

ISSN 2308-1139

Том 65, Номер 3

Май - Июнь 2023



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия Б

Химия полимеров

www.sciencejournals.ru

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 3, серия Б, 2023

ОБЗОРЫ

Двухфотонная стереолитография – оптическая нанолитография

Э. Р. Жиганишина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков

163

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Особенности полимеризации метилметакрилата с участием метиленового синего и этил-2-бромизобутирата в условиях фотооблучения

О. С. Лизякина, Л. Б. Ваганова, Д. Ф. Гришин

189

Об отсутствии циклических структур в разветвленных полистиролах, синтезированных “живой” трехмерной радикальной полимеризацией в среде с ухудшающимся термодинамическим качеством растворителя

*С. А. Курочкин, Л. И. Махонина, Е. О. Перепелицина, М. Л. Бубнова,
М. П. Березин, В. П. Грачев*

204

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Изучение антимикробного действия хитозанового покрытия, допированного фторсодержащими хинолинами

И. С. Чащин, Е. И. Перепёлкин, В. И. Дяченко

217

КОМПОЗИТЫ

Полиамфолит-металлические комплексы для каталитических процессов

*В. А. Липин, Т. А. Пошвина, К. А. Федорова, А. Ф. Фадин, Н. В. Мальцева,
Т. А. Вишневская*

230

УДК 541(64+14):535.3

ДВУХФОТОННАЯ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЯ – ОПТИЧЕСКАЯ НАНОЛИТОГРАФИЯ

© 2023 г. Э. Р. Жиганшина^{а,*}, М. В. Арсеньев^а, С. А. Чесноков^а

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49, Россия

*e-mail: zhiganshinae@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 23.05.2023 г.

Свободнорадикальная фотополимеризация широко используется в аддитивных технологиях и, в частности, в стереолитографии с одно- и двухфотонным инициированием полимеризации. Однофотонная стереолитография позволяет создавать объекты с разрешением ~100 мкм. Двухфотонная стереолитография, иницируемая фемтосекундным лазером ближней инфракрасной области спектра, позволяет изготавливать произвольные 3D-микроструктуры со сверхвысоким разрешением на микро- и наномасштабном уровне (~100 нм). В обзоре рассмотрены каждый из указанных методов и механизмы одно- и двухфотонного возбуждения. Систематизированы результаты исследований последних лет, касающиеся компонентов фотополимеризующихся композиций, а также подходов к уменьшению размера элементов объектов и увеличению скорости их формирования.

DOI: 10.31857/S2308113923700468, EDN: YFPXVQ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнут существенный прогресс в области синтеза 3D-объектов методами аддитивных технологий. Одной из основных идей традиционной технологии 3D-печати является возможность послойного построения (синтеза) объектов. В процессе синтеза происходит формирование слоев модельного материала и их последовательное соединение между собой различными способами: фотополимеризацией [1–3], спеканием [4–6], сплавлением [7–9], склеиванием [10–13]. Особое место в аддитивных технологиях занимает одно- и двухфотонная стереолитография с использованием радикальной фотополимеризации (также применяется катионная фотополимеризация [14, 15], однако в настоящем обзоре она не рассматривается), позволяющая из жидкой композиции локально (в месте облучения) получать твердый полимер. Эти технологии широко используются в различных отраслях знаний: в машиностроении, автомобильной, авиационной отраслях [16, 17], медицине [18, 19], строительстве [20–22] и т.д.; при создании матриц для тканевой инженерии [23, 24], имплантатов медицинского назначения [25, 26], материалов для фотоники [27, 28], оптических хранилищ данных высокой плотности [29, 30] и других областях. Классический механизм радикальной поли-

меризации включает три основных стадии — инициирование, рост и обрыв цепи. Управление составом композиции, а также возможность локального управления каждой стадией данного процесса позволяет создавать сложные многофункциональные полимерные 3D-объекты с контролируемыми оптическими, химическими и механическими свойствами.

Процессы одно- и двухфотонной фотополимеризации следует рассматривать вместе. В их основе лежит фотохимическая реакция с участием фотоинициатора (красителя), которая иницируется УФ-, видимым или ИК-излучением. В первом приближении они отличаются друг от друга лишь механизмом возбуждения инициатора под действием иницирующего излучения, а дальнейшее протекание полимеризации осуществляется в соответствии с темновыми процессами, хорошо изученными для однофотонной фотополимеризации. В данном случае инициирование происходит за счет излучения, которое соответствует полосе поглощения инициатора. Композиция при этом поглощает падающее излучение в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера, что в свою очередь приводит к неравномерному распределению иницирующего излучения в объеме фотополимеризующейся композиции (ФПК) и формированию фронтальной полиме-

ризации от излучения внутрь композиции. Неравномерность распределения излучения в объеме ФПК рядом авторов применяется для создания полимеров с градиентными свойствами (анизотропные материалы) [31], однако в стереолитографии это также накладывает ограничение на толщину используемого слоя композиции для получения изотропных изделий, а также на создание рельефных изображений из объема однородной композиции. Фактически в стереолитографии методом однофотонной полимеризации для получения изотропных изделий используются слои толщиной от 25 до 500 мкм.

В случае двухфотонной полимеризации применяется сфокусированное длинноволновое излучение λ , которое не поглощается компонентами ФПК. Необходимым, но не достаточным условием для подбора фотоинициатора является поглощение излучения с длиной волны $\lambda/2$. Возможность использования излучения, которое не поглощается композицией, приводит к реализации процесса фотоотверждения в объеме ФПК без сложных оптических систем и фотомасок. Данный метод был реализован в 1997 г. Satoshi с сотрудниками и назван как технология прямой лазерной записи (Direct Laser Writing — DLW).

Настоящий обзор посвящен проблемам выбора композиций, а точнее ключевых компонентов ФПК — фотоинициаторов, мономеров и ингибиторов для одного из вариантов стереолитографического синтеза нано- и микрообъектов произвольной формы, а именно технологии прямой лазерной записи с применением двухфотонной фотополимеризации.

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 3D-ОБЪЕКТОВ

Лазерная и проекторная стереолитография

Формирование 3D-объектов в стереолитографическом синтезе осуществляется посредством воздействия инициирующего излучения на определенные участки слоя жидкой ФПК, в результате чего происходит их отверждение — образование полимера. Использование фотохимических реакций как способа образования инициирующих полимеризацию радикалов обладают неоспоримым преимуществом, а именно возможностью проведения высокоэнергетических процессов при температуре окружающей среды. Таким образом, за счет единичного акта инициирования протекает множество химических элементарных актов. Ключевую роль в композиции играет фотоинициатор, поскольку спектральная область его поглощения определяет выбор источника излучения, среди которых наиболее распро-

странены лазеры, DLP-проекторы (DLP — Digital Light Processing — цифровая обработка света) и LED (Light-Emitting Diode — светоизлучающий диод). При “классическом” стереолитографическом синтезе 3D-объект выращивается опусканием в объем ФПК при облучении сверху. В последние годы большое распространение получил инвертированный способ стереолитографического синтеза, когда облучение композиции производится снизу и объект поднимается вверх из слоя композиции. Последний способ заключается в последовательном выполнении следующих операций.

1. Создается математическая модель объекта в виде набора параллельных слоев определенной толщины h .

2. В реактор с дном, прозрачным к инициирующему излучению, заливается ФПК и в нее опускается платформа, на которой выращивается объект. Зазор между дном реактора и нижней поверхностью платформы соответствует толщине слоя h в будущем 3D-объекте.

3. Слой композиции между дном реактора и платформой экспонируется сканирующим лучом лазера (лазерная стереолитография), или световым потоком, проходящим через маску (масочная стереолитография, DLP-процесс при компьютерной генерации масок). И в том, и в другом варианте происходит фотоотверждение и так называемая приполимеризация (соединение поверхности предыдущего слоя композиции и жидкой ФПК) к платформе участков слоя ФПК, геометрия которых совпадает с геометрией первого слоя 3D-объекта.

4. Платформа поднимается так, чтобы между первым фотополимерным слоем объекта и дном реактора снова сформировался зазор толщиной h . Процесс повторяется с тем отличием, что на новый слой композиции подается изображение второго слоя 3D-объекта и т.д. [32, 33]. Принципиальные схемы установок “классической” лазерной (SLA — Laser Stereolithographic Apparatus) и проекторной DLP-стереолитографии, реализующей инвертированный метод стереолитографического синтеза, представлены на рис. 1.

Одним из основных преимуществ стереолитографии перед другими технологиями 3D-печати является высокая точность воспроизведения геометрии математической модели. В промышленных аппаратах SLA диаметр пятна лазерного луча ~ 100 мкм (на краях реактора до 150 мкм). Для стереолитографа “FORMLABS FORM 3” (США) диаметр лазерного пятна составляет 85 мкм. В аппаратах, использующих DLP-подход, разре-

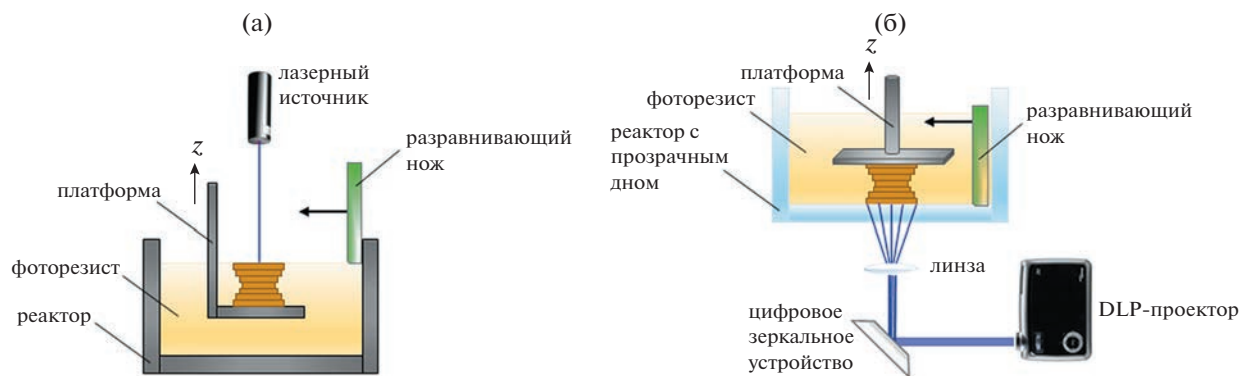


Рис. 1. Принципиальные схемы установок SLA (а) и DLP (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

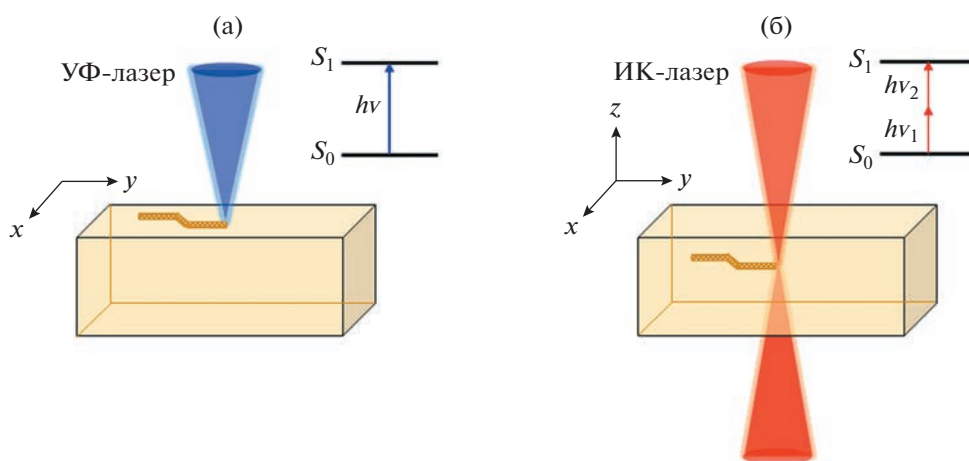


Рис. 2. Сканирование лазерного луча по поверхности ФПК при однофотонной полимеризации, когда свет поглощается тонким слоем ФПК (а) и в объеме ФПК при двухфотонной полимеризации, протекающей в области “перетяжки” сфокусированного иницирующего излучения (б).

ние определяется размером пикселя излучающей матрицы. Минимальный размер пикселя 30 мкм имеет принтер марки B9CreatoR v1.2 (США). Технически методом DLP можно печатать объект за меньшее время по сравнению с методом SLA [34, 35]. Это дает преимущество при одновременной печати нескольких больших компактных объектов с меньшей детализацией. Однако при печати объектов с более мелкими деталями необходима проекционная линза, которая фокусирует свет на определенные области ФПК с целью сохранения разрешения печати. Благодаря такой печати с более высоким разрешением можно создавать сложные объекты пористой структурой с заданным размером пор [36]. Минимальная толщина полимеризуемого слоя композиции в обоих методах составляет ~15–25 мкм [37, 38].

Оптическая нанолитография

Описанные выше подходы для создания полимерных 3D-объектов основаны на использовании процессов однофотонной полимеризации под действием, как правило, источников УФ-излучения. Иницирующее излучение полностью поглощается фотоинициатором и компонентами ФПК в слое композиции толщиной h (рис. 2а). Соответственно трехмерная структура строится только послойно из таких 2D-слоев. Использование двухфотонного механизма фотовозбуждения молекулы фотоинициатора позволяет формировать 3D-объект в объеме ФПК не по слоям, а точно. При этом возможно построение части объекта в одной области рабочего объема композиции и независимое построение последующей части объекта в другой. Такая возможность обу-

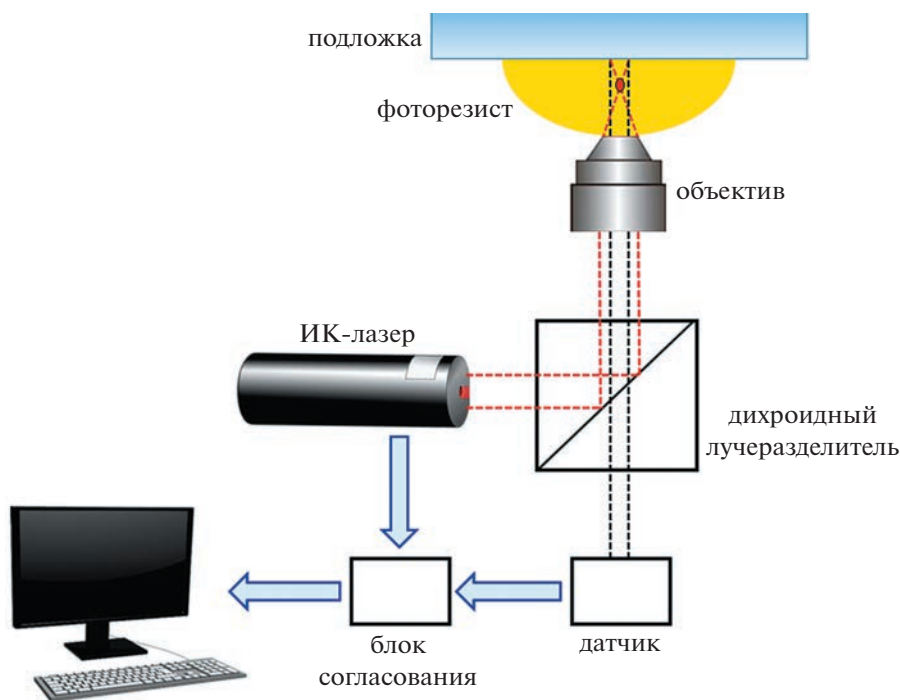


Рис. 3. Оптическая схема DLW-фотолитографа Nanoscribe Photonics Professional.

словлена следующим. При двухфотонном процессе длина волны инициирующего излучения в два раза больше, чем длина волны “рабочей” полосы поглощения фотоинициатора. Если фотоинициатор поглощает излучение в области 400 нм, то активное излучение для реализации двухфотонных процессов должно быть в области 800 нм. Используемые в оптической нанолитографии композиции не поглощают данное излучение по однофотонному механизму, однако при создании высокой плотности светового потока возможно возбуждение компонентов по механизму двухфотонного поглощения. На практике это достигается только в зоне перетяжки сфокусированного лазерного излучения, которая может быть реализована в любой точке объема композиции [39]. Таким образом, можно инициировать полимеризацию в любой точке объема ФПК и проводить фотоотверждение заданных участков композиции за счет сканирования сфокусированного излучения в объеме ФПК, а не по поверхности (рис. 2б). Кроме того, использование длинноволнового инициирующего излучения нивелирует его рассеяние образующимся полимером, что делает возможным проведение процесса под действием излучения, проходящего не только через ФПК, но и сквозь полимерные элементы формируемого 3D-объекта [40].

Область пространства, где реализуется двухфотонный процесс инициирования фотополимеризации, ограничена “сверху” размером фокального пятна инициирующего излучения. Латеральный размер объемного элемента $\Delta r_{x,y}^{\text{TPA}}$ с учетом модификации дифракционного предела Аббе для двухфотонного процесса определяется выражением [41]

$$\Delta r_{x,y}^{\text{TPA}} = l/2 \times NA \times 2^{0.5}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения; NA — числовая апертура объектива.

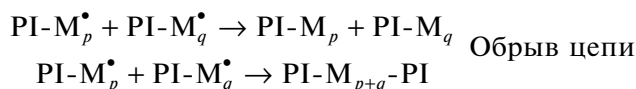
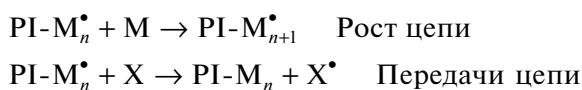
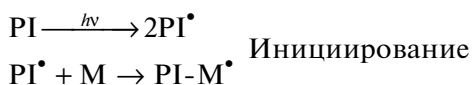
При $\lambda = 800$ нм и $NA = 1.4$ величина $\Delta r_{x,y}^{\text{TPA}} = 205$ нм, т.е. использование двухфотонных процессов позволяет контролируемо проводить фотополимеризацию в субмикронных объемах композиции (в отличие от стандартной стереолитографии, где процесс фотополимеризации протекает на участках слоя ФПК размером в десятки и сотни микрон). Таким образом, размеры единичного объемного элемента DLW-фотолитографии — вокселя (англ. Voxel образовано из слов volumetric (объемный) и pixel (пиксель)) ограничены дифракционным пределом Аббе и достигают субмикронных значений. Авторами [42] теоретически оценен минимальный размер вокселя с учетом флуктуационных ограничений на уровне

77 нм при использовании композиции на основе диметакрилата триэтиленгликоля. Практическое воплощение принципа двухфотонной фотополимеризации для синтеза 3D-объектов привело к созданию нового метода стереолитографии для изготовления нано- и микрообъектов — оптической нанолитографии или метода прямого лазерного письма — DLW-фотолитографии [43, 44]. Оптическая схема фотолитографа для DLW-фотолитографии представлена на рис. 3.

Источником инициирующего излучения при двухфотонной полимеризации, как правило, является титан-сапфировый лазер с синхронизацией мод, у которого длина волны генерации, длительность и частота повторения импульса составляют 800 нм, 100 фс и 80 МГц соответственно. Пиковая мощность лазера может варьироваться и задается в соответствии с параметрами ФПК. Луч лазера фокусируется в ФПК с помощью объектива с определенным значением NA [45]. Перемещение сфокусированного лазерного излучения в объеме композиции осуществляется либо за счет перемещения подложки (пьезосканирование — точность позиционирования не более 10 нм), либо с помощью гальваносканера (рис. 3).

ОДНО- И ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Процесс радикальной фотополимеризации основан на использовании энергии светового излучения для генерации инициирующих радикалов и включает в себя помимо первичной фотохимической реакции три последующие темновые реакции роста, обрыва и передачи цепи полимеризации.



(PI — фотоинициатор, M — мономер/олигомер).

Средняя скорость полимеризации и предельная конверсия зависят от реакционной способности мономера или олигомера, а также от макрорадикалов, образованных ими. Генерация инициирующих радикалов обусловлена природой фотоинициатора, а именно тем, как вещество взаимодействует с излучением и в какой области спектра

оно поглощает актиничное излучение. Эти процессы определяют светочувствительность и спектральную чувствительность ФПК. В общем случае вероятность поглощения фотонов молекулой инициатора связана с интенсивностью используемого излучения I следующим образом [46]:

$$w^{(k)} = \prod_{i=1}^k w^{(i)} = [w^{(1)}]^k \sim I^k \quad (2)$$

Здесь k — число фотонов, поглощаемых при переходе (степень нелинейности), $w^{(k)}$ — вероятность отдельных однофотонных переходов, которые для данного уравнения равноценны между собой. Отсюда вероятность одно- и двухфотонного переходов:

$$\begin{aligned} w^{(1)} &= \sigma^{(1)} \times I \\ w^{(2)} &= \sigma^{(2)} \times I^2 \end{aligned} \quad (3)$$

соответственно, где σ — коэффициент пропорциональности, эффективное сечение перехода.

Из сопоставления приведенных выше выражений видно принципиальное отличие однофотонных и двухфотонных процессов: вероятность последних зависит от интенсивности излучения нелинейно. При увеличении интенсивности излучения наблюдается резкий рост вероятности двух- и многофотонных процессов. Коэффициент пропорциональности σ можно определить как некоторую площадь, при попадании в которую фотона происходит его захват молекулой. Согласно закону Бугера—Ламберта—Бера,

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-n\sigma^{(1)}l} = 10^{-\epsilon cl} \quad (4)$$

Здесь T — пропускание раствора, %; I — интенсивность света, прошедшего через слой вещества толщины l , см; I_0 — интенсивность света, падающего на поверхность вещества; n — концентрация молекул (количество молекул в единице объема), поглощающих кванты света л⁻¹; c — молярная концентрация, моль/л. Таким образом, значение сечения однофотонного поглощения $\sigma^{(1)}$ (единица измерения см²) можно определить, зная величину коэффициента поглощения ϵ (М⁻¹см⁻¹) из уравнения [47]

$$\epsilon = \frac{N_A l g e}{1000} \sigma^{(1)} = 2.62 \times 10^{20} \sigma^{(1)}, \quad (5)$$

в котором N_A — число Авогадро, 6×10^{23} моль⁻¹.

Величину сечения двухфотонного поглощения можно оценить, исходя из следующего допущения. Поглощение молекулой “первого” фотона

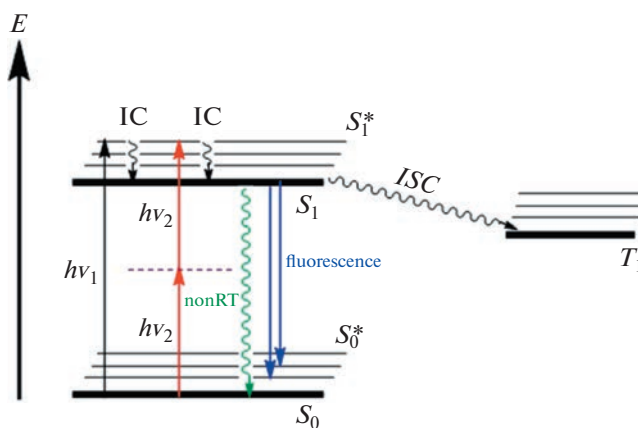
падающего излучения переводит ее из основного состояния g в некоторое виртуальное состояние v , после чего поглощение “второго” фотона переводит молекулу из виртуального возбужденного состояния в реальное возбужденное состояние e . Следовательно, выражение для $\sigma^{(2)}$ выглядит так [48]:

$$\sigma^{(2)} \sim \sigma_{gv}^{(1)} \sigma_{ve}^{(1)} \tau_v, \quad (6)$$

где $\sigma_{gv}^{(1)}$, $\sigma_{ve}^{(1)}$ — сечения однофотонного поглощения, значение которых составляет 10^{-17} – 10^{-16} см²; τ_v — время жизни виртуального состояния, которое для фотонов с частотой ω и перехода с частотой ω_{ev} оценивается из соотношения неопреде-

ленностей Гейзенберга как $\tau_v \sim 1/|\omega_{ev} - \omega| \approx 10^{-16}$ – 10^{-15} с. Отсюда следует, что сечение двухфотонного поглощения по порядку величины $\sigma^{(2)} \approx 10^{-50}$ см⁴ с. В системе СИ $\sigma^{(2)}$ указывается в единицах Гепперт-Майер, GM (Maria Goeppert Mayer — лауреат Нобелевской премии по физике), где $1 \text{ GM} = 10^{-50}$ см⁴ с фотон⁻¹. Приемлемый интервал значений $\sigma^{(2)}$ для инициаторов, используемых в двухфотонной фотополимеризации, составляет 100–1000 GM.

При поглощении одного ($h\nu_1$) или двух квантов ($2h\nu_2$) света молекула инициатора переходит в возбужденное состояние (энергетический уровень S_1 и IC — внутренняя конверсия), и дальнейшие процессы описываются диаграммой Яблонского:



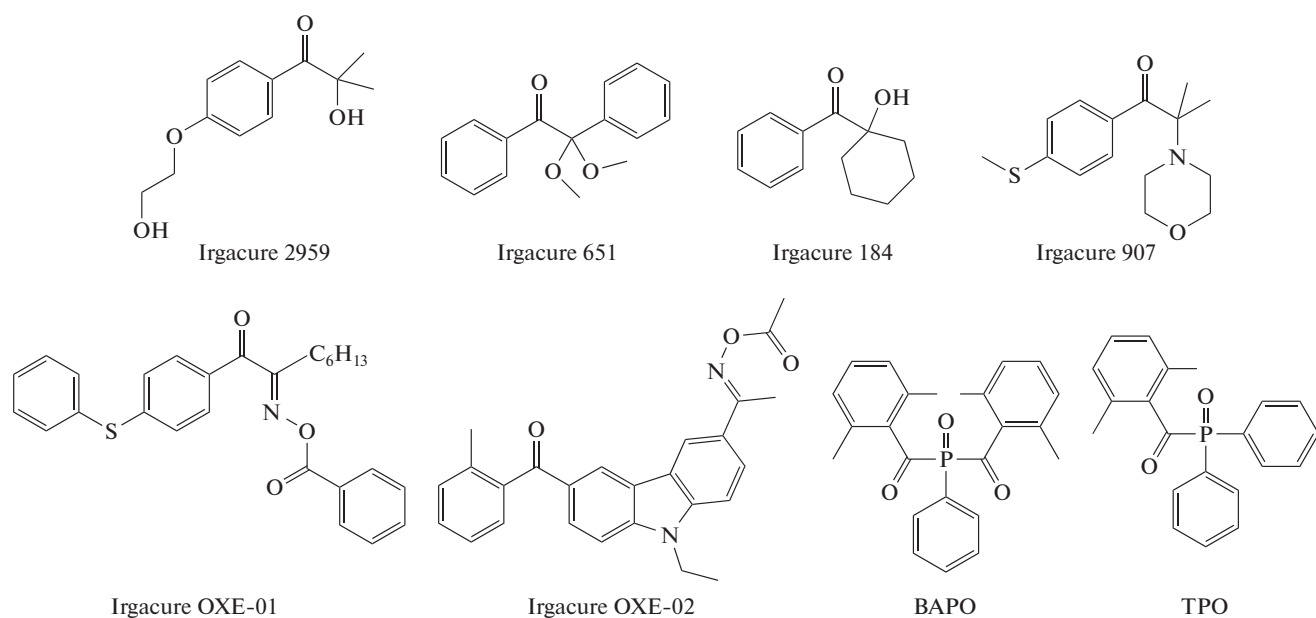
Как правило, процесс иницирования включает в себя переход молекулы фотоинициатора в низшее возбужденное триплетное состояние T_1 (для карбонилсодержащих соединений — $T(n\pi^*)$ состояние); на схеме обозначено как ISC — интеркомбинационная конверсия. Характерное время перехода в состояние T_1 варьируется в пределах $\sim 10^{-10}$ – 10^{-8} с [49], а время жизни низших возбужденных триплетных состояний значительно больше, например, для некоторых производных бензофенона составляет более 1 мкс [50]. Большое время жизни триплетных состояний T_1 фотовозбужденного акцептора в сочетании с бирадикальным распределением электронов в карбонильной группе обеспечивает их высокую активность в реакциях отрыва водорода — фотовосстановления. Помимо перехода в состояния T_1 молекула фотоакцептора из возбужденного синглетного S_1 состояния может возвращаться в основное состояние за счет излучательных (в том числе индуцируемых переходов — см. STED) и/или безызлучательных процессов (тушение возбужденного состояния на

молекулах кислорода, мономера и т.д.) [49, 51]. На приведенной выше схеме они обозначены как “fluorescence” и “nonRT” соответственно. Характерное время излучательной релаксации составляет $\sim 10^{-10}$ – 10^{-7} с. Флуоресценция — всегда однофотонный процесс, поэтому и спектральные, и временные характеристики флуоресценции при одно- и двухфотонном поглощении не отличаются друг от друга. Следовательно, интеркомбинационная конверсия состояния S_1 в T_1 и флуоресценция — два конкурирующих процесса, которые определяют реакционную способность молекулы инициатора: чем меньше вероятность перехода в реакционноспособное триплетное состояние, тем меньше эффективность иницирования процесса фотополимеризации. Таким образом, уменьшение квантового выхода люминесценции инициаторов должно способствовать повышению эффективности иницирования полимеризации.

Как уже говорилось, в двухфотонной фотополимеризации традиционно используют компози-

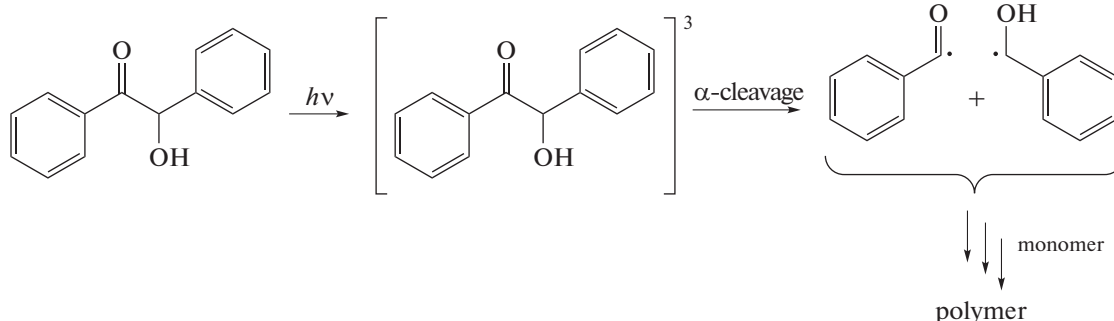
ции, отверждающиеся по радикальному механизму. Фотоинициаторы, применяемые для иницирования полимеризации, подразделяют на два типа, принципиально различающихся по механизму генерирования иницирующих радикалов. Для фотоинициаторов I типа реализуется реакция фотофрагментации (фотолитического расщепления) молекулы инициатора (реакция Норриша I типа). Большинство таких фотоинициаторов представляют собой ароматические и элементарно-органические карбонильные соединения с соответствующими заместителями. К их числу относятся

производные ацетофенона (Irgacure 2959, 651, 184, 907), эфиры оксимов (Irgacure OXE-01 и Irgacure OXE-02), оксиды ацилфосфинов (фенилбис(ацил)фосфин оксид (BAPO) и фенил(ацил)фосфин оксид (TPO)) и другие, которые при поглощении кванта света подвергаются “ α -расщеплению”, образуя свободные радикалы [52, 53]. Большая часть представленных ниже фотоинициаторов чувствительны в УФ-диапазоне (<370 нм), за исключением BAPO и TPO, поглощающих излучение длины волны ~400 нм.



Распад фотовозбужденной молекулы бензоина на два радикала — бензоильный и α -гидроксиглерод-

ный радикалы, способные иницировать радикальную полимеризацию, происходит по схеме [54, 55]

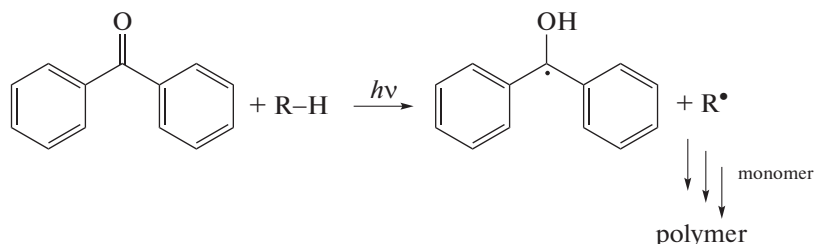


Другие коммерчески доступные инициаторы I типа, например бензилкетали, сложные эфиры оксима и аминокетифеноны работают по аналогичному механизму [56]. Менее широко используются

фотоинициаторы I типа на основе азосодержащих, пероксидных и галогенсодержащих соединений.

В основе действия фотоинициаторов II типа лежит реакция их фотовосстановления. Для образо-

вания инициирующих радикалов фотоинициаторов II типа (бензофеноны, тиоксантоны, кумарины, бензилы или хиноны) требуется соинициатор, роль которого могут выполнять доноры водорода (амины, тиолы, спирты или эфиры). Фотоинициаторы II типа более чувствительны к процессам тушения возбужденных триплетных состояний молекул инициатора молекулами мономера с низкой энергией триплета (стирол или N-винилкарбазол) или кислородом [57].



