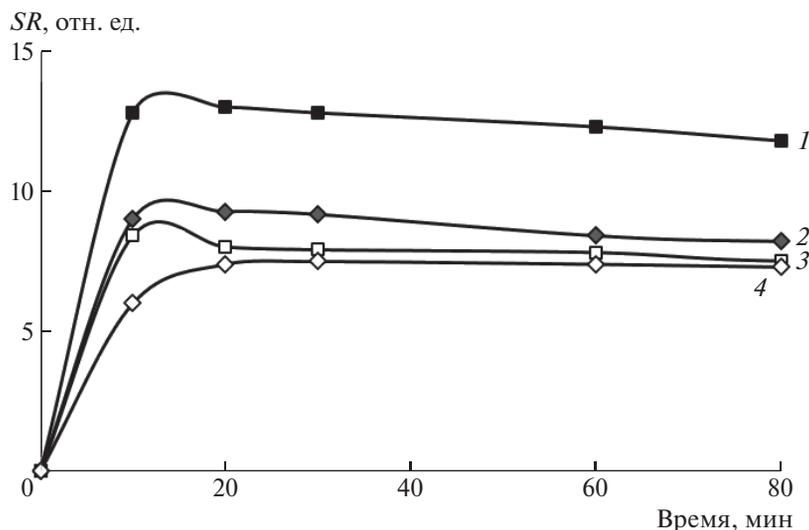


Рис. 8. Кинетика набухания гидрогелей А/ДИВЭМА-50/80 (1), А/ДИВЭМА-200/80 (2), А/2ДИВЭМА-50/80 (3) и А/2ДИВЭМА-200/80 (4) в фосфатно-солевом буфере с рН 7.2 (200 мг/15 мл).

стве основы для разработки систем доставки лекарств показана на примере лидокаина.

Работа выполнена в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза РАН.

Авторы выражают благодарность сотруднику Акционерного общества «Институт пластмасс» И.М. Шелониной за измерение и анализ ИК-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siqueira P., Siqueira É., De Lima A.E., Siqueira G., Pinzón-García A.D., Lopes A.P., Segura M.E.C., Isaac A., Pereira F.V., Botaro V.R. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 1. P. 78.
2. Haug A. *Composition and Properties of Alginates*. Trondheim.: Norwegian Institute of Seaweed Research, 1964.
3. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. // *Carbohydr. Polym.* 1994. 25. P. 31.
4. Wang T., Zhang F., Zhao R., Wang C., Hu K., Sun Y., Politis C., Shvandi A. // *Des. Monomers Polym.* 2020. V. 23. № 1. P. 118.
5. Wang X., Hao T., Qu J., Wang C., Chen H. // *J. Nanomater.* V. 2015. Article ID 970619.
6. Chan A.W., Neufeld R.J. // *Biomaterials*. 2009. V. 30. P. 6119.
7. Himadri Sekhar, Samanta Samit, Kumar Ray // *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 99. P. 666.
8. Wenbo Wang, Li Zong, Aiqin Wang // *Int. J. Biol. Macromol.* 2013. V. 62. P. 225.
9. Mollah M.Z.I., Mubarak A. Khan, Hoque M.A. // *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 72. № 2. P. 349.
10. Wu Mingyue, Hu Xiangming, Zhang Qian, Zhao Yanyun, He Zhenglong // *J. Cleaner Prod.* 2020. V. 259. P. 120870.
11. Larraneta E., Megan Henry M., Irwin N.J., Trotter J., Perminova A.A. // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 181. P. 1194.
12. Mukherjee D., Azamithulla Md., Santhosh S., Dath G., Ghosh A., Natholia R., Anbu J., Tja B.V., Mazammil K.M. // *J. Drug Delivery Sci. Tech.* 2018. V. 46. P. 498.
13. Li A., Gong T., Yang X., Guo Y. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 151. P. 257.
14. Niu Y., Xia O., Na Li, Wang Z., Liangli (Lucy) Yu. // *Food Chem.* 2019. V. 270. P. 223.
15. Rapee Khlibsawan, Watcharee Khunkitti, Thaned Pongjanyakul // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 1481. P. 1061.
16. Wang L., Zhang J.H., Liu X., Liu Y., Zhu X., Liu X., You X. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021. V. 3. № 6. P. 3197.
17. Long Yu., Dean K., Li L // *Progr. Polym. Sci.* 2006. № 31. P. 576.
18. Травинская Т.В., Пападокоस्ताки К., Савельев Ю.В., Канелопулос Н. // *Reports National Acad. Sci.* 2008. № 8. С. 144.
19. Гусев И.В. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МГУ технологий и управления, 2015.
20. Gorshkova M.Yu., Volkova I.F., Grigoryan E.S., Valuev L.I. // *Polymer Science B.* 2020. V. 62. № 6. P. 659.
21. Volkova I.F., Gorshkova M.Yu., Ivanov P.E., Stotskaya L.L. // *Polym. Adv. Techn.* 2002. V. 13. P. 67.
22. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир, 1965.
23. Беллами Л. *Новые данные по ИК-спектроскопии сложных молекул*. М.: Мир, 1971.
24. Lebedeva T.L., Feldstein M.M., Kupsov S.A., Plate N.A. // *Polymer Science A.* 2000. V. 42. № 9. P. 989.
25. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. *Спектрометрическая идентификация органических соединений*. М.: БИНОМ—Лаборатория знаний, 2011.
26. Kawaguchi S., Kitano T., Ito K. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 4. P. 1294.
27. Kawaguchi S., Kitano T., Ito K. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 20. P. 6030.
28. Горшкова М.Ю., Лебедева Т.Л., Червина Л.В., Стоцкая Л.Л. // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 10. С. 1653.

УДК 541.64:532.135

## САМООРГАНИЗАЦИЯ, ИНИЦИИРОВАННАЯ СДВИГОВЫМ ТЕЧЕНИЕМ СМЕСЕЙ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. И. В. Гуменный<sup>а</sup>, А. Я. Малкин<sup>а,\*</sup>, В. Г. Куличихин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр. 29, Россия

\*e-mail: alex\_malkin@mig.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Методом аналитической сканирующей электронной микроскопии исследовано структурообразование при деформировании смеси расплавов термопластичного полимера (полисульфон) и жидкокристаллического полимера. Вязкость последнего при высокой скорости сдвига существенно меньше вязкости термопласта. Исследование проводили при задаваемом объемном расходе в условиях течения через капилляр с низкой и высокой скоростью деформирования. Основным результатом проведенных наблюдений было установление эффекта самоорганизации, выражающимся в разделении фаз и образовании областей повышенной концентрации ЖК-полимера в термопластичной матрице. Такая система представляет собой эмульсию, и при переходе от большого диаметра цилиндра капиллярного вискозиметра к малому диаметру установленного на его дне капилляра образуется конический сходящийся поток. Такая геометрия деформирования приводит к возникновению продольного течения с образованием струй (волокон) в объеме экструдата и поверхностного слоя из ЖК-полимера. Эффективная вязкость смеси понижена по сравнению с вязкостью термопласта, что определяется самоорганизацией ЖК-полимера.

DOI: 10.31857/S2308112023700335, EDN: UZGXIA

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, используемые для самых различных целей, в подавляющем большинстве случаев представляют собой многокомпонентные системы, часто включающие смеси различных полимеров. Классическим примером являются ударопрочные пластики, полимеры, в которые вводятся высокопрочные волокна и т.д. Рассмотрению и обобщению экспериментальных данных и теоретических представлений, посвященных принципам и результатам создания различных смесевых композиций, их реологическим свойствам и термодинамике, посвящены многочисленные публикации и обзоры, начиная с ранних работ [1–4]. Особый интерес в этой области представляют полимерные смеси, в которых в качестве второго компонента использовали полимеры, образующие жидкокристаллическую фазу [5–14]. Несмотря на длительную предысторию, исследование полимерных смесей продолжает привлекать внимание исследователей, что во многом определяется появлением новых термостойких полимеров, причем в данном случае смешение преследует цель не только повышения их технических характеристик, но и улучшения технологических свойств при переработке таких полимеров [15–21].

Естественным элементом исследований полимерных смесей является изучение их морфологии [14, 17, 22, 23], поскольку очевидно, что существует непосредственная связь между морфологией полимерных композиций и их свойствами, а в процессе переработки, при изготовлении конечных изделий, происходит образование тех или иных структур, определяющих свойства этих изделий [24]. Среди различных структурных методов изучения полимерных смесей наибольшую популярность приобрела электронная микроскопия, так что практически ни одна публикация, посвященная смесям, не обходится без более или менее выразительных снимков, на которых видны структурные элементы смеси, образованные составляющими их компонентами, которые появились вследствие фазового разделения термодинамически несовместимых полимеров в смеси. Между тем, это – не более, чем иллюстрации, которые мало что говорят о более тонких структурных особенностях распределений в пространстве компонентов смеси и их изменениях, происходящих вследствие деформаций при течении смесей.

В этом отношении принципиальный интерес может представить метод аналитической сканирующей электронной микроскопии. Он основан на спектроскопии оже-переходов между элек-

тронными оболочками атомов при образовании вакансии во внутренних оболочках и последующих перемещениях электронов с испусканием детектируемой избыточной энергии, которое происходит до перехода вакансии на внешнюю оболочку. Существенно, что измеряемый спектр переходов не зависит от возбуждающего излучения и полностью определяется структурой энергетических уровней электронных оболочек. При этом спектр испускания чрезвычайно чувствителен к структуре электронной оболочки и индивидуален для любого элемента. Метод аналитической сканирующей электронной микроскопии чувствителен к минимальному содержанию конкретных элементов и обладает исключительно высоким пространственным разрешением. Тем самым данный метод в сочетании со сканирующей просвечивающей или отражательной электронной микроскопией позволяет получать не только качественную, но и количественную информацию относительно распределения тех или иных элементов в различных сечениях исследуемого образца.

Метод аналитической электронной спектроскопии нашел применение не только для определения элементного состава и “ловли” чужих атомов в материалах, но и структурных особенностей материала, искажающих структуру спектров. В современной практике этот метод чрезвычайно широко используется в высокотехнологичных производствах керамик и стекол [25], а также металлов и сплавов [26]. Однако он остается практически неизвестным в приложении к полимерам. Причина довольно очевидна: большинство полимеров представляют собой углеводороды и поэтому их химические составы близки, что не позволяет идентифицировать индивидуальные соединения.

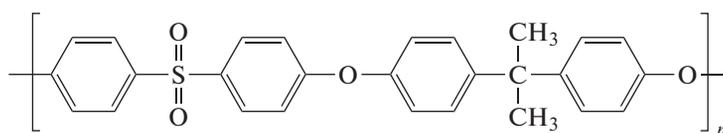
В настоящей работе предпринята попытка использования метода аналитической электронной

микроскопии для наблюдений за структурными превращениями при течении смеси полимеров, которые, в частности, приводят к формированию самоорганизованной структуры вследствие фазового разделения, инициированного деформированием. Для этой цели использованы смеси полимеров, каждый из которых может быть идентифицирован по индивидуальному содержанию атомов – маркеров. В нашем случае были выбраны полисульфон и ЖК-сополимер. В первом случае маркером является атом серы, во втором – избыточное содержание атомов кислорода в полимерной цепи.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

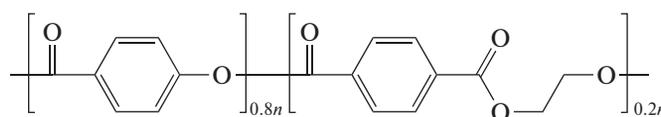
### Образцы

В качестве основного объекта исследований была использована смесь полисульфона с жидкокристаллическим полимером. Эта композиция описана в литературе и ее используют в прикладных целях как термостойкий высокопрочный материал, в котором ЖК-полимер играет роль усиливающего компонента смеси. Такая смесь удобна для проводимых в данной работе исследований, поскольку оба компонента переходят в текучее состояние в одном и том же интервале температур, порядка 260°C. Все эксперименты проводили при 280°C, при которой аморфный полисульфон образует изотропный расплав, а ЖК-полимер находится в анизотропном состоянии. Оба компонента заметно различаются по вязкости. Однако это различие зависит от скорости (или напряжения) сдвига, возрастая при увеличении скорости деформации. Полисульфон представлял собой промышленный продукт, выпускаемый Научно-производственным объединением “Пластик” (Москва) под торговой маркой ПСФ-150. Его химическая формула показана ниже.



Молекулярные характеристики использованного образца полисульфона таковы: ММ калибровали по ПС-стандарту, были получены следующие значения основных параметров:  $M_n = 3.2 \times 10^4$ ,  $M_w = 5.6 \times 10^4$  и  $M_w/M_n = 1.73$ .

ЖК-полимер представлял собой промышленный продукт, выпускаемый под торговой маркой Rodrun LC5000 (“Unitika Co”, Japan). Это термотропный сополимер, состоящий из 80 мол. % *n*-гидроксибензойной кислоты и 20 мол. % полиэтилентерефталата. Химическую формулу ЖК-полимера можно представить как



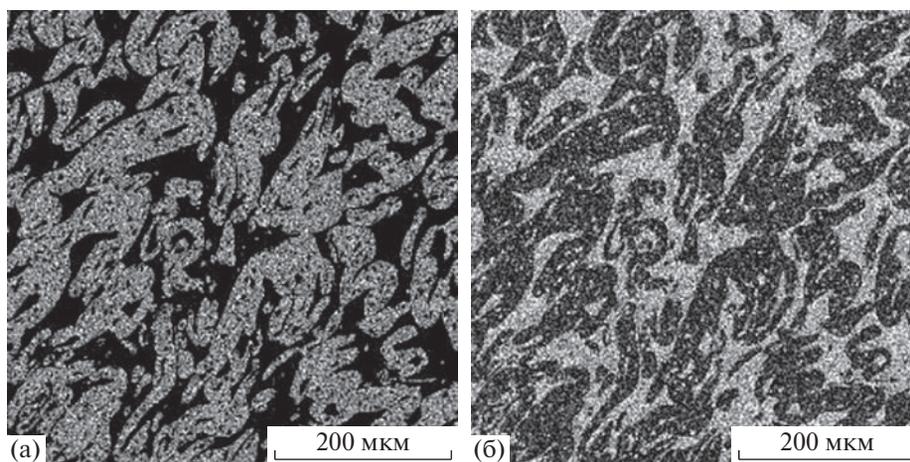


Рис. 1. Карта распределения полисульфона (белые области) (а) и ЖК-полимера после приготовления смеси (б).

Детальное описание данного полимера можно найти в публикации [27]. Также необходимо отметить, что рассматриваемый ЖК-полимер является нематиком и при выбранной температуре эксперимента он находится в ЖК-фазе, а при охлаждении переходит в застеклованную ЖК-фазу с высокой внутренней ориентацией молекул.

В нашей ранней работе [28] была исследована смесь этих полимеров, состоящая из примерно равного содержания обоих компонентов. В настоящей работе рассмотрена смесь иного состава, в которой доминирующая роль принадлежит полисульфону, образующему матрицу, а ЖК-полимер формирует волокнообразную структуру. Массовое соотношение компонентов полисульфон : ЖК-полимер составляет 70 : 30 (или соотношение компонентов по объемному содержанию 73 : 27).

Присутствие в смеси полисульфона детектируется по сигналу, относящемуся к атомам серы, а ЖК-полимера – по атомам кислорода.

#### Методика эксперимента

Смесь заданного состава готовили на смесителе “Polydrive R600 Haake” производства “Thermo Electron Scientific” (Germany) смешивая компоненты в расплаве при 280°C. Полная длительность смешения составляла 120 мин, что вполне достаточно для достижения равномерного смешения. На микрофотографиях видно, что выбранный режим смешения приводит к получению однородной смеси на масштабе размеров порядка 10 мкм (рис. 1), что существенно меньше размера капилляра (1000 мкм), так что смесь можно рассматривать как гомогенную.

Это же подтверждается количественной оценкой распределения компонентов. В работе [28] равномерность смешения при выбранном режиме приготовления смеси была подтверждена фу-

рье-анализом распределений компонентов, который показал, что распределение серы и кислорода характеризуется “белым шумом”. Полученная смесь по своей структуре представляет собой эмульсию ЖК-полимера в матрице полисульфона.

Реологические свойства обоих компонентов измеряли обычными реологическими методами, используя технику как капиллярной вискозиметрии (на приборе “Rosand RH10” производства фирмы “Malvern Panalytic Co”, GB), так и ротационной реометрии (на приборе “Haake Mars 60” производства фирмы “Thermo Fisher Scientific”, Germany, Karlsruhe).

Результаты измерений получены в области скоростей сдвига от 0.02 до 10 с<sup>-1</sup> и приведены на рис. 2.

Кроме того, на ротационном реометре измеряли частотные зависимости компонент динамиче-

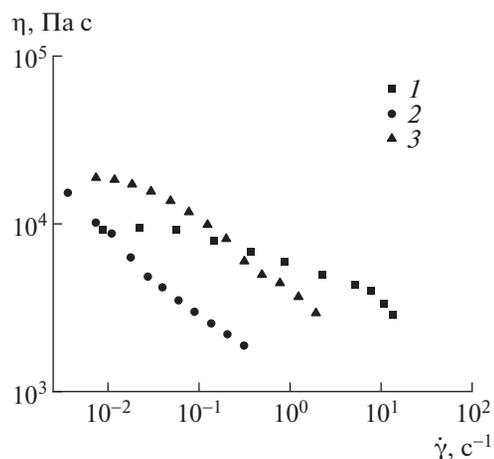


Рис. 2. Кривые течения полисульфона (1), ЖК-полимера (2) и их смеси (73 : 27) (3), полученные на ротационном реометре.

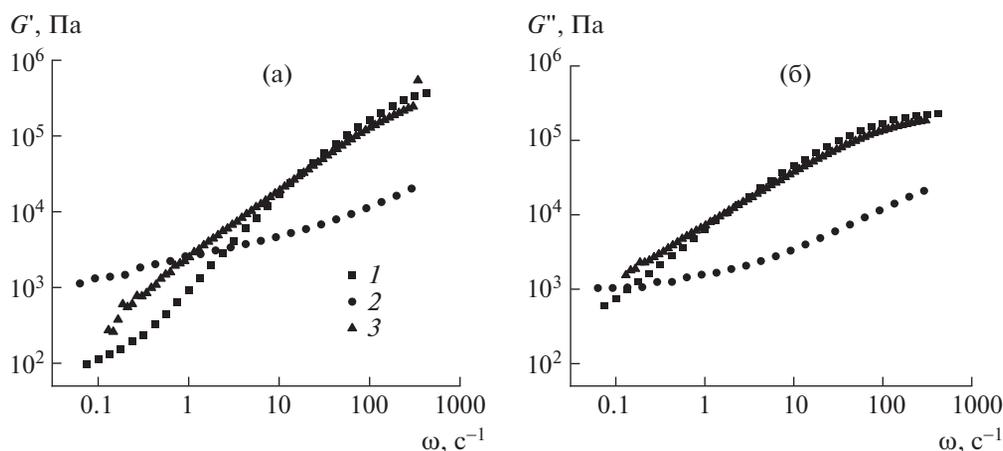


Рис. 3. Частотная зависимость модуля накопления (а) и потерь (б) для полисульфона (1), ЖК-полимера (2) и их смеси (73 : 27) (3).