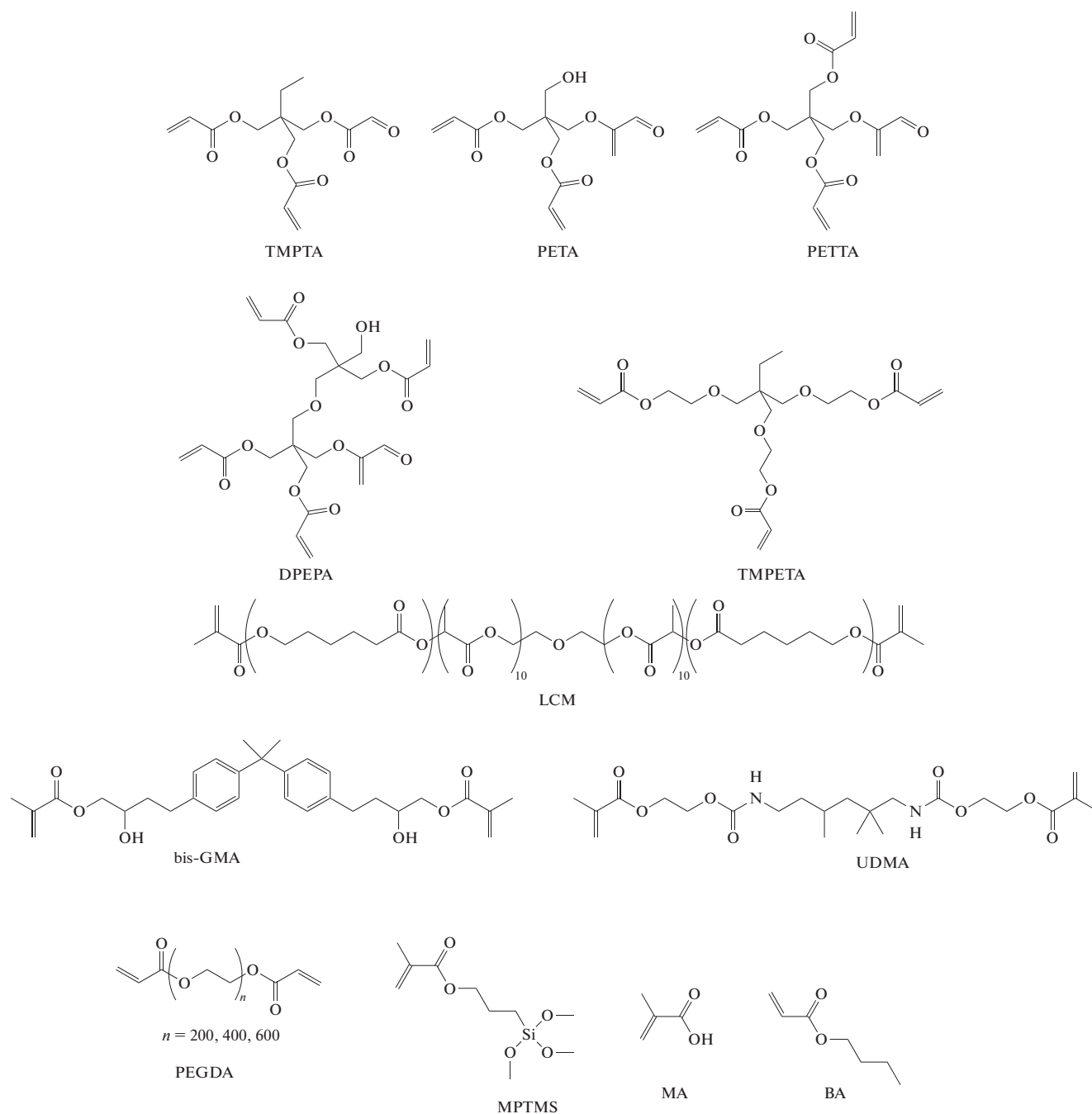
Фотополимеризация виниловых мономеров инициируется радикалами $\text{R}^\bullet$, образующимися из молекулы донора водорода RH . Кетильные радикалы являются относительно стабильными, они не активны по отношению к виниловым мономерам из-за стерических затруднений и делокализации неспаренного электрона [59]. Такие радикалы участвуют в реакции обрыва цепи, что приводит к образованию полимерных и олигомерных цепей, содержащих концевые кетильные фрагменты [60]. Для подавления обрыва цепи на кетильных радикалах и, как следствие, ускорения процесса полимеризации, в композиции добавляют ониеые [61] или бромсодержащие соединения [62], которые окисляют образующиеся кетильные радикалы.

Компоненты композиций для двухфотонной полимеризации

Свойства конечного 3D-нанообъекта (оптические, физико-механические, диэлектрические и другие) определяются уже на стадии выбора компонентов, входящих в состав ФПК и обеспечивающих ей подходящие характеристики (вязкость, спектральная чувствительность и т.д.). Основными мономерами при создании нанообъектов методом двухфотонной полимеризации являются высоковязкие (мет)акриловые олигомеры – пентаэритритол триакрилат (**ПЕТА**), пентаэритритол тетраакрилат (**ПЕТТА**), триметилпропан триакрилат (**ТМРТА**), этоксилированный триметилпропан триакрилат (**ТМРПЕТА**), дипентаэритрит пентаакрилат (**ДПЕРА**), бисфенол А глицидил метакрилат (**bis-GMA**), уретандиметакрилат (**UDMA**),

Общий механизм реакции фотоиницирования представлен ниже на примере бензофенона. Молекула фотоинициатора, поглощая квант света, переходит в возбужденное триплетное состояние, в котором взаимодействует с молекулой донора водорода с образованием кетильного радикала из карбонильного соединения и второго радикала, получающегося из соединения донора водорода [58]:

сополимер (D,L)-лактида-ε-капролактон метакрилата (**LCM**). Они способны полимеризоваться по радикальному механизму, а высокая вязкость обеспечивает низкую диффузионную подвижность инициатора и макрорадикалов. Для этих мономеров характерно появление точки гелеобразования уже при конверсиях ~1% [63]. В ходе полимеризации формируется сшитый полимер, физико-механические, оптические и диэлектрические характеристики которого зависят от конверсии мономера. Предельная конверсия диметакрилатов ~90% [64], для триакрилатов ~45% [65]. Однако на стадии засветки, как правило, не достигаются предельные значения конверсии, а в процессе полимеризации формируется сшитый полимер, физико-механические характеристики которого достаточны для последующей постобработки. Она заключается в удалении непрореагировавшей композиции из структуры на стадии промывки в органическом растворителе (как правило, в изопропиловом спирте) и последующей фото- и/или термической дополимеризации. Для изменения реологических свойств ФПК и физико-механических свойств конечного полимера могут использоваться добавки низковязких мономеров, среди которых как ди(мет)акрилат – полиэтиленгликоль диакрилат (**PEGDA**), так и моно(мет)акрилаты – метакрилоксипропилтриметоксисилан (**MPTMS**), метакриловая кислота (**МА**), бутилакрилат (**БА**) и другие, а также и неполимеризационно-способных компонентов (растворители [66], наночастицы металлов [67] и их оксидов [68] и т.д.).



В то же время основным компонентом ФПК, обеспечивающим реализацию принципа двухфотонной фотополимеризации, является фотоинициатор (или фотоинициирующая система). К настоящему времени известны десятки инициаторов двухфотонной фотополимеризации, использующихся в процессах нанолитографии. При этом ряд коммерческих однофотонных фотоинициаторов как типа I, так и типа II, применяются и для инициирования двухфотонных процессов. Для оценки эффективности фотоинициатора в композиции в условиях двухфотонной

фотополимеризации используются понятия “нижний” и “верхний” пороги полимеризации, и связанные с ними “окно изготовления” и динамический диапазон композиции [69]. “Нижний порог” полимеризации — это минимальная мощность лазерного излучения при некоторой скорости сканирования луча, необходимая для записи линейного элемента структуры (линии). “Верхний порог” полимеризации — это мощность излучения, при которой на данной скорости сканирования луча происходит деструкция образующегося полимера. Интервал значений мощности

излучения между “нижним” и “верхним” порогами называется “окном изготовления”. Чем оно шире, тем больше возможностей в регулировании дозы актиничного излучения при формировании сложных 3D-структур. Динамический диапазон композиции равен отношению величины “окна изготовления” к значению верхнего предела (переэкспозиции) полимеризации. Данный параметр характеризует диапазон мощности излучения относительно верхнего порога полимеризации, при котором может быть реализован собственно процесс полимеризации. Все эти параметры определяются как строением молекулы фотоинициатора, так и составом композиции.

Для инициирования двухфотонной фотополимеризации предпочтительно использование фотоинициаторов с высокими значениями коэффициента экстинкции ϵ . Для многих фотоинициаторов значение ϵ коррелирует с величиной сечения двухфотонного поглощения σ , определяющей вероятность образования возбужденного состояния молекулы инициатора в условиях двухфотонного возбуждения. Функциональные соединения с расширенной π -системой имеют большую тенденцию к реализации двухфотонного поглощения и возможности настройки максимума полосы поглощения $\lambda_{\max}$, определяющей спектральную чувствительность фотоинициатора. Оптимальное значение $\lambda_{\max}$ задается длиной волны инициирующего лазерного излучения. При использовании титан-сапфирового лазера, излучающего в области 800 нм, исследователи стремятся к получению фотоинициаторов, эффективно поглощающих при ~ 400 нм.

После практической реализации метода DLW выполнено множество исследований по разработке и синтезу новых фотоинициаторов. Основной стратегией исследований по улучшению эффективности фотоинициаторов в условиях двухфотонной полимеризации являлось увеличение сечения двухфотонного поглощения σ . Величина σ во многом определяется эффективностью внутримолекулярного переноса заряда в молекуле фотоинициатора при фотовозбуждении. Это привело к синтезу эффективных фотоинициаторов, обладающих расширенной π -сопряженной системой и содержащих в своей структуре пространственно-разнесенных сильных электронодонорных и электроноакцепторных групп [70–72]. Для несимметричных соединений величина σ варьируется в пределах 10–100 GM, в то время как переход к аналогичным соединениям с C_{2v} -симметрией в сочетании с сильными электронодонорными и акцепторными группами на концах π -сопряженной системы этот параметр изменя-

ется нелинейно и может достигать нескольких тысяч GM. Также установлено, что фотоинициаторы симметричной структуры C_{2v} , не только имеют большую величину σ , но и низкий квантовый выход флуоресценции, что предпочтительно для увеличения эффективности инициаторов в двухфотонной полимеризации [73–77].

В качестве фотоинициаторов для двухфотонной полимеризации были исследованы красители различной природы и симметрии, способные эффективно инициировать однофотонную полимеризацию. Как правило, они содержат карбонильные фрагменты (системы на основе тиоксанта [78, 79], бензофенона [80–82], кумарина [83–86]) и гетероциклические ароматические фрагменты (карбазол [87–92], имидазол [93–95], хинолин [96, 97], тиофен [98] и многие другие). Данные красители можно разделить на два типа – несимметричные (как правило структуры D- π -A) и симметричные. Последние представлены тремя подгруппами: D- π -D- π -D, A- π -D- π -A и D- π -A- π -D. Необходимо отметить, что сравнивать фотоиницирующие системы, опубликованные разными исследователями, достаточно трудно. Это обусловлено тем, что в каждом случае фотоинициаторы используются в композициях различного состава, часто при отличающихся условиях проведения процесса и для решения своих конкретных задач. Можно выделить четыре параметра, характеризующих эффективность инициатора в композициях двухфотонной полимеризации: величина сечения двухфотонного поглощения σ , “нижний” порог фотополимеризации, “окно изготовления” и динамический диапазон композиции [78]. Кроме того, важной характеристикой является ширина линии, которая может быть записана в двухфотонной нанолитографии и которая задает пространственное разрешение 3D-объекта. Некоторые представители различных классов красителей, способных инициировать двухфотонную фотополимеризацию, приведены в табл. 1.

Рассмотрим фотоинициаторы несимметричной природы. Примером красителей, относящихся к I типу фотоинициаторов, служат соединения 1 и 2 [86]. Для них также характерно наличие донорных и акцепторных фрагментов в структуре для обеспечения высоких значений σ , но вместе с тем указанные соединения содержат фрагмент N–O оксима, который может подвергаться гомолитическому фотораспаду. Несмотря на высокие значения σ , композиции на основе данных фотоинициаторов имеют большие “пороговые значения” полимеризации и умеренные значения динамического диапазона. Также стоит отметить, что замена фрагмента бензойной кислоты на по-

Таблица 1. ФПК на основе наиболее известных инициаторов двухфотонной фотополимеризации

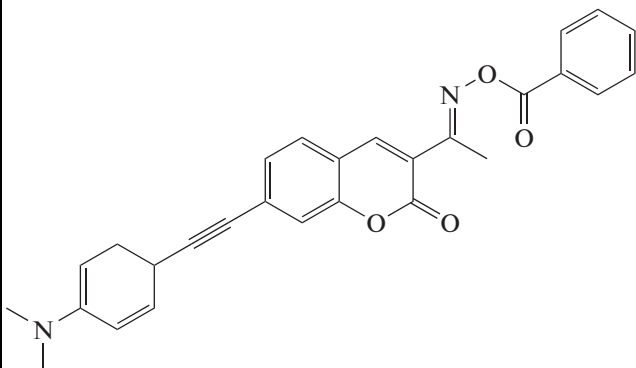
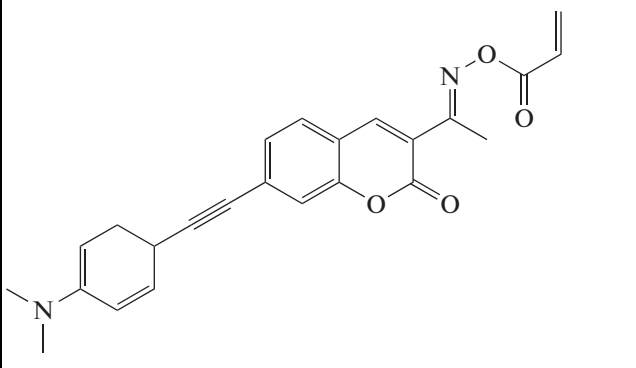
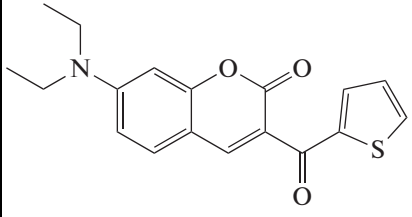
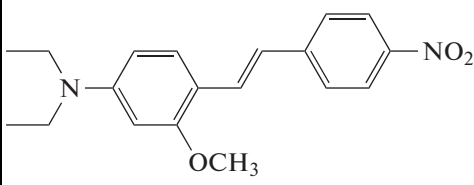
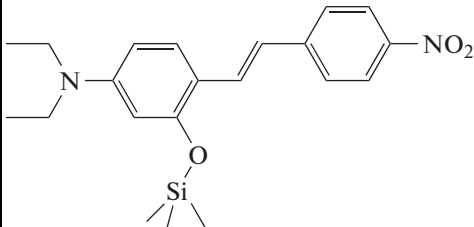
Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/ олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (нм)	Окно изготовле- ния, мВт	Динамичес- кий диапазон
1		ТМРТА, ТМРЕТА	486 (800)	14–34	0.58
2			536 (800)	8–32	0.75
3		РЕТТА	—	7–35	0.80
4		ТМРЕТА (1 : 1)	90 (800)	35–120	0.70
5			90 (800)	47–120	0.60

Таблица 1. Продолжение

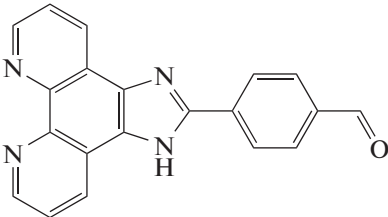
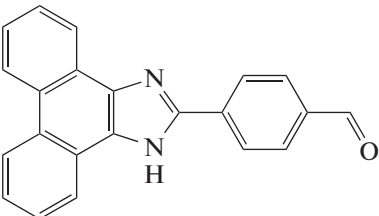
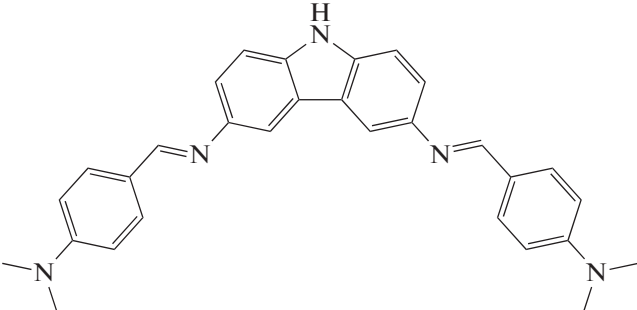
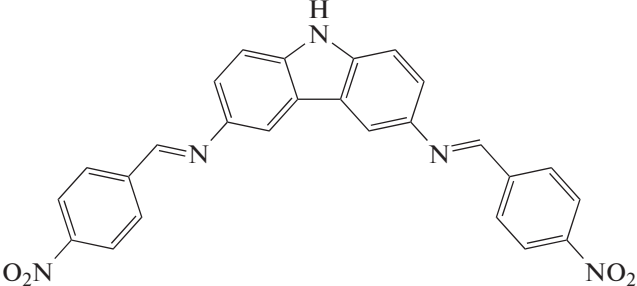
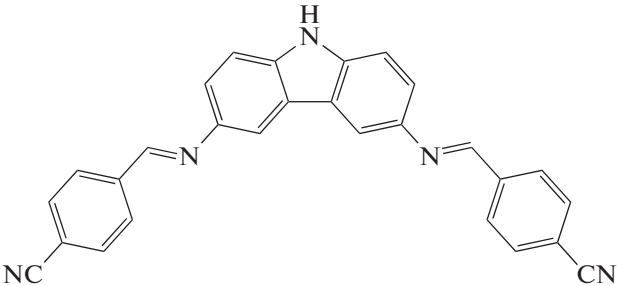
Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/ олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (nm)	Окно изготовле- ния, мВт	Динамичес- кий диапазон
6		PETA	—	3.5–47	0.93
7			—	7.5–43	0.82
8		TMPTA	18 (800)	3–11	0.72
9			280 (800)	3–10	0.70
10			220 (800)	2–12	0.83

Таблица 1. Продолжение

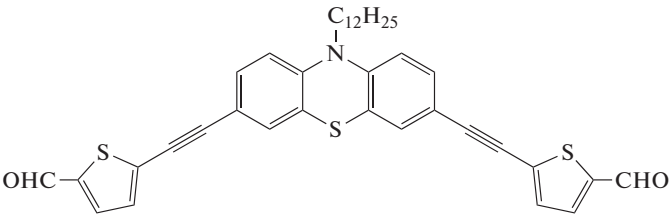
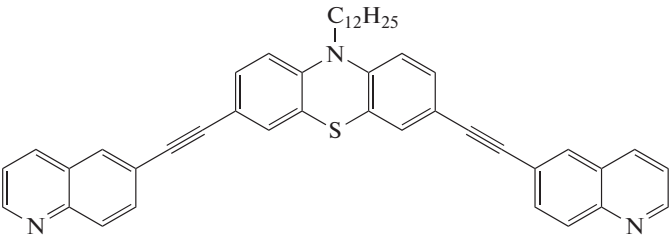
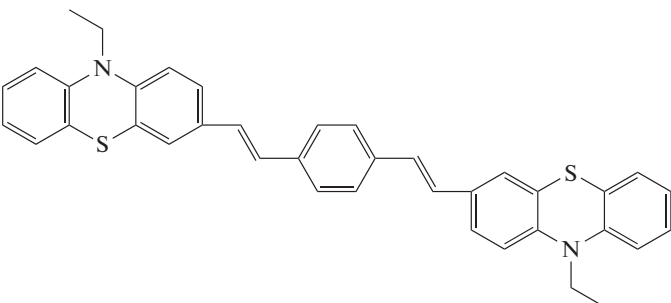
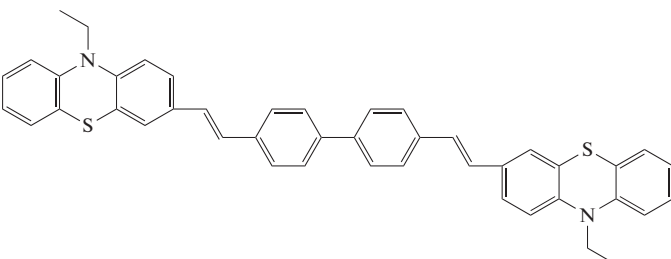
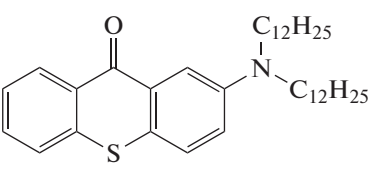
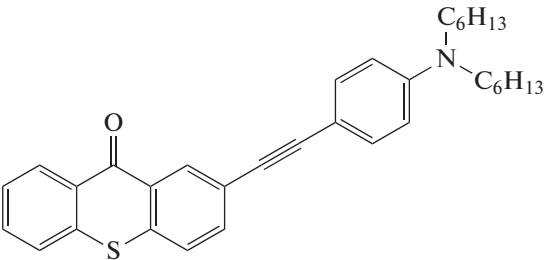
Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/ олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (нм)	Окно изготовле- ния, мВт	Динамичес- кий диапазон
11		TMPTA	1677 (810)	9–30	0.70
12		Bis-GMA	377 (810)	9–30	0.70
13			8700 (760)	—	—
14			10870 (760)	—	—
15		MPTMS, MA	4 (800)	20–45	0.56
16			22 (800)	20–32	0.38

Таблица 1. Продолжение

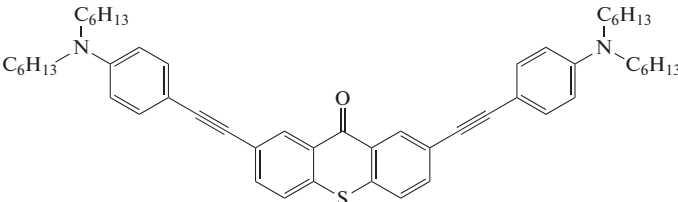
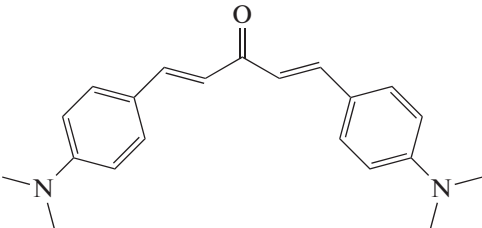
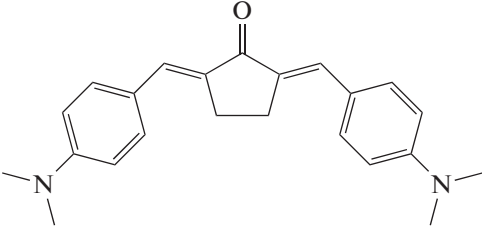
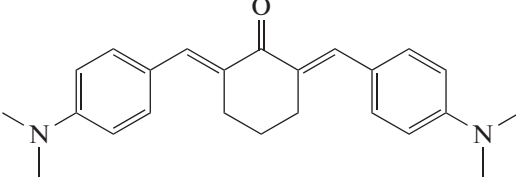
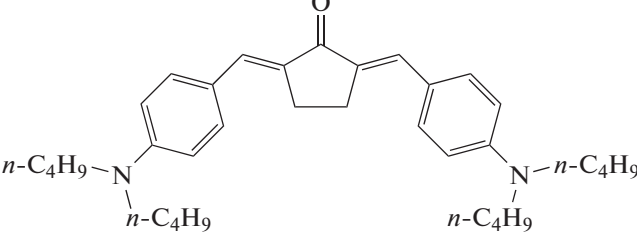
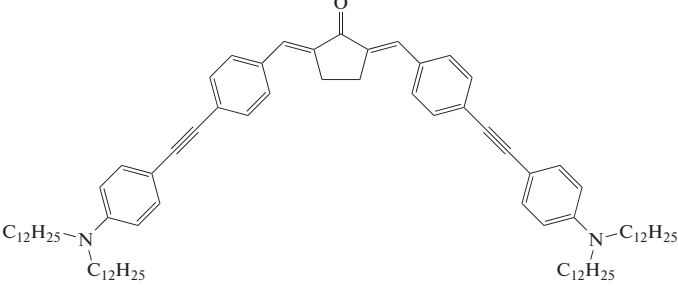
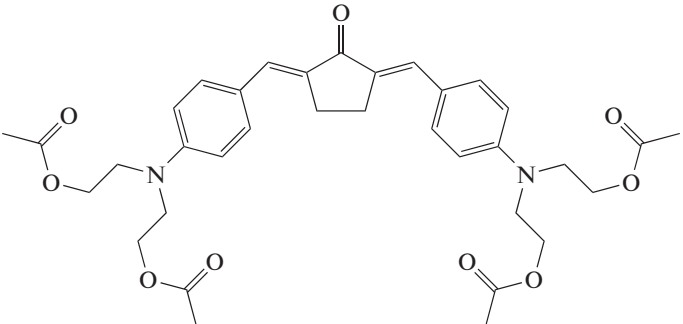
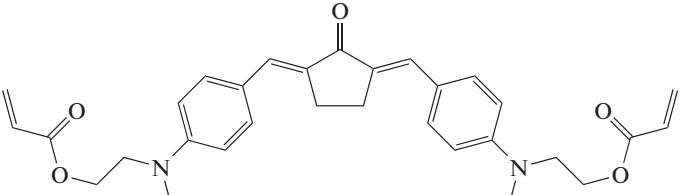
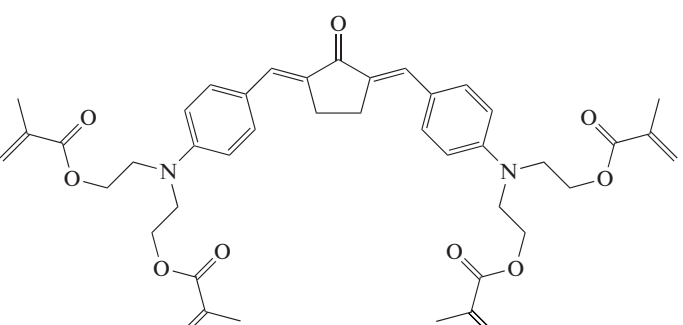
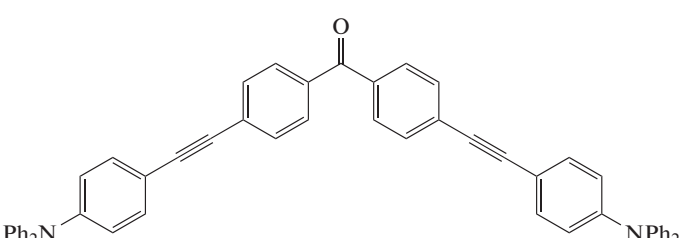
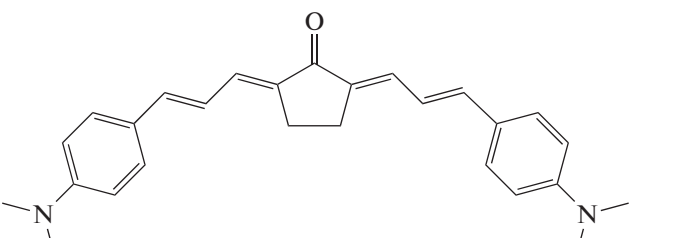
Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/ олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (nm)	Окно изготовле- ния, мВт	Динамичес- кий диапазон
17		ТМРТА, ТМРЕТА	128 (800)	8–25	0.68
18			349 (780)	7–26	0.73
19			466 (780)	—	—
20			352 (780)	10–26	0.62
21			327 (780)	8–26	0.69
22		Органо- неорганиче- ский сили- кат циркония	370 (800)	5–80	0.93

Таблица 1. Продолжение

Обозначение	Фотоинициатор	Мономеры/олигомеры	$\sigma(\lambda)$, GM (нм)	Окно изготовления, мВт	Динамический диапазон
23		UDMA, LCM	177 (805)	50–180	0.72
24		PEGDA-400, TMPETA	410 (800)	0.13–9.31	0.98
25		PETA	147 (780)	2–42	0.95
26		TMPTA	—	25–50	0.50
27		PETA, ДРЕРА	300	Порог 75.75 мВт см ⁻² при 160 мкм/с	—

лимеризационноспособную акриловую группу приводит к существенному уменьшению “нижнего порога” полимеризации.

Другие фотоинициаторы, в том числе широко применяемый 7-диэтиламино-3-феноилкумарин (DETC) в составе коммерческой композиции IP-L,

также представленный в табл. 1 под номером 3, относится к II типу.

Примером несимметричных систем D- π -A являются стильбеновые красители 4 и 5 [99]. Они содержат в своей структуре донорные группы (NEt₂- и OR-группы) и акцепторную группу NO₂. Стоит отметить, что замена метильной на триметилсилильную группу в красителе 5 приводит к увеличению растворимости инициатора, но не оказывает существенного влияния на величину σ . Авторами отмечается, что технологически пригодная область мощностей для композиции с красителем 4 сопоставима с таковой для промышленной композиции IP-L (при скорости сканирования 50 мкм/с). Минимальная ширина линии для композиции, содержащей инициатор 4, составляет 280 нм.

Представленные в работе [65] фотоинициаторы 6 и 7 являются производными имидазола. Данные соединения способны инициировать полимеризацию даже без дополнительного фотосенсибилизатора. На примере фотоинициаторов 6 и 7 было продемонстрировано, что увеличение эффективности композиции в условиях однофотонной полимеризации способствует улучшению характеристик и двухфотонной полимеризации. Добавление аминов повышает эффективность композиций, увеличивает ширину окна обработки и повышает значения их динамического диапазона. Композиции, содержащие имидазольный инициатор с фенантролиновым фрагментом 6 и соинициатор триэтаноламин, превосходят по своим характеристикам композицию IP-L—окна обработки 3.5–47 и 7–35 мВт соответственно. Для данной ФПК было получено минимальное значение латерального размера одиночной линии 104 нм при достаточно низких скоростях сканирования.

На примере производных диаминокарбазола были исследованы системы D- π -D- π -D (8) и A- π -D- π -A (9 и 10) [90]. Соединение 8 — один из примеров двухфотонных фотоинициаторов с низким значением σ . Несмотря на это, его фотоиницирующая способность не уступает красителям 9 и 10. Изготовленные из композиций, содержащих указанные инициаторы, микроструктуры имеют минимальный размер линейного элемента ~220 нм. Недостаток этих систем — узкие окна обработки. Стоит отметить, что, несмотря на различающиеся более чем в 10 раз значения σ для систем A- π -D- π -A по сравнению с D- π -D- π -D светочувствительность и окна обработки композиций на их основе практически совпадают. Таким образом, данные характеристики определяются не только значениями σ для фотоинициаторов.

Аналогичная закономерность наблюдалась авторами [100] и для производных фенотиазина — увеличение значения σ в 4 раза при переходе от соединения 12 к 11 не изменяет значений порогов полимеризации и окон обработки композиции. В то же время инициатор 11 (в отличие от 12) при энергии лазера 30 мВт инициирует полимеризацию при высокой скорости сканирования 14000 мкм с⁻¹. Ширина линии структур для композиции с инициатором 11 составляет ~600 нм. Можно полагать, что большие величины σ фотоинициатора позволяют повысить скорость сканирования при записи 3D-структур. Значительно увеличить σ (в 5 раз) для производных фенотиазина удалось при переходе от моно- к бис-фенотиазинам (13 и 14) [101], однако данных по характеристикам 3D-печати структур, в том числе о записи с высокими скоростями, в данной работе не приводится.

В работе [78] в качестве инициаторов двухфотонной полимеризации описан ряд несимметричных и симметричных аминсодержащих тиоксантонов 15–17. Показано, что увеличение расстояния между донорным и акцепторным фрагментами, а также переход от несимметричной структуры D- π -A (для 16) к симметричной D- π -A- π -D (для 17) вызывает резкий рост σ — для соединений 15–17 данные значения равны 4, 22 и 128 ГМ соответственно. Для ФПК на основе таких соединений это приводит к снижению нижнего и верхнего порогов полимеризации, но одновременно наблюдается уменьшение окон изготовления. Так, окно изготовления для 15 составляет 25 мВт, в то время как для 16 и 17 — 12 и 17 мВт. Вероятно, увеличение значения σ нивелируется с уменьшением эффективности этих соединений инициировать полимеризацию в условиях эксперимента.

Одними из наиболее изученных красителей для процесса двухфотонной фотополимеризации являются бис-арилиденкетонны типа D- π -A- π -D [102–118]. Для композиций, содержащих фотоинициаторы этого типа, наблюдаются высокие значения динамического диапазона, которые достигают 0.95 и выше. Данные соединения получают с высоким выходом по реакции альдольной конденсации из ароматических альдегидов (как правило, аминсодержащих альдегидов) и кетон-ов различного строения. Варьирование структуры используемых в синтезе альдегидов (протяженности π -системы, функциональные группы) и кетона (циклические и ациклические кетоны) позволяет легко настраивать свойства указанных красителей. Фотоинициаторы с ацетоновым и циклопентаноновым акцепторными блоками (соединения 18 и 19 соответственно) обладают

большой светочувствительностью по сравнению с красителем на основе циклогексанонового фрагмента 20 [102]. Это, по-видимому, связано с увеличением эффективности разделения заряда между акцепторными и донорными фрагментами за счет компланарности бензилиденкетонных фрагментов для производных ацетона и циклопентанона. На примере фотоинициаторов 21 и 22 видно, что протяженность π -системы в целом не оказывает влияния на значения сечений двухфотонного поглощения и пороговой мощности полимеризации [102, 111]. В то же время для ФПК, содержащих краситель 22, характерны широкие окна изготовления (5–80 мВт). Микроструктуры, изготовленные из композиций на основе рассматриваемых фотоинициаторов, имеют различное разрешение, определяемое параметрами лазерной записи, однако авторы данных исследований не задавались целью получать структуры высокого разрешения.

Ограничением использования этих соединений является их низкая растворимость в высоковязких мономерах. Для увеличения растворимости фотоинициаторов при их синтезе используются диалкилзамещенные анилины, содержащие жирные алкильные фрагменты (C_4H_9 -, C_8H_{17} -, $C_{12}H_{25}$ - и другие) подобно красителю 22. Дальнейшее совершенствование структуры данного класса фотоинициаторов привело к получению красителей, содержащих дополнительные сложноэфирные группы в amino-фрагментах. Так, авторами [106] был получен тетраацетатсодержащий *бис*-арилиденциклопентаноновый краситель 23, обладающий высокой растворимостью в ФПК. Увеличение концентрации красителя до 2 мас. % в ФПК вызвало рост светочувствительности композиции в условиях двухфотонной полимеризации и позволило увеличить скорость записи структуры до уровня 2.5×10^5 мкм/с.

Другой вариант использования красителей с данным структурным блоком — получение ди- и тетра(мет)акриловых производных. Так, X. Huang с коллегами продемонстрировали, что введение уже двух акрилатных фрагментов в структуру *бис*-бензилиденциклопентанонового красителя 24 приводит к встраиванию его в конечный продукт на основе PEGDA-400 и, таким образом, токсичность полимерного материала существенно снижается, по сравнению с полиPEGDA-400, полученными на основе красителей без полимеризационноспособных групп [103]. В развитии данного направления нами было показано, что можно получить тетраметакрилатзамещенный краситель 25. Используемая нами композиция на основе PETA, содержащая 1 мас. % красителя,

позволила получить не только биосовместимые материалы, но также записать линии размером 70 нм [116]. Сравнение тетраацетатных и тетраметакрилатных производных (соединения 23 и 25) показывает, что величина σ для них приблизительно одинакова. Однако при близкой скорости сканирования минимальная толщина линейных элементов литографии для фотоинициатора 25 намного меньше, чем для фотоинициатора 23. Вероятно, что высокое разрешение структур из ФПК на основе 25 связано со снижением диффузии молекул инициатора из засвечиваемой области. Необходимо отметить, что для композиций с полимеризационноспособными красителями 24 и 25 наблюдаются максимальные значения динамического диапазона — 0.98 и 0.95 соответственно.

Стоит отметить, что большая часть фотоинициаторов, представленных в табл. 1, способна также инициировать и однофотонную полимеризацию. Это позволяет качественно предсказывать свойства ФПК в условиях двухфотонной фотополимеризации на основании исследований кинетики фотополимеризации в однофотонном режиме [116, 119].