ского модуля — модуля упругости  $G'(\omega)$ , модуля потерь  $G''(\omega)$  в линейной области вязкоупругого поведения расплавов. Последнее контролировали, проводя измерения, варьируя амплитуду деформации. На рис. 3 представлены экспериментальные данные, относящиеся к области достаточно малых амплитуд, при которых измеряемые значения компонент модуля не зависят от задаваемой амплитуды. Область исследованных частот составляет 0.1–420 рад/с.

Основные эксперименты, составляющие суть данной работы, проводили, исследуя морфологию экструдатов, полученных на капиллярном вискозиметре “Rosand RH10” при использовании капилляра длиной 32 мм и диаметром 1 мм. Эксперимент состоял в том, что смесь загружали в камеру капиллярного вискозиметра и выдавливали через этот капилляр при заданной скорости движения плунжера в камере вискозиметра (т.е. заданном объемном расходе). Дно цилиндра при переходе от цилиндра к капилляру было плоским, хотя в отдельных экспериментах использовали искусственно изготовленный конусообразный переход от широкой части прибора к капилляру, имитирующий известный эффект образования заходного конуса у входа в капилляр и образования вихрей вокруг него [14, 29].

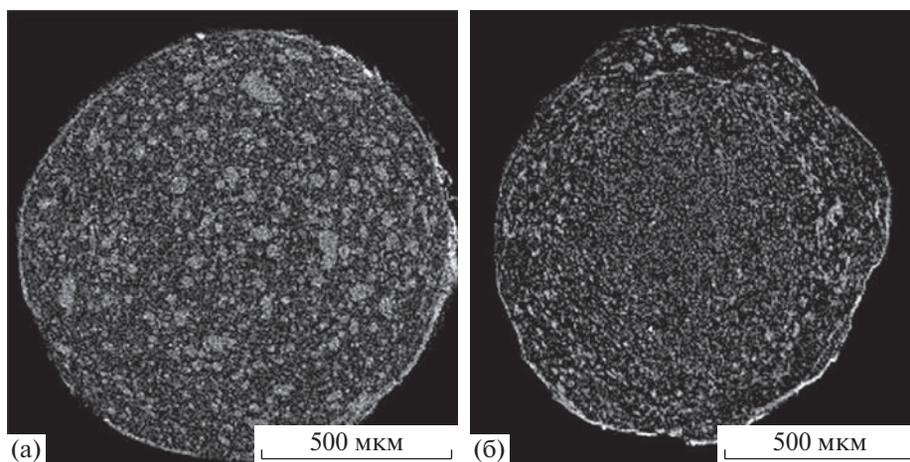
Далее образцы экструдатов срезали вдоль струи или поперек сечения и исследовали наружные поверхности экструдатов, а также поверхности срезов, определяя концентрацию компонентов методом аналитической сканирующей электронной микроскопии. Анализ выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа “MIRA 3 LMU” (“Tuscanu”, Czech), оборудованного детектором для получения спектра оже-электронов. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 10 эВ.

Для сравнения брали образцы, полученные при минимальном объемном расходе (1.9 см<sup>3</sup>/с) и максимальном расходе (49 см<sup>3</sup>/с), что соответствовало скоростям сдвига на стенке капилляра (определяемому как  $(4Q/\pi R^3)$ ) примерно как 20 и 450 с<sup>-1</sup>, т.е. различие было 22-кратным.

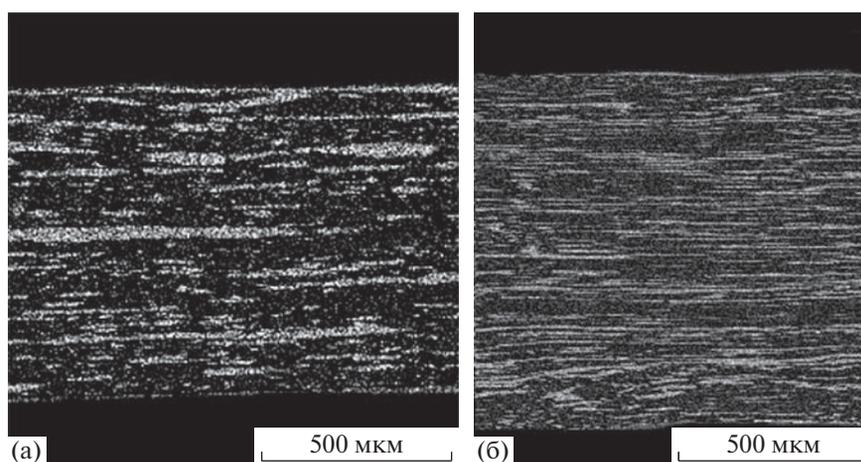
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно на рис. 1, начальное состояние структуры смеси определяется статистическим распределением ЖК-полимера в матрице полисульфона. Деформирование меняет картину. На рис. 4 показано распределение ЖК-полимера в сечении экструдата после протекания через капилляр с различной скоростью — при медленном и высокоскоростном деформировании. Как видно, картина существенно изменяется, а именно происходит разделение компонентов (фаз) с четко выраженным формированием отдельных концентрированных островков (рис. 4а) и далее — непрерывной сетки (рис. 4б), что является прямым проявлением самоорганизации, в которой сдвиговые напряжения служат движущей силой данного процесса. Исследуемые расплавы полимеров, как обычно, являются вязкоупругими средами. Это, в частности, приводит к тому, что при сдвиговом течении появляются не только касательные, но и нормальные напряжения, т.е. возникают также нормальные (по отношению к направлению потока) силы, обусловленные упругостью полимерного расплава [30], что способствует образованию вихрей и “выталкивает” поток по направлению к стенкам канала.

Следует также заметить, что при высоких скоростях экструзии происходит искажение формы экструдата (сечение становится не круглым, а де-



**Рис. 4.** Распределение ЖК-полимера (белые области) в поперечном сечении экструдата, полученном при минимальной (а) и максимальной (б) скорости сдвига.



**Рис. 5.** Морфология продольных сечений экструдата – образование фибрилл ЖК-полимера (белые точки) в матрице полисульфона при низкой (а) и высокой (б) скорости течения.

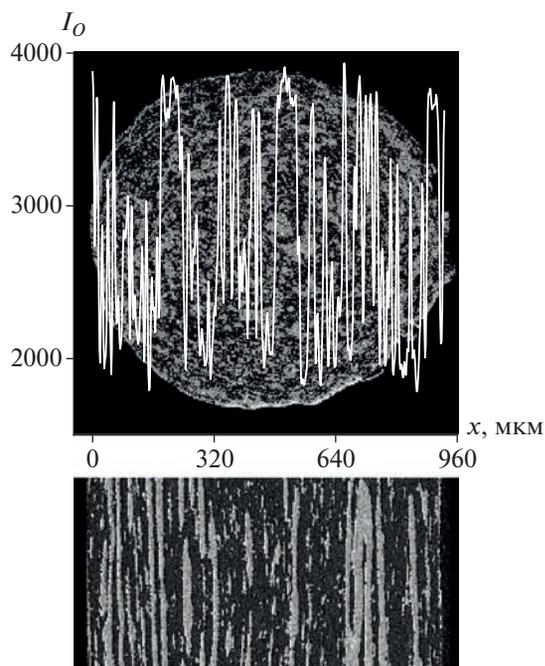
формируется), что обусловлено наступлением упругой неустойчивости.

При перетекании расплава из широкого цилиндра в узкий капилляр в заходном конусе изменяется радиус сечения потока, что приводит к появлению продольного течения и растягивающих напряжений. Они действуют на весьма значительной длине капилляра, вызывая вытягивание капель эмульсий. Данное явление хорошо известно и описано в виде наглядных фотографий и результатов теоретических расчетов деформации капель эмульсий при течении (например, работы [31, 32]). На рис. 5 показано, каким образом эти явления (самоорганизация и продольное течение) выражаются в формировании морфологии смеси.

Волокна образуются в тех областях, в которых в сечении экструдата наблюдается повышенная концентрация ЖК-фазы, которые на самом деле являются сечениями образовавшихся волокон.

На рис. 4 и 5 представлены качественные картины фазового распределения компонентов в потоке и демонстрируют в целом достаточно случайный характер такого распределения с образованием областей, где преобладает ЖК-фаза. Количественное радиальное распределение концентрации ЖК-фазы показано на рис. 6 (верхняя часть). Максимумы на кривой соответствуют положению ориентированных полос ЖК-полимера.

Также важной особенностью полученных результатов является образование поверхностного (пристенного) слоя, состоящего исключительно из ЖК-полимера (рис. 7), что следует из анализа



**Рис. 6.** Соответствие между распределением ЖК-полимера в сечении экструдата (вверху) и ЖК-волокон в продольном сечении (внизу). Относительная интенсивность сигнала получена при анализе характеристического излучения кислорода.

как продольных сечений (рис. 7а), так и непосредственно из анализа поверхности (рис. 7б).

Еще в ранней работе [14] формирование поверхностного слоя из ЖК-полимера при течении смесей связывали с образованием заходного конуса и “выдавливанием” ЖК-полимера на его поверхность. Эта концепция была подтверждена прямым анализом структуры смеси в области входа капилляра с искусственно созданной моделью

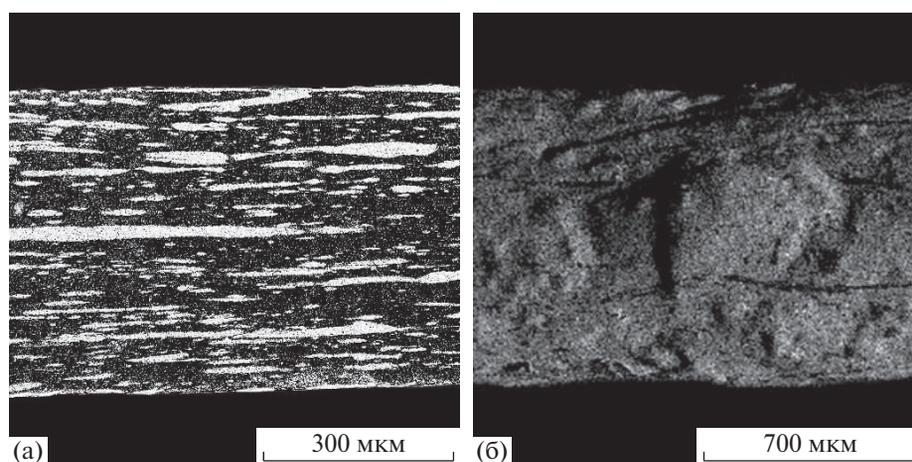
сходящегося течения при замене плоского входа на конический. На рис. 8 приведены результаты анализа среза химического состава такого сходящегося потока. На этом рисунке ясно видно, что ЖК-полимер смещается к поверхности, так что происходит самоорганизация поверхностного слоя, полностью состоящего из этого полимера. И в данном случае движущей силой, скорее всего, является упругость расплава и, как следствие возникновение, нормальных напряжений. Таким образом, полученные результаты относятся к классу явлений, характеризующихся как самоорганизация и/или переходы, возникающие под воздействием внешних напряжений [33].

Следует подчеркнуть, что основные структурные эффекты, представленные выше, в принципе аналогичны данным, полученным в работе [29], но новые результаты дают расширенное представление о роли соотношения фаз и механизме образования поверхностного слоя на сходящемся потоке.

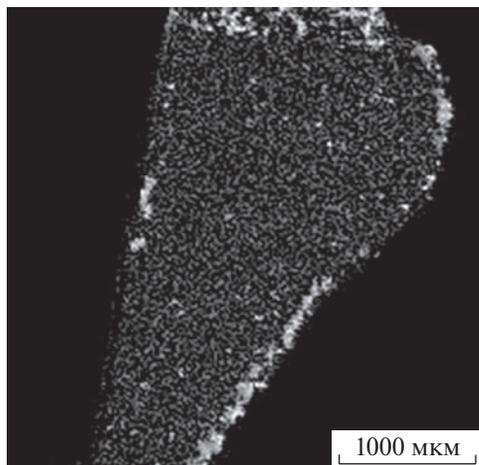
Заметим также, что введение ЖК-полимера в термопластичную матрицу приводит к резкому снижению кажущейся вязкости, особенно ярко выраженному при высоких скоростях сдвига. Это явление может быть связано либо с пристенным скольжением по маловязкому слою ЖК-полимера, либо с объемным течением, преимущественно в волокнах ЖК-полимера и практически недеформируемой высоковязкой матрице.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом аналитической электронной сканирующей микроскопии показано, что при сдвиговом деформировании однородной смеси расплавов двух полимеров — термопластичного полисульфона и анизотропного ЖК-полимера



**Рис. 7.** Изображения образования поверхностного (пристенного) слоя из ЖК-полимера (белые точки) в поперечном сечении (а) и на поверхности (б).



**Рис. 8.** Структура потока при течении в области заходного конуса. Серые точки – полисульфон, белые точки – ЖК-полимер.

происходит самоорганизация системы, приводящая к фазовому разделению. Это способствует формированию волокнистой структуры ЖК-полимера как следствие растяжения капель и миграции его на поверхность экструдата. Эффективная (кажущаяся) вязкость смеси резко снижается, что обусловлено, скорее всего, ролью маловязких слоев ЖК-полимера в пристенной области и/или в объеме смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-38-90010).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plochocki A.P. Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 11. P. 618.
2. Scott C.E., Macosko C.W. Polym. Bull. 1991. V. 26. № 3. P. 341.
3. Utracki L.A., Kanial M.R. Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. № 2. P. 96.
4. Isayev A.I., Modic M. Polym. Compos. 1987. V. 8. № 3. P. 158.
5. Siegmann A., Dagan A., Kenig S. Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1325.
6. Isayev A.I., Viswanathan R. Mater. Sci. Eng. 1995. V. 36. № 8. P. 1585.
7. Lin Q., Jho J., Yee A.F. Polym. Eng. Sci. 1993. V. 33. № 13. P. 789.
8. Brostow W., Sterzynski T., Triouleyre S. Polymer. 1996. V. 37. № 9. P. 1561.
9. Turek D., Simon G., Tiu C., Tiek-Stang O., Kosior E. Polymer. 1992. V. 33. № 20. P. 4322.
10. Rath T., Kumar S., Mahaling R.N., Das C.K., Yadaw S.B. J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 6. P. 3721.
11. Pisharath S., Hu X., Wong S.-C. Compos. Sci. Technol. 2006. V. 66. № 15. P. 2971.
12. Semakov A.V., Kantor G.Ya., Vasil'yeva O.V., Dobrosol I.I., Khodyrev B.S., Kulichikhin V.G. Polym. Sci. U.S.S.R. 1991. V. 33. № 1. P. 160.
13. Kulichikhin V.G., Platé N.A. Polym. Sci. U.S.S.R. 1991. V. 33. № 1. P. 1.
14. Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Antipov E.M., Parsamyan I.L., Platé N.A. J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 2. P. 363.
15. Polymer Blends Handbook, Ed. by L.A. Utracki (Kluwer Academic Publishers, USA, 2003). <https://doi.org/10.1007/0-306-48244-4>
16. Sadiku-Agboola O., Sadiku E.R., Adegbola A.T., Bitotidara O.F. Mater. Sci. Appl. 2011. V. 02. № 01. P. 30.
17. Utracki L.A. High Temp. Polym. Blends. 2014. V. 2014. P. 14.
18. Włoch M., Datta J. in *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites*, Ed. by S. Thomas, C. Sarathchandran, and N. Chandran (Elsevier Inc., 2020), pp. 19–29. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816957-5.00002-1A>
19. Gumyusenge A., Tran D.T., Luo X., Pitch G.M., Zhao Y., Jenkins K.A., Mei J. Science. 2018. V. 362. № 6419. P. 1131.
20. Nyamweya N.N. Future J. Pharm. Sci. 2021. V. 7. № 1. P. 18.
21. Graziano A., Jaffer S., Sain M. J. Elastomers Plast. 2018. V. 51. № 4. P. 291.
22. Sadiku-Agboola O., Rotimi E.R., Taoreed A.A., Frank B.O. Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. № 1. P. 30.
23. Vuksanović M.M., Jančić Heinemann R. in *Compatibilization of Polymer Blends*, Ed. by A.R. Ajitha and S. Thomas (Elsevier Inc., 2020), doi., pp. 299–330. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816006-0.00010-4>
24. Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. Polymers. 2022. V. 14. P. 1262.
25. Cookman J., Conroy M., Bangert U. *High Resolution Analytical Electron Microscopy of Ceramics and Glasses*, in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Ed. by M. Pomeroy (Vol. 1, Elsevier Inc., 2021), pp. 600–617. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00064-3>
26. Yen H.-W. *Advanced Characterization of Nanostructure in Steels*, in *Encyclopedia of Material: Metals and Alloys*, Ed. by F. Caballero (Vol. 2, Elsevier Inc., 2022), pp. 250–289.
27. Saengsuwan S., Bualek-Limcharoen S., Mitchell G.R.I., Olley R.H. Polymer. 2003. V. 44. № 11. P. 3407.
28. Malkin A.Ya., Gumennyi I.V., Aliev A.D., Chalykh A.E., Kulichikhin V.G. J. Mol. Liq. 2021. V. 344. P. 117919.
29. *Rheological Phenomena in Focus*, Ed. by D.V. Boger and K. Walters, (Elsevier, 1993), pp. 53–68.
30. Malkin A.Ya., Isayev A.I. *Rheology: Concepts, Methods, and Applications* (ChemTec. Toronto, 4th ed., 2022).
31. Minale M. Rheolog. Acta. 2010. V. 49. № 8. P. 789.
32. Kravchenko I.V., Patlazhan S.A., Sultanov V.G. J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1556. P. 012061.
33. Malkin A.Ya., Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 290. 102381.