ПРОБЛЕМЫ ОПТИЧЕСКОЙ НАНОЛИТОГРАФИИ

Оптическая нанолитография является относительно простым и дешевым методом получения трехмерных структур субмикронных масштабов. Однако для того, чтобы эта технология нашла более широкое применение, в том числе в микроэлектронике и фотонике, необходимо решение двух основных задач: нужно значительно увеличить скорость записи структур и уменьшить размер формируемых элементов, а именно, перейти от структур с размером элементов 10^2 нм к структурам с элементами размером $\sim 10^1$ нм.

Увеличение скорости записи наноструктур

Увеличение скорости сканирования и соответственно ускорения построения модели особенно необходимо для печати относительно крупных изделий. Как правило, формирование наноструктур ведут при скорости сканирования луча 200–1600 мкм/с [120], что не соответствует требованиям крупномасштабного производства, например, в микроэлектронике. Запись структур со скоростью сканирования 10^5 мкм/с была исследована в работе [121] на примере композиций, содержащих фотоинициаторы типа D- π -A- π -D на основе бензофенона 26. Авторами было показано, что при скорости до 10^5 мкм/с (мощность ла-

зера 30 мВт) за 1 ч можно изготовить 3D-структуру размером $1.2 \times 0.9 \times 0.9$ мм. Ими также установлена взаимосвязь между шириной линии, мощностью и скоростью записи 3D-структуры. Было показано, что увеличение дозы излучения композиции либо за счет повышения мощности излучения, либо за счет уменьшения скорости сканирования способствует формированию линий большей толщины. Так, при неизменной скорости сканирования 150 мкм/с увеличение мощности излучения с 25 до 45 мВт/см² приводит к уширению формируемых линий с 320 до 530 нм. Аналогично при уменьшении скорости сканирования от 320 до 150 мкм/с при мощности излучения 40 мВт/см² ширина линии увеличивается с 300 до 500 нм. Установлено, что на умеренных скоростях сканирования при одинаковой мощности излучения ширина формируемой линии обратно пропорциональна квадратному корню из скорости сканирования. При больших скоростях сканирования данная зависимость нарушается: ширина линии перестает зависеть от скорости сканирования и определяется составом композиции. Иными словами, невозможно уменьшить ширину линии только за счет увеличения скорости записи.

Фотоинициатор типа А-π-D-π-А, соответствующий производному фенотиазина 11, также демонстрирует возможность ведения записи структуры при 1.4×10^4 мкм/с с шириной линий 600 нм [100]. Однако при такой скорости сканирования и высоких мощностях излучения лазера наблюдается сильное искажение краевых областей сетчатых структур, которое уменьшается с понижением мощности. Как и в случае с ФПК, содержащей краситель 26, при повышении скорости записи ширина линий уменьшается.

Другим примером сверхбыстрой записи структур является композиция на основе бензилиденкетонного красителя 22 [111]. Возможность проводить запись структур при скорости сканирования 2×10^3 мкм/с обусловлена высоким значением динамического диапазона (0.93), характеризующего данную композицию. В работе были изготовлены 2D и 3D-решетчатые структуры с шириной образующих их линий ~5 мкм. Однако никаких исследований о возможном повышении разрешения получаемых объектов проведено не было.

СПОСОБЫ УМЕНЬШЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТОВ 3D-НАНООБЪЕКТОВ

Уменьшение размеров элементов 3D-нанобъектов напрямую связано с методами уменьшения формируемых единичных элементов — вок-

селей. Размер вокселя определяется не только размером области засветки иницирующего излучения, но и последующими стадиями полимеризации вне области засветки. Преимущественное применение композиций, полимеризующихся по радикальному, а не ионному механизму, обусловлено в том числе возможностью локального контроля темновых стадий полимеризации. Контроль радикальной полимеризации осуществляется за счет стадий обрыва полимерных цепей по линейному и квадратичному механизму. Процесс обрыва может осуществляться на растворенных в ФПК веществах (ингибиторах). Можно выделить три основных фактора, влияющих на размер формирующихся вокселей:

- 1) локализация области возбуждения активных частиц, формирование светового пятна;
- 2) диффузия активных частиц из области засветки на стадии иницирования;
- 3) неконтролируемый процесс роста вокселя на темновой стадии процесса.

Рассмотрим каждый из этих факторов подробнее. Как уже отмечалось, размеры единичного объемного элемента DLW-фотографии — вокселя ограничены дифракционным пределом Аббе и достигают субмикронных значений. Процесс записи полимерной линии ведут в “надпороговом” режиме, т.е. при такой скорости сканирования луча и мощности излучения, которые обеспечивают формирование полимерной линии с минимальными нарушениями геометрии и высокими прочностными свойствами полимера. Очевидно, что чем больше мощность излучения, тем шире область, в которой будет достигаться пороговое значение, необходимое для отверждения композиции и, таким образом, больше размер формируемого вокселя (рис. 4а). Для уменьшения размера вокселя исследователи стремятся к записи в режиме близком к пороговому. Однако такой режим неустойчив к незначительным колебаниям мощности излучения лазера. Так, авторами [122] показано, что при проведении процесса вблизи порога реакции можно получить линию шириной менее 120 нм, но при колебании мощности лазерного излучения ~7% отклонения ширины линии от среднеквадратичного значения достигают 42% (рис. 4б) в отличие от ширины линии, записанной на средних мощностях [123].

Использование метода гашения возбуждения вынужденным излучением (STimulated Emission Depletion — STED), предложенным нобелевским лауреатом S. Hell, позволяет существенно уменьшить область возбуждения инициатора [124]. Общая схема STED приведена на схеме ниже. Она состоит в следующем. Облучение возбужденной

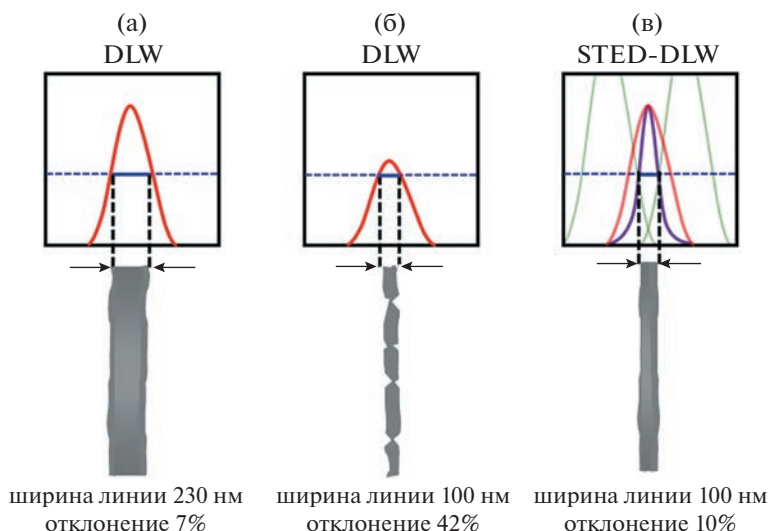
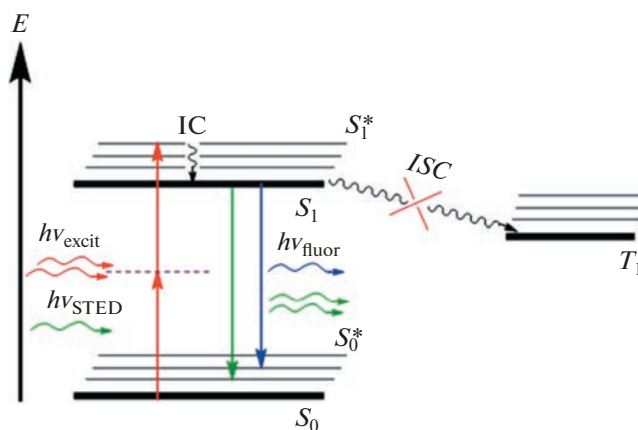


Рис. 4. Неоднородность ширины линии, вызванная колебаниями мощности лазера: а – “надпороговый” режим записи полимерной стенки (DLW); б – режим записи полимерной стенки, близкий к пороговому (DLW); в – DLW-фото-литография с применением STED-режима записи полимерной стенки.

молекулы фотоинициатора излучением с той же длиной волны, что и длина волны его флуоресценции, приводит к дезактивации возбужденного состояния фотоинициатора за счет вынужденной люминесценции. Таким образом, в области воздействия как инициирующего, так и ингибирующего излучений молекулы фотоинициатора быстро дезактивируются и не инициируют полимеризацию. Этот процесс можно рассматривать как фотофизическое ингибирование полимеризации.

Использование светового пятна ингибирующего луча в форме тора с минимальной интенсивностью в центре в сочетании со сфокусированным в центр тора инициирующего излучения

позволяет локализовать область инициирования и получать линии полимера меньшей шириной с необходимыми прочностными свойствами (рис. 4в). При использовании титан-сапфирового лазера в качестве источника инициирующего излучения длина волны ингибирующего излучения подбирается вблизи максимума люминесценции фотоинициатора $\lambda \sim 530-540$ нм. Один из примеров реализации DLW-STED-фото-литографии – уменьшение латерального размера вокселя в 1.58 раза по сравнению с методом DLW (формирование линии шириной 55 нм) на примере ФПК на основе PETTA в присутствии DETC [125].



Следующими факторами, определяющими размер вокселя, являются процессы, связанные с

диффузией инициатора, радикала роста и ингибитора в объеме ФПК. Они в большей мере связа-

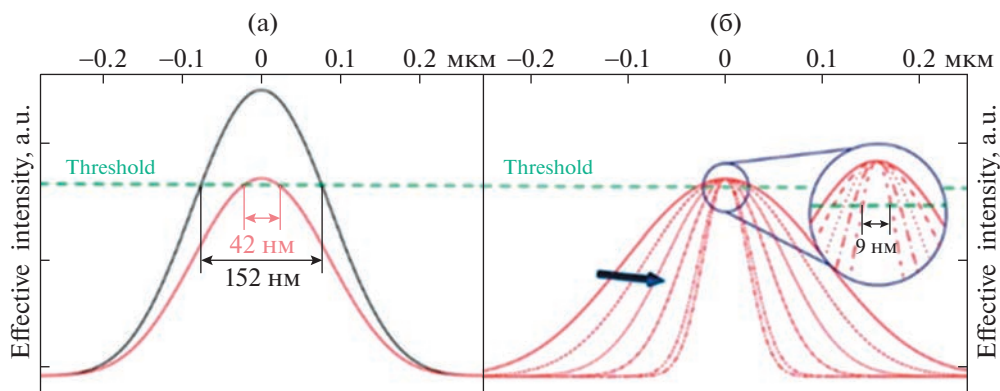
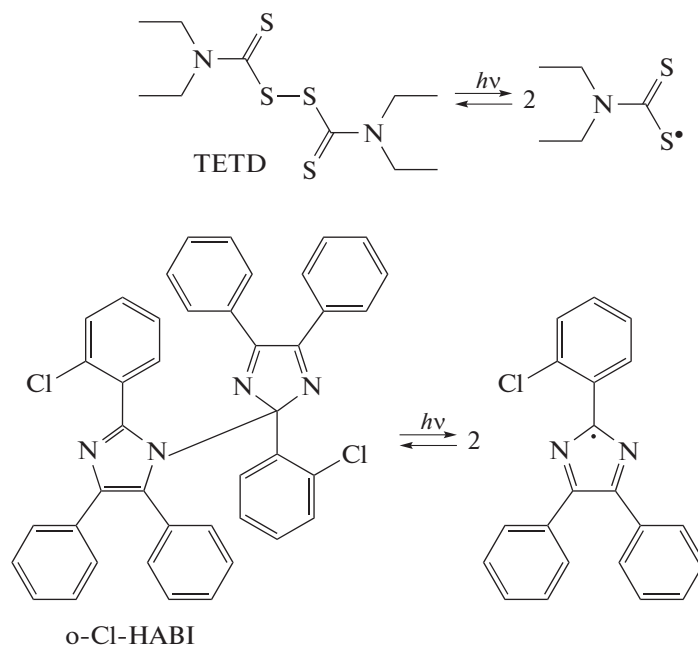


Рис. 5. а – Схема уменьшения размера линейного элемента при воздействии лазера длины волны 800 нм за счет уменьшения мощности излучения до порога степени полимеризации ФПК; б – схема уменьшения размера линейного элемента в двухлучевом варианте за счет увеличения интенсивности ингибирующего излучения. Стрелка указывает направление увеличения интенсивности ингибирующего излучения [131].

пользованием “фотохимического” ингибирования. Как и в STED-процессе, ингибирующее излучение фокусируется в форме тора, что приводит к уменьшению размеров формирующегося полимера. Изначально данный принцип был реализован в условиях двухволновой однофотонной полимеризации для уменьшения латеральных размеров планарных объектов (экспериментально получены объекты размером 64 нм), формирующихся в тонком слое композиции [127], а

также для записи рельефных изображений из толстого слоя ФПК [128]. В качестве фотоингибиторов применялись тетраэтилтиурамдисульфид (TETD) [129] и *o*-хлорогексаарилбисимидазол (*o*-Cl-HABI) [130], активация которых происходит при длине волны 365 нм, где фотоинициатор, как правило, имеет минимум поглощения. Схема возникновения ингибирующих радикалов для TETD и *o*-Cl-HABI представлена ниже.



Использование такого подхода для нанолитографии было предложено Z. Gan с коллегами [131]. В данной работе в качестве фотоинициатора использовали 2,5-бис-(*n*-диметиламиноцинамилиден)-циклопентанон (27, табл. 1), и УФ-инги-

битор TETD. При воздействии на ФПК лишь инициирующего излучения с длиной волны 800 нм получены воспроизводимые линии полимера шириной 152 нм при средних мощностях (рис. 5). Проведение процесса на пороговой мощности

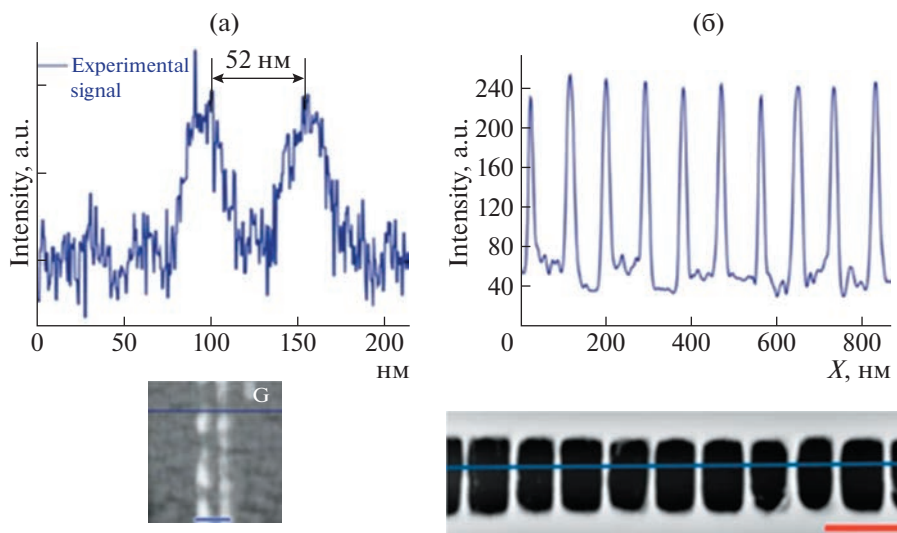


Рис. 6. а – СЭМ-изображение двух параллельных линий, изготовленных под воздействием УФ-излучения мощностью 2.42 мВт/см^2 и профиль его поперечного сечения, масштаб 100 нм; б – СЭМ-изображение десяти параллельных линий, изготовленных под воздействием УФ-излучения мощностью 2.42 мВт/см^2 и поперечный профиль сечения вдоль синей линии, масштаб 150 нм [131].

излучения снижает данную величину до 42 нм. При использовании УФ-излучения происходит активация процессов ингибирования на периферийных областях засвечиваемой области, не затрагивающая при этом реакцию полимеризации в центре пятна инициирующего излучения. Соответственно степень превращения мономера в центральной части фокального пятна не изменится и остается достаточной для того, чтобы не только изготовить равномерные по ширине линии, но и сохранить полученную полимерную структуру после процедуры проявки. Использование данного подхода позволило зафиксировать получение одиночной линии рекордной минимальной ширины 9 нм (рис. 5).

Также стоит отметить, что разрешение структур оценивается не только из ширины линии, но и исходя из минимально возможного расстояния между ними. При воздействии на ФПК, состав которой указан выше, только инициирующего излучения расстояние между формируемыми двумя линиями составило 246 нм. Это близко к дифракционному пределу лазерного излучения $\lambda = 800 \text{ нм}$. При проведении процесса с ингибирующим УФ-лазером и по мере увеличения мощности его излучения удалось записать структуры из двух линий с расстоянием между их центрами 52 нм (рис. 6а), что в ~ 4.7 раза превышает дифракционный предел инициирующего полимеризацию излучения. Авторами было показано, что увеличение количества расположенных рядом линий приводит к ухудшению разрешения. При записи десяти параллельных линий удалось полу-

чить структуры с расстоянием между линиями не 52, а только 90 нм (рис. 6б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие стереолитографии за последние десятилетия привело к возникновению новой технологии — оптической нанолитографии, позволившей перейти к созданию 3D-объектов субмикронных размеров. Использование двухфотонного инициирования под действием излучения, которое не поглощается компонентами композиции, дало возможность реализовать процесс прямой записи объекта в объеме композиции. Совершенствование данной технологии открыло возможность создания 3D-объектов произвольной геометрии с размерами элементов $\sim 100 \text{ нм}$ из органических и органо-неорганических материалов. Этого удалось достичь не только за счет совершенствования приборной базы литографов (систем позиционирования, фокусировки, сканирования инициирующего излучения и т.п.), но также за счет модернизации фоточувствительной композиции, которая выбирается исследователями под каждую конкретную задачу. В настоящее время оптическая нанолитография уже используется при создании метаматериалов [132], элементов фотоники [133], материалов сложной геометрии для медицинского и биологического применения [134], линз для рентгеновского излучения [135] и т.д., однако, несмотря на относительную простоту, она все еще имеет ряд ограничений при создании 3D-объектов. Увеличение скорости формирования и уменьшения размеров элементов структур позволит создавать микро- и макрообъ-

екты произвольной формы с нанометровым разрешением, что существенно расширит области применения данного метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10173-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zakeri S., Vippola M., Levänen E. // Addit. Manuf. 2020. V. 35. № 101177.
2. Lalatovic A., Vaniev M.A., Sidorenko N.V., Gres I.M., Dyachenko D.Yu., Makedonova Yu.A. // Dent. Mater. 2022. V. 38. № 11. P. e284.
3. Sun Q., Fang F., Wang W., Yin J., Liu Q., Hao L., Peng Y. // J. Manuf. Process. 2023. V. 85. P. 756.
4. Kulinowski P., Malczewski P., Pesta E., Łaszcz M., Mendyk A., Polak S., Dorożyński P. // Addit. Manuf. 2021. V. 38. № 101761.
5. Lekurwale S., Karanwad T., Banerjee S. // Ann. 3D Print. Med. 2022. V. 6. № 100054.
6. Koppka S., Oberleiter B., Kwindt T.I., Steimecke M., Enke D. // J. Manuf. Process. 2023. V. 93. P. 173.
7. Man J., Blinn B., Šulák I., Kuběna I., Smaga M., Chlup Z., Kruml T., Beck T., Polák J. // Procedia Structural Integrity. 2023. V. 43. P. 203.
8. Liverani E., Li Yu., Ascari A., Zhao X., Fortunato A. // Procedia CIRP. 2022. V. 108. P. 77.
9. Nandhakumar R., Venkatesan K. // Mater. Today Commun. 2023. V. 35. № 105538.
10. Travitzky N., Bonet A., Dermeik B., Fey T., Filbert-De-mut I., Schlier L., Schlordt T., Greil P. // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. P. 729.
11. Kunchala P., Kappagantula K. // Mater. Design. 2018. V. 155. P. 443.
12. Snelling D., Li Q., Meisel N., Williams C.B., Batra R.C., Druschitz A.P. // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. P. 923.
13. Mogali S.R., Yeong W.Y., Tan H.K.J., Tan G.J.S., Abrahams P.H., Zary N., Low-Beer N., Ferenczi M.A. // Anatom. Sci. Ed. 2017. V. 11. P. 54.
14. Hola E., Topa M., Chachaj-Brekiesz A., Pilch M., Fiedor P., Galek M., Orty J. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 7509.
15. Tomal W., Świergosz T., Pilch M., Kasprzyk W., Ortyl J. // Polym. Chem. 2021. V. 12. P. 3661.
16. Shahpasand R., Talebian A., Mishra S. // J. Clean. Prod. 2023. V. 390. 1. № 135917.
17. Guo F., Pei J., Huang G., Hu Z., Niu Zh., Cannone Falchetto A. // J. Clean. Prod. 2023. V. 382. № 135293.
18. Melnyk L.A., Oyewumi M.O. // Ann. 3D Print. Med. 2021. V. 4. № 100035.
19. Kalkal A., Allawadhi P., Kumar P., Sehgal A., Verma A., Pawar K., Pradhan R., Paital B., Packirisamy G. // Sens. Int. 2022. V. 3. № 100180.
20. Xiao J., Ji G., Zhang Y., Ma G., Mechtcherine V., Pan J., Wang L., Ding T., Duan Z., Du S. // Cem. Concr. Compos. 2021. V. 122. № 104115.
21. Huo J., Zhang G. // Energy Rep. 2022. V. 8. P. 11052.
22. Fang R., Wang B., Pan J., Liu J., Wang Z., Wang Q., Ling X. // Constr. Build. Mater. 2023. V. 366. № 130158.
23. Wei Q., Ana Y., Li M., Zhang J., Yang S. // Int. J. Biol. Macromol. 2023. V. 232. № 123450.
24. Duan J., Shao H., Liu H., Xu J., Cong M., Zhao K., Lin T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. № 6. P. 2646.
25. Cui M., Hu N., Fang D., Sun H., Pan H., Pan W. // Int. J. Pharm. 2022. V. 618. № 121679.
26. Cui M., Pan H., Li L., Fang D., Sun H., Qiao S., Li X., Pan W. // J. Pharm. Sci. 2021. V. 110. № 11. P. 3678.
27. Jana S., Devi K.M., Chowdhury D.R. // Opt. Commun. 2023. V. 529. № 129111.
28. Liao J., Ye C., Guo J., Garciamendez-Mijares C.E., Agrawal P., Kuang X., Japo J.O., Wang Z., Mu X., Li W., Ching T., Mille L.S., Zhu C., Zhang X., Gu Z., Zhang Y.S. // Mater. Today. 2022. V. 56. P. 29.
29. Ma J., Zheng S., Zhou F., Zhu Y., Das P., Huang R., Zhang L., Wang X., Wang H., Cui Y., Wu Z.-S. // Energy Stor. Mater. 2023. V. 54. P. 304.
30. Yuan M., Wang L., Liu X., Du X., Zhang G., Chang Y., Xia Q., Hu Q., Zhou A. // Chem. Eng. J. 2023. V. 451. № 3. P. 138686.
31. Baten'kin M.A., Polushtaytsev Y.V., Khamaletdinova N.M., Chechet Y.V., Chesnokov S.A., Mensov S.N. // J. Polym. Res. 2017. V. 24. № 185.
32. Rossi S., Puglisi A., Benaglia M. // Chem. Cat. Chem. 2018. V. 10. P. 1512.
33. Wu G.H., Hsu S.H. // J. Med. Biol. Eng. 2015. V. 35. P. 285.
34. Tamay D.G., Usal T.D., Alagoz A.S., Yucel D., Hasirci N., Hasirci V. // Front. Bioeng. Biotechnol. 2019. № 7. P. 1.
35. Zhu W., Qu X., Zhu J., Ma X., Patel S., Liu J., Wang P., Lai C.S.E., Gou M., Xu Y., Zhang K., Chen S. // Biomaterials. 2017. V. 124. P. 106.
36. Neiman J.A.S., Raman R., Chan V., Rhoads M.G., Raredon M.S.B., Velazquez J.J., Dyer R.L., Bashir R., Hammond P.T., Griffith L.G. // Biotechnol. Bioeng. 2015. V. 112. № 4. P. 777.
37. Form 2 – The most advanced desktop 3D printer ever created [Электронный ресурс] // Formlabs. 2017. Режим доступа: <https://formlabs.com/3d-printers/form-2/> [Accessed 5 June 2017].
38. Form 2L – The most advanced desktop 3D printer ever created [Электронный ресурс] // Formlabs. 2017. Режим доступа: <https://formlabs.com/3d-printers/form-2l/> [Accessed 5 June 2017].
39. Sun H.-B., Kawata S. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 170. P. 169.
40. Xu Y., Chen Y., Liu X., Xue S. // ACS Omega. 2021. V. 6. № 32. P. 20902.

41. Müller P., Müller R., Hammer L., Barner-Kowollik C., Wegener M., Blasco E. // ACS Chem. Mater. 2019. V. 31. № 6. P. 1966.
42. Пикулин А.В., Битюрин Н.М. // Журн. техн. физики. 2012. Т. 82. № 5. С. 120.
43. Kawata S., Sun H.-B., Tanaka T., Takada K. // Nature. 2001. V. 412. P. 697.
44. Maruo S., Nakamura O., Kawata S. // Opt. Lett. 1997. V. 22. № 2. P. 132.
45. Maruo S., Kawata S. // J. Microelectromech. Syst. 1998. V. 7. № 4. P. 411.
46. Клышко Д.Н. Фотоны и нелинейная оптика. М.: Наука, 1980.
47. Barltrop J.A., Coyle J.D. Excited States in Organic Chemistry. London; New York: Wiley, 1975.
48. Шишин Е.А., Якимов Б.П., Дарвин М.Е., Омеляненко Н.П., Родионов С.А., Гурфинкель Ю.И., Ладеманн Ю., Фадеев В.В., Приезжев А.В. // Успехи биол. химии. 2019. Т. 59. С. 139.
49. Montalti M., Credi A., Prodi L., Teresa Gandolfi M. // Handbook of Photochemistry. New York: CRC Press, 2006.
50. Calvert J.G., Pitts J.N. // Photochemistry. New York; London; Sydney: Wiley, 1965.
51. Valeur B. // Molecular Fluorescence. Principles and application. Wiley-VCH, 2001.
52. Gan Z., Cao Y., Evans R.A., Gu M. // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 2061.
53. Hageman H.J., Oosterhoff P., Overeem T., Polman R.J., van der Werf S. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 2483.
54. Esen D.S., Arsu N., Da Silva J.P., Jockusch S., Turro N.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 1865.
55. Pappas S.P., Asmus R.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 2643.
56. Hageman H.J., van der Maeden F.P., Janssen P.C. // Makromol. Chem. 1979. V. 180. P. 2531.
57. Fouassier J.P., Allonas X., Lalevee J., Dietlin C. // Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials / Ed. by N.S. Allen. Wiley, 2010.
58. Allonas X., Lalevee J., Fouassier J.-P. // Photoinitiated Polymerization. ACS Symp. Series: Washington, 2003.
59. Coyle J., Carless H. // Chem. Soc. Rev. 1972. V. 1. № 4. P. 465.
60. Heine H.-G., Rosenkranz H.-J., Rudolph H. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1972. V. 11. № 11. P. 974.
61. Hutchison J., Lambert M.C., Ledwith A. // Polymer. 1973. V. 14. P. 250.
62. Kayaman N., Önen A., Yağci Y., Schnabel W. // Polym. Bull. 1994. V. 32. P. 589.
63. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.
64. Chesnokov S.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A., Matysheva O.N., Zakharina M.Y., Shushunova N.Y., Chechet Y.V., Kuropatov V.A. // Polymer Science B. 2014. V. 56. № 1. P. 11.
65. Begantsova Y.E., Zvagelsky R., Baranov E.V., Chubich D.A., Chechet Y.V., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V., Vitukhnovsky A.G., Chesnokov S.A. // Eur. Polym. J. 2021. V. 145. № 110209.
66. Shao Y., Zhao Y., Ma H., Chen M., Lian Y., Shao J. // Opt. Laser Technol. 2022. V. 151. № 108008.
67. Jaiswal A., Rani S., Singh G.P., Saxena S., Shukla S. // Mater. Lett. 2021. V. 304. № 130642.
68. Sanger J.C., Pauw B.R., Sturm H., Günster J. // Open Ceram. 2020. V. 4. № 100040.
69. Zandrini T., Liaros N., Jiang L.J., Lu Y.F., Fourkas J.T., Osellame R., Baldacchini T. // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. № 6. P. 2601.
70. Cumpston B.H., Ananthavel S.P., Barlow S., Dyer D.L., Ehrlich J.E., Erskine L.L., Heikal A.A., Kuebler S.M., Lee I.Y.S., McCord-Maughon D., Qin J., Röckel H., Rumi M., Wu X. L., Marder S.R., Perry J.W. // Nature. 1999. V. 398. № 6722. P. 51.
71. He G.S., Tan L.-S., Zheng Q., Prasad P.N. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 1245.
72. Pawlicki M., Collins H.A., Denning R.G., Anderson H.L. // Angew. Chem., Int. Ed. 2009. V. 48. P. 3244.
73. Gu J., Wang Y., Chen W.-Q., Dong X.-Z., Duan X.-M., Kawata S. // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 63.
74. Xing J.-F., Chen W.-Q., Dong X.-Z., Tanaka T., Fang X.-Y., Duan X.-M., Kawata S. // J. Photochem. Photobiol. A. 2007. V. 189. P. 398.
75. Xing J.-F., Chen W.-Q., Gu J., Dong X.-Z., Takeyasu N., Tanaka T., Duan X.-M., Kawata S. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1433.
76. Lu W.-E., Dong X.-Z., Chen W.-Q., Zhao Z.-S., Duan X.-M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 5650.
77. Xing J.-F., Zheng M.-L., Chen W.-Q., Dong X.-Z., Takeyasu N., Tanaka T., Zhao Z.-S., Duan X.-M., Kawata S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 15785.
78. Nazir R., Balčiūnas E., Buczyńska D., Bourquard F., Kowalska D., Gray D., Maćkowski S., Farsari M., Gryko D.T. // Macromolecules. 2015. V. 48. № 2466.
79. Chi T., Somers P., Wilcox D.A., Schuman A.J., Iyer V., Le R., Gengler J., Ferdinandus M., Liebig C., Pan L., Xu X., Boudouris B.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2019. V. 57. № 1462.
80. Malinauskas M., Žukauskas A., Bičkauskaitė G., Gadonas R., Juodkazis S. // Opt. Express. 2010. V. 18. № 10209.
81. Konstantinou G., Kakkava E., Hagelūken L., Sasikumar P.V.W., Wang J., Makowska M.G., Blugan G., Nianias N., Marone F., van Swygenhoven H., Brugger J., Psaltis D., Moser C. // Addit. Manuf. 2020. V. 35. № 101343.
82. Wu X., Belqat M., Leuschel B., Noirbent G., Dumur F., Mougin K., Spangenberg A. // Polym. Chem. 2022. V. 13. № 20. P. 2902.

83. Nazir R., Danilevicius P., Ciuciu A.I., Chatzinikolaïdou M., Gray D., Flamigni L., Farsari M., Gryko D.T. // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. № 3175.
84. Mueller J.B., Fischer J., Mayer F., Kadic M., Wegener M. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. № 6566.
85. Yang L., Münchinger A., Kadic M., Hahn V., Mayer F., Blasco E., Barner-Kowollik C., Wegener M. // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. № 1901040.
86. Qiu W., Hu P., Zhu J., Liu R., Li Z., Hu Z., Chen Q., Dietliker K., Liska R. // *ChemPhotoChem.* 2019. V. 3. № 1090.
87. Lu W.-E., Dong X.-Z., Chen W.-Q., Zhao Z.-S., Duan X.-M. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 5650.
88. Hu Z., Guo F., Liang H., Guo B. // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 485. № 566.
89. Lu W.-E., Chen W.-Q., Zheng M.-L., Dong X.-Z., Zhao Z.-S., Duan X.-M. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. № 1343.
90. Li Z., Hu P., Zhu J., Gao Y., Xiong X., Liu R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 45. № 9. P. 1778.
91. Zheng Y.-C., Zhao Y.-Y., Zheng M.-L., Chen S.-L., Liu J., Jin F., Dong X.-Z., Zhao Z.-S., Duan X.-M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 2. P. 1782.
92. Lia S., Lu C., Wan X., Zhang S., Li J., He Z., Zhang L. // *Mater. Tod. Commun.* 2020. V. 24. № 101219.
93. Yan Y.-X., Sun Y.-H., Tian L., Fan H.-H., Wang H.-Z., Wang C.-K., Tian Y.-P., Tao X.-T., Jiang M.-H. // *Opt. Mater.* 2007. V. 30. № 423.
94. Malval J.-P., Achelle S., Bodiou L., Spangenberg A., Gomez L.C., Sopper O., Robin-le Guen F. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 7869.
95. Begantsova Y.E., Zvagelsky R., Baranov E.V., Chubich D.A., Chechet Y.V., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V., Vitukhnovsky A.G., Chesnokov S.A. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 145. № 110209.
96. Cao X., Jin F., Li Y.-F., Chen W.-Q., Duan X.-M., Yang L.-M. // *New J. Chem.* 2009. V. 33. № 1578.
97. Li L., Wang P., Hu Y., Lin G., Wu Y., Huang W., Zhao Q. // *Spectrochim. Acta A.* 2015. V. 139. № 243.
98. Holzer B., Lunzer M., Rosspeintner A., Licari G., Tromayer M., Naumov S., Lumpi D., Horkel E., Hametner C., Ovsianikov A., Liska R., Vauthey E., Fröhlich J. // *Mol. Syst. Des. Eng.* 2019. V. 4. № 437.
99. Li Z., Rosspeintner A., Hu P., Zhu G., Hu Y., Xiong X., Peng R., Wang M., Liua X., Liu R. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 6644.
100. Lia S., Lua C., Wana X., Zhanga S., Lia J., Hea Z., Zhang L. // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 24. № 101219.
101. Hao F., Liu Z., Zhang M., Liu J., Zhang S., Wu J., Zhou H., Tian Y. // *Spectrochim. Acta A.* 2014. V. 118. P. 538.
102. Li Z., Pucher N., Cicha K., Torgersen J., Ligon S.C., Ajami A., Husinsky W., Rosspeintner A., Vauthey E., Naumov S., Scherzger T., Stampfl J., Liska R., Stampfl J., Liska R. // *Macromolecules.* 2013. V. 46. № 352.
103. Huang X., Zhang Y., Shi M., Zhanga Y., Zhao Y. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 2273.
104. Wu J., Zhao Y., Li X., Shi M., Wu F., Fang X. // *New J. Chem.* 2006. V. 30. № 1098.
105. Xu Y., Noirbent G., Brunel D., Ding Z., Gigmès D., Graff B., Xiao P., Dumur F., Lalevée J. // *Dyes Pigm.* 2021. V. 185. № 108900.
106. Poocza L., Gottschaldt M., Markweg E., Hauptmann N., Hildebrand G., Pretzel D., Hartlieb M., Reichardt C., Kübel J., Schubert U.S., Mollenhauer O., Dietzek B., Liefelth K. // *Adv. Eng. Mater.* 2017. № 1600686.
107. Huang X., Zhang Y., Shi M., Zhang L.-P., Zhang Y., Zhao Y. // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 153. № 110505.
108. Hu P., Zhu J., Liu R., Li Z. // *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2019. V. 32. № 2. P. 257.
109. Huang X., Wang X., Zhao Y. // *Dyes Pigm.* 2017. V. 141. № 413.
110. Li Z., Torgersen J., Ajami A., Muñhleder S., Qin X., Husinsky W., Holthöner W., Ovsianikov A., Stampfl J., Liska R. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 15939.
111. Nazir R., Bourquard F., Balciunas E., Smolen S., Gray D., Tkachenko N.V., Farsari M., Gryko D.T. // *Chem. Phys. Chem.* 2015. V. 16. № 682.
112. Nazir R., Thorsted B., Balciunas E., Mazur L., Depersinska I., Samoc M., Brewer J., Farsari M., Gryko D.T. // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 167.
113. Wloka T., Czich S., Kleinstaub M., Moek E., Weber C., Gottschaldt M., Liefelth K., Schubert U.S. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 122. № 109295.
114. Wu J., Shi M., Zhao Y., Wu F. // *Dyes Pigm.* 2008. V. 76. № 690.
115. Zhang F., Hu Q., Castañón A., He Y., Liu Y., Paul B.T., Tuck C.J., Hague R.J.M., Wildman R.D. // *Addit. Manuf.* 2017. V. 16. P. 20.
116. Zhiganshina E.R., Arsenyev M.V., Chubich D.A., Kolymagin D.A., Pisarenko A.V., Burkatovsky D.S., Baranov E.V., Vitukhnovsky A.G., Lobanov A.N., Matital R.P., Aleynik D.Ya., Chesnokov S.A. // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 162. № 110917.
117. Xue J., Zhao Y., Wu F. // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. № 5171.
118. Xue J., Zhao Y., Wu J., Wu F. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2008. V. 195. № 261.
119. Жиганшина Э.Р., Арсеньев М.В., Колымагин Д.А., Батенькин М.А., Чесноков С.А., Витухновский А.Г. // *Химия высоких энергий.* 2022. Т. 56. № 5. С. 308.
120. Baldacchini T. // *Three-dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization: Fundamentals, Technology and Applications.* 1st Ed., 2015.
121. Zhang S., Li S., Wan X., Ma J., Li N., Li J., Yin Q. // *Addit. Manuf.* 2021. V. 47. № 102358.
122. Tanaka T., Sun H.-B., Kawata S. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. № 2. P. 312.
123. Fischer J., Wegener M. // *Laser Photonics Rev.* 2012. V. 7. № 1. P. 22.

124. *Fischer J., Wegener M.* // Opt. Mater. Exp. 2011. V. 1. № 4. P. 614.
125. *Wollhofen R., Katzmann J., Hrelescu C., Jacak J., Klar T.A.* // Opt. Exp. 2013. V. 21. № 9. P. 10831.
126. *Decker C., Jenkins A.D.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1241.
127. *Scott T.F., Kowalski B.A., Sullivan A.C., Bowman C.N., McLeod R.R.* // Science. 2009. V. 324. P. 913.
128. *de Beer M.P., van der Laan H.L., Cole M.A., Whelan R.J., Burns M.A., Scott T.F.* // Sci. Adv. 2019. V. 5. № 1. P. eaau8723.
129. *Wang X., Zhu J., Zhou D., Zhu X.* // Polymer. 2005. V. 46. P. 3515.
130. *Berdzinski S., Strehmel B., Strehmel V.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. V. 14. P. 714.
131. *Gan Z., Cao Y., Evans R.A., Gu M.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 2061.
132. *Harinarayana V., Shin Y.C.* // Opt. Laser Technol. 2021. V. 142. № 107180.
133. *Purtov J., Rogin P., Verch A., Johansen V.E., Hensel R.* // Nanomater. 2019. V. 9. № 1495.
134. *Liao C., Wuethrich A., Trau M.* // Appl. Mater. Today. 2020. V. 19. № 100635.
135. *Abrashitova K.A., Bessonov V.O., Kokareva N.G., Petrov A.K., Safronov K.R., Fedyanin A.A., Barannikov A.A., Ershov P.A., Snigirev A.A., Yunkin V.A.* Pat. 2 692 405 C2. Russia. 2018.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(14+64):547.471

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И ЭТИЛ-2-БРОМИЗОБУТИРАТА В УСЛОВИЯХ ФОТООБЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. О. С. Лизякина^{а,*}, Л. Б. Ваганова^а, Д. Ф. Гришин^а

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

*e-mail: oksana.94.02@mail.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

На примере полимеризации метилметакрилата изучены особенности синтеза полимеров в присутствии каталитической системы [метиленовый синий + этил-2-бромизобутират] при комнатной температуре и облучении видимым светом. Оценено влияние условий проведения полимеризации, в том числе длины волны светового облучения и активаторов различного строения на конверсию мономера и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Показано, что процесс полимеризации может протекать в контролируемом режиме в мягких температурных условиях по механизму с переносом атома (Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization) до высокой конверсии, причем при низких значениях концентрации фотокатализатора.

DOI: 10.31857/S2308113923700481, EDN: OCLCDS

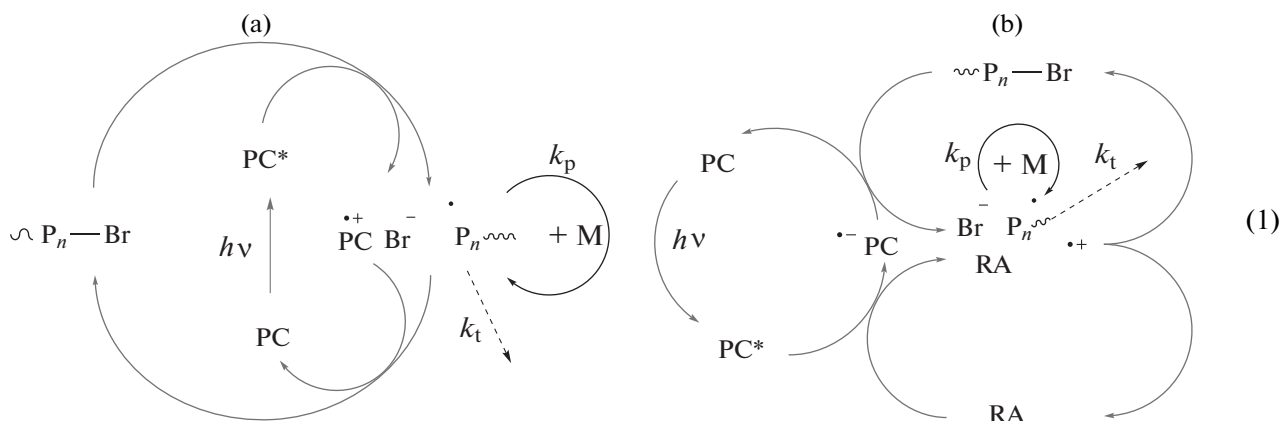
ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация в условиях фотоинициирования и фотокатализа, несмотря на определенные ограничения и недостатки, имеет ряд очевидных преимуществ по сравнению с синтезом полимеров в условиях термического инициирования. В частности, использование мягких температурных режимов, а также возможность ее применения для непосредственного получения готовых полимерных продуктов в различных формах — от тонких пленок до монолитных блоков и изделий 3D-печати [1–3].

В последние годы эту методологию успешно реализуют в рамках концепции контролируемой радикальной полимеризации, отличительной особенностью которой считается замена необратимого обрыва цепи на обратимый [4, 5]. Как известно [6], наиболее эффективным методом контролируемого синтеза макромолекул является полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization — ATRP), связанная с использованием комплексов переходных металлов и алкилгалогенидов в реакциях инициирования и обратимого обрыва цепи. Одним из недостатков такого процесса, сдерживаю-

щих в ряде случаев его практическое применение, можно назвать использование металлокомплексов, поскольку при применении синтезированных полимеров в биомедицине, электронике и некоторых других областях присутствие даже следовых количеств металла в полимерном продукте оказывается весьма критичным.

Устранить указанный недостаток оказалось возможным в результате открытия обратимых реакций между алкилгалогенидами и органическими катализаторами, протекающих в условиях фотооблучения [3, 7]. Данное направление контролируемой радикальной полимеризации получило название безметаллической полимеризации с переносом атома галогена — Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization (MF-ATRP) или Organocatalyzed ATRP (O-ATRP). В зависимости от состава каталитической системы такая полимеризация проходит по окислительному (схема 1а) или восстановительному (схема 1б) циклу гашения возбужденного состояния катализатора:



Здесь PC и PC* — органический фотокатализатор в основном и возбужденном состоянии; $\sim P_n$ — растущий макроорадикал; RA — восстановитель, M — мономер; k_p и k_t — константы скорости реакции роста и обрыва цепи.

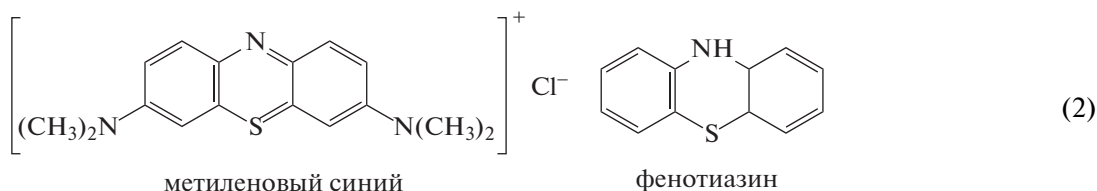
Процессы полимеризации по схеме MF-ATRP сохраняют ключевое достоинство классической ATRP — возможность получения полимеров с определенной ММ и относительно низкой полидисперсностью, способных к дальнейшим превращениям за счет содержащегося на конце цепей атома галогена, включая протекание реакций пост-полимеризации и блок-сополимеризации.

В качестве катализаторов MF-ATRP могут быть использованы конденсированные ароматические углеводороды, производные фенотиазина, феназина, феноксазина, акридина и некоторые другие сопряженные ароматические системы [3, 8, 9]. Существенным недостатком известных к настоящему времени катализаторов MF-ATRP является необходимость их применения в достаточно высокой концентрации (до 0.5 мол. % и вы-

ше). Кроме того, максимумы в спектрах поглощения большинства используемых для этих целей катализаторов лежат в интервале 180–320 нм, т.е. находятся в опасных для здоровья человека областях спектра УФ-С и УФ-В. В этой связи, разработка новых каталитических систем для проведения указанных процессов в области ближнего УФ-диапазона (350–400 нм) или видимого света (400–700 нм) представляется весьма актуальной.

Среди соединений, изначально способных поглощать свет ближнего УФ-диапазона (320–400 нм) и видимого света (400–700 нм) и имеющих достаточно высокие значения коэффициентов поглощения, несомненный интерес представляют промышленные красители. Многие из них коммерчески доступны и широко применяются как индикаторы в аналитической химии и гистологии.

Цель настоящей работы — изучение процессов фотополимеризации метилметакрилата с использованием в качестве катализатора MF-ATRP метиленового синего — производного фенотиазина:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенотиазин, метиленовый синий, аскорбиновая кислота и N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамин (ПМДЭТА) — коммерческие продукты квалификации х.ч., которые использовали без дополнительной очистки. Метилметакрилат, этил-2-бромизобутират (ЭБИБ), изопропиламин (*i*-PrNH₂), диизопропиламин (*i*-Pr₂NH), октиламин (OctNH₂), анилин (PhNH₂), дифениламин

(Ph₂NH), трифениламин (Ph₃N), триэтиламин (Et₃N), триэтаноламин (ТЭА), трибутиламин (Bu₃N) и применяемые растворители очищали общепринятыми способами [10]. Физико-химические константы всех соединений соответствовали литературным данным.

Источниками излучения при проведении полимеризации служили лампы “Actinic BL TL-K 40W/10-R” ($\lambda_{max} \sim 365$ нм) с мощностью излуче-

ния 7.4 Вт. В качестве источника дискретного света ($\lambda_{max} \sim 450$ и 510 нм) использовали LED-ленту типа RGB: количество светодиодов 60 шт/м, размер светодиода 5050, длина ленты 2 м. Ленту размещали внутри стеклянного реактора. Как источник общего белого света ($\sim 400\text{--}700$ нм) применяли LED-ленту: количество светодиодов 60 шт/м, размер светодиода 5360. Как и в предыдущем случае, ленту длиной 2 м размещали внутри стеклянного реактора.

Образцы для полимеризации готовили следующим образом: точное количество катализатора, инициатора и активатора (восстановителя) для получения раствора определенной концентрации смешивали с расчетным количеством мономера и растворителя, а затем помещали в стеклянные ампулы. Ампулы трижды дегазировали, перемораживая в жидком азоте и откачивая воздух. После дегазации ампулы перепаяивали.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. Для очистки полимера от непрореагировавшего мономера, инициатора, восстановителя и катализатора его многократно пересаждали из раствора в хлористом метиле в смесь петролейного эфира с изопропиловым спиртом (объемное соотношение 4 : 1). После декантации образцы сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов ПММА проводили методом ГПХ на установке “Knauer” с каскадом линейных колонок ($10^2\text{--}10^3\text{--}10^5$ Å; “Phenomenex”, США) [11]. Детектором служил дифференциальный рефрактометр “RI Detektor K-2301”, элюентом — ТГФ ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$). Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризацию ММА с участием метиленового синего как фотокатализатора и ЭБИБ, применяемого в качестве инициатора, проводили в среде ДМСО. Необходимость использования полярного растворителя можно объяснить хорошей растворимостью в нем как ПММА, так и метиленового синего, который нерастворим в мономере. Выбор ЭБИБ обусловлен тем, что он хорошо зарекомендовал себя в роли источника углеродцентрированных радикалов в процессах АТРП с участием металлокомплексов [6, 12], при этом в предлагаемых условиях фотооблучения в отсутствии катализатора он не инициирует радикальную полимеризацию [13].

Синтез ПММА в присутствии метиленового синего и ЭБИБ

Установлено, что в условиях облучения ММА светом УФ- и видимой области спектра в отсут-

ствии метиленового синего и бромсодержащего инициатора полимеризации практически не происходит: имеет место появление лишь следовых количеств полимера в несколько сотен тысяч кДа (табл. 1). При этом кривые ММР синтезированных образцов уширены, а коэффициенты полидисперсности ПММА имеют значения на уровне трех и выше. В присутствии ЭБИБ существенного увеличения выхода полимера не обнаружено во всем исследуемом диапазоне длины волн.

В случае проведения полимеризации ММА в присутствии фенотиазина (или метиленового синего) и ЭБИБ конверсия мономера значительно повышается. Вместе с тем наблюдается снижение значений ММ полученных образцов ПММА (табл. 1). Конверсия ММА при введении тиазинов (метиленового синего и фенотиазина) зависит от длины волны используемого излучения. Установлено, что фенотиазин как фотокатализатор более эффективен при свете с $\lambda_{max} \sim 365$ нм, а метиленовый синий — при облучении общим белым (видимым) светом. При одинаковой концентрации фенотиазина и метиленового синего, в случае последнего, конверсия ММА достигает 44% уже за 2 ч при использовании белого света и 40% за 2.5 ч при применении света с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм (табл. 1).

Следует отметить, что выход ПММА экстремально зависит от концентрации метиленового синего (табл. 1). Так, при высоких значениях концентрации метиленового синего (0.1 мол. %) полимеризации ММА практически не наблюдается, что хорошо согласуется с литературными данными, связанными с синтезом ПММА и полибензилметакрилата в присутствии тиазинов [14]. Понижение концентрации метиленового синего до 0.01 мол. % приводит к росту конверсии ММА. Однако дальнейшее уменьшение концентрации метиленового синего до 0.001 мол. % способствует снижению выхода полимера и приводит к увеличению значений их молекулярной массы. Для более детальных исследований особенностей полимеризации ММА в присутствии метиленового синего и фенотиазина было выбрано мольное соотношение компонентов системы [мономер : инициатор : тиазин] = 100 : 1 : 0.01, обеспечивающее наибольшую общую скорость полимеризации.

На рис. 1 представлены зависимости выхода ПММА от времени облучения в полулогарифмических координатах, а также M_n от конверсии мономера. Как следует из представленных данных, метиленовый синий, содержащий в своем составе электронодонорные азотсодержащие фрагменты, является более активным в катализе, чем фенотиазин: при равной концентрации указанных фотокатализаторов в случае метиленового синего конверсия мономера существенно выше, чем в при-

Таблица 1. Полимеризация ММА в различных условиях облучения (время синтеза 2.5 ч; равнообъемное соотношение ММА : ДМСО)

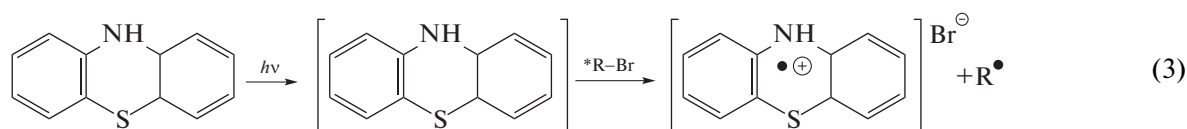
λ_{max} , нм	R–Br	ММА : ЭБИБ : тиазин	P , %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
365	—	100 : 0 : 0	<3	1082	2.6
450/510	—	100 : 0 : 0	<3	960	3.5
400–700	—	100 : 0 : 0	<3	202	>7.0
365	ЭБИБ	100 : 1 : 0	5	367	2.7
450/510	ЭБИБ	100 : 1 : 0	5	212	2.8
400–700	ЭБИБ	100 : 1 : 0	4	1104	3.3
Полимеризация ММА в присутствии фотокатализатора фенотиазина					
365	ЭБИБ	100 : 1 : 0.01	29	100	2.2
450/510	ЭБИБ	100 : 1 : 0.01	<3	91	1.8
400–700	ЭБИБ	100 : 1 : 0.01	15	102	1.8
Полимеризация ММА в присутствии фотокатализатора метиленовый синий					
365	ЭБИБ	100 : 1 : 0.01	9	175	1.8
		100 : 1 : 0.001	10	221	2.3
450/510	ЭБИБ	100 : 1 : 0.1	<3	—	—
		100 : 1 : 0.01	40	79	2.1
		100 : 1 : 0.001	14	257	2.7
400–700	ЭБИБ	100 : 1 : 0.1	<3	—	—
		100 : 1 : 0.01	44 (за 2 ч)	144	1.8
		100 : 1 : 0.001	18	218	2.3

сутствии фенотиазина за одинаковый промежуток времени, причем как при облучении общим белым светом (рис. 1а, кривые 1 и 2), так и при облучении светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм (кривые 3 и 4). График зависимости M_n ПММА, синтезируемого с применением метиленового синего, от конверсии мономера имеет два участка с разным темпом увеличения ММ (рис. 1б, кривые 1 и 3). Причем на начальной стадии полимеризации (10–15%) M_n образцов ПММА растет быстрее, чем в ходе дальнейшей полимеризации как при использовании общего белого света, так и света с длиной волны 450/510 нм. В случае применения фенотиазина как фотокатализатора наблюдается линейный рост M_n с увеличением конверсии мономера (рис. 1б, кривые 2 и 4), характерный для процессов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома [4–6].

Значения $\bar{D}$ полимерных образцов, синтезированных в присутствии метиленового синего, вне зависимости от конверсии мономера и длины из-

лучения имеют значения в диапазоне от 1.8 до 2.0 (при исследуемом соотношении ММА : ЭБИБ : метиленовый синий = 100 : 1 : 0.01). В случае же фенотиазина при облучении общим белым светом $\bar{D}$ имеет значение на уровне 2.0, а при использовании дискретного света с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм данный параметр значительно увеличивается (>3).

Согласно работе [15], фенотиазин в сочетании с этиловым эфиром бромфенилуксусной кислоты при УФ-облучении позволяет инициировать полимеризацию ММА. Авторы указанной работы отмечают, что процесс протекает в неконтролируемом режиме. В настоящей работе в используемых условиях при облучении светом как ближнего УФ-диапазона, так и видимой области спектра фенотиазин также инициирует полимеризацию ММА. При этом происходит отрыв атома галогена с образованием катион-радикального комплекса:



Обратимой деактивации растущих радикалов не происходит.

Таким образом, с участием метиленового синего удастся синтезировать ПММА с конверсией до 80%, что подтверждает его способность к реакциям отщепления галогена и образования радикалов не только в процессах органического синтеза [16], но и в ходе полимеризации. Однако экстремальная зависимость выходов полимера от концентрации метиленового синего (табл. 2), а также характер изменения молекулярно-массовых характеристик ПММА (рис. 1) указывают на то, что метиленовый синий в ходе процесса может существовать в нескольких редокс-состояниях: окисленной (MS^+), полувосстановленной ($MS^\bullet$) и восстановленной лейко-форме (LMS) [17].

В растворе, как правило, формы метиленового синего находятся в равновесии, при этом форма MS^+ преобладает. Спектральные характеристики различных редокс-форм метиленового синего и отличительные особенности их образования и свойств подробно представлены в табл. 3. Однако обращает на себя внимание тот факт, что LMS является производным фенотиазина с донорными заместителями, которые способствуют повышению эффективности фотокатализаторов по схеме MF-ATRP [9, 18].

В этой связи и в плане повышения эффективности метиленового синего как фотокатализатора было исследовано влияние восстановителей различной природы на процессы полимеризации ММА с его участием, а также длины волны светового излучения на синтез ПММА. В качестве восстановителей использованы аскорбиновая кислота и амины различного строения, широко применяемые для активации процессов ATRP [4–6].

Влияние природы восстановителя на исследуемые процессы полимеризации

Как следует из полученных данных (рис. 2–4; табл. 2), кинетические закономерности процесса полимеризации ММА и характер изменения молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров непосредственно зависят от природы восстановителей (активаторов), а также области светового потока, используемого для фотoinицирования.

Установлено, что введение в полимеризационную систему аскорбиновой кислоты приводит к полному восстановлению метиленового синего до LMS , что подтверждается обесцвечиванием реакционной среды в условиях облучения. Процесс полимеризации протекает с большей скоростью, чем в отсутствии активатора: за 2.5 ч конверсия мономера близка к 100% (табл. 2). Как и следовало ожидать, молекулярная масса ПММА, синтезированного в этих условиях, снижается по сравнению с полимером, полученным без актива-

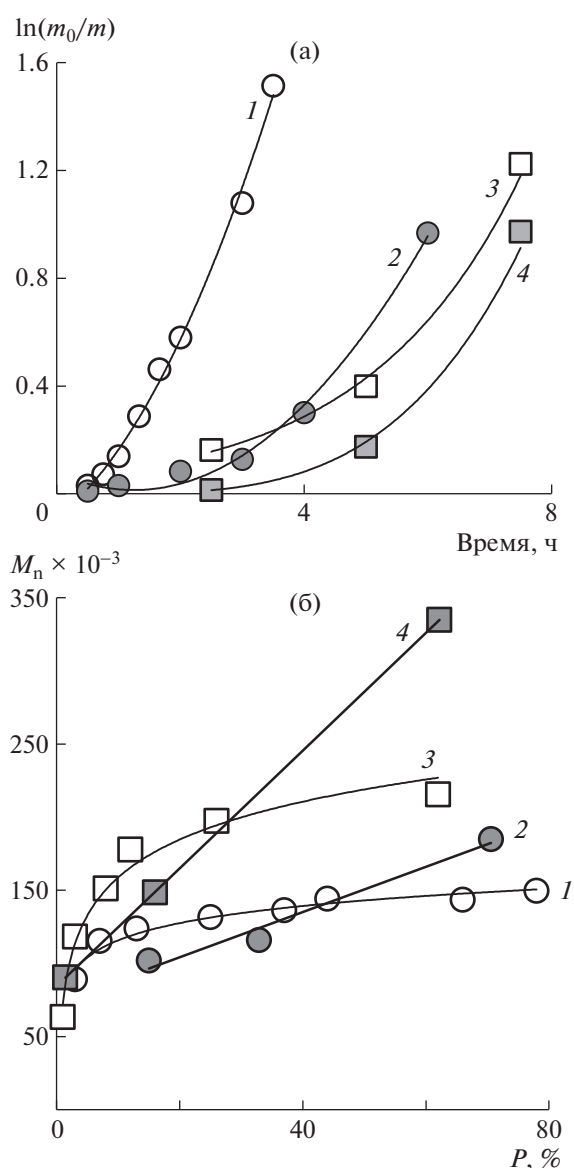


Рис. 1. Зависимость $\ln(m_0/m)$ ММА от времени синтеза (а) и M_n ПММА от конверсии мономера (б) при облучении белым светом (1, 2) и светом с 450/510 нм (3, 4) (LED). Молярное соотношение ММА : ЭБИБ : тиазин = 100 : 1 : 0.01. Тиазин: 1, 3 – метиленовый синий; 2, 4 – фенотиазин. Здесь и на рис. 2–6 равномольное соотношение ММА : ДМСО.

тора. Однако численные значения M_n и $\bar{D}$ образцов ПММА, выделенных на высоких значениях конверсии, практически не зависят от области спектра светового потока, используемого для облучения (табл. 2).

В случае применения УФ-облучения M_n синтезированного полимера достигает предельных значений уже на начальных этапах полимеризации и с увеличением конверсии практически не изменяется (рис. 2). Сочетание метиленового синего с аскорбиновой кислотой позволяет иници-

Таблица 2. Влияние природы восстановителя на процессы фотополимеризации ММА в присутствии фенотиазина и метиленового синего. (Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : тиазин = 100 : 1 : 0.01; равнообъемное соотношение мономер : ДМСО)

Тиазин	λ_{max} , нм	Восстано- витель	Количество восстановителя, мол. %	Время, ч	P , %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
Метилено- вый синий	365	—	0	2.5	9	175	1.8
		АК	0.5	2.5	67	64	2.2
		АК	5.0	2.5	99	61	1.6
		АК	5.0	2.5*	99	57	1.7
		<i>i</i> -PrNH ₂	0.5	2.5	2	43	2.5
		<i>i</i> -PrNH ₂	5.0	2.5	6	97	1.7
		PhNH ₂	0.5	2.5	8	168	1.9
		(<i>i</i> -Pr) ₂ NH	0.5	2.5	5	119	2.0
		Ph ₂ NH	0.5	2.5	12	105	1.9
		Bu ₃ N	0.5	2.5	29	96	1.8
		Bu ₃ N	5.0	2.5	24	92	1.9
		Et ₃ N	0.5	2.5	30	80	1.9
		TEA	0.5	2.5	33	91	1.9
		РМДЭТА	0.5	2.5	29	60	1.6
	400–700	—	0	2.0	44	144	1.8
		АК	0.5	2.5	61	58	1.6
		АК	1.0	2.5	76	59	1.7
		АК	5.0	2.5	93	60	1.8
		<i>i</i> -PrNH ₂	0.5	2.0	38	92	1.7
		PhNH ₂	0.5	2.5	37	153	2.0
		(<i>i</i> -Pr) ₂ NH	0.5	2.5	41	110	1.9
		Ph ₂ NH	0.5	2.5	12	134	2.0
		Bu ₃ N	0.5	2.5	95	43	1.9
		Et ₃ N	0.5	2.0	75	78	1.8
		TEA	0.5	1.3	56	78	1.8
		РМДЭТА	0.5	2.5	60	86	1.9
Фенотиазин	365	—	0	2.5	29	100	2.2
		Bu ₃ N	0.5	2.0	30	126	1.9
	400–700	—	0	2.5	15	102	1.8
		Bu ₃ N	0.5	2.0	59	137	2.0

Примечание. АК — аскорбиновая кислота.

*Содержание тиазина 0.1 мол. %.

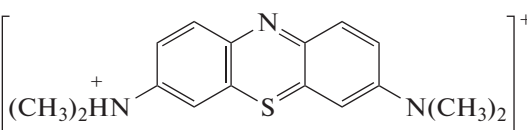
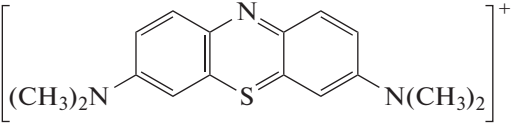
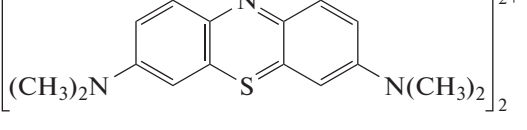
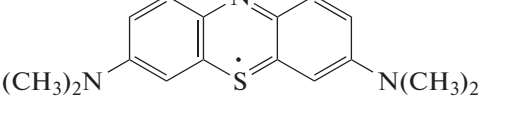
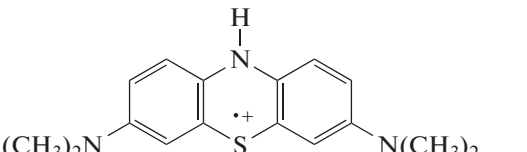
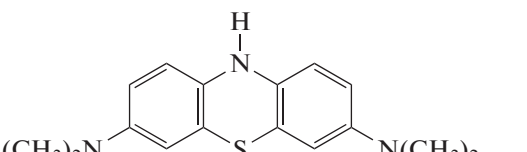
ровать полимеризацию ММА при облучении и в отсутствие ЭБИБ (табл. 2). Таким образом, в условиях фотополимеризации аскорбиновая кислота (или продукты ее окисления) не только принимает участие в стадии передачи цепи, регулируя ММ полимера, но и является дополнительным источником инициирующих радикалов.

Амины как восстановители также оказывают существенное влияние на полимеризацию ММА,

иницируемую системой [МС + ЭБИБ] (табл. 2), при этом характер такого влияния на кинетические закономерности полимеризации ММА и ММ полимеров зависит от строения амина.

Введение первичных и вторичных алифатических и ароматических аминов (*i*-PrNH₂ и *i*-Pr₂NH, PhNH₂ и Ph₂NH) приводит к небольшому снижению конверсии ММА как при использовании

Таблица 3. Структура и характеристики спектров поглощения метиленового синего и его наиболее распространенных форм

Вид	Структура	λ_{max} , нм	Растворитель	Цвет раствора	Литература
Полуокисленная форма, MC^{2+}		520	вода	не указан	[17]
Окисленная форма, MB^+ (мономер)		660, 614, 292	вода	синий	[17, 19]
$(2MC)^{2+}$ (димер)					
Полувосстановленная форма, $MC^\bullet$		420	вода	светло-желтый	[17, 19]
Полувосстановленная форма (протонированная), MC^0		510–540 670, 610, 290	бензол вода	красный зеленый	[20] [20]
Восстановленная форма (лейкоформа), LMC		256, 314	вода	бесцветный	[17, 21]
		410–450	бензол	желто-оранжевый	[20]

УФ-облучения, так и воздействию белого света. Значения M_n оказываются ниже, чем ММ полимеров, синтезированных без применения аминов. Снижение конверсии ММА и численных значений ММ, вероятно, обусловлено высокой реакционной способностью первичных и вторичных аминов, в том числе наличием подвижных атомов водорода.

Характер влияния третичных аминов на процесс полимеризации ММА зависит от длины волны используемого светового излучения. В случае применения УФ-излучения для иницирования полимеризации введение в полимеризационную систему третичных аминов, не содержащих подвижных атомов водорода в своем составе, как и в случае с аскорбиновой кислотой, приводит к повышению конверсии мономера и снижению зна-

чений M_n , что косвенно указывает на стимулирование реакции иницирования полимеризации. При использовании белого света третичные амины оказывают еще более значительное влияние на конверсию мономера, увеличивая ее в случае Bu_3N до 95% за 2.5 ч (табл. 2).

Данные, представленные на рис. 3, позволяют более наглядно продемонстрировать влияние природы амина на кинетические закономерности полимеризации ММА и характеристики ПММА при облучении общим белым светом. Так, введение первичного амина ($i\text{-PrNH}_2$) понижает общую скорость полимеризации ММА и увеличивает время достижения предельных степеней превращения мономера пропорционально его концентрации (рис. 3а, кривые 1 и 2). Третичные

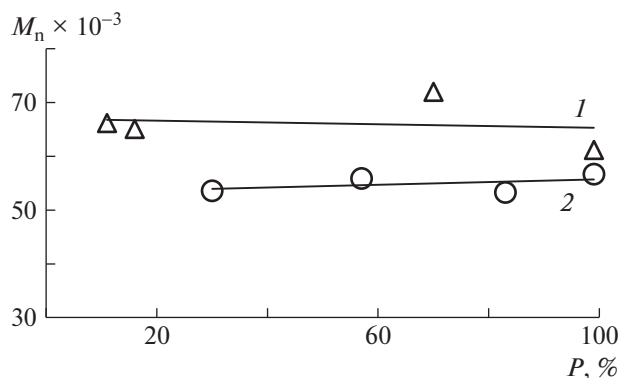


Рис. 2. Зависимость M_n ПММА от конверсии мономера при облучении светом $\lambda_{max} = 365$ нм. Мольное соотношение MMA : ЭБИБ : метиленовый синий : аскорбиновая кислота = 100 : 1 : 0.01 : 5 (1) и 100 : 1 : 0.1 : 5 (2).

амины (ПМДЭТА и Et_3N), напротив, способствуют повышению эффективности процесса синтеза полимера (рис. 3а, кривые 3 и 4).

Значения M_n образцов ПММА, полученных при соотношении MMA : ЭБИБ : метиленовый синий : $i\text{-PrNH}_2 = 100 : 1 : 0.01 : 0.5$ и $100 : 1 : 0.01 : 5$, ниже, чем в отсутствие амина (рис. 3б, кривые 1 и 2). При 0.5 мол. % $i\text{-PrNH}_2$ рост M_n наблюдается до конверсии ~20%, а затем значения M_n не изменяются. При увеличении количества $i\text{-PrNH}_2$ до 5 мол. % зависимость M_n от конверсии MMA приобретает линейный вид (рис. 3б, кривая 2). Значения $\bar{D}$ при использовании $i\text{-PrNH}_2$ остаются на уровне 1.6–1.7 вплоть до высоких значений конверсии.

Третичные Et_3N и ПМДЭТА увеличивают общую скорость полимеризации MMA и сокращают время достижения предельных степеней превращения мономера (рис. 3а, кривые 3 и 4). M_n полимера, полученного в их присутствии, практически не зависит от конверсии MMA и лишь незначительно увеличивается с ростом конверсии (рис. 3б, кривые 3 и 4). Значения $\bar{D}$ по ходу полимеризации также не изменяются и остаются на уровне 1.8–1.9 в ходе всего процесса.