УДК 541.64:546.212

## НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМИ БИОЦИДНЫМИ ДОБАВКАМИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. Д. И. Менделеев<sup>a,\*</sup>, С. А. Легков<sup>a</sup>, В. А. Тихомиров<sup>a</sup>, В. В. Куренков<sup>a</sup>, М. А. Белоусько<sup>b</sup>, Q. С. Hoang<sup>c</sup>, В. А. Герасин<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>c</sup>Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр,  
отдел биотехнологии: 63 ул. Нгуен Ван Хуен, Нгуа До, Кау Зау, Ха Ной, Вьетнам

\*e-mail: dmen@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

Проведены лабораторные и натурные испытания стойкости композита на основе полиэтилена низкой плотности с органоминеральной биоцидной добавкой к воздействию водных сред. В качестве органоминеральной добавки использован полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (высокомолекулярный нетоксичный биоцид, применяемый в составе антисептических растворов), иммобилизованный на неорганическом носителе (монтмориллоните) для улучшения качества распределения органоминеральной добавки в термопластичном полимере (без потери биоцидных свойств полигуанидина) и для предотвращения вымывания полигуанидина из композита при эксплуатации. Состав и структура композита с органоминеральной добавкой сохраняются без изменений после экспонирования в дистиллированной воде и в модельной морской воде. Натурными испытаниями композитов в морской воде на глубине 1.5 м в тропическом климате установлено, что даже после 21 месяца экспонирования образцов вымывания полигуанидина из материала не наблюдается. При этом образцы без органоминеральной добавки подвергаются незначительному фотоокислительному старению, тогда как молекулярная структура полимера в композите с добавкой не изменяется. Таким образом, исследуемая органоминеральная добавка оказывает фотостабилизирующее действие на полиэтилен. При экспонировании образцов в морской воде происходит незначительное снижение прочности образцов и увеличение модуля упругости, что связано с повышением степени кристалличности полиэтилена при старении.

DOI: 10.31857/S2308112023700360, EDN: VACGDB

### ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения необходимого комплекса свойств полимерных конструкционных материалов в их составе применяются различные функциональные добавки, в том числе биоциды. Использование биоцидных добавок обусловлено необходимостью защиты полимерных материалов от биодеградации [1–4] и от биообрастания, причем обрастанию биопленками подвержены даже полимеры, сами по себе стойкие к воздействию микроорганизмов [5, 6]. Кроме того, применение материалов с биоцидными свойствами в местах скопления людей может способствовать ограничению распространения патогенных микроорганизмов и, как следствие, улучшению санитарно-эпидемиологической обстановки.

К настоящему времени разработано множество биоцидных добавок для различных материалов [7, 8], однако большинство из них токсичны для человека и животных (это особенно касается часто используемых в полимерах биоцидов на основе серебра и других тяжелых металлов, а также элементоорганических низкомолекулярных соединений) и в той или иной степени подвержены вымыванию из объема полимерного изделия, что, с одной стороны, снижает продолжительность и эффективность биоцидного действия, а с другой стороны, может приводить к экологическим проблемам. В связи с этим разработка и внедрение эффективных, стабильных и нетоксичных биоцидных добавок является актуальной задачей современной химии.

Эффективными биоцидами являются высокомолекулярные производные гуанидина [9]. Полигуанидины характеризуются широким спектром биоцидной активности против грамположительных, грамотрицательных бактерий и микромицетов, нетоксичны (в отличие от низкомолекулярных гуанидиновых соединений), а большая молекулярная масса и широкое молекулярно-массовое распределение затрудняют адаптацию микроорганизмов к этим биоцидам. Один из распространенных полигуанидинов – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ) [10], промышленно выпускаемый во многих странах и востребованный в качестве антисептика (например, в виде раствора для дезинфекции полов и стен в помещениях). Однако применение полигуанидинов непосредственно в качестве добавок к полимерным композитам затруднительно, так как растворимые в воде гуанидины легко вымываются из полимерной матрицы и в целом плохо совместимы с неполярными крупнотоннажными полимерами.

Для увеличения стабильности биоцида в составе полимерного композита и для улучшения его диспергирования в полимерной матрице перспективным решением может быть иммобилизация гуанидиновых полимеров на неорганическом наноразмерном носителе, например монтмориллоните (ММТ) [11, 12].

Монтмориллонит (слоистый силикат группы смектитов) состоит из наноразмерных пластинчатых частиц размером порядка десятков нанометров при толщине около 1 нм. Пластины несут отрицательный заряд, скомпенсированный адсорбированными на поверхности обменными катионами (обычно натрия или кальция), поэтому в результате реакций ионного обмена возможно формирование устойчивых комплексов монтмориллонита с органическими катионами и в том числе макромолекулами полиэлектролитов, таких как ПГМГ-ГХ.

Экспериментально подтверждено, что полигуанидины, иммобилизованные на ММТ, сохраняют биоцидную активность в составе полимерных композитов [13], отработаны технологии получения некоторых композитов такого типа (с гуанидинсодержащими органоминеральными биоцидами) [14, 15]. Для практического применения таких биоцидов в конструкционных материалах различного назначения необходимы дальнейшие исследования по определению рациональных составов добавок и условий их эффективного использования. В частности, для многих практических приложений важным является вопрос стабильности органоминеральных комплексных добавок (и полимерных композитов с добавками) в природных условиях и, в частности, в водных средах – особенно в морской воде, так как при-

сутствие большого количества минеральных солей может приводить к десорбции полигуанидинов с поверхности ММТ (в результате ионного обмена) и интенсифицировать вымывание биоцидной добавки из композита.

Поликатионы, как правило, достаточно устойчиво адсорбируются на глинах, поскольку для высвобождения макромолекулы с поверхности алюмосиликата необходима десорбция сразу всех заряженных звеньев макромолекулы, участвующих в ионном обмене, с обменных позиций алюмосиликата [16]; например, по данным работы [17], лишь очень малая часть поликатиона была десорбирована с поверхности слюды после 5 суток воздействия раствора  $K_2SO_4$ . Однако изделия из полимерных композитов могут подвергаться воздействию водных сред на протяжении многих месяцев и даже лет – при этом даже очень медленные процессы могут оказывать существенное влияние на свойства изделий. Кроме того, при адсорбции полигуанидинов на монтмориллоните значительная часть гуанидиновых звеньев не вступает в реакцию ионного обмена [13], а образует петли вблизи алюмосиликатной поверхности – в таком случае десорбция макромолекул поликатионов облегчается по сравнению с вариантом, когда на поверхности адсорбированы все ионные группы полиэлектролита (что более характерно для ионообменной адсорбции на слюдах и других глинистых минералах с большим зарядом поверхности). Следует отметить также, что в природных условиях на материал одновременно действует совокупность абиотических факторов – воздействие раствора солей сложного состава, солнечное излучение, колебания температуры и т.д., что тоже может влиять на стабильность полимерного композита и его компонентов.

Цель настоящей работы – исследование воздействия водных сред и абиотических факторов окружающей среды на состав и характеристики композитов полиэтилена, содержащих органоминеральные добавки на основе монтмориллонита и ПГМГ-ГХ. Исследования проведены как в лабораторных условиях, так и в природных условиях тропического климата (в морской воде).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований синтезировали органоминеральную добавку на основе ММТ и ПГМГ-ГХ, введенную затем в полимерную матрицу на основе полиэтилена.

В исследованиях использовали полигексаметиленгуанидин гидрохлорид производства Общества с ограниченной ответственностью “Альтерхим–ПРО” (ТУ 20.20.14-001-24851300-2018) и натриевый монтмориллонит Вайомингского месторождения марки Cloisite  $Na^+$  производства

компании “Southern Clay Products, Inc.” (США). Емкость катионного обмена ММТ – 95 ммоль/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка ММТ – 10 мкм, состав ММТ характеризуется формулой  $(\text{Na}_{0,42}\text{Ca}_{0,04})(\text{Al}_{1,55}\text{Fe}_{0,23}\text{Mg}_{0,22}\text{Ti}_{0,01})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для синтеза органоминеральной биоцидной добавки была приготовлена 6%-ная суспензия ММТ в дистиллированной воде, которую перед проведением адсорбции перемешивали в течение 2 ч для набухания ММТ. Далее к суспензии добавляли необходимое количество 10%-ного водного раствора ПГМГ-ГХ, полученную смесь перемешивали лопастной мешалкой не менее 12 ч, при этом протекал процесс адсорбции ПГМГ-ГХ на глине. Суспензию центрифугировали на центрифуге “Janetzki T24” (продолжительность 4 ч, частота вращения ротора 4000 об/мин), осадок после центрифугирования сушили на лиофильной сушилке в течение 1 суток.

Полученная органоминеральная комплексная биоцидная добавка содержит 30 мас. % ПГМГ-ГХ (установлено методом термогравиметрии с применением прибора синхронного термического анализа “Netzsch STA 2500 Regulus”, термограмма представлена на рис. 1. Расчет проведен по изменению массы образца в интервале температур 160–800°C с учетом потери массы на дегидроксилирование ММТ в интервале температур 550–700°C).

Биоцидное действие такой добавки в составе композита на основе полиэтилена подтверждено в работе [6] (наблюдалось ингибирование роста трехвидовой био пленки, сформированной из штаммов *Kocuria rhizophila* 4A-2G, *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 и *Yarrowia lipolytica* 367-3 на поверхности композита с содержанием комплексной биоцидной добавки 5 мас. % по сравнению с контрольным полиэтиленом без добавок).

Полимерная матрица для получения композитов – полиэтилен низкой плотности марки ПЭ 15803-020 (степень кристалличности ~25%).