Кинетические закономерности полимеризации MMA при введении аминов различного состава в условиях облучения светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм несколько отличаются от процессов полимеризации, протекающих под воздействием общего белого света (рис. 4).

Так, третичные алкиламины (Et_3N , ТЭА) и триамин (ПМДЭТА) существенно увеличивают общую скорость полимеризации MMA и уменьшают время достижения высоких степеней превращения мономера (рис. 4, кривые 1–3). N,N-

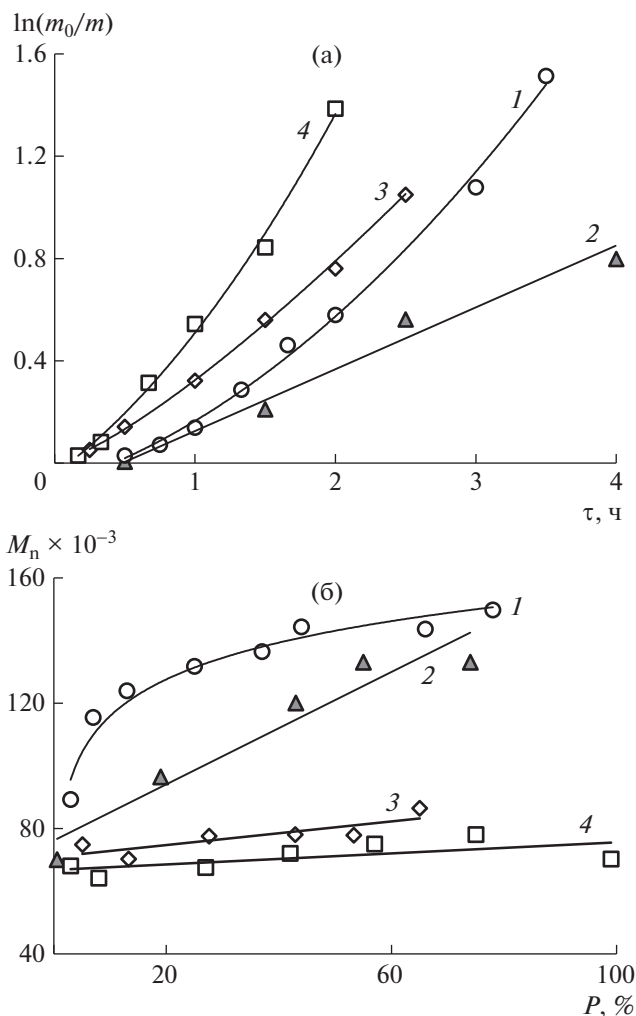


Рис. 3. Зависимости $\ln(m_0/m)$ MMA от времени синтеза (а) и M_n ПММА от конверсии мономера (б) при облучении белым светом. Мольное соотношение MMA : ЭБИБ : метиленовый синий : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1), 100 : 1 : 0.01 : 5 (2) и 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3, 4). Амины: 1 – без введения амина, 2 – $i\text{-PrNH}_2$, 3 – ПМДЭТА, 4 – Et_3N .

диметиланилин ($PhN(CH_3)_2$), обладающий более слабыми восстановительными свойствами по сравнению с триалкиламинами, практически не влияет на кинетику полимеризации (рис. 4, кривая 4). Как и следовало ожидать, в присутствии вторичного ароматического амина (Ph_2NH) скорость полимеризации снижается наиболее значительно, и степень превращения MMA за 8 ч не превышает 25% (рис. 4, кривая 8).

Как уже отмечено выше, введение восстановителей в полимеризационную систему оказывает влияние не только на кинетику полимеризации, но и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПММА. Из данных табл. 2 следует, что $\bar{D}$ полимерных образцов, полученных в при-

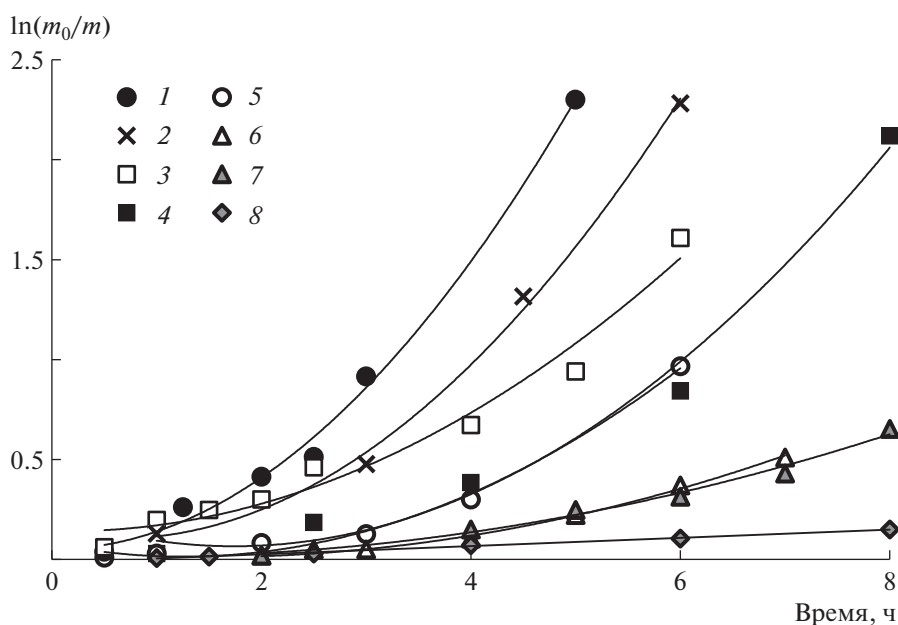


Рис. 4. Зависимость $\ln(m_0/m)$ MMA от времени синтеза при облучении светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм. Мольное соотношение MMA : ЭБИБ : метиленовый синий : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0.5. Амины: 1 – TEA, 2 – ПМДЭТА, 3 – Et₃N, 4 – PhN(CH₃)₂, 5 – без введения амина, 6 – *i*-PrNH₂, 7 – *i*-Pr₂NH, 8 – Ph₂NH.

сутствии аминов, изменяются в диапазоне от 1.6 до 2.0. При этом третичные амины наиболее перспективны в плане синтеза полимеров с относительно узким молекулярно-массовым распределением.

В случае проведения полимеризации MMA в условиях облучения светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм зависимость M_n синтезируемого полимера от конверсии при введении большинства исследуемых аминов в полимеризационную систему характеризуется двумя участками с различным темпом роста ММ. Это может быть связано с протеканием нескольких параллельных реакций с участием метиленового синего, сопровождающихся переходом его из ионной в радикальную форму. Вместе с тем при использовании третичных аминов (Et₃N, Bu₃N и ПМДЭТА) указанная зависимость носит линейный характер, типичный для процессов полимеризации, протекающих в режиме “живых” цепей [4–6].

Зависимости M_n ПММА от конверсии мономера при использовании ТЕА имеет два участка. До конверсии ~40% наблюдается линейный рост ММ, причем ход кривой практически совпадает с аналогичными зависимостями, получаемыми при введении Bu₃N и Et₃N (рис. 5, кривые 8 и 9). Однако в дальнейшем изменения ММ не происходит.

Таким образом, композиция [МС + ЭБИБ] в условиях облучения видимым светом в присутствии ряда третичных аминов способствует не

только эффективному инициированию полимеризации, но и позволяет линейно наращивать ММ полимера с конверсией. Логично предположить, что данные восстановители, как и в случае полимеризации с участием ксантовых красителей [3], позволяют проводить полимеризацию MMA по механизму MF-ATRP с восстановительным циклом гашения возбужденного состояния катализатора (см. схему 16).

Влияние соотношения компонентов каталитической системы метиленовый синий–ЭБИБ–амин на процесс полимеризации

Согласно полученным результатам, использование третичных алкиламинов при инициировании полимеризации MMA системой метиленовый синий–ЭБИБ–амин под воздействием света с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм приводит к линейному росту M_n ПММА с конверсией мономера (рис. 5), что характерно для процессов контролируемой радикальной полимеризации. В этой связи, представлялось интересным оценить влияние третичного амина на процесс полимеризации MMA при различном соотношении компонентов инициирующей системы.

На примере Bu₃N показано, что увеличение концентрации катализатора, инициатора и активатора в 10 раз при сохранении соотношения метиленовый синий : ЭБИБ : Bu₃N = 1 : 100 : 50 приводит к увеличению числа активных центров, ве-

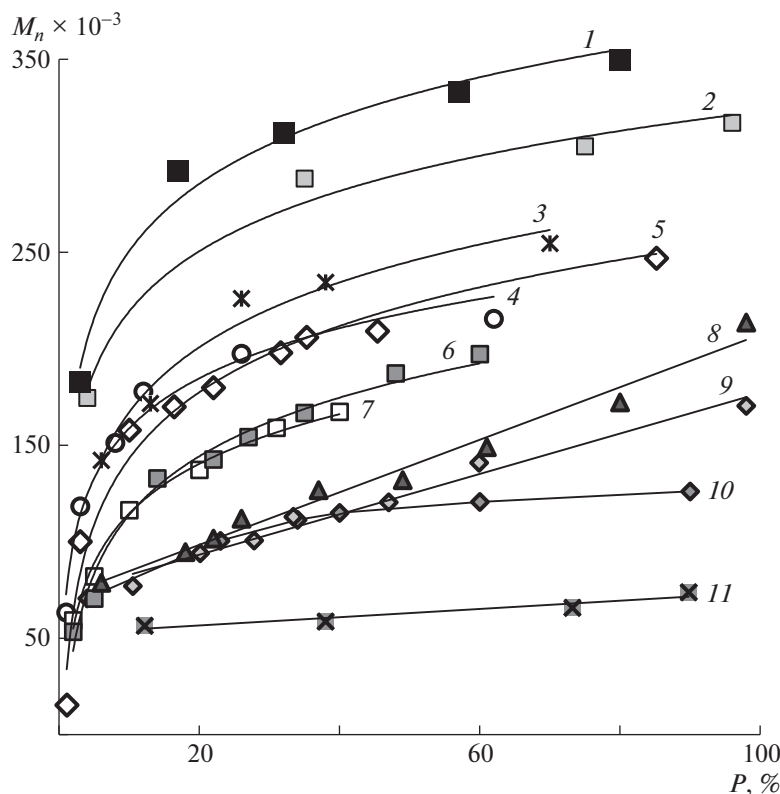


Рис. 5. Зависимость M_n ПММА от конверсии при облучении светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм. Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : метиленовый синий : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (1–3, 5–11) и 100 : 1 : 0.01 : 0 (4). Амины: 1 – Ph_2NCH_3 , 2 – $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$, 3 – PhNH_2 , 5 – OctNH_2 , 6 – $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, 7 – $i\text{-PrNH}_2$, 8 – Et_3N , 9 – Bu_3N , 10 – TEA, 11 – ПМДЭТА.

дущих полимеризацию, что, в свою очередь, способствует увеличению скорости полимеризации (рис. 6а, кривые 4 и 5) и снижению ММ полимеров. Вне зависимости от концентрации компонентов системы наблюдается линейный рост M_n с конверсией мономера.

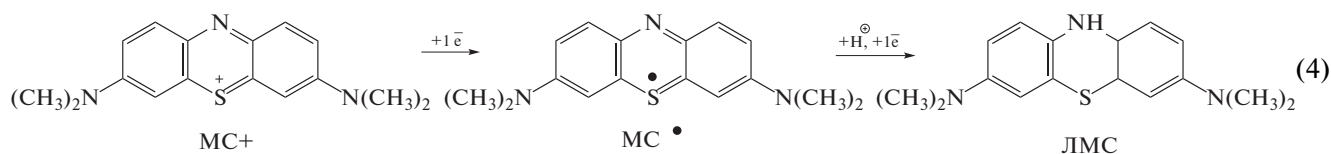
Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что каталитическая система [МС + ЭБИБ + третичный амин] способна достаточно эффективно инициировать полимеризацию ММА в условиях фотооблучения.

Вместе с тем, несмотря на линейный рост ММ с увеличением конверсии мономера, M_n получаемого ПММА выше, чем теоретически рассчитанные исходя из изначальной концентрации галогенорганического соединения. Значения $\bar{D}$ синтезированных образцов также выше, чем аналогичные параметры полимеров, получаемых в условиях

классической АТРП с участием металлокомплексов или MF-АТРП с использованием некоторых органических катализаторов [3–6]. Вероятно, это связано с тем, что в реакционной системе в условиях фотооблучения протекают несколько параллельных реакций с участием метиленового синего.

О взаимодействии компонентов каталитической системы метиленовый синий–ЭБИБ–амин

Метиленовый синий представляет собой полярное соединение с хромофорной группой, которое способно существовать в нескольких редокс-состояниях [17–22]. При этом обычно выделяют окисленную форму (МС⁺), “полувосстановленную” форму (радикал МС[•]) и восстановленную лейко-форму (ЛМС), переход между которыми возможен за счет ступенчатого восстановления:



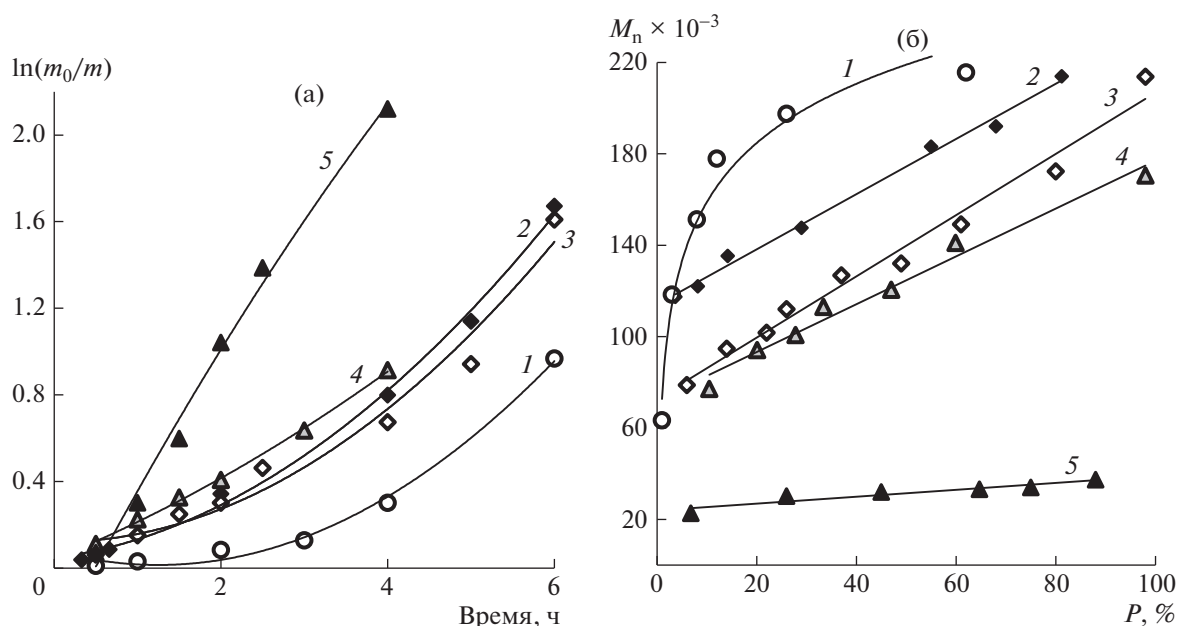
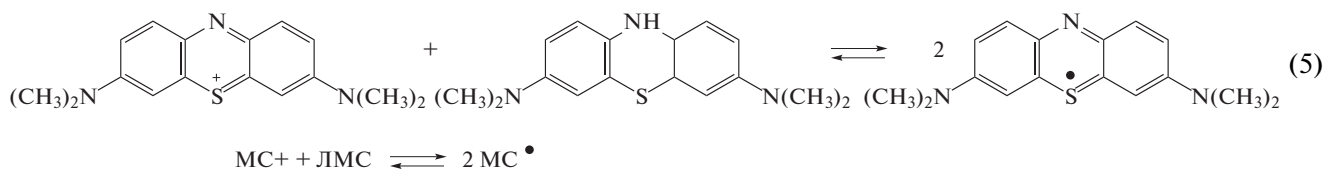


Рис. 6. Зависимости $\ln(m_0/m)$ ММА от времени синтеза (а) и M_n ПММА от конверсии мономера (б) при облучении светом с $\lambda_{max} \sim 450/510$ нм. Мольное соотношение ММА : ЭБИБ : метиленовый синий : амин = 100 : 1 : 0.01 : 0 (1), 100 : 1 : 0.01 : 1 (2), 100 : 1 : 0.01 : 0.5 (3, 4) и 100 : 10 : 0.1 : 5 (5). Амины: 1 – без амина; 2, 3 – Et_3N ; 4, 5 – Bu_3N .

“Полувосстановленная” форма нестабильна и обратимо диспропорционирует с образованием окисленной и восстановленной [16]:



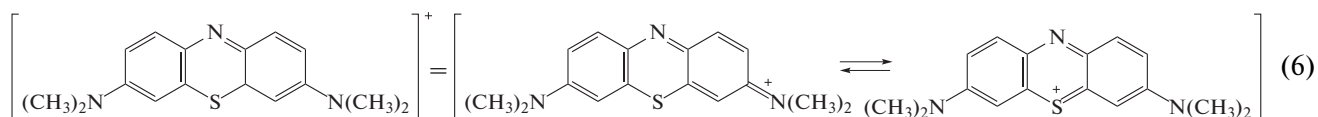
Метиленовый синий во всех редокс-формах легко протонируется, а также способен к агрегации.

Количественное соотношение различных форм метиленового синего зависит от полярности растворителя, его склонности к образованию водородных связей, а также от наличия электронодонорных добавок. Основные известные формы метиленового синего и их спектральные характеристики приведены в табл. 3 [17, 19–22].

Согласно литературным данным (табл. 3), в воде MC^+ имеет максимумы абсорбции в двух областях: в УФ-области (~ 292 и 314 нм) и в красной области ~ 614 и 660 нм. Спектры поглощения восстановленных форм обладают максимумами при разной длине волн: ~ 420 нм для $\text{MC}\cdot^+$ и 256 нм для LMC .

На рис. 7 представлены спектры поглощения метиленового синего в ДМСО, зарегистрированные при последовательном добавлении компонентов каталитической системы в условиях облучения. Спектр метиленового синего в ДМСО и смеси ДМСО–ММА (равнообъемное соотношение) аналогичен спектру в воде, он классического вида с двумя максимумами в области видимого света и двумя – в УФ-области (рис. 7, кривые 1). Полосы с $\lambda_{max} \sim 660$, 614 и 290 нм соответствуют окисленной форме метиленового синего в мономерном (MC^+) и димерном ($(2\text{MC})^{2+}$) виде, а с $\lambda_{max} \sim 330$ нм соответствуют восстановленной LMC .

Выраженный “хвост” в области 530 – 600 нм указывает на локализацию заряда в части молекул MC^+ на гетероатомном цикле [22]:



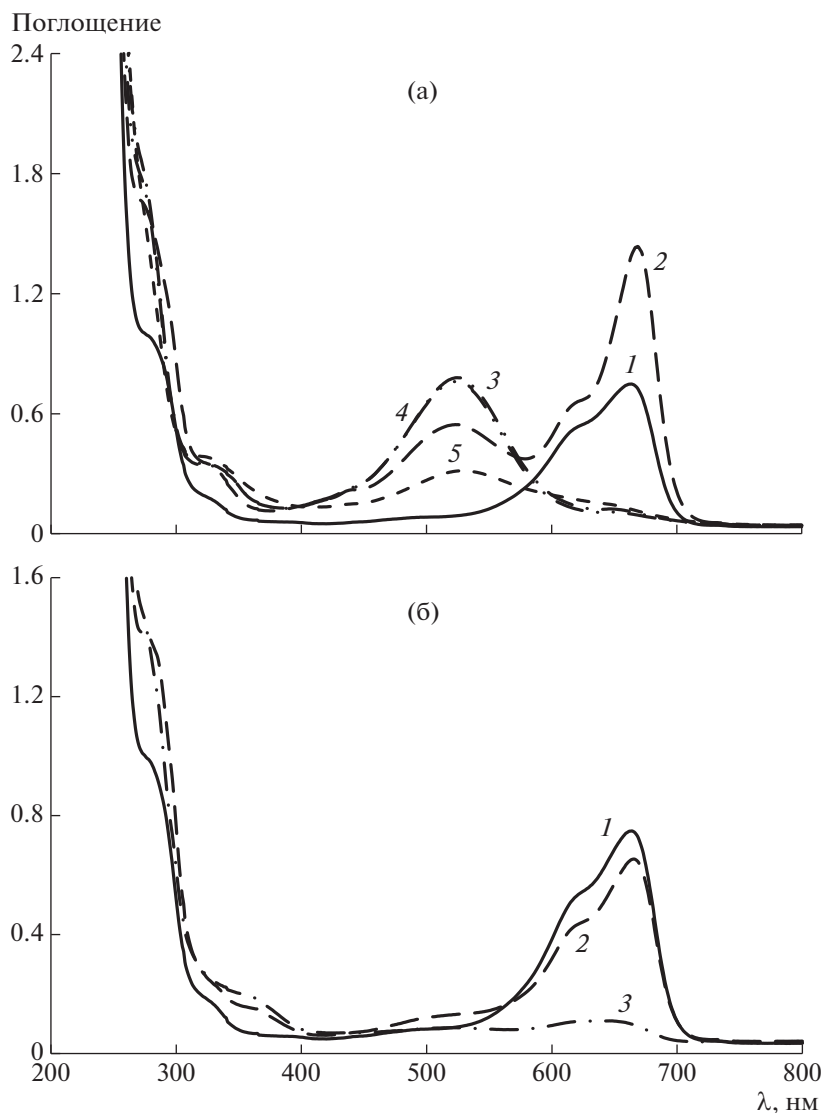


Рис. 7. Спектры поглощения метиленового синего в ДМСО. а: 1 – раствор метиленового синего, 2 – раствор метиленового синего после добавления i -PrNH₂, 3 – раствор метиленового синего с i -PrNH₂ после облучения белым светом в течение 5 мин, 4 – облученный раствор метиленового синего с i -PrNH₂ после добавления t -BuBr, 5 – раствор метиленового синего с i -PrNH₂ и t -BuBr после облучения белым светом в течение 5 мин; б: 1 – раствор метиленового синего, 2 – раствор метиленового синего после добавления Bu₃N, 3 – раствор метиленового синего с Bu₃N после облучения белым светом в течение 5 мин.

Таким образом, в растворе ДМСО до облучения метиленовый синий находится, преимущественно, в окисленной форме.

При введении i -PrNH₂ раствор метиленового синего в ДМСО становится фиолетовым. В спектре поглощения наблюдается гиперхромный эффект и появляются новые широкие полосы с $\lambda_{max} \sim 430$ и 520 нм (рис. 7а, кривая 2). После облучения общим белым светом раствор приобретает красный цвет, характерный для полувосстановленной формы МС[•]. Полосы с $\lambda_{max} \sim 610$ и 660 нм, соответствующие окисленной форме МС⁺ и

(2МС)²⁺, исчезают (рис. 7а, кривая 3). Добавление бромистого *трет*-бутила (t -BuBr) не оказывает влияния на цвет раствора и вид спектра. Однако при последующем облучении, интенсивность полосы поглощения с $\lambda_{max} \sim 520$ нм существенно снижается, а в спектре снова видна полоса с $\lambda_{max} \sim 660$ нм. При полимеризации ММА, инициируемой системой метиленовый синий–ЭБИБ– i -PrNH₂, прослеживается аналогичное изменение окраски реакционной системы, свидетельствующее об образовании радикальной формы МС[•].

При добавлении Bu_3N в спектре поглощения видно снижение интенсивности полос с $\lambda_{\text{max}} \sim 610$ и 660 нм и гиперхромный эффект для полос с $\lambda_{\text{max}} \sim 290$ и 320 нм. Кроме того, аналогично спектру с первичным амином появляется широкая малоинтенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 520$ нм (рис. 76, кривая 2). При облучении раствор метиленового синего с Bu_3N в ДМСО обесцвечивается за несколько секунд, а после выдерживания в течение 5 мин полосы поглощения в видимой области спектра практически исчезают. Добавление $t\text{-BuBr}$ с последующим облучением в течение 5–10 мин не приводит к существенному изменению вида спектра или появлению окраски раствора. Аналогичные закономерности заметны в условиях полимеризации ММА, инициируемой системой метиленовый синий–ЭБИБ– Bu_3N , в среде ДМСО.

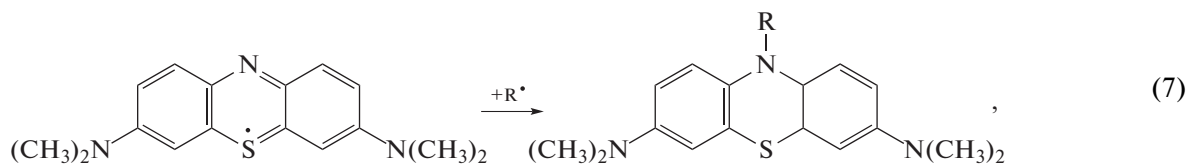
После введения аминов интенсивность пика с $\lambda_{\text{max}} \sim 320$ нм несколько возрастает, и происходит его смещение в длинноволновую область, что может свидетельствовать об образовании N-заме-

щенных производных метиленового синего в системе.

Анализ представленных спектров поглощения (рис. 7) в совокупности с литературными данными [17–22] свидетельствуют о том, что даже в присутствии избытка амина метиленовый синий может присутствовать в полимеризационной системе во всех трех редокс-состояниях (MC^+ / $\text{MC}^\bullet$ / ЛМС). Совершенно очевидно, что их реакционная способность по отношению и к алкилгалогенидам, и полимерным радикалам различна.

Так, форма ЛМС (как аналог фенотиазина) может проявлять эффективность в плане инициирования процесса при использовании света с $\lambda_{\text{max}} \sim 365$ нм. В области 400–700 нм поглощают излучение только окрашенные формы катализатора, поэтому в условиях облучения общим белым светом инициирование полимеризации обеспечивают именно формы MC^+ и $\text{MC}^\bullet$.

Также известно, что $\text{MC}^\bullet$ способен акцептировать углеродцентрированные радикалы с образованием N-замещенного тиазина [23]:



где R — олигомерный радикал.

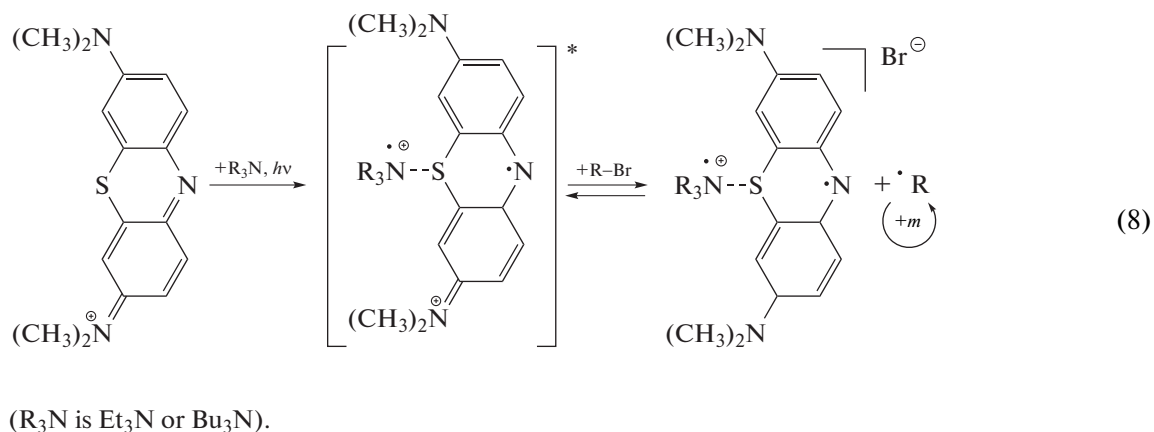
При облучении N-алкил(ацил)замещенные тиазины неустойчивы и способны к элиминированию радикалов [23], т.е. реакция (7) фактически является обратимой в условиях облучения.

При использовании аминов продукты реакции восстановления и ее обратимость определяются строением амина и его свойствами, в том числе окислительно-восстановительными [25]. Как правило, количественное соотношение $\text{MC}^\bullet$ /ЛМС зависит от скорости переноса электрона от амина к MC^+ и наличия атомов водорода в α -положении алкильного радикала амина. Первичные и вторичные алкиламины восстанавливают MC^+ до $\text{MC}^\bullet$ или ЛМС. Для третичных алкиламинов или смешанных фенилалкиламинов наиболее вероятно донирование электрона с образованием достаточно стабильных комплексов катион-радикалов соответствующего амина и $\text{MC}^\bullet$. Механизмы ступенчатого восстановления MC^+ до ЛМС и окисления ЛМС до MC^+ до сих пор остаются дискуссионными [17, 18, 20] и в значительной степени определяются конкретными условиями проведения реакции.

Радикальная природа $\text{MC}^\bullet$ создает благоприятные предпосылки для его взаимодействия с растущими макрорадикалами с образованием

спящих частиц или “мертвых” цепей [24]. Описанное поведение форм метиленового синего делает фотокаталитические системы для полимеризации довольно сложными. Особенности исследуемого процесса полимеризации определяются наличием и соотношением всех описанных форм метиленового синего, их взаимными превращениями и реакциями с инициатором, мономером и вводимыми аминами.

Очевидно, что введение третичных аминов (Et_3N и Bu_3N) при полимеризации ММА с участием композиции [MC^+ + ЭБИБ] способствует повышению эффективности фотокаталитической системы. Это выражается в увеличении скорости процесса и линейном росте M_n ПММА с повышением конверсии мономера. Согласно полученным спектрам поглощения, восстановление MC^+ проходит до $\text{MC}^\bullet$. Дополнительная стабилизация (схема 8) препятствует протеканию реакции диспропорционирования $\text{MC}^\bullet$ (схема 5), что позволяет в условиях облучения светом с $\lambda_{\text{max}} \sim 450/510$ нм наблюдать характерный для процессов контролируемой радикальной полимеризации линейный рост M_n (см. рис. 66):



(R₃N – Et₃N или Bu₃N).

Следует отметить, что обесцвечивание растворов с течением времени может свидетельствовать о полном восстановлении метиленового синего до ЛМС, что типично для циклических процессов с его участием и аминов [25], или N-алкилзамещенных аналогов [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метиленовый синий в сочетании с этил-2-бромизообутиратом в мягких температурных условиях при облучении видимым светом позволяет эффективно инициировать радикальную полимеризацию метилметакрилата. При этом введение электронодонорных активаторов различного строения способствует повышению эффективности процесса синтеза полимеров, в том числе в плане регулирования молекулярно-массовых характеристик полимеров. Это позволяет обоснованно предположить, что протекание полимеризации в режиме “живых” цепей с участием метиленового синего, этил-2-бромизообутирата и третичных алкиламинов проходит по схеме Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization с восстановительным циклом гашения возбужденного состояния катализатора. Образование в реакционной среде нескольких редокс-форм метиленового синего также дает возможность использовать для фотоинициирования полимеризации как дискретный свет с длиной волн 450–510 нм, так и общий белый свет диапазона 400–700 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 23-23-00130).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Corrigan N., Yeow J., Judzewitsch P., Xu J., Boyer C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 5170.
- Jung K., Corrigan N., Cifci M., Xu J., Seo S.E., Hawker C.J., Boyer C. // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 1903850.
- de Avila Gonçalves S., Rodrigues P.R., Pioli Vieira R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2021. V. 42. P. 2100221.
- Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. // *Prog. Polym. Science.* 2020. V. 111. P. 101311.
- Zhou Y.-N., Li J.-J., Wang T.-T., Wu Y.-Y., Luo Z.-H. // *Prog. Polym. Sci.* 2022. V. 130. P. 101555.
- Grishin D.F., Grishin I.D. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 2. P. 231.
- Theriot J.C., Lim C.-H., Yang H., Ryan M.D., Musgrave C.B., Miyake G.M. // *Science.* 2016. V. 352. P. 1082.
- Dumur F. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 126. P. 109564.
- Wu C., Corrigan N., Lim C.-H., Liu W., Miyake G., Boyer C. // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 5476.
- Gordon A.J., Ford R.A. *A Handbook of Practical Data. Techniques and References.* New York: Wiley, 1972.
- Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis* / Ed by N.P. Cheremisinoff. Westwood: Noyes Publications, 1996.
- Ribelli T.G., Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K. // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 40. № 1. P. 1800616.
- Grishin D.F., Lizyakina O.S., Vaganova L.B., Kaltenberg A.A., Grishin I.D. // *Iran. Polym. J.* 2021. V. 30. № 11. P. 1117.
- Treat N.J., Sprafke H., Kramer J.W., Clark P.G., Barton B.E., de Alaniz J.R., Fors B.P., Hawker C.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 10. P. 16096.
- Pan X., Fang C., Fantin M., Malhotra N., So Y.W., Linda A., Peteanu L.A., Isse A.A., Gennaro A., Liu P., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 7. P. 2411.
- Spencer P., Pitre S.P., McTiernan C.D., Scaiano J.C. // *ACS Omega.* 2016. V. 1. № 1. P. 66.
- Mills A., Wang J. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 1999. V. 127. P. 123.

18. *Knyazeva N.A., Grishin I.D.* // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 5. P. 590.
19. *Impert O., Katafias A., Kita P., Mill A., Pickeimicz-Graczyk A., Wrzeszcz G.* // Dalton Trans. 2003. № 3. P. 348.
20. *Morozov A.N., Fadeev G.N., Bogatov N.A.* // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Ser. Natural Sciences. 2022. № 1. P. 141.
21. *Lee S.-K., Mills A.* // Chem. Commun. 2003. V. 59. P. 2366.
22. *Fernández-Pérez A., Valdés-Solís T., Marbán G.* // Dyes Pigments. 2019. V. 161. P. 448.
23. *Galagan Y., Su W.-F.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2008. V. 195. № 2–3. P. 378.
24. *Heclik K., Duliban J., Debska B., Lubczak J.* // Int. J. Anal. Chem. 2019. Art. ID 2879869.
25. *Kayser R.H., Young R.H.* // Photochem. Photobiol. 1976. V. 24. № 5. P. 395.

УДК 541(64+515):536.1

ОБ ОТСУТСТВИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ “ЖИВОЙ” ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В СРЕДЕ С УХУДШАЮЩИМСЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ КАЧЕСТВОМ РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2023 г. С. А. Курочкин^{a,b,*}, Л. И. Махонина^a, Е. О. Перепелицина^a,
М. Л. Бубнова^a, М. П. Березин^a, В. П. Грачев^a

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук
142432 Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1, Россия

^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
105005 Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, корп. 1, Россия

*e-mail: oligo@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Методом радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола с обратимым ингибированием (в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила) в условиях ухудшающегося термодинамического качества растворителя синтезированы разветвленные полистиролы. Полученные полимеры исследованы методами эксклюзионной хроматографии в сочетании со статическим светорассеянием, озонолиза, ЯМР, дифференциальной сканирующей калориметрии. Разветвленные полимеры, полученные методом “живой” радикальной полимеризации, характеризуются пониженными величинами характеристической вязкости по сравнению с линейными аналогами. Константа уравнения Марка–Куна–Хаувинка для этих полимеров в растворе тетрагидрофурана ($a = 0.29$) подтверждает нелинейную архитектуру макромолекул и в совокупности с высоким содержанием “подвешенных” двойных связей, сравнимым по порядку величины с их теоретическим содержанием в отсутствие реакции циклизации, свидетельствуют об их разветвленном строении. Температуры стеклования разветвленных полистиролов на 20–35 градусов ниже температуры стеклования линейного полистирола.

DOI: 10.31857/S230811392370047X, EDN: VYEPSCV

Радикальная полимеризация полифункциональных мономеров, содержащих две и более двойные связи, или трехмерная радикальная полимеризация (ТРП) интенсивно развивается как один из подходов макромолекулярного дизайна для получения полимеров сложной архитектуры: сетчатые полимеры [1–10], высокоразветвленные полимеры [11–17], полимерные наногели [18, 19], звездообразные полимеры [20, 21], полимерные микросферы [22, 23], двухцепочечные полимеры [24] и другие. Вследствие протекания быстрых цепных реакций с участием свободных радикалов при синтезе таких полимеров в той или иной мере проявляется микрогетерогенный механизм ТРП [1], который обусловлен внутримолекулярной реакцией растущего полимерного радикала с “подвешенной” двойной связью, принадлежащими одной и той же макромолекуле, и сопровождается

микросинерезисом. Вероятность протекания реакции внутримолекулярной сшивки определяет долю циклических структур, оказывающих значительное влияние на свойства формирующихся полимеров. Например, переход от обычной ТРП к “живой” ТРП позволяет получать сетчатые полимеры с более гомогенной сетчатой структурой, с одной стороны, имеющие меньшую прочность [25], а с другой, характеризующиеся однородной плотностью сшивки [26, 27], низким уровнем внутренних напряжений [28], более низкой температурой стеклования [29] и т.п.

При синтезе высокоразветвленных полимеров методами трехмерной радикальной полимеризации вероятность образования циклических структур оказывает влияние как на критическую конверсию гелеобразования, величина которой обуславливает саму возможность получения рас-

творимых полимеров и их выход, так и на топологическую структуру образующихся макромолекул. Величина критической конверсии гелеобразования при наличии внутримолекулярной сшивки растет вследствие уменьшения функциональности первичных полимерных цепей и разветвленных макромолекул. Сравнение значений теоретической и экспериментальной критических конверсий гелеобразования обычно служит основой для оценки вероятности циклизации при исследуемых условиях ТРП [30]. О топологической структуре разветвленных полимеров косвенно можно судить по их гидродинамическим характеристикам – характеристическая вязкость, фактор Зимма, скейлинговые параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка и т.д. Но, к сожалению, гидродинамические характеристики не позволяют однозначно идентифицировать наличие или отсутствие циклических структур в разветвленных полимерах, поскольку и меж-, и внутримолекулярная сшивка способствуют уменьшению размеров макромолекулярного клубка. В сложных случаях, когда сравнение теоретической и экспериментальной критических конверсий гелеобразования не позволяет однозначно утверждать о вероятности циклизации, необходимы дополнительные методы оценки степени циклизации разветвленных полимеров.

В работе [17] исследованы гидродинамические характеристики разветвленных полистиролов с разным содержанием высокоразветвленной фракции. Разветвленные полистиролы получены методом “живой” радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола при одинаковых соотношениях сомономеров и агента “живой” полимеризации и разным содержанием химически инертного осадителя полистирольных цепей *n*-бутанола, содержание которого варьировалось от 0 до 50 мас. %. При этом с повышением содержания осадителя увеличивались критическая конверсия гелеобразования, среднемассовая молекулярная масса и содержание высокоразветвленной фракции. В настоящей работе для оценки вероятности циклизации исследовано влияние термодинамического качества среды и разбавления реакционной смеси на молекулярно-массовое распределение разветвленных полистиролов, количество “подвешенных” двойных связей и их температуру стеклования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Стирол очищали от гидрохинона 10%-ным водным раствором NaOH, промывали дистилли-

рованной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным CaCl_2 и перегоняли в вакууме. Дивинилбензол технический (“Aldrich”, 80 мас. % изомеров дивинилбензола в этилвинилбензоле) использовали без дополнительной очистки. Пероксид бензоила и пероксид дикумила очищали перекристаллизацией из раствора в этаноле, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО) – возгонкой. *n*-Бутанол сушили над CaO и перегоняли в вакууме. Алкоксиамин синтезировали *in situ* при 120°C, добавляя в раствор мономеров ТЕМПО и пероксид бензоила в мольном соотношении 1.2 : 1.0.

Синтез разветвленных полистиролов [17]

Разветвленные полистиролы получали методом радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола при 120°C в отсутствие и в присутствии *n*-бутанола, являющегося плохим растворителем для полистирола. Для проведения полимеризации в режиме обратимой деактивации цепи в раствор мономеров в *n*-бутаноле вводили ТЕМПО и пероксид бензоила в мольном соотношении 1.2 : 1.0. Для увеличения скорости полимеризации добавляли также высокотемпературный инициатор пероксид дикумила (0.3 мас. %). Реакционные смеси перед полимеризацией дегазировали путем многократного повторения цикла замораживание–вакуумирование–размораживание до остаточного давления не более 0.01 мм рт.ст. Полимеризацию проводили при 120°C в запаянных ампулах. Момент (время) гелеобразования t_g определяли визуально по потере текучести реакционной смеси в ампулах–спутниках. Синтез растворимых разветвленных полимеров проводили в отдельных ампулах, которые извлекали из термостата и охлаждали в холодной воде за ~60 мин до момента гелеобразования t_g , что соответствует разнице по конверсии мономеров ~2%, т.е. синтезированные полимеры получали вблизи гелеточки на примерно равном удалении от нее. В одном из синтезов с максимальным содержанием *n*-бутанола полимеризацию также останавливали за 120 мин до момента гелеобразования t_g , что соответствует разнице по конверсии мономеров ~4%. Полученные полимеры сушили от *n*-бутанола и непрореагировавших мономеров при комнатной температуре и давлении менее 10 мм.рт.ст до постоянной массы. Выход полимеров определяли гравиметрическим методом. Высокомолекулярные фракции синтезированных полистиролов получали осаждением из раствора полимера (5 мас. %) в смеси толуола (68 мас. %) и *n*-бутанола (32 мас. %), прикапывая порцию *n*-бутанола до

Таблица 1. Условия синтеза разветвленных полистиролов, время гелеобразования и средние молекулярные массы полимеров. $T = 120^\circ\text{C}$

Полимер	Стирол, мас. %	Дивинилбензол технический, мас. %	<i>n</i> -Бутанол, мас. %	t_g , мин	t , мин	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$
1	98.14	1.86	0	355	300	65.4	17.8	132
2	70.45	1.34	28.21	550	500	64.7	19.4	201
3	50.86	0.96	48.18	600	480	75.4	20.7	568
4	50.86	0.96	48.18	600	530	77.3	18.0	1600

Примечание. Содержание ТЕМПО 0.86 мас. % (по отношению к мономерам), содержание пероксида бензоила 1.11 мас. % (по отношению к мономерам), содержание пероксида дикумила 0.30 мас. % (по отношению ко всему раствору); t_g — время гелеобразования, t — время синтеза.

получения смеси толуол—*n*-бутанол, содержащей 42 мас. % *n*-бутанола в изотермических условиях (21°C), с последующей декантацией осадка и его сушкой до постоянной массы при 60°C и давлении менее 10 мм.рт.ст.

Методы исследования

Молекулярно-массовое распределение полимеров исследовали методом эксклюзионной хроматографии с помощью хроматографа “Waters Alliance GPCV 2000” (две последовательно соединенные колонки PLgel 5 μm MIXED-C, элюент ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, 35°C). Высушенные полимеры растворяли в ТГФ, раствор фильтровали через PTFE-фильтр Anator 25 (Whatman) 0.2 μm . Хроматограммы регистрировали дифференциальным рефрактометром (RI) при 900 нм и детектором многоугольного светорассеяния (MALLS) при 658 нм (DAWN HELEOS II, Wyatt). ММ полимеров определяли одноклеточным методом (SEC-RI), используя RI и калибровку по полистирольным стандартам, и двухдетекторным методом (SEC-RI-MALLS) [31] с применением концентрационного детектора RI и детектора многоугольного светорассеяния MALLS для расчета абсолютной молекулярной массы макромолекул в каждый момент времени. Хроматограммы обрабатывали с помощью программных пакетов Empower и ASTRA v. 5.3.2.20.

Содержание “подвешенных” двойных связей в полимере устанавливали методом озонолиза с помощью анализатора двойных связей АДС-4М. Полимер (~15 мг) растворяли в хлороформе и помещали в реакционный сосуд, термостатированный при 0°C . После термостатирования через полимерный раствор барботировали озono-кислородную смесь. Количество поглощенного озона

пропорционально концентрации двойных связей в растворе. Для калибровки использовали стандартный раствор стилибена.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали с помощью сверхпроводящего импульсного широкополосного двухканального спектрометра “ЯМР AVANCE III 500 MHz Bruker” (растворитель CDCl_3 , комнатная температура).

Температуру стеклования полимеров T_g и изменение теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние Δc_p определяли методом ДСК с использованием калориметра DSC30 термоаналитической системы TA4000 фирмы “Mettler Toledo” с программным обеспечением TA72PS.2. Температурную калибровку измерительной ячейки проводили с использованием безводного *n*-гептана (24.665–4 “Sigma-Aldrich”, $T_m = -90.6^\circ\text{C}$), свежеперегнанной дистиллированной воды ($T_m = -0^\circ\text{C}$) и индия (“Mettler ME-29321”, $T_m = 156.6^\circ\text{C}$). Измерения выполняли на образцах весом ~7 мг, запечатанных в стандартные алюминиевые тигли объемом 40 мкл, при постоянной скорости сканирования 5 град/мин. Температуру стеклования определяли в соответствии со стандартом ASTM E1356 как температуру средней точки между экстраполированными началом и концом стеклования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовое распределение разветвленных полистиролов, синтезированных в среде с ухудшающимся термодинамическим качеством растворителя

Синтез разветвленных полистиролов осуществляли в одинаковых условиях (табл. 1), при которых теоретическая критическая конверсия

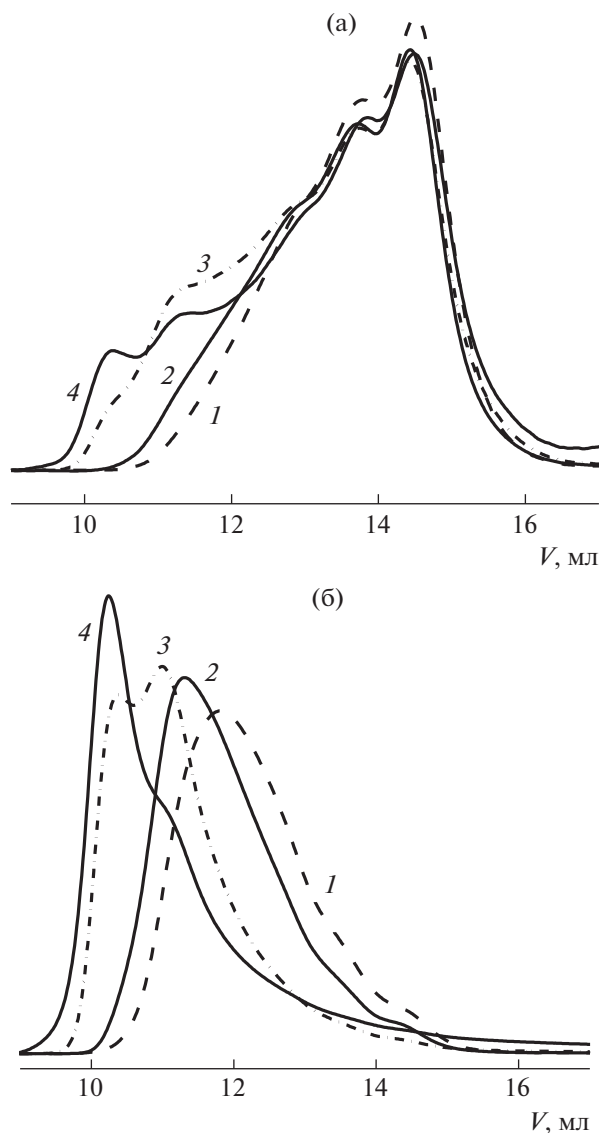


Рис. 1. Хроматограммы разветвленных полистиролов 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4), регистрируемые рефрактометрическим детектором (а) и детектором многоуглового светорассеяния при угле 90° (б). Площади под кривыми приведены к соответствующим выходам табл. 1 (а) и к единице (б).

гелеобразования $C_g = ([\text{ТЕМПО}]_0/2[\text{дивинилбензол}]_0)^{1/2} = 0.5$ (при расчете теоретической критической конверсии гелеобразования не учитываются реакции внутримолекулярной сшивки [32]). Условия синтеза отличаются только содержанием химически инертного осадителя *n*-бутанола. Именно его добавление увеличивает выход полимерного продукта при времени синтеза t , равноудаленного от момента гелеобразования t_g (ср. полимеры 1 и 4), а, следовательно, и критическую конверсию гелеобразования при разбавлении реакционной смеси осадителем.

Известно, что разбавление реакционной смеси химически инертным растворителем приводит

при ТРП к увеличению вероятности циклизации, вследствие чего обычно возрастает критическая конверсия гелеобразования. Циклизация — это внутримолекулярная сшивка, в результате которой расходуются “подвешенные” двойные связи, а средняя молекулярная масса полимера не изменяется, т.е. происходит неэффективный расход “подвешенных” двойных связей с точки зрения образования разветвленных макромолекул. Как видно на рис. 1, на котором представлены хроматографические кривые синтезированных полимеров, с повышением содержания *n*-бутанола в смеси и с приближением к гель-точке (ср. кривые 3 и 4) растет доля высокомолекулярной фрак-

ции. Кратное увеличение молекулярной массы макромолекул может происходить только в результате межмолекулярной сшивки при объединении первичных полимерных цепей и разветвленных макромолекул друг с другом. И, как предполагается, влияние *n*-бутанола на величину критической конверсии гелеобразования проявляется преимущественно не благодаря внутримолекулярной сшивке (циклизации), а за счет ухудшения термодинамического качества среды по ходу реакции из-за расходования мономеров, которые являются хорошими растворителями для полистирола. Ухудшение термодинамического качества среды приводит к недоступности части “подвешенных” двойных связей, находящихся внутри макромолекулярного клубка, вследствие компактизации его размеров, что особенно должно быть характерно для высокоразветвленных макромолекул, состоящих из большого количества первичных полимерных цепей. Это и смещает момент гелеобразования в сторону больших величин конверсии мономеров.

Значительное смещение хроматографических кривых, регистрируемых детектором многоугольного светорассеяния (рис. 1б), в сторону меньших времен элюирования дополнительно подтверждает наличие в полимерном продукте высоко-разветвленных макромолекул.

Эксклюзионный хроматограф, с помощью которого определяли молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров, снабжен также вязкостным детектором, позволяющим

Таблица 2. Характеристическая вязкость разветвленных полистиролов в растворе тетрагидрофурана ($T = 35^\circ\text{C}$) и количество в них “подвешенных” двойных связей

Полимер	$[\eta]_0$, (г/дл) $^{-1}$	g'	$c \times 10^3$, моль дв.св./г	$(M'_2)_{pol}$
1	0.209	0.38	0.20	3.6
2	0.233	0.31	0.20	3.9
3	0.316	0.20	0.15	3.1
4	—	—	0.15	2.7

Примечание. $(M'_2)_{pol}$ — среднее число “подвешенных” двойных связей на одну макромолекулу разветвленного полистирола.

определить среднюю характеристическую вязкость изучаемых полимеров в ТГФ при 35°C (табл. 2).

Для оценки степени разветвленности используют так называемый вязкостный фактор Зимма

$$g' = \frac{[\eta]_{0br}}{[\eta]_{0lin}},$$

Здесь $[\eta]_{0br}$ и $[\eta]_{0lin}$ — характеристическая вязкость разветвленного и линейного полимера одинаковой молекулярной массы.

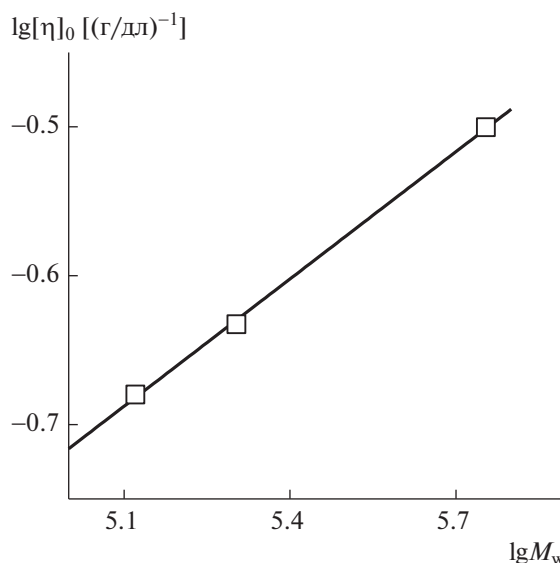


Рис. 2. Зависимость экспериментальных значений характеристической вязкости синтезированных полимеров от их молекулярной массы в ТГФ в логарифмических координатах уравнения Марка—Куна—Хаувинка. $T = 35^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики высокомолекулярных фракций разветвленных полистиролов, определенные одноклеточным (SEC-RI) и двухклеточным методами (SEC-RI-MALLS), и содержание в них “подвешенных” двойных связей

Фракция	Доля фракции, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$x^= \times 10^3$	$(M_2')_{pol}$
		SEC-RI			SEC-RI-MALLS				
3 _{hbr}	17.6	32.5	78.1	2.4	57.9	145	2.5	8.1	2.5
4 _{hbr}	58.1	48.6	478	9.8	583	2780	4.8	7.3	3.4

Примечание. $x^=$ — мольная доля мономерных звеньев с “подвешенной” двойной связью.

Значения $[\eta]_{0lin}$ находили с помощью уравнения Марка—Куна—Хаувинка

$$[\eta]_0 = K_w \times M_w^a.$$

Для расчета характеристической вязкости линейного аналога разветвленных полистиролов использовали их среднемассовую молекулярную массу M_w (табл. 1), которую определяли двухклеточным методом (SEC-RI-MALLS). Расчет производили с учетом поправки на полидисперсность синтезированных полимеров $K_w = 0.911 \times K$, где K — константа для полистирола в тетрагидрофуране при 25°C (для термодинамически хорошего растворителя изменение температуры на 10°C слабо влияет на величину характеристической вязкости полимера [33]) равная $13.63 \times 10^{-5} (\text{г/дл})^{-1}$, при параметре $a = 0.714$ [34]. Из табл. 2 следует, что средний вязкостный фактор Зимма синтезированных полимеров уменьшается с увеличением доли *n*-бутанола в системе, что явно свидетельствует об изменении степени разветвленности полимеров в ряду $1 < 2 < 3$.

По данным характеристической вязкости и среднемассовой молекулярной массы синтезированных полимеров сделана оценка констант уравнения Марка—Куна—Хаувинка (рис. 2). В ТГФ при 35°C они равны $K = 724.4 \times 10^{-5} (\text{г/дл})^{-1}$, $a = 0.29$. Отметим, что константа a , величина которой определяется изменением степени асимметрии макромолекулы в растворе при изменении молекулярной массы, существенно меньше, чем для линейных полистиролов в этих же растворителях, и заметно меньше значения 0.5, характерного для Θ -условий. Все полученные данные однозначно подтверждают нелинейную архитектуру синтезированных макромолекул.

В соответствии с теорией Флори для невзаимодействующих изолированных случайно разветвленных полимеров в Θ -условиях показатель

уравнения Марка—Куна—Хаувинка $a = 1/4$ [35, 36]. Скейлинговый параметр a для случайно разветвленных полимеров выражается комбинацией двух независимых параметров [37, 38] как $a_{br} = a_{lin} \times \rho$, где a_{lin} — скейлинговый параметр для линейного полимера (равный 1/2 в Θ -условиях); ρ — скейлинговый параметр, связывающий контурную длину разветвленного полимера с его степенью полимеризации $L \sim N^\rho$ и характеризующий топологию разветвления (контурная длина L — это средняя длина полимерной цепи между двумя концами макромолекулы; для линейного полимера контурная длина равна длине полимерной цепи). Отсюда при $a_{br} = 0.29$ и $a_{lin} = 0.714$ в ТГФ при 35°C можно рассчитать скейлинговый параметр ρ для синтезированных разветвленных полистиролов $\rho = a_{br}/a_{lin} = 0.41$. В растворе толуола синтезированные разветвленные полистиролы имеют $a_{br} = 0.43$ при 19°C [17], отсюда при $a_{lin} = 0.788$ [33] параметр $\rho = 0.55$. Необходимо отметить, что скейлинговый параметр ρ , связанный с топологией разветвления, не зависит от термодинамических свойств раствора полимера и может быть использован как универсальный параметр для характеристики синтезируемых разветвленных полимеров. Теоретическое значение ρ для случайно разветвленных полимеров равно 1/2 [38], откуда следует, что синтезированные нами полистиролы, как и ожидалось, относятся к типу случайно разветвленных.

*Количество “подвешенных” двойных связей в разветвленных полистиролах, получаемых при разном разбавлении *n*-бутанолом*

Из данных по содержанию “подвешенных” двойных связей (табл. 2), можно определить их количество в синтезированных полимерах. Видно, что ненасыщенность синтезированных полимеров высокая. В пересчете на среднечисленную

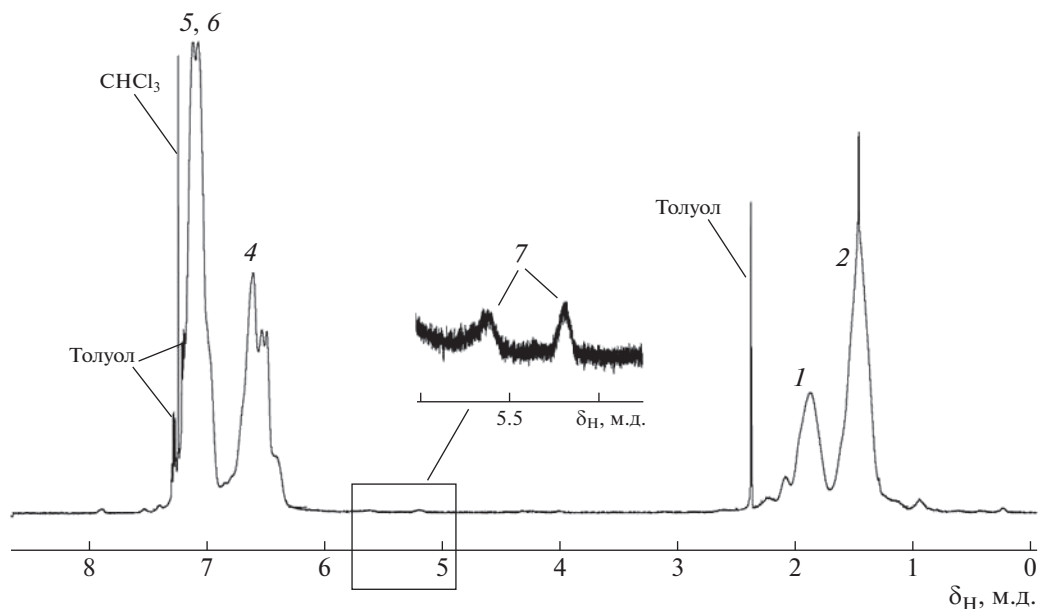


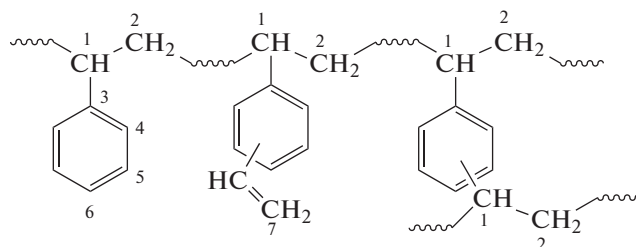
Рис. 3. Типичный спектр ЯМР ^1H раствора высокомолекулярной фракции разветвленного полистирола в CDCl_3 .

молекулярную массу M_n (RI) по формуле $(M'_2)_{\text{pol}} = c^- \times M_n$ макромолекулы содержат в среднем от 2.7 до 3.9 “подвешенных” двойных связей. При этом условия синтеза были выбраны так, чтобы на первичную полимерную цепь при полной конверсии мономера приходилось бы две молекулы дивинилбензола ($[M_2]_0 : [\text{ТЕМПО}]_0 = 2$).

Высокомолекулярные фракции разветвленных полистиролов 3 и 4 с точки зрения оценки степени циклизации представляют особый интерес, поскольку они получены при максимальном разбавлении реакционной смеси осадителем, и именно высокомолекулярная фракция содержит высокоразветвленные макромолекулы, которые состоят из семи и более первичных полимерных цепей. В табл. 3 представлены их массовые доли в полимерном продукте и молекулярно-массовые характеристики. Содержание высокомолекулярной фракции разветвленного полистирола 4, полученного вблизи геле-точки, составляет 58%, в то время как содержание высокомолекулярной фракции разветвленного полистирола 3, синтезированного при таких же условиях, но выделенного при конверсии мономеров на 2% меньше, составляет всего 18%. А их среднемассовые молекулярные массы M_w (RI-MALLS) различаются в 19 раз, что указывает на интенсификацию объединения первичных полимерных цепей и слабо-разветвленных макромолекул в высокоразветвленные макромолекулы в непосредственной близости к моменту гелеобразования в результате

реакции межмолекулярной сшивки. Появление макромолекул с большей молекулярной массой и большим содержанием “подвешенных” двойных связей может приводить к увеличению вероятности протекания реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации), что должно отражаться на существенном сокращении остаточной ненасыщенности (количества “подвешенных” двойных связей) разветвленных полимеров.

В структуру разветвленного полистирола входит три типа мономерных звеньев: звенья стирола, звенья дивинилбензола с “подвешенной” двойной связью, звенья дивинилбензола с двумя прореагировавшими двойными связями, которые могут быть как узлами сшивки между двумя разными первичными полимерными цепями, образующимися при реакции межмолекулярной сшивки, так и узлами сшивки между одной первичной полимерной цепью, образующимися при реакции внутримолекулярной сшивки



На рис. 3 представлен типичный спектр ЯМР ^1H раствора высокомолекулярной фракции раз-

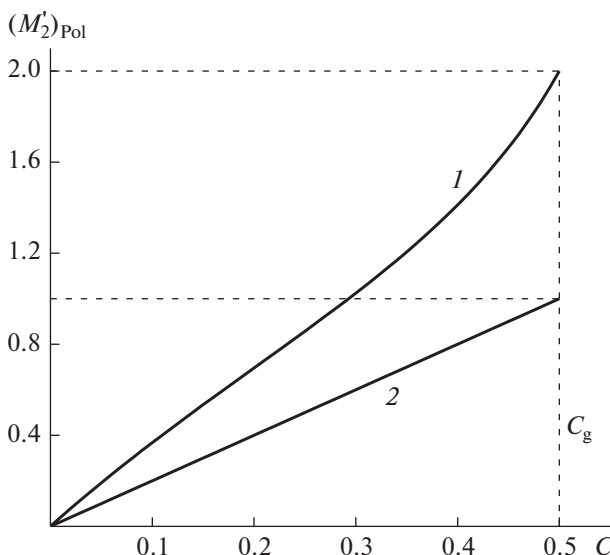


Рис. 4. Теоретическая конверсионная зависимость среднего количества “подвешенных” двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу во всем полимерном продукте (1) (расчет по уравнению (1)) и на одну необъединенную первичную полимерную цепь (2), до критической конверсии гелеобразования C_g .

ветвленного полистирола в дейтерохлороформе с указанием сигналов, относящихся к химическим сдвигам протонов при соответствующих атомах углерода, проиндексированных в структурной формуле выше. Кроме сигналов основной цепи полимера на спектре ЯМР ^1H видны сигналы “подвешенной” двойной связи 7. Из соотношения площадей сигналов ЯМР одного протона метиленовой группы 1 (1.87 м.д.) и двух протонов винильной группы 7 (5.2 м.д.) была определена мольная доля звеньев с “подвешенной” двойной связью $x^=$ (табл. 3) и соответственно с учетом среднечисленной молекулярной массы исследованных фракций M_n (RI) рассчитаны средние количества “подвешенных” двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу, равные 2.5 и 3.4 для высокомолекулярных фракций разветвленных полистиролов 3 и 4 соответственно. Поскольку разветвленные полистиролы 3 и 4 получены при разном приближении к гель-точке, а с приближением к гель-точке повышается доля высокоразветвленных макромолекул, которые содержат большее количество “подвешенных” двойных связей, вероятность реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации) должна увеличиваться. Экспериментальные данные опровергают данное предположение. Мольная доля “подвешенных” двойных связей при приближении к гель-точке практически не изменяется, а среднее количество “подвешенных” двойных связей в высокоразветвленных макромолекулах увеличивается. Это свидетельствует о том, что суще-

ственного неэффективного расходования “подвешенных” двойных связей по пути реакции циклизации не наблюдается.

Согласно теории “живой” трехмерной радикальной полимеризации в точке геля макромолекулы в среднем состоят из двух первичных полимерных цепей [32] и, согласно уравнению

$$(M'_2)_{\text{Pol}} = 2 \frac{(1-C)}{C} \left(\frac{[\text{RX}]_0}{[\text{M}_2]_0 C^2} - 1 \right)^{-1}, \quad (1)$$

в теоретической точке геля в наших условиях макромолекулы во всем полимерном продукте, который включает в себя необъединенные первичные полимерные цепи, слабоветвленные и высоковетвленные макромолекулы, в среднем должны содержать две “подвешенные” двойные связи $(M'_2)_{\text{Pol}} = 2$. В результате объединения первичных полимерных цепей в разветвленные и высоковетвленные макромолекулы в изучаемых экспериментальных условиях теоретическое среднее количество “подвешенных” двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу во всем полимерном продукте, увеличивается с конверсией двойных связей мономеров вплоть до критической конверсии гелеобразования C_g (рис. 4, кривая 1) в большей мере, чем повышается их содержание в необъединившихся первичных полимерных цепях (рис. 4, кривая 2). Поскольку массовая доля необъединенных первичных полимерных цепей остается высокой, среднее количество

“подвешенных” двойных связей в макромолекулах, учитывая и первичные полимерные цепи, не должно превышать двух, несмотря на то, что в высокоразветвленных макромолекулах их содержание существенно больше.

Однако экспериментальные данные (табл. 2) свидетельствуют о более высоком содержании “подвешенных” двойных связей. С одной стороны, это обусловлено тем, что в теории не учитывается разная реакционная способность двойных связей стирола и дивинилбензола. Константы их сополимеризации меньше единицы (например, для пары стирол— *m*-дивинилбензол они равны $r_{\text{стирол}} = r_{\text{дивинилбензол}} = 0.58$ [34]), поэтому при малых концентрациях дивинилбензола полимерная цепь должна содержать более высокую долю звеньев дивинилбензола по сравнению с его долей в смеси мономеров и, следовательно, по сравнению с теорией иметь большее количество “подвешенных” двойных связей, приходящихся на первичную полимерную цепь. С другой стороны, в теории не учитываются окклюзионные явления, т.е. недоступность “подвешенных” двойных связей, находящихся внутри макромолекулярного клубка, для растущих радикалов, что должно приводить к сохранению этих связей. В условиях полимеризации в среде с плохим термодинамическим качеством окклюзионные явления проявляются в еще большей степени, особенно для высокоразветвленных макромолекул с молекулярной массой, многократно превышающей молекулярную массу первичных полимерных цепей. В любом случае экспериментальные данные свидетельствуют о том, что синтезированные полимеры имеют высокую ненасыщенность, поэтому их степень циклизации мала (вполне вероятно даже отсутствие циклических структур), и они относятся к классу случайно разветвленных полимеров, а не микро- или наногелей.

Причиной пониженной вероятности циклизации даже при разбавлении полимеризующейся системы осадителем является медленный рост первичных полимерных цепей в режиме “живых” цепей. Благодаря этому локальная концентрация “подвешенных” двойных связей, находящихся в макромолекулярном клубке растущей полимерной цепи, на протяжении большого времени остается невысокой, следовательно, внутримолекулярная сшивка маловероятна. В то же время общая концентрация “подвешенных” двойных связей, принадлежащих одновременно растущим с самого начала процесса первичным полимерным цепям, пропорциональна относительно высокой начальной концентрации агента “живой” полимеризации и конверсии разветвляющего сомоно-

мера, в данном случае ТЕМПО и дивинилбензола соответственно. Кроме того, растущие первичные полимерные цепи большую часть времени находятся в неактивном состоянии, поэтому имеют достаточное время для диффузии к другим макромолекулярным клубкам (что повышает вероятность межмолекулярной сшивки) и для изменения своей конформации на более развернутую, при которой конец растущей полимерной цепи находится на большем удалении от “подвешенной” двойной связи той же макромолекулы. Совокупность таких кинетических и динамических факторов приводит к доминированию межмолекулярной сшивки при проведении трехмерной радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей [30], следовательно, до момента гелеобразования циклические структуры практически не образуются, что и подтверждает высокий уровень остаточной ненасыщенности в синтезированных разветвленных полистиролах. При этом даже разбавление полимеризующейся смеси осадителем, который способствует уменьшению размеров макромолекулярного клубка и повышению локальной концентрации “подвешенных” двойных связей в клубке, как следует из представленных данных, не обеспечивает преимущество внутримолекулярной циклизации.

Температура стеклования разветвленных полистиролов

Одной из важных характеристик полимерных материалов является их теплостойкость. Синтезированные полимеры были исследованы методом ДСК для определения их температур стеклования T_g , начала T_{ons} и конца T_{end} перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, изменения теплоемкости полимера при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние Δc_p (табл. 4).