В связи с плохой совместимостью неполярных полиолефинов и монтмориллонита для улучшения межфазной адгезии в получаемом композите необходимо применение добавок-компатибилайзеров (“совместителей”). В предварительных экспериментах были сопоставлены свойства композитов ПЭ с комплексной биоцидной добавкой при использовании двух компатибилайзеров варьируемой концентрации: четвертичной аммониевой соли марки Arquad 2HT-75 (“Akzo Nobel”) и маленизированного полиэтилена марки “Метален F-1018” (Акционерное общество “МЕТАКЛЭЙ”). Механические испытания показали большую эластичность образцов с Arquad, что свидетельствует о лучшем качестве диспергирования наполнителя (например, при содержа-

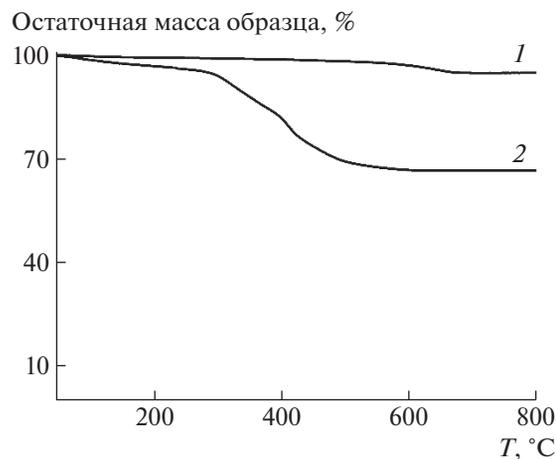


Рис. 1. Термограммы исходного монтмориллонита (1) и приготовленной на его основе органоминеральной добавки (2).

нии комплексной биоцидной добавки 5 мас. % предельная деформация при разрыве для образцов с компатибилайзером Arquad составляла ~300%, а для образцов с компатибилайзером Метален – менее 150%). В связи с этим в настоящей работе был выбран компатибилайзер Arquad 2HT-75, предварительно лиофилизированный для удаления следов растворителя (во избежание образования пузырей в материале при экструзии). Следует отметить, что даже при использовании этого компатибилайзера в рационально выбранной концентрации (20% от массы комплексной биоцидной добавки) распределение наполнителя в полимере было неидеальным (в некоторых случаях в тонких пленках наблюдались агрегаты, видимые невооруженным глазом), но тем не менее совместимость матрицы и наполнителя была достаточной для получения эластичных пленок с удовлетворительными механическими свойствами (что практически невозможно, например, при смешении ПЭ и ММТ без компатибилайзеров).

Совмещение комплексной биоцидной добавки с полимерной матрицей выполнено с применением двухшнекового экструдера “Scientific LTE-26” при температуре расплава 165°C. На выходе экструдера получены стренги композитов диаметром 2 мм, которые для дальнейшей переработки горячим прессованием нарезались на цилиндрические гранулы длиной 2–3 мм.

Методом экструзионного смешения были приготовлены для исследований следующие образцы композитных материалов: ПЭ-0 – полиэтилен без добавок; ПЭ-2А – полиэтилен с добавками (полиэтилен – 97%, комплексная биоцидная добавка – 2.5%, компатибилайзер – 0.5%); ПЭ-5А – полиэтилен с добавками (полиэтилен –

94%, комплексная биоцидная добавка – 5%, компатибилайзер – 1%).

Биоцидное действие аналогичного композита при выбранном содержании комплексной биоцидной добавки 5 мас. % подтверждено данными работы [6], при этом сохраняются удовлетворительные механические свойства материала.

Полимерные пленки для испытаний получали прессованием (из гранул композитов, полученных при экструзии) на термопрессе или с применением ламинатора HLCL-1000, температура обработки 160–165°C, толщина пленок  $150 \pm 15$  мкм (для экспонирования в лабораторных условиях) или  $250 \pm 20$  мкм (для экспонирования в натуральных условиях). После прессования пленки закачивали в холодной воде.

Для оценки стойкости композитов к воздействию водных сред образцы выдерживали в следующих условиях: в дистиллированной воде в течение 30 суток, в модельной морской воде в течение 30 суток, а также в морской воде (натурные условия тропического климата) в течение 9 и 21 месяцев.

Дистиллированную воду получили с применением аквадистиллятора ДЭ-4-2М.

Модельная морская вода в лабораторных испытаниях представляла собой 3.5%-ный раствор NaCl в дистиллированной воде.

Натурные испытания проводили на полигоне Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра Дам Бай (Социалистическая Республика Вьетнам). Образцы размещали в морской воде на побережье, на глубине 1.5 м.

Для определения изменений в образцах к воздействию водных сред использовали следующие методы: ИК-спектроскопию в режиме регистрации “на пропускание” (ИК-фурье-спектрометр “Bruker IFS 66 v/s”); дифференциальную сканирующую калориметрию (дифференциальный сканирующий калориметр DTA-1300, скорость нагревания 8 град/мин); механические испытания при одноосном растяжении (разрывная машина “Tira test 2000”, скорость деформации 20 мм/мин, образцы – вырезанные из композитных пленок двусторонние лопатки с размером рабочей части  $10 \times 3$  мм).

Карбонильный индекс образцов после натуральных испытаний (характеристика степени их окисления, т.е. накопления в материале карбонильных групп) рассчитывали по данным ИК-спектроскопии как отношение интенсивности полосы  $1713 \text{ см}^{-1}$  (поглощение карбонильных групп в составе окисленной полимерной цепи в максимуме) к интенсивности полосы  $2020 \text{ см}^{-1}$  (полоса поглощения, характерная для кристалли-

ческой и аморфной фаз полиэтилена низкой плотности).

Степень кристалличности полимерной фазы образцов композитов определяли как отношение теплоты плавления материала, полученной по данным калориметрии, к справочной величине теплоты плавления монокристалла полиэтилена (с учетом массовой доли полимерной матрицы в композите).

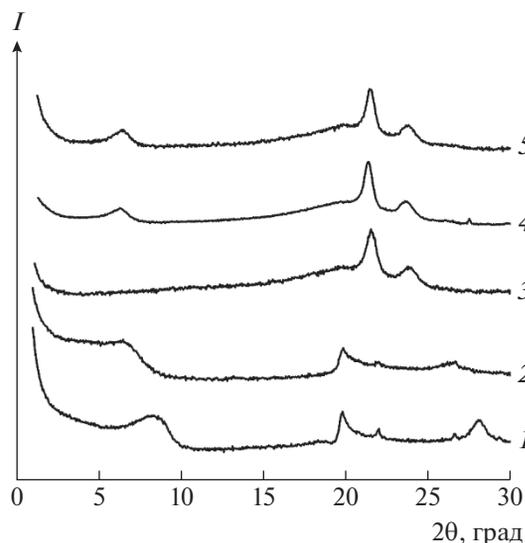
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед проведением испытаний структура полученных материалов (комплексной биоцидной добавки и полимерного композита с добавкой) была исследована методом рентгеноструктурного анализа, дифрактограммы представлены на рис. 2. Из дифрактограмм видно, что при адсорбции ПГМГ-ГХ на поверхности ММТ происходит интеркаляция полигуанидина в межслоевое пространство монтмориллонита (базальный рефлекс ММТ смещается в малоугловую область, при этом соответствующее межплоскостное расстояние увеличивается от 1.1 нм до 1.4 нм). Кроме того, положение базального рефлекса слоистого силиката в составе полимерного композита ПЭ-5А практически совпадает с положением базального рефлекса порошка комплексной биоцидной добавки ( $\sim 6.4^\circ$ ). Следовательно, интеркаляции цепей полиэтилена в межслоевые пространства органоминеральной добавки не наблюдается. Кристаллическая структура полимера (рефлекс при  $21.5^\circ$ , характерный для орторомбической фазы полиэтилена) не изменяется при введении в материал органоминеральной добавки (форма соответствующего участка дифрактограммы для образцов ПЭ-0 и ПЭ-5А полностью совпадает).

Для первичной оценки устойчивости органоминеральных комплексов в составе композитов к воздействию водных сред были проведены лабораторные испытания: в дистиллированной воде – в статических условиях (без перемешивания), в модельной морской воде – при перемешивании (с применением лабораторного шейкера ULab US-1350L). ИК-спектры композитов представлены на рис. 3.

Спектры на графиках для наглядности приведены со сдвигом по вертикали. Интенсивность полос на спектрах нормирована на толщину образца по высоте пика  $2110\text{--}1980 \text{ см}^{-1}$ , относящегося к колебаниям групп  $\text{CH}_2$  полиэтилена (полимерной матрицы).

В ИК-спектрах образцов, содержащих биоцидные добавки, наблюдаются две сильные полосы поглощения при волновых числах  $1671$  и  $1636 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к антисимметричным валентным колебаниям связей C–N гуанидиновых



**Рис. 2.** Дифрактограммы исходного монтмориллонита (1), органоминеральной добавки (2), полимера без добавки (3) и полимерных композитов с 2.5 (4) и 5 мас. % комплексной биоцидной добавки (5).

соединений, в спектре ненаполненного полиэтилена отсутствующие.

Спектры образцов полимерных материалов до и после экспонирования в воде и в растворе NaCl полностью совпадают. В том числе нет различий в интенсивности полос полигуанидина, т.е. вымывания полигуанидина из композита не происходит.