Видно, что все разветвленные полистиролы характеризуются меньшей температурой стеклования по сравнению с линейным полистиролом. Разветвленный полистирол 4 с наибольшей долей высокоразветвленных макромолекул имеет температуру стеклования на 28°C ниже T_g линейного полистирола, что указывает на избыточный свободный объем разветвленного полистирола в стеклообразном состоянии. Одной из причин этого является более рыхлая упаковка полимерных цепей вблизи точек ветвления. Кроме того, если линейный полистирол с довольно широким ММР ($M_w/M_n = 11$) характеризуется узкой областью перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (всего 6°C), то разветвлен-

Таблица 4. Теплофизические характеристики разветвленных полистиролов, определенные методом ДСК

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{ons}, ^\circ\text{C}$	$T_{end}, ^\circ\text{C}$	$\Delta c_p, \text{Дж/г К}$
1	80 ± 1	74 ± 1	86 ± 1	0.39 ± 0.01
2	80 ± 1	71 ± 2	89 ± 1	0.46 ± 0.01
3	88 ± 1	83 ± 2	94 ± 1	0.29 ± 0.01
4	75 ± 1	65 ± 1	85 ± 2	0.24 ± 0.02
Линейный ПС ($M_n = 1.4 \times 10^5$, $M_w = 15 \times 10^5$)	103 ± 1	100 ± 1	106 ± 1	0.34 ± 0.01

ные полимеры переходят из стеклообразного в высокоэластическое состояние в более широком интервале температур, от 12 до 20°C. Стоит отметить, что разветвленные полистиролы 1, 2 и 4 были получены вблизи точки геля, тогда как разветвленный полистирол 3 синтезирован в условиях, аналогичных образцу 4, но время реакции меньше (табл. 1), и, как следствие, полимерный продукт содержит меньше высокоразветвленных макромолекул. Отсюда более высокая температура стеклования и узкий переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Широкий переход у полимера 4 (с высоким содержанием высокоразветвленных макромолекул) связан с тем, что он состоит из макромолекул с более широким ММР и, как следствие, с более широким распределением по количеству точек ветвления в макромолекулах.

В работе [39] исследовали влияние циклизации на температуру стеклования высокоразветвленных полистиролов, где было показано, что с увеличением степени внутримолекулярной сшивки температура стеклования возрастает. Кроме того, с повышением молекулярной массы высокоразветвленных полистиролов величина температуры стеклования запределивается, как и для линейных полистиролов. Для синтезированных нами разветвленных полистиролов наблюдается уменьшение температуры стеклования по сравнению с линейным полистиролом: с увеличением молекулярной массы температура начала стеклования имеет тенденцию к снижению. Этот экспериментальный факт дополнительно подтверждает отсутствие интенсивного протекания реакции внутримолекулярной сшивки, приводящей к образованию циклических структур в синтезированных полистиролах.

Следует также обратить внимание на то, что в целом для всех четырех разветвленных полистиролов температура стеклования отличается незначительно при довольно существенных изменениях значений среднечисловой молекулярной массы. Основываясь на теории Фокса и Флори, устанавливающей связь температуры стеклования полимера с его молекулярной массой (концентрацией концов полимерной цепи с избыточным свободным объемом) [40–42], авторы работы [43] приводят формулу для температуры стеклования дендримера или макромолекулы, имеющей несколько концов цепи:

$$T_g = T_g^\infty - (\rho N \theta / \alpha) (n_e / M),$$

где ρ – плотность, N – число Авогадро, θ – свободный объем, приходящийся на один конец цепи, α – коэффициент термического расширения свободного объема, n_e – количество концов цепи в макромолекуле, M – молекулярная масса полимера.

Для синтезированных нами разветвленных полистиролов, учитывая, что все первичные полимерные цепи имеют близкую молекулярную массу вследствие протекания радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей, количество концов цепи в макромолекуле равно удвоенному количеству первичных полимерных цепей (ППЦ)

с молекулярной массой $M_{\text{ППЦ}}$, т.е. $n_e = 2 \frac{M}{M_{\text{ППЦ}}}$,

тогда

$$T_g = T_g^\infty - (\rho N \theta / \alpha) \frac{2}{M_{\text{ППЦ}}}.$$

Из приведенного уравнения следует, что температура стеклования разветвленных полимеров,

получаемых методом трехмерной радикальной полимеризации, определяется молекулярной массой первичных полимерных цепей и не зависит от их количества, равно как и от молекулярной массы самих разветвленных полимеров. С этой точки зрения экспериментальные значения температур стеклования синтезированных разветвленных полистиролов, макромолекулы которых состоят из первичных полимерных цепей одинаковой молекулярной массы, удовлетворительно согласуются с данным выводом (температура стеклования линейного полистирола с молекулярной массой 15000 составляет $\sim 90^\circ\text{C}$ [41]), если принять во внимание множитель $(\rho N\theta/\alpha)$. Отклонения температуры стеклования разветвленных полистиролов с разным содержанием высокоразветвленной фракции от температуры стеклования линейного полистирола с молекулярной массой, равной молекулярной массе первичных полимерных цепей разветвленных полистиролов, может быть обусловлено только уменьшением коэффициента термического расширения свободного объема α , поскольку величина θ определяется химической природой конца цепи и поэтому остается неизменной, а плотность полимеров обычно не изменяется в широких пределах и для разветвленных полимеров даже уменьшается, что должно приводить к меньшим отклонениям температур стеклования от предельной величины T_g^∞ . Таким образом, понижение температуры стеклования с ростом молекулярной массы разветвленных полистиролов при постоянной молекулярной массе первичных полимерных цепей обусловлено уменьшением коэффициента α . Так как тепловое расширение тел является следствием ангармоничности тепловых колебаний частиц тела [44], уменьшение коэффициента теплового расширения вызвано снижением числа колебательных степеней свободы атомных группировок разветвленных макромолекул, особенно вблизи точек ветвления. Отсюда следует, что с увеличением количества точек ветвления в макромолекуле, сопровождающимся снижением температуры стеклования, уменьшается коэффициент термического расширения разветвленных полимеров. Изложенное заключение следует относить к предварительному, поскольку оно требует подтверждения на более широком круге разветвленных полимеров.

Уменьшение разности теплоемкостей разветвленных полистиролов в стеклообразном и высокоэластическом состоянии Δc_p (ср. полимеры 1 и 4 в табл. 4) с повышением содержания высокоразветвленных макромолекул, по-видимому, также

связано с уменьшением числа колебательных степеней свободы атомных группировок разветвленных макромолекул, так как при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое сегментальная подвижность дополнительно ограничивается узлами сшивок первичных полимерных цепей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разветвленные полистиролы, синтезированные “живой” трехмерной радикальной полимеризацией в среде с ухудшающимся термодинамическим качеством растворителя, имеют больший молекулярный вес по сравнению с полимерами, получаемыми в массе (в хорошем растворителе). Наряду с увеличением экспериментальной критической конверсии гелеобразования этот факт свидетельствует о дополнительном объединении первичных полимерных цепей и слаборазветвленных макромолекул в высокоразветвленные при синтезе разветвленных полимеров в условиях окклюдирования “подвешенных” двойных связей. Сохранение последних в полимере на уровне теоретически рассчитанного количества и выше подтверждает, что в условиях “живой” радикальной полимеризации реакция внутримолекулярной сшивки (циклизации) не является доминирующей даже при разбавлении реакционной смеси осадителем. Увеличение содержания последнего обычно сопровождается уменьшением размеров макромолекулярного клубка и, как следствие, должно приводить к повышению локальной концентрации “подвешенных” двойных связей и вероятности циклизации, чего экспериментально не наблюдается. Таким образом, в изученных условиях синтеза реакция внутримолекулярной сшивки подавлена и образуются именно высокоразветвленные макромолекулы, а не наногели, содержащие циклические структуры.

С увеличением содержания высокоразветвленных макромолекул существенно уменьшаются вязкостный фактор Зимма и константа уравнения Марка—Куна—Хауинка в растворе тетрагидрофурана $a = 0.29$. Рассчитанные из экспериментальных данных величины скейлингового параметра ρ , связывающего контурную длину разветвленного полимера с его степенью полимеризации и характеризующего топологию разветвления, близки к теоретическому значению $\rho = 0.5$ для случайно разветвленных полимеров.

Температура стеклования разветвленных полистиролов с увеличением молекулярной массы имеет тенденцию к понижению с 80 до 75°C , что

косвенно подтверждает отсутствие циклических структур в макромолекулах и демонстрирует возможности регулирования теплостойкости полимеров: температура стеклования разветвленных полимеров, синтезируемых методом трехмерной радикальной полимеризации, зависит не от их молекулярной массы, а от молекулярной массы первичной полимерной цепи.

Работа выполнена по теме государственного задания (номер государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4).

В работе использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (№ 40607).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korolev G.V. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. № 3. P. 197.
2. Korolev G.V., Bubnova M.L., Makhonina L.I., Bakova G.M. // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 7. P. 653.
3. Estrina G.A., Gur'eva L.L., Komarov B.A., Bogdanova L.M., Kurochkin S.A., Estrin Y.I. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 1. P. 1.
4. Kurmaz S.V., Grubenko G.A., Knerelman E.I., Davydova G.I., Torbov V.I., Dremova N.N. // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 2. P. 125.
5. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Gorshkova A.I., Kurochkin S.A., Knerelman E.I., Davydova G.I., Torbov V.I., Dremova N.N., Konev D.V., Kurmaz V.A., Ignatiev V.M., Emelyanova N.S. // Materials. 2021. V. 14. P. 6757.
6. Vygodskii Y.S., Volkova T.V., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Nikiforova G.G., Matieva A.M. // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 7. P. 683.
7. Chesnokov S.A., Lenshina N.A., Arsenyev M.V., Kovylin R.S., Baten'kin M.A., Poddelsky A.I., Abakumov G.A. // Appl. Organometal. Chem. 2017. V. 31. № 2. e3553.
8. Novakov I.A., Vygodskii Y.S., Vaniev M.A., Volkova T.V., Lukyanichev V.V., Sidorenko N.V. // Polymer Science A. 2007. V. 49. № 4. P. 388.
9. Liao W., Liao Q., Xiong Y., Li Z., Tang H. // J. Photochem. Photobiol. A. 2023. V. 435. 114297.
10. Li Q., Tang L., Xia Y., Li B. // Macromol. Rapid Commun. 2013. V. 34. № 2. P. 185.
11. Si C., Hu G., Jiang W., Sun P., Cao J., Ji R., Li A., Zhang Q. // Biomacromolecules. 2022. V. 23. № 10. P. 4327.
12. Kurmaz S.V., Ivanova I.I., Fadeeva N.V., Perepelitsina E.O., Lapshina M.A., Balakina A.A., Terent'ev A.A. // Polymer Science A. 2022. V. 64. № 5. P. 434.
13. Qiang R., Fanghong G., Chunlin L., Guangqun Z., Bibiao J., Chao L., Yunhui C. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 10. P. 2573.
14. Li W., Yoon J.A., Zhong M., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 9. P. 3270.
15. Yang H.-J., Jiang B.-B., Huang W.-Y., Zhang D.-L., Kong L.-Z., Chen J.-H., Liu C.-L., Gong F.-H., Yu Q., Yang Y. // Macromolecules. 2009. V. 42. № 16. P. 5976.
16. Kurochkin S.A., Silant'ev M.A., Perepelitsyna E.O., Grachev V.P. // Eur. Polym. J. 2014. V. 57. P. 202.
17. Kurochkin S.A., Makhonina L.I., Vasil'ev S.G., Perepelitsina E.O., Zabrodin V.A., Bubnova M.L., Volkov V.I., Grachev V.P. // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 5. P. 613.
18. Liu G., Qui Q., An Z. // Polym. Chem. 2012. V. 3. № 2. P. 504.
19. Shen W., Chang Y., Liu G., Wang H., Cao A., An Z. // Macromolecules. 2011. V. 44. № 8. P. 2524.
20. van Ruymbeke E., Muliawan E.B., Vlassopoulos D., Gao H., Matyjaszewski K. // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. № 4. P. 746.
21. Shi X., Miao M., An Z. // Polym. Chem. 2013. V. 4. № 6. P. 1950.
22. Tan J., Rao X., Wu X., Deng H., Yang J., Zeng Z. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 21. P. 8790.
23. Pan G., Zhang Y., Guo X., Li C., Zhang H. // Biosens. Bioelectron. 2010. V. 26. № 3. P. 976.
24. Abe M., Kametani Y., Uemura T. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 4. P. 2448.
25. Korolev G.V., Kochneva I.S., Bakova G.M., Berezin M.P., Makhonina L.I. // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 9. P. 936.
26. Huang J., Wang W.-J., Li B.-G., Zhu S. // Macromol. Mater. Eng. 2013. V. 298. № 4. P. 391.
27. Ercole F., Thissen H., Tsang K., Evans R.A., Forsythe J.S. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 20. P. 8387.
28. Park H.Y., Kloxin C.J., Fordney M.F., Bowman C.N. // Dental Mater. 2012. V. 28. № 8. P. 888.
29. Yu Q., Zhou M., Ding Y., Jiang B., Zhu S. // Polymer. 2007. V. 48. № 24. P. 7058.
30. Kurochkin S.A., Grachev V.P. // Polym. Sci. C. 2015. V. 57. № 1. P. 20.
31. Wyatt P.J. // Anal. Chim. Acta. 1993. V. 272. № 1. P. 1.
32. Kurochkin S.A. // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 1–2. P. 109.
33. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
34. Polymer Handbook. 4 ed. / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke; ass. ed. by A. Abe, D.R. Bloch. New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 1998.
35. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12. P. 1301.

36. *De Gennes P.-G.* // *Biopolymers*. 1968. V. 6. № 5. P. 715.
37. *Everaers R., Grosberg A.Y., Rubinstein M., Rosa A.* // *Soft Matter*. 2017. V. 13. P. 1223.
38. *Rosa A., Everaers R.* // *Phys. Rev. E*. 2017. V. 95. № 1. 012117.
39. *Akabori K.-I., Atarashi H., Ozawa M., Nagamura T., Tanaka K.* // *Polymer*. 2009. V. 50. № 20. P. 4868.
40. *Fox Jr., Thomas G., Flory P.J.* // *J. Appl. Phys.* 1950. V. 21. № 21. P. 581.
41. *Bueche F.* *Physical Properties of Polymers*. New York: Interscience, 1962.
42. *Привалко В.П.* Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
43. *Wooley K.L., Hawker C.J., Pochan J.M., Frechet J.M.J.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 7. P. 1514.
44. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.

УДК 541.64:547.995

ИЗУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНОГО ДЕЙСТВИЯ ХИТОЗАНОВОГО ПОКРЫТИЯ, ДОПИРОВАННОГО ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ХИНОЛИНАМИ

© 2023 г. И. С. Чашин^{a,*}, Е. И. Перепёлкин^{a,b}, В. И. Дяченко^a

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

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

*e-mail: chaschin@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

На основе хитозана и вновь синтезированного соединения фторхинолинового ряда — 5-диметиламинометил-7-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметил-этил)хинолин-8-ола получен новый композит. Проведен сравнительный анализ его антимикробной активности с другими хитозановыми композитами, содержащими в своем составе применяемые в современной медицине такие антибиотики, как тетрациклин, ванкомицин и ципрофлоксацин. Продемонстрирована высокая эффективность 5-диметиламинометил-7-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметил-этил)хинолин-8-ола при подавлении роста *Staphylococcus Aureus*. Установлена возможность получения хитозановых наночастиц, допированных новым композитом, для применения их в качестве “интеллектуального” покрытия биопротезов клапанов сердца, в том числе с использованием угольной кислоты. Найден подход, позволяющий формировать гибридный биоматрикс на основе стабилизированного глутаровым альдегидом ксеногенного перикарда с ковалентно привязанным к нему полимерным “экраном” из хитозановых наночастиц как нано(микро)контейнеров с антимикробными агентами. Методом ионного гелирования синтезированы стабильные наночастицы хитозана, допированные новым композитом, что подтверждается высоким значением дзета-потенциала ($|\zeta| \sim 45$ мВ). С помощью микроскопии высокого разрешения идентифицировано ультратонкое покрытие из полимерных сферических наночастиц (~70 нм), имеющих высокую адгезию к коллагеновым фибриллам. Показана возможность реализации индуцированного изменением pH среды “умного” антимикробного ответа данного биопокрывтия за счет вариантов конформации (раскручивания) полимерных наночастиц хитозана и высвобождения цидных агентов в случае роста патогена на его поверхности.

DOI: 10.31857/S2308113923700444, EDN: WZKYDB

ВВЕДЕНИЕ

Разработка эффективных антибактериальных покрытий пролонгированного действия для кардиоимплантатов имеет большое научное и социальное значение. В современной кардиохирургии с растущей интенсивностью применяют ксеногенные биологические протезы клапанов сердца, основу которых составляет достаточно прочный и эластичный материал — бычий перикард, сшитый глутаровым альдегидом [1]. Для увеличения продолжительности срока службы биопротезов и улучшения их механических характеристик весьма перспективно выглядит концепция создания защитного экрана, маскирующего свободные альдегидные группы, являющиеся инициаторами кальциноза [2], и коллагеновые фибриллы оттока крови.

Для получения протекторного покрытия на биопротезах применяют биосовместимый поли-

мер хитозан, способный маскировать остаточные альдегидные группы и обладающий антимикробными свойствами [3]. Благодаря полимерной структуре хитозана, можно значительно усилить антимикробные свойства протекторного покрытия, а также ввести программируемую антимикробную активность, которая “включается” при инфицировании ткани биопротеза. Действительно, подход усиления антимикробной активности с помощью нано- и микрочастиц хитозана выглядит очень интересным. Так, микрочастицы хитозана, синтезированные методом ионного гелеобразования, способны к высокоэффективному антимикробному воздействию на различные патогены, включая клинически устойчивые к антибиотикам даже при нейтральном pH, когда хитозан теряет антимикробную активность [4, 5]. Предположительно, микрочастицы хитозана связываются с белком внешней мембраны OmpA че-

рез водород, а также с липополисахаридами путем ионного взаимодействия, вызывая тем самым уничтожение бактерий [4]. Более того, микрочастицы хитозана не способствуют резистентности бактерий и не вызывают перекрестной резистентности, что является причиной множественной лекарственной устойчивости — одной из главных проблем для многих антибиотиков [5]. Высокая плотность положительного заряда наночастиц хитозана приводит к более сильному связыванию с отрицательно заряженной поверхностью бактерий [6, 7].

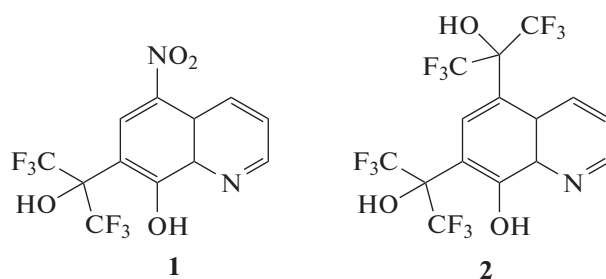
Наночастица хитозана также может быть использована в качестве эффективного наноразмерного контейнера, инкапсулированного (допированного) бактерицидными агентами, такими как антибиотики, пептиды или белки, а также различными синтетическими и природными соединениями [8–11]. Такой подход позволяет, с одной стороны, усилить антимикробные свойства хитозанового покрытия, а с другой — сохраняет биосовместимость протекторного покрытия за счет реализации подхода “интеллектуального” реагирования. При этом высвобождение потенциально цитотоксичных веществ происходит только в момент роста патогенной биопленки.

Основываясь на литературных данных, можно предположить, что хитозановое покрытие с наночастицами хитозана будет обладать более выраженной антимикробной и противогрибковой активностью по сравнению с простым хитозановым покрытием. Это достигается благодаря значительному увеличению площади поверхности, создаваемой полимерным покрытием, и возможностью допировать частицы антимикробными веществами.

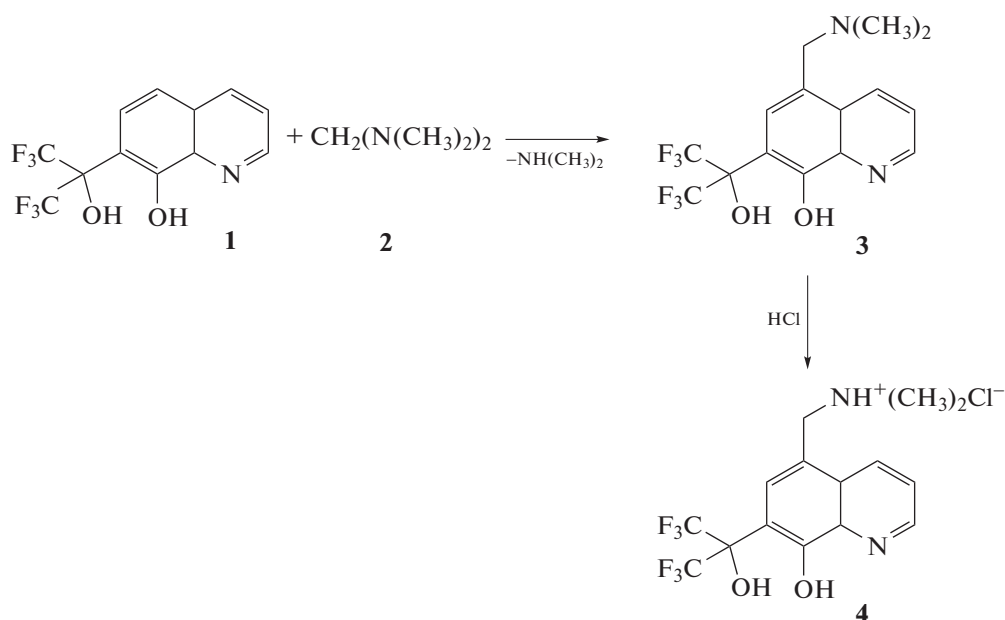
К сожалению, большинство высокоэффективных антибиотиков, в силу своей высокой лабиль-

ности (гидролиза, окисления и т.д.), малостабильны, поэтому быстро теряют эффективность. Поиск новых антибактериальных средств, не подверженных деградации в организме человека на протяжении длительного периода времени, является важной задачей.

Ранее было показано, что 5-нитро- и 5-гексафторизопропилокси-замещенные 7-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметилэтил)-8-хинолины (**1**, **2**) соответственно обладают высокой антибактериальной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий [12, 13]. При этом соединения **1** и **2** являются малотоксичными, но, к сожалению, не растворимыми в воде, что существенно усложняет получение на их основе функциональных композитов:



Таким образом, была поставлена задача представить близкое к **1**, **2** по структуре соединение (**3**), в молекуле которого вместо нитро- или гексафторизопропанольной группы в пятом положении находился бы заместитель $(\text{Alk})_2\text{NCH}_2$. Переведение соединения **3** (где $\text{Alk}=\text{CH}_3$) в хлоргидрат (**4**) позволило бы добиться его растворимости в воде и, естественно, цитоплазме бактериальной клетки, в значительной степени положительно отразившись на его бактерицидных свойствах:



Разработка гибридных биоматериалов с биосовместимым полимерным покрытием и введенными в покрытие антимикробными агентами предстает важной задачей с точки зрения решения проблемы послеоперационного эндокардита, который является причиной осложнений в 1.4–3.1% случаев после протезирования клапанов сердца и до сих пор создает сложности в кардиохирургии [14]. Ранее [15] была продемонстрирована эффективность подхода объединения двух природных полимеров (коллаген перикарда и хитозан) в один гибридный биокомпозит с расширенной функциональностью в биосовместимом, экологичном и самонейтрализующемся растворе угольной кислоты, позволяющем, кроме того, адсорбировать покрытие в большем количестве за счет высокого давления. Свойство самонейтрализации угольной кислоты, при сбросе давления после нанесения покрытия, устранит проблему остаточного растворителя, обеспечив тем самым абсолютную биосовместимость антибактериальных гибридных матриц, применяемых в кардиохирургии.

Целью настоящей работы является синтез по реакции Манниха [11] нового соединения ряда хинолина — 5-диметиламинометил-7-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметил-этил)-хинолин-8-ола (3); получение на его основе хитозанового композита, а также изучение структуры и антимикробных свойств биокомпозита, представляющего собой коллагеновую матрицу перикарда с покрытием из наночастиц хитозана с новым соединением, нанесенными из биологически безопасной угольной кислоты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

В работе использовали гексафторацетон (98%) производства “P&M Invest Ltd.” (Россия); 8-оксихинолин (99%), N,N,N,N-тетраметилдиаминметан (99%) и хитозановый порошок с каталожным номером 448877 (молекулярная масса $M_w = 1300$ кг/моль, степень деацетилирования СД = 73%) фирмы “Sigma-Aldrich” (США); CO_2 высокой чистоты (99.995%) Московского газоперерабатывающего завода; воду, которую специально очищали непосредственно перед каждым экспериментом на установке “Millipore” Milli-Q. Также применяли триполифосфат натрия (ТПП) с каталожным номером 238503 (“Sigma-Aldrich”, США) в качестве сшивающего агента. На протяжении всего эксперимента использовали сверхчистый CO_2 и свежую деионизированную воду (“Milli-Q Synthesis”, США).

Основой для биокомпозита служил химически фиксированный в 0.625% растворе плутарового альдегида (ГА) ксеноперикард телят. Образцы

коллагеновой ткани крупного рогатого скота стабилизировали и стерилизовали методом, применяемым в хирургической практике в Научном центре сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева. Как правило, он включает первичную очистку перикарда, его стабилизацию в водном растворе 0.625% ГА, промывку 1%-ным раствором додецилсульфата натрия и HEPES-буфером. Матрицы хранили в водном растворе 0.625% ГА. Перед использованием образцы перикарда разрезали на квадраты размером 1×1 см и промывали стерильным физраствором.

В работе задействовали экспериментальную установку, состоящую из генератора высокого давления (“TharTechnologies”, США), который закачивает CO_2 в самодельный стальной автоклав через набор капилляров. Такая установка может выдерживать давление до 80 МПа.

Синтез 5-диметиламинометил-7-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметил-этил)-хинолин-8-ола

Для реализации синтеза целевого 5-диметиламинометил-7-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметил-этил)-хинолин-8-ола (АФОХ, соединение 3) по реакции Манниха осуществляли аминометилирование 8-оксихинолина (1) N,N,N,N-тетраметилметандиамин (2) при кипячении в метаноле (схема). Исходным веществом служил 7-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметил-этил)-8-хинолин, который получали из гексафторацетона и хинолин-8-ола, как описано в работе [16]. В круглодонную коническую колбу на 20 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и магнитной мешалкой с нагревом, помещали 1.51 г (5 ммоль) 8-оксихинолина, 4 мл абсолютного метанола и 0.7 г (7 ммоль) N,N,N,N-тетраметилметандиамина. Реакционную массу кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 ч. Затем колбу охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 80%-ным водным метанолом и сушили в вакууме над P_2O_5 . Получали 1.2 г (67.8%) белого кристаллического вещества; $T_{\text{пл}} = 163\text{--}164^\circ\text{C}$.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{19}F АФОХ регистрировали в $\text{D}_6\text{-DMSO}$ на спектрометре “Bruker Avance-400” с рабочими частотами 400 и 376 МГц соответственно. Хим. сдвиги в спектрах ЯМР ^1H приведены в шкале δ (м.д.) относительно остаточных протонов $\text{D}_6\text{-DMSO}$, в спектрах ЯМР ^{19}F — в м.д. относительно $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (внешний стандарт); константы спин-спинового взаимодействия — в Гц. Масс-спектр электронного удара снимали на квадрупольном масс-спектрометре “FINNIGAN MAT INCOS 50”. Прямой ввод, электронный удар, энергия ионизации 70 эВ.

Спектр ЯМР ^1H (D_6 -ДМСО; δ_{H} , м.д.; $J/\text{Гц}$): 9.27 (уш.с, 1H, OH); 8.60 (д, 1H, H^2 , $^3J_{\text{H-H}} = 4$); 8.39 (д, 1H, H^4 , $^3J_{\text{H-H}} = 8$); 7.36 (дд, 1H, H^3 , $^3J_{\text{H-H}^4} = 8$, $^3J_{\text{H-H}^2} = 4$); 7.21 (с, 1H, H^6); 3.79 (с, 2H, CH_2); 2.28 (с, 6H, 2CH_3). Спектр ЯМР ^{19}F (D_6 -ДМСО; δ_{F} , м.д.; $J/\text{Гц}$): 2.51 (с, 6F, 2CF_3). Масс-спектр, m/z , (%): 368(34) [M^+], 324(100), 255(10), 242(6), 186(4), 172(4), 157(4), 129(4), 69(4), 58(14), 44(13):

Для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$	C	H	N	F
Найдено, %:	49.14	3.76	8.01	30.56
Вычислено, %:	48.92	3.83	7.61	30.95

Новое соединение 3 растворимо в полярных органических растворителях. За счет третичной аминогруппы, способной к солеобразованию, оно также растворимо в слабокислой водной среде.

Синтез композитов хитозана с тетрациклином, ванкомицином и ципрофлоксацином

К 1%-му раствору хитозана в уксусной кислоте при интенсивном перемешивании прикапывали гидрохлорид тетрациклина (хитозан/ТЕТ), гидрохлорид ванкомицина (хитозан/ВАНК), гидрохлорид ципрофлоксацина (хитозан/ЦИП) и гидрохлорид АФОХ (хитозан/АФОХ) так, чтобы их молярное соотношение составляло 20 : 1. Далее пленки высушивали в чашках Петри при 50°C и нейтрализовали в 1 моль/л водном растворе NaOH. Для выявления возможности получения композитных хитозановых пленок с помощью угольной кислоты и дальнейшего изучения антимикробных свойств таких пленок, была получена пленка из хитозана, растворенного в угольной кислоте с добавлением тетрациклина. Растворение хитозана в угольной кислоте проводили следующим образом. Навеску хитозана (150 мг) погружали в герметичный стальной реактор объемом 30 мл, добавляли воду Milli-Q объемом 15 мл. После чего реактор герметизировали, нагнетали CO_2 со скоростью нагнетания 10 г/мин до давления 30 МПа и ставили на магнитную мешалку (с частотой вращения 200–300 об/мин) в течение 5–7 суток при температуре $23\text{--}25^\circ\text{C}$. По истечении указанного времени реактор декомпрессируют, разгерметизировали и при интенсивном перемешивании прикапывали к полученному 1%-му раствору хитозана гидрохлорид тетрациклина так, чтобы их молярное соотношение было 20 : 1. Затем пленку высушивали в чашке Петри без какой-либо дальнейшей нейтрализации, в силу самонейтрализации угольной кислоты при образовании пленки.

Синтез наночастиц хитозана, допированных АФОХ

В реактор высокого давления помещали 100 мг хитозана, добавляли 15 мл воды и магнитную мешалку. В реактор накачивали CO_2 со скоростью потока 10 г/мин до давления 30 МПа. Хитозан растворяли при температуре 25°C и перемешивании в течение 5 суток. Затем реактор медленно декомпрессируют до атмосферного давления в течение 1 ч. После вскрытия реактора при интенсивном перемешивании прикапывали гидрохлорид АФОХ так, чтобы их молярное соотношение составляло 20 : 1. Также в реактор при перемешивании прикапывали 1 мл водного раствора триполифосфата натрия, чтобы соотношение хитозана к ТПП составляло 6 : 1. Далее реактор герметично закрывали и закачивали CO_2 до 30 МПа. Экспозицию выдерживали при 25°C и перемешивании в течение 4 суток. После медленной декомпрессии раствор наночастиц хитозана допированных АФОХ (хитозан/АФОХ) использовали для физико-химического анализа.

Нанесение покрытия из наночастиц хитозан/АФОХ на перикард из раствора в угольной кислоте

Образцы ксеноперикарда помещали в автоклав, содержащий водную суспензию наночастиц хитозан/АФОХ. Затем реактор герметизировали, и в него закачали 30 МПа CO_2 со скоростью потока 10 г/мин. Экспозицию осуществляли в течение 3 ч при температуре 25°C . После экспозиции автоклав медленно декомпрессируют и извлекали образцы перикарда для дальнейших исследований структуры и свойств.

Спектроскопия ИК НПВО и в УФ-области

Исследования методом ИК НПВО-спектроскопии проводили с помощью прибора “Thermo Nicolet IS5 FT-IR” с приставкой “ID5 ATR” (алмазный кристалл).

УФ-спектры образцов снимали с помощью спектрофотометра “HeliosAlpha” (“Thermo Spectronic”, США) в кварцевой кювете с шагом 1 нм в диапазоне длины волн 190–850 нм.

Анализ дзета-потенциала и размеров нанокомпозитов

Анализ осуществляли с помощью анализатора частиц “Malvern Zeta Sizer Nano ZS” (“Malvern Instruments Ltd.”, Великобритания) методом динамического рассеяния света (ДРС). В качестве падающего луча использовали лазер He–Ne мощностью 22 мВ (длина волны 632.8 нм). Функции распределения времени релаксации и гидродинамические радиусы рассчитывали с применением пакета анализа “CONTIN data”. Все эксперимен-

ты по динамическому рассеянию света проводили при углах рассеяния 40° – 150° .

Атомно-силовая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия поверхности перикарда с композитным хитозановым покрытием

Наночастицы хитозан/АФОХ адсорбировали на подложку из свежесколотой слюды из раствора в угольной кислоте в соответствии с приведенной выше методикой за исключением того, что использовали небольшую концентрацию полимеров для хитозана (0.2 г/л). В реактор погружали свежесколотый с обеих сторон кусочек слюды с площадью поверхности ~ 1.5 см². Выдержку слюдяной подложки проводили в течение 3–4 ч при постоянной температуре 23–25°C и давлении 30 МПа. Экспозицию завершали довольно медленной декомпрессией: полное удаление CO₂ из реактора занимало ~ 15 мин при скорости декомпрессии 0.3 г/мин. Далее субстрат извлекали из разобранного реактора и сканировали с помощью АСМ.

Наблюдения АСМ вели в “tapping-mode” режиме на воздухе при комнатных условиях (относительная влажность ~ 40 – 60%) с использованием многорежимного микроскопа с контроллером “Nanoscope-III” (“Digital Instruments”, США). АСМ-изображения собирали с информационной плотностью 512×512 точек при частоте сканирования 1 Гц. Использовали кремниевые кантилеверы “NCH-W” (“NanoWorld AG”, Швейцария) с резонансной частотой ~ 320 кГц. Редактирование изображений АСМ и анализ, включая измерения высоты, выполняли с помощью программного обеспечения “Gwyddion” (Чешский институт метрологии, Чехия). Чтобы надежно оценить высоту и размеры нанесенных наночастиц над уровнем подложки, выполняли множество повторяющихся измерений ($N = 200$) в разных местах образца, после чего применяли процедуру усреднения.

Нанесение наночастиц хитозан/АФОХ на модельную подложку осуществляли аналогично нанесению на биоматрицу (описано выше).

Морфологию внешней и внутренней сторон коллагеновых волокон изучали с помощью микроскопа “Hitachi SU 8000”. Подход к оптимизации аналитических измерений был представлен ранее в работе [17]. Перед сканированием образцы наклеивали на алюминиевую заготовку толщиной 25 мм и наносили проводящий слой металла (Au : Pd = 60 : 40) толщиной ~ 10 нм с применением техники магнетронного напыления [18]. Морфологию образцов исследовали с учетом поверхностных эффектов проводящего металлического слоя. Изображения получали на рабочем

расстоянии 8–10 мм в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2–20 кВ.