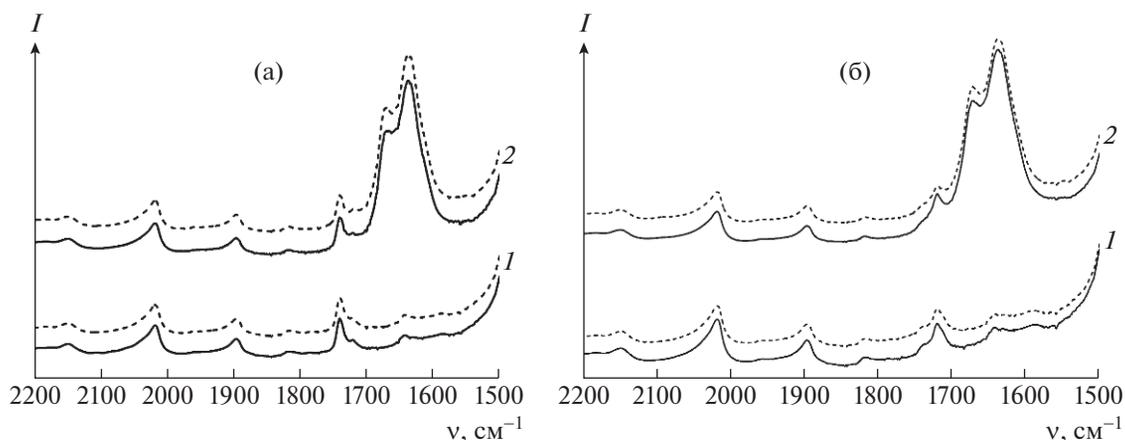
В связи с успешными результатами предварительных испытаний были проведены продолжительные испытания композитов в натуральных условиях в морской воде. Кроме возможного вымывания гуанидина из композита необходимо было

оценить интенсивность возможного окисления полимера под воздействием совокупности абиотических факторов (УФ-излучения в присутствии растворенного в воде кислорода и относительно высокой температуры морской воды). Морская вода является сравнительно прозрачной для УФ-излучения. Так, по данным работы [18], отмечено проникновение УФ-излучения в воды Южно-Китайского моря на глубину до 54 м (для диапазона УФ-А) и до 33 м (для диапазона УФ-В).

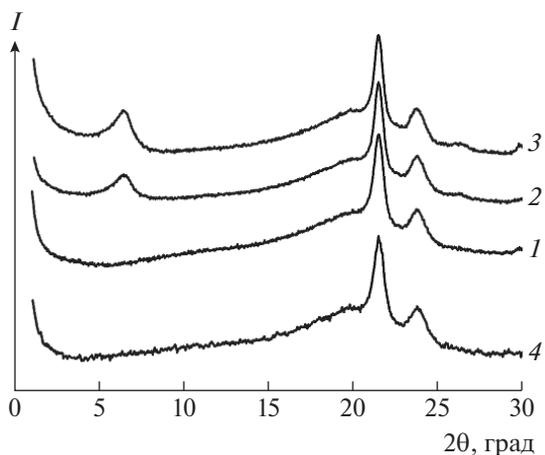
Рентгеноструктурным анализом установлено, что структура кристаллитов полиэтилена и частиц органоминеральной добавки не претерпевает существенных изменений даже после 21 месяца экспонирования образцов в натуральных условиях в морской воде (рис. 4).

Интенсивность полос на дифрактограммах рис. 4 нормирована на интенсивность пика орторомбической фазы полиэтилена  $21.5^\circ$ , кривые для наглядности сдвинуты по вертикали. Из сравнения данных рис. 2 и 4 очевидно, что форма и положение дифракционных пиков кристаллической фазы полиэтилена, а также базальных рефлексов органоминеральной добавки практически совпадают для образцов до и после естественного старения.

Изменение химической структуры полиэтилена при экспонировании в естественных условиях можно контролировать посредством ИК-спектроскопии. При окислении полиэтилена в полимерной цепи образуются кислородсодержащие продукты, имеющие сильные полосы поглощения в области  $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . Также при фотодеструкции полиэтилена возможен разрыв цепей с образованием двойных связей  $\text{C}=\text{C}$ , образующиеся при этом винильные группы характеризуются полосами поглощения при  $890, 910, 965, 995$  и  $1640\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 3.** ИК-спектры образцов полимерных материалов ПЭ-0 (1) и ПЭ-5А (2) до экспонирования (сплошные линии) и после экспонирования (штриховые) в дистиллированной воде (а) и в модельной морской воде (б). Продолжительность испытаний 30 суток.



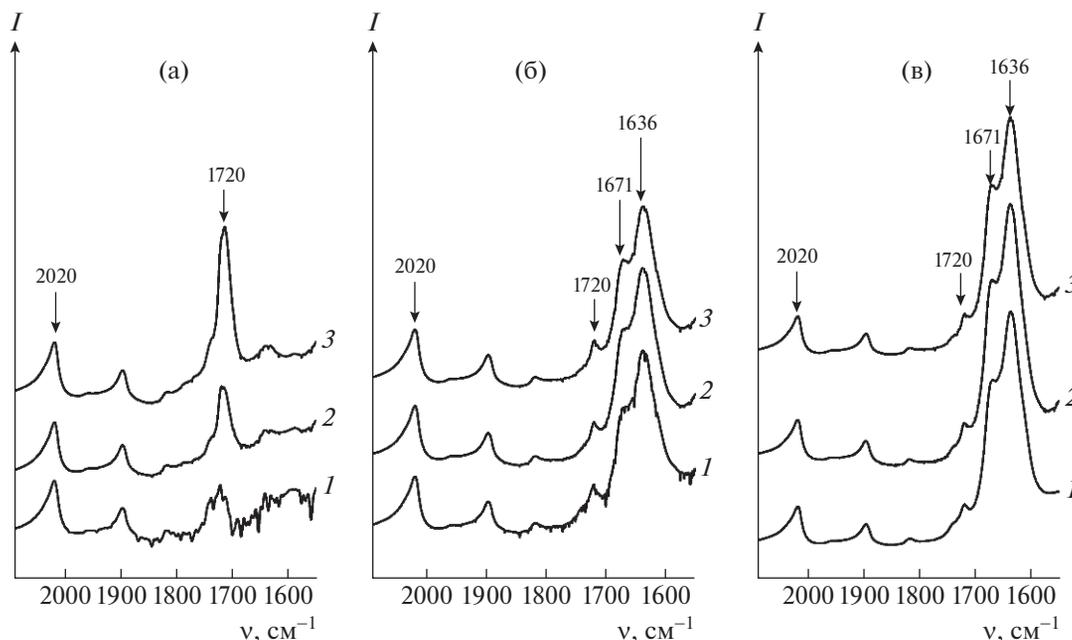
**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов ПЭ-0 (1), ПЭ-2А (2) и ПЭ-5А (3) после 21 месяца экспонирования в морской воде. Для сравнения приведена дифрактограмма исходного полиэтилена (4).

Продолжительность испытаний образцов в натуральных условиях составила 9 месяцев и 21 месяц. ИК-спектры образцов приведены на рис. 5. Из этих спектров следует, что характер и интенсивность полос  $1671$  и  $1636$   $\text{см}^{-1}$ , относящихся к полигуанидину, не изменяется после экспонирования образцов даже в течение 21 месяца в морской воде в натуральных условиях Вьетнама. Можно заключить, что адсорбированный на монтмориллоните ПГМГ-ГХ в составе полимерного компо-

зита устойчив к воздействию комплекса абиотических факторов тропического климата и не вымывается из композита (а следовательно, не должен оказывать существенного воздействия на биоту водоема в целом).

В полиэтилене без добавок (образец ПЭ-0) при экспонировании появляется характеристическая полоса колебаний карбонильных групп при  $1700$ – $1800$   $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о фотоокислении полиэтилена под воздействием УФ-излучения и растворенного в морской воде кислорода.

Из литературных данных [19, 20] можно было бы ожидать фотосенсибилизирующего действия комплексной биоцидной добавки и компатибилайзера, т.е. увеличения интенсивности окисления полиэтилена в композитах с комплексной биоцидной добавкой. Однако на спектрах образцов ПЭ-2А и ПЭ-5А, содержащих комплексную биоцидную добавку и компатибилайзер, интенсивность полосы  $1700$ – $1800$   $\text{см}^{-1}$  при экспонировании не изменяется, и в целом спектры содержащих комплексную биоцидную добавку образцов до и после экспонирования практически совпадают, карбонильный индекс образцов ПЭ-2А и ПЭ-5А также не изменяется при старении (табл. 1). Это позволяет предположить фотостабилизирующее действие исследуемой органоминеральной добавки на полимерную матрицу, для выявления механизма которого необходимы дополнительные исследования.



**Рис. 5.** ИК-спектры полимерных пленок ПЭ-0 (а), ПЭ-2А (б) и ПЭ-5А (в) до экспонирования (1), а также после экспонирования в естественных условиях в течение 9 (2) и 21 месяцев (3). Все спектры представлены в координатах оптической плотности, нормированной на оптическую плотность полосы  $2020$   $\text{см}^{-1}$ .

**Таблица 1.** Карбонильный индекс ПЭ и полимерных композиций – исходных и после экспонирования

Условия экспонирования	Карбонильный индекс		
	ПЭ-0	ПЭ-2А	ПЭ-5А
Контроль	0.7	0.7	1.0
Море, 9 месяцев	1.7	0.7	0.9
Море, 21 месяц	3.4	0.7	1.0

Возможное образование двойных связей при фотоокислении полиэтилена можно оценить по появлению полос поглощения 910 и 1640 см<sup>-1</sup>. При анализе полученных спектров установлено, что фотоокислительное старение исследуемых образцов полиэтилена в естественных условиях протекает практически без образования двойных связей, что соответствует литературным данным для полиэтилена низкой плотности [21].

Таким образом, по результатам спектрального анализа образцов подтверждена стабильность органоминеральной добавки в составе полимерного композита без существенного окисления полимерной матрицы после 21 месяца испытаний. В связи с этим далее были проведены механические испытания образцов (для оценки влияния исследуемой органоминеральной добавки на изменение прочности образцов в ходе естественного старения).

Результаты механических испытаний образцов сведены в табл. 2. Из результатов испытаний можно заключить, что образцы композитов ПЭ-2А и ПЭ-5А характеризуются удовлетворительными механическими свойствами, незначительно уступающими свойствам исходного полимера без добавок. Экспонирование образцов в море приводит к снижению прочности образцов на 5–10%, при этом увеличивается модуль упругости (особенно выражено для образцов ПЭ-5А, содержащих 5 мас. % комплексной биоцидной добавки). В целом по результатам механических испытаний можно сделать вывод о приемлемой стойкости композитов, содержащих исследуемые биоцидные добавки, к воздействию природных факторов в условиях морской воды в тропическом климате.

Увеличение модуля упругости образцов при экспонировании в морской воде может быть связано с ростом степени кристалличности образцов с течением времени. Для подтверждения этого предположения были определены теплофизические характеристики материалов (рис. 6, табл. 3) с проведением двух последовательных измерений для экспонированных образцов (для оценки влияния экспонирования на изменение кристаллической структуры). Температура плавления определена по положению максимума пика плавления на термограмме.

По данным теплофизических экспериментов введение в полимерный материал органоминеральной добавки в количестве 2.5 и 5.0% не оказывает заметного влияния на теплофизические характеристики материала (значения температуры

**Таблица 2.** Физико-механические характеристики образцов до и после экспонирования в натуральных условиях Вьетнама в морской воде

Образец	Период экспонирования, месяцы	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Деформация при разрушении, %
ПЭ-0	–	112 ± 15	10.6 ± 0.4	14.9 ± 1.2	528 ± 54
	9	137 ± 9	10.0 ± 0.5	14.0 ± 1.9	552 ± 202
	21	118 ± 10	10.6 ± 0.6	13.4 ± 0.9	531 ± 37
ПЭ-2А	–	111 ± 19	8.7 ± 0.5	10.8 ± 0.8	408 ± 30
	9	118 ± 15	9.5 ± 0.7	10.9 ± 1.4	428 ± 18
	21	122 ± 10	10.1 ± 0.4	11.8 ± 1.0	433 ± 33
ПЭ-5А	–	93 ± 8	9.5 ± 0.1	10.6 ± 0.7	353 ± 36
	9	150 ± 22	9.9 ± 0.4	10.8 ± 0.9	321 ± 139
	21	156 ± 23	10.0 ± 0.1	9.8 ± 1.3	250 ± 136

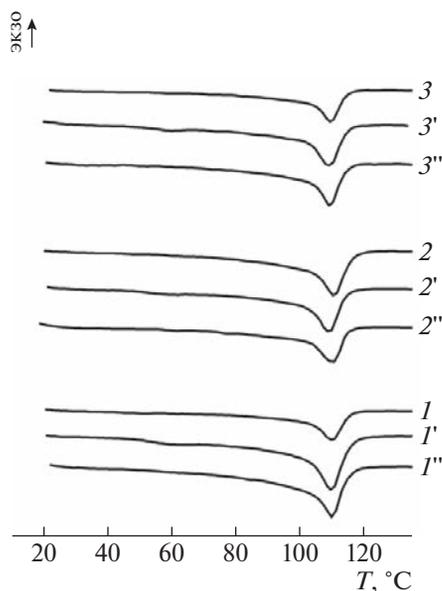


Рис. 6. Кривые ДСК полимерных материалов ПЭ-0 (1), ПЭ-2А (2), ПЭ-5А (3) до (1–3) и после экспонирования образцов в морской воде (1'–3', 1''–3''). 1'–3' – первое нагревание, 1''–3'' – второе нагревание.

и теплоты плавления контрольных образцов изменяются незначительно).

После экспонирования всех образцов в тропических условиях в морской воде в течение 21 месяца общая степень кристалличности (рассчитанная по теплоте плавления композита) увеличивается на 9–12%. По-видимому, при длительной выдержке в воде при температуре 30–35°C происходит докристаллизация полиэтилена с образованием мелких или несовершенных кристаллитов (на термограммах образцов при первом нагревании появляются слабо выраженные тепловые эффекты в области температур 50–80°C, см. рис. 6), этим можно объяснить увеличение модуля упругости материалов. При повторном сканировании экспонированных образцов измеренные значения степени кристалличности близки к исходным значениям для образцов до испытаний, т.е. изменение степени кристалличности не связано с

фотоокислением полимера или другими необратимыми факторами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена стойкость органоминеральных биоцидных добавок, введенных в состав полимерного композита на основе полиэтилена, к воздействию водных сред. Лабораторными исследованиями установлено, что при выдержке образцов в дистиллированной воде и в 3.5%-ном растворе NaCl концентрация полигуанидина в композитах не понижается, т.е. за счет иммобилизации полигуанидина на поверхности монтмориллонита достаточно эффективно предотвращается вымывание биоцида из материала. Натурные испытания показали, что даже после 21 месяца экспонирования композитов в морской воде не наблюдается ни вымывания полигуанидина, ни разрушения гуанидиновых групп под действием природных факторов.

При экспонировании образцов в натуральных условиях (в морской воде на глубине 1.5 м) происходит окисление ненаполненного полиэтилена с образованием кислородсодержащих групп. При экспонировании образцов, содержащих исследуемую органоминеральную добавку, образования таковых групп не выявлено, т.е. можно предположить, что органоминеральная добавка ПГМГ-ГХ + ММТ обладает стабилизирующим действием при фотоокислительном старении полиэтилена.

Полимерные композиты, содержащие 2.5 и 5.0% органоминеральной добавки, характеризуются удовлетворительными механическими свойствами. При экспонировании образцов в море незначительно снижается прочность образцов (на 5...10%) и увеличивается модуль упругости образцов, что связано с докристаллизацией полиэтилена с течением времени (по результатам теплофизических измерений степень кристалличности полиэтилена после 21 месяца выдержки в морской воде возрастает на 9–12%).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и в соответствии с Программой НИР совместного Российско-Вьетнамского

Таблица 3. Теплофизические свойства образцов полимерных материалов

Условия	ПЭ-0		ПЭ-2А		ПЭ-5А	
	$T_{пл}, °C$	$\alpha, \%$	$T_{пл}, °C$	$\alpha, \%$	$T_{пл}, °C$	$\alpha, \%$
До испытаний	110	27	111	30	109	28
После 21 месяца в морской воде	110/110	39/33	109/110	39/27	109/109	37/31

Примечание.  $\alpha$  – степень кристалличности. В числителе – первое нагревание, в знаменателе – второе.

тропического научно-исследовательского и технологического центра, тема Т1.9. Исследования проводили на приборах Центра коллективного пользования ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levinskaite L.* // J. Environmental Eng. 2018. V. 144. № 7. P. 51.
2. *Gu J.D.* // Environmental Sci. Pollution Res. 2021. V. 28. № 2. P. 1278.
3. *Kawai F.* // Bioscience. Biotechnol. Biochem. 2010. V. 74. № 9. P. 1743.
4. *Zheng Y., Yanful E.K., Bassi A.S.* // Critical Revs Biotechnol. 2005. V. 25. № 4. P. 243.
5. *Karkanorachaki K., Tsiota P., Dasenakis G., Syranidou E., Kalogerakis N.* // Microplastics. 2022. V. 1. № 1. P. 85.
6. *Журина М.В., Каллистова А.Ю., Панюшкина А.Е., Ганнесен А.В., Мартынов С.В., Герасин В.А., Плакунов В.К.* // Микробиология. 2020. Т. 89. № 4. С. 400.
7. *Ahamad T., Nishat N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 4. P. 2280.
8. *Nishat N., Ahmad S., Ahamad T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. № 3. P. 1347.
9. *Qian L., Guan Y., He B., Xiao H.* // Polymer. 2008. V. 49. № 10. P. 2471.
10. *Oule M.K., Azinwi R., Bernier A.M., Kablan T., Maupertuis A.M., Mauler S., Diop L.* // J. Medical Microbiol. 2008. V. 57. № 12. P. 1523.
11. *Ray S.S., Okamoto M.* // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 11. P. 1539.
12. *Theng B.K.G.* Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 4.
13. *Герасин В.А., Менделеев Д.И., Куренков В.В., Меняшев М.Р.* // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 8. С. 1139.
14. *Герасин В.А., Сивов Н.А., Меняшев М.Р., Менделеев Д.И., Яковлева А.В., Сердюков Д.В.* Пат. 2679147 от 28.11.2017.
15. *Герасин В.А., Сивов Н.А., Меняшев М.Р., Куренков В.В., Яковлева А.В., Сердюков Д.В.* Пат. 2679804 от 28.11.2017.
16. *Breen C.* // Appl. Clay Sci. 1999. V. 15. № 1–2. P. 187.
17. *Dahlgren M.A., Claesson P.M., Audebert R.* // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 166. № 2. P. 343.
18. *Li G., Gao K., Gao G.* // Photochem. Photobiol. 2011. V. 87. № 2. P. 329.
19. *Qin H., Zhang S., Liu H., Xie S., Yang M., Shen D.* // Polymer. 2005. V. 46. № 9. P. 3149.
20. *Bussière P.O., Peyroux J., Chadeyron G., Therias S.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. № 12. P. 2411.
21. *Tidjani A., Arnaud R., Dasilva A.* // J. Appl. Polym. Sci. 1993. T. 47. № 2. С. 211.