Исследование антимикробности композитов хитозана с антибиотиками методом определения зоны лизиса

Для подтверждения антимикробной активности выполняли исследования полученных композитных пленок хитозана с антибиотиками, а также с АФОХ и чистым хитозаном в качестве контрольного образца. Образцы получали методом полива из раствора уксусной кислоты и угольной кислоты (для одной из пленок с тетрациклином). Антимикробную активность оценивали по зоне лизиса вокруг образцов пленок размером 1×1 см, помещенных на плотную питательную среду с посеянным газоном музейным штаммом (ATCC 29213) тест-культуры – *Staphylococcus aureus*.

Антимикробное изучение перикарда с покрытием из наночастиц хитозан/АФОХ

Оценку бактериальной адгезии и выживаемости модифицированных и контролируемых образцов коллагеновых перикардиальных матриц проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 11737-1-2012. Для выявления антимикробного ответа биоматрицы с покрытием из наночастиц хитозан/АФОХ выполняли сравнительный анализ количества бактерий, инкубированных на матрицах и образовавшихся после кратковременной инкубации (через 4 ч – “Адгезия”) и длительной (через 24 ч – “Выживаемость”). В качестве тест-культуры выбрали клинический штамм обеих грамположительных бактерий: *S. Aureus* (MSSA, штамм ATCC 29213). Выбор этого вида бактерий в исследовании был обусловлен тем фактом, что он чаще всего вызывает послеоперационный эндокардит имплантатов.

Тестируемые образцы размером $\sim 1 \times 1$ см в поперечном направлении погружали в суспензии бактериальных культур (10^6 клеток/мл, стандарт Макфарланда [19]) и инокулировали при температуре 37°C в течение 4 ч. Этого времени достаточно для адгезии, но не для роста бактерий. Далее использовали эти образцы для оценки в них количества КОЕ. По истечении инокуляции образцов в микробных суспензиях в течение 4 ч образцы с адгезированными микробами дополнительно хранили в течение 24 ч при 37°C в стерильных чашках Петри на поверхности стерильной многослойной марлевой ткани, обильно смоченной стерильным 0.9%-ным раствором хлорида натрия. После этого дополнительного выращивания микроорганизмов в течение 24 ч инкубации определяли количество КОЕ для каждого образца.

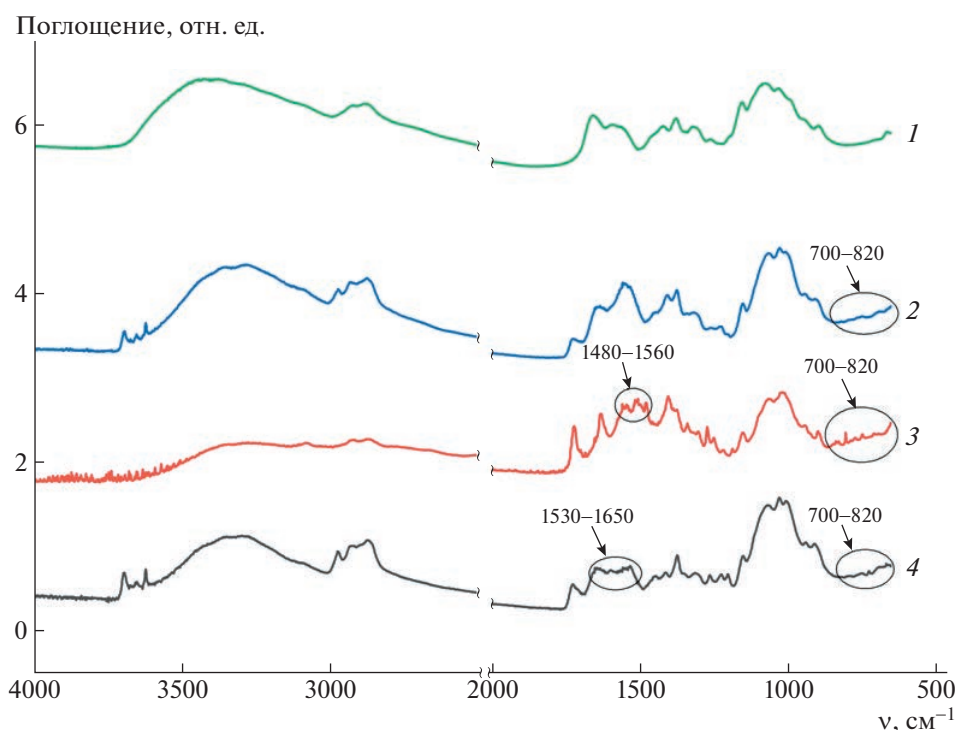


Рис. 1. ИК НПВО-спектры: 1 — контрольная хитозановая пленка; 2, 3, 4 — композиты хитозан/ТЕТ, хитозан/ЦИП, хитозан/АФОХ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Межмолекулярные взаимодействия в образцах композитных пленок были определены на основании данных ИК-спектров (рис. 1). На спектрах 2–4 комплексов хитозан/ТЕТ, хитозан/ЦИП и хитозан/АФОХ отчетливо идентифицируются характеристические частоты поглощения хитозана около 1650 см^{-1} (N–H), 1380 см^{-1} (O–H), 1080 см^{-1} (C–O, C–N) [20], 2970 см^{-1} (H-связи) [21], которые сдвинуты относительно полос пленки из чистого полимера (спектр 1) в область низких частот, что свидетельствует об образовании водородных связей и донорно-акцепторном взаимодействии между хитозаном и инкапсулированными веществами. Кроме того, на спектрах композитов проявляется система пиков в области $700\text{--}820\text{ см}^{-1}$ (C–H, ароматические углеводороды), а также увеличивается количество пиков в области типичной для карбонильных групп $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (C=O), которые присутствуют в веществах внедренных в полимерную матрицу. Стоит отметить пики при 1200 и 1220 см^{-1} (C–F) на спектрах композитов хитозана с фторсодержащими ципрофлоксацином и АФОХ (рис. 1, спектры 3 и 4), являющиеся для них характерными [15].

На УФ-спектрах (рис. 2) зарегистрированы максимумы поглощения исходного противомик-

робного вещества и его композита с хитозаном, при этом на спектре комплекса наблюдается сдвиг пика в область коротких волн относительно исходного вещества, что свидетельствует об образовании водородных связей между полимером и инкапсулированным веществом. Причем более выражено смещение двух пиков ($260\text{--}270$ и $370\text{--}400\text{ нм}$) у комплекса хитозан/АФОХ (рис. 2г), что указывает на образование более стабильного комплекса по сравнению с другими вариантами.

После определения возможности получения композита хитозан/АФОХ была изучена его антимикробная активность в сравнении с другими, широко применяемыми антибиотиками. Установлено, что, во-первых, сама хитозановая пленка без антибиотика не имеет выраженную активность, во-вторых, антимикробная активность получаемых композитов не зависит от растворителя хитозана, и, в-третьих, для нового хитозанового композита было показано существенное подавление роста грамположительных бактерий *S. Aureus*, являющихся основной причиной послеоперационных осложнений (рис. 3; табл. 1) [22]. Действительно, для композита с АФОХ антимикробная активность относительно данного патогена находится на уровне полимерного композита с широко применяемым в кардиохирургии ванкомицином [23, 24]. Важно, что дополнительным методом контроля наличия и равномерности рас-

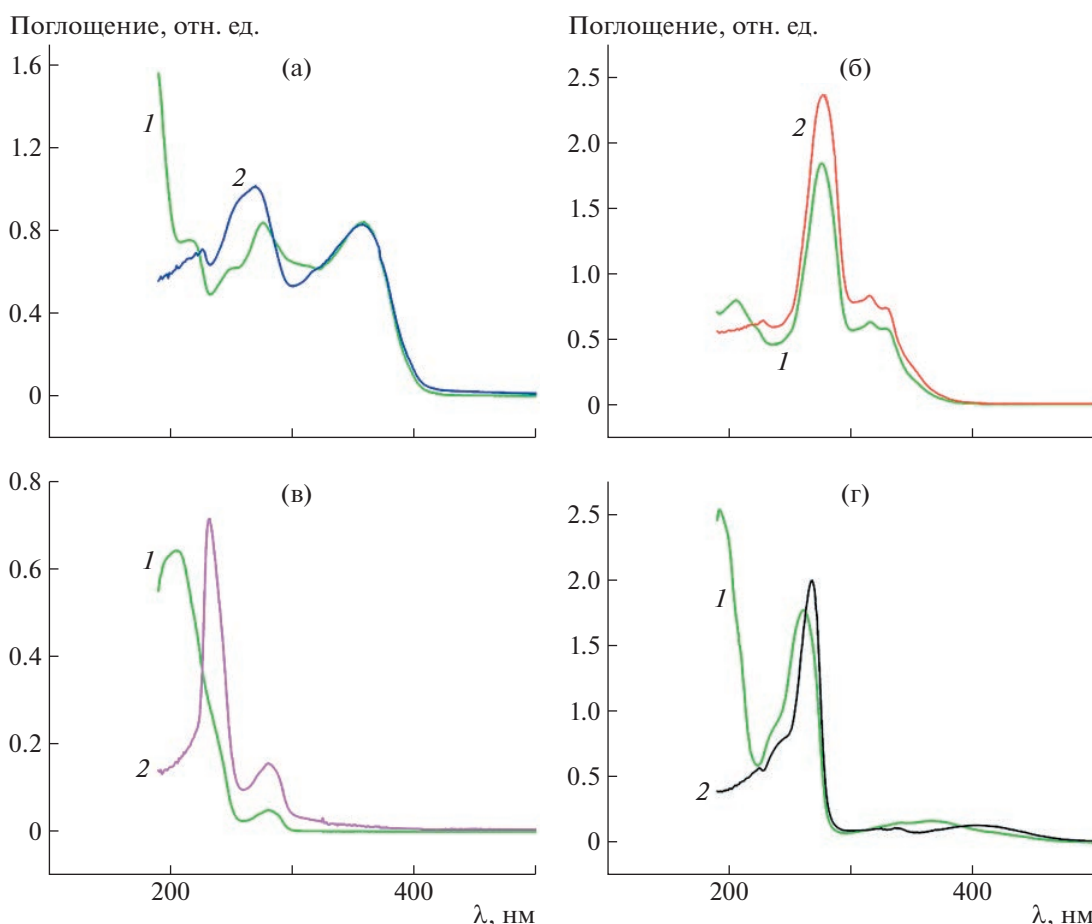


Рис. 2. УФ-спектры антибиотиков тетрациклин (а), ципрофлоксацин (б), ванкомицин (в) и композита АФОХ (г): 1 – исходное вещество, 2 – комплекс с хитозаном.

пределения АФОХ в хитозановом композите выступает детектирование люминесценции данного вещества в УФ-диапазоне электромагнитного излучения при длине волны 365 нм [25], что и было обнаружено для пленки с АФОХ (рис. 3б, фотография пленки “б”).

Таким образом, исходя из устойчивости комплекса хитозан/АФОХ и его усиленной антимикробной активности, покрытие из такого композита, особенно в виде полимерных наночастиц, получаемых и наносимых из биологически безвредной и самонейтрализующейся угольной кислоты, может существенно улучшить характеристики биопротеза в плане усиления антимикробных свойств.

Методом ДРС было выявлено, что в растворах угольной кислоты формируются устойчивые наночастицы хитозана, допированные АФОХ с высоким значением дзета-потенциала ($|\zeta| = 45 \pm 5$ мВ). При этом данные светорассеяния свидетельствуют об относительно однородном распре-

делении получаемых наночастиц со средним диаметром ~50–80 нм (рис. 4).

Для выявления размеров наночастиц хитозан/АФОХ и особенностей их адсорбции на поверхность биоматериалов из раствора в угольной кислоте был проведен эксперимент нанесения таких структур на атомарно гладкую поверхность свежесколотой слюды, имеющей отрицательный заряд в водных растворах [26], что моделирует отрицательно заряженную поверхность коллагеновых матриксов [27]. Оказалось, что даже при очень малых значениях концентрации полимерные наночастицы адсорбируются на поверхность подложки равномерно и средний размер наночастиц из анализа изображений АСМ составляет ~70–120 нм (рис. 5), это вполне соотносится с данными светорассеяния, учитывая артефакт уширения профилей зондированных структур вследствие конечности размеров зонда кантилевера.

Доказательство возможности получения прочного покрытия из наночастиц хитозан/АФОХ на

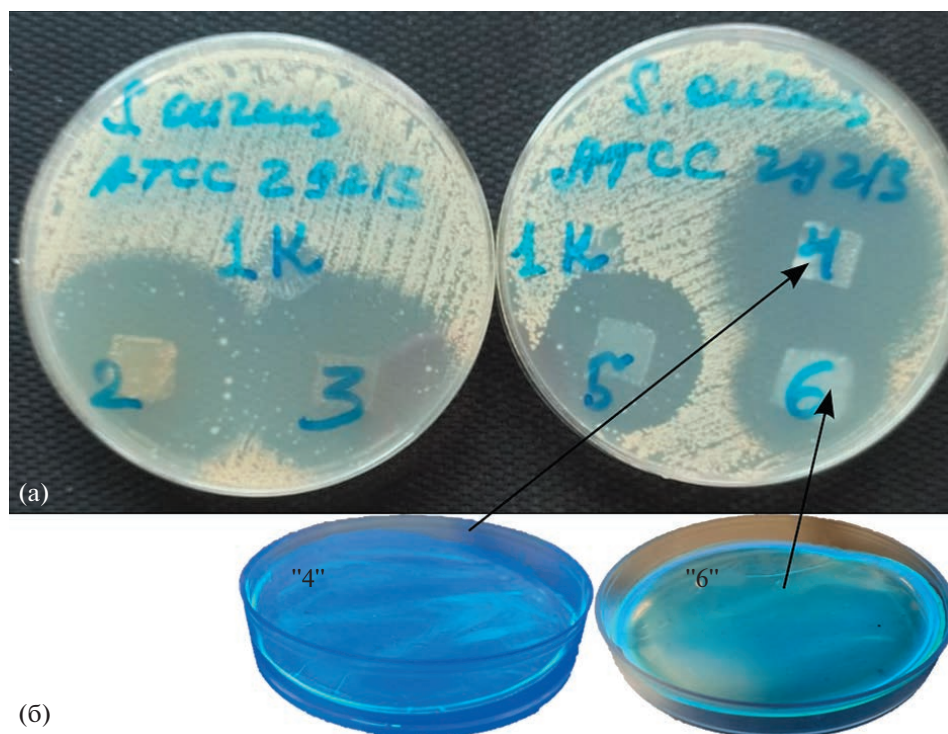


Рис. 3. а – Результаты антимикробной активности хитозановых композитов с антибиотиками как образование зон лизиса относительно бактерий *S. aureus* (штамм ATCC 29213) вокруг исследуемых образцов; б – пленки хитозан/ЦИП (“4”) и хитозан/АФОХ (“6”), люминесцирующие при УФ-облучении при длине волны 365 нм.

стабилизированном в глutarовом альдегиде перикарде (ГА-перикард) при нанесении из растворов наночастиц в угольной кислоте представлено с помощью метода ИК НПВО-спектроскопии (рис. 6). В качестве эталона использовались образцы ГА-перикарда без покрытия (спектр 1) и с хитозановым покрытием, также нанесенным из угольной кислоты (спектр 2). На результирующем спектре для эталонных и опытного образцов наблюдаются пики 1450 и 1550 см^{-1} (N–H, ами-

ны), типичные для коллагеновой ткани. У спектра опытного образца, как и у контрольного с обычным хитозановым покрытием, были обнаружены пики 1370 см^{-1} (C–N, алифатические) и 900 см^{-1} (N–H, амины), характерные для хитозана (спектр 3) [20]. Кроме того, пик $\sim 1700\text{ см}^{-1}$, характерный для колебаний валентной связи C=N, подтверждает ковалентное связывание аминогруппы поверхности наночастиц хитозана с остаточными карбонильными группами на поверхно-

Таблица 1. Сравнительный анализ антимикробной активности хитозановых композитов с антибиотиками согласно методу оценки диаметров зон лизиса относительно бактерий *S. aureus* (штамм ATCC 29213) вокруг исследуемых образцов (согласно рис. 3)

Образец, №	Композит	Зона лизиса, мм			Значение зоны лизиса (среднее $\pm$ СД, $n = 30$), мм
		#1	#2	#3	
1	хитозан	0	0	0	0
2	хитозан/ТЕТ (уксусная кислота)	39	40	39	39.5 ± 0.6
3	хитозан/ТЕТ (угольная кислота)	39	40	40	39.7 ± 0.6
4	хитозан/ЦИП	43	45	42	43.5 ± 1.5
5	хитозан/ВАНК	30	27	28	28.5 ± 1.5
6	хитозан/АФОХ	25	25	23	24.5 ± 1.1

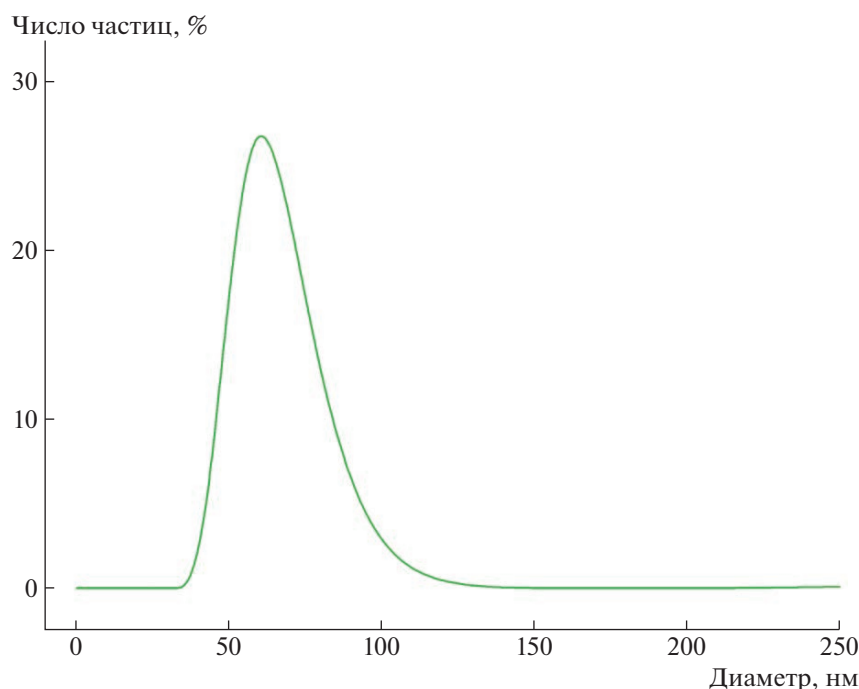


Рис. 4. Распределение наночастиц хитозан/АФОХ по размерам в растворе в угольной кислоте, согласно методу ДРС.

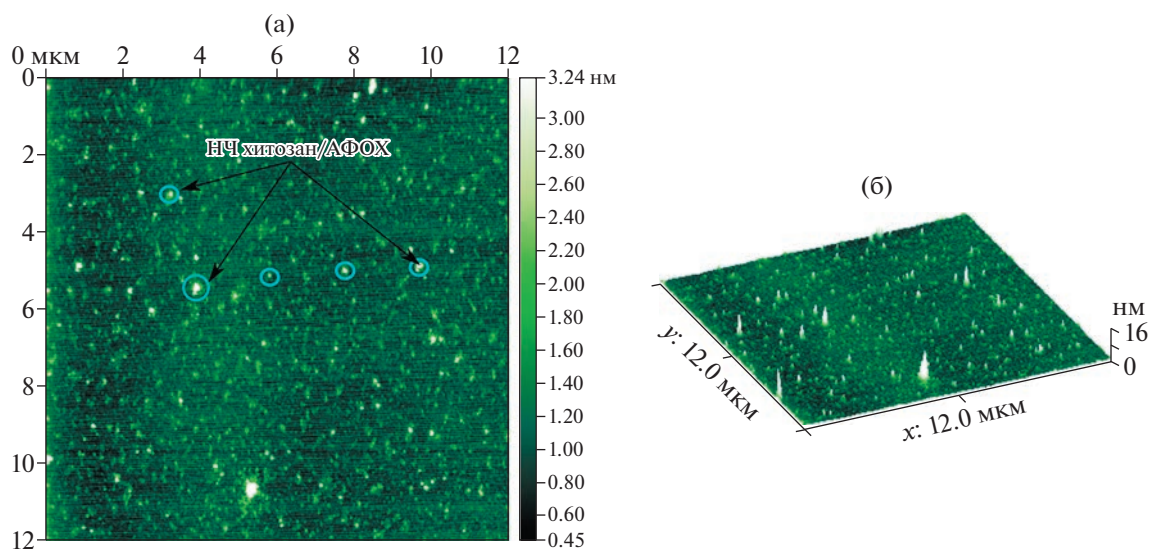


Рис. 5. АСМ-микрографии поверхности атомарно гладкой слюды, погруженной в раствор наночастиц хитозан/АФОХ в угольной кислоте и высушенной на воздухе: а — сканируемая область площадью 12×12 мкм², б — 3D-изображение этой области. Кружками указаны некоторые полимерные наночастицы.

сти перикарда. Однако для опытного образца были обнаружены пики в области 750 см^{-1} (система связи Р–О), характерные для связующего вещества триполифосфата [28], а также пики при 1200 и 1220 см^{-1} (С–F), обнаруженные в модельном композите хитозан/АФОХ, что также свидетель-

ствует о присутствии наночастиц хитозан/АФОХ на поверхности перикарда.

Наличие полимерных наночастиц, которые значительно меняют морфологию обычных коллагеновых фибрилл, подтверждено с помощью прямого метода контроля СЭМ. Из анализа

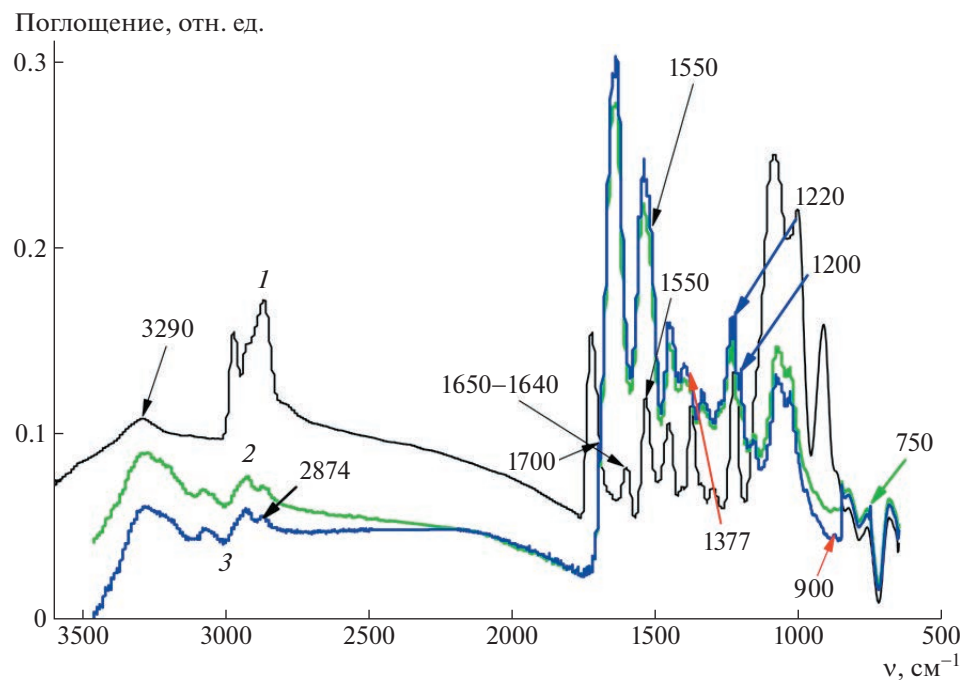


Рис. 6. ИК НПВО-спектры ГА-перикарда: 1 – исходный контрольный; 2 – с обычным хитозановым покрытием, нанесенным из раствора в угольной кислоте; 3 – с покрытием на основе наночастиц хитозан/АФОХ, полученных и нанесенных с помощью угольной кислоты. Стрелками указаны пики спектров на характеристических частотах коллагена и веществ, присутствующих в композите (хитозан, ТПП, АФОХ).

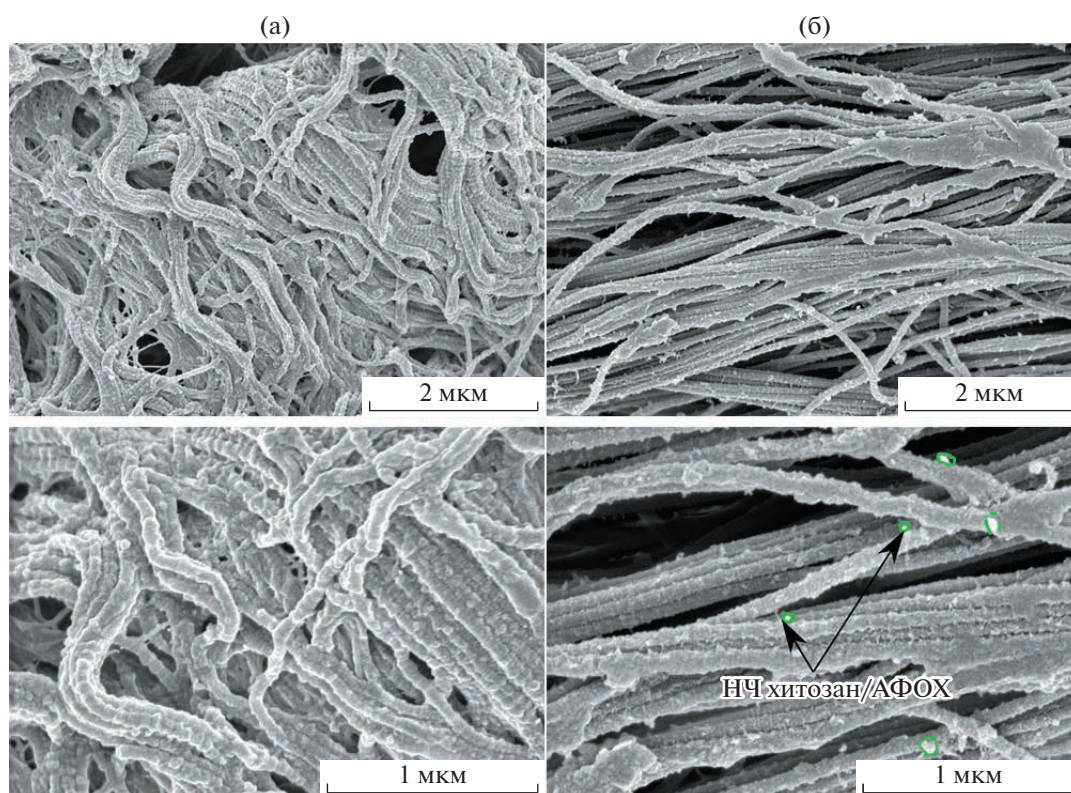


Рис. 7. СЭМ-микрографии поверхности ГА-перикарда с хитозановым покрытием, нанесенным из растворов в угольной кислоте (а), и с покрытием на основе наночастиц хитозан/АФОХ, полученных и нанесенных с помощью угольной кислоты (б). Увеличение верхнего ряда изображений 20k, нижнего – 50k.

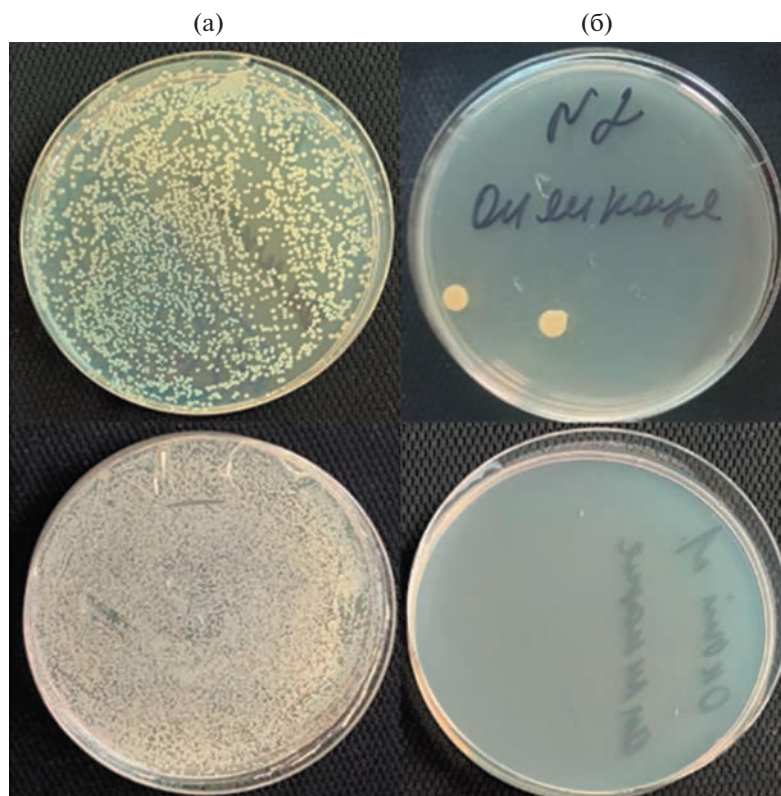


Рис. 8. Бактерицидная активность по отношению к *S. Aureus* (штамм ATCC 29213) образцов перикарда из нативного коллагена (а) и покрытого наночастицами хитозан/АФОХ (б). Суспензию *S. Aureus* инкубировали с образцами в течение 4 ч (“адгезия”) – верхний ряд изображений или 24 ч (“выживаемость”) – нижний ряд.

СЭМ-микрографий (рис. 7) удалось выявить, что поверхность коллагеновых фибрилл “облеплена” сферическими структурами диаметром $\sim 70 \pm 20$ нм. Подобное “облепление” коллагеновых фибрилл может быть однозначно связано только с адсорбцией полимерных наночастиц, поскольку на контрольном образце ГА-перикарда с обычным хитозановым покрытием (рис. 7а), также нанесенным из растворов в угольной кислоте, таких структур обнаружено не было (рис. 7б). Так, полимерные наночастицы довольно однородны по размеру и равномерно адсорбируются на поверхности биоматрицы, что соответствует результатам модельного эксперимента по исследованию морфологии атомарно гладкой подложки слюды, экспонированной в разбавленном растворе полимерных наночастиц.

В данной работе также исследована способность покрытия на основе наночастиц хитозан/АФОХ к подавлению патогенной биопленки непосредственно на перикардальном матриксе биопротеза. Было обнаружено, что покрытие из наночастиц хитозан/АФОХ на коллагеновых матрицах фактически полностью подавляет адгезию и абсолютно подавляет дальнейший рост бактерий *S. Aureus* на биоматрице (выживаемость), в то

время как тестируемый образец коллагена без покрытия очень хорошо адгезирует патогены на поверхности и не ингибирует их дальнейший рост (рис. 8; табл. 2). То обстоятельство, что даже малое количество адсорбированных на матриксе с новым покрытием бактерий впоследствии уничтожается, определяется поликатионным строением хитозана. Действительно, в процессе роста патогенной биопленки происходит выделение уксусной и молочной кислот как продукта жизнедеятельности бактерий [29], что локально понижает pH возле наночастиц. В результате этого, большее количество заряженных звеньев поликатиона испытывает взаимное отталкивание, обеспечивая тем самым эмиссию антимикробного

Таблица 2. Количество КОЕ *S. Aureus*, адгезированных и выживших на бычьем перикарде, покрытом наночастицами хитозан/АФОХ по сравнению с контрольными образцами нативного бычьего перикарда

Образец	Адгезия	Выживаемость
Нативный	$\sim 1.5 \times 10^3$	$\sim 10^5$
Наночастицы хитозан/АФОХ	$\sim 2-5$	~ 0

агента (чья активность, как было выяснено на модельных композитных пленках, относительно патогенов значительно выше, чем самого поликатиона) из полимерных частиц. Похожий “интеллектуальный” эффект наблюдается у более сложного бислойного полиэлектролитного покрытия с внедренным антибиотиком [30], однако за счет сшивки хитозановых цепей в полимерные наночастицы, подобного интересного свойства покрытия можно добиться одностадийным нанесением таких полимерных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ультратонкое хитозановое покрытие коллагена ксеноперикарда, допированное вновь синтезированным 5-диметиламинометил-7-(2,2,2-трифтор-1-гидрокси-1-трифторметил-этил)хинолин-8-олом, эффективно подавляет рост патогенных бактерий *Staphylococcus Aureus* — основного возбудителя постинфекционного эндокардита. В составе его композита антибактериальная активность, сравнимая с “золотым” стандартом в кардиохирургии — ванкомицином, но, в отличие от последнего, имеет пролонгированное действие.

Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании водородных связей и донорно-акцепторном взаимодействии между β-D-глюкозаминными звеньями хитозана и АФОХ, что предполагает относительную устойчивость данного комплекса.

Показана возможность получения устойчивого покрытия из данного композита в форме хитозановых частиц, допированных АФОХ и при помощи метода ионного гелирования непосредственно на матриксе биопротеза, при нанесении из стерилизующего и самонейтрализующегося растворителя хитозана — угольной кислоты. Установлено, что таким способом можно получить однородное покрытие, способное полностью подавлять рост патогенной пленки *S. Aureus* на биопротезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-23-00559).

ЯМР-исследования синтезированного антимикробного вещества (АФОХ) проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jana S., Tefft B.J., Spoon D.B. // *Acta Biomater.* 2014. V. 10. P. 2877.
2. Schoen F.J., Levy R.J. // *Ann. Thorac. Surg.* 2005. V. 79. P. 1072.
3. Wenjie W., Changhu X., Xiangzhao M. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 164. P. 4532.
4. Jeon S.J., Oh M., Yeo W.-S., Galva K.N., Jeong K.C. // *Plos. One.* 2014. V. 9. P. 92723/1.
5. Ma Z., Kim D., Adesogan A.T., Ko S., Galvao K., Jeong K.C. // *ACS Appl. Mater.* 2016. V. 8. P. 10700.
6. Chung Y., Su Y., Chen C., Jia G., Wang H., Wu J.C.G., Lin J. // *Acta Pharmacol. Sin.* 2004. V. 25. P. 932.
7. Qi L., Xu Z., Jiang X., Hu C., Zou X. // *Carbohydr. Res.* 2004. V. 339. P. 2693.
8. Ngyuen T.V., Ngyuen T.T.H., Wang S.-L., Ngyuen A.D. // *Res. Chem. Intermed.* 2017. V. 43. P. 3527.
9. Maya S., Indulekha S., Sukhithasri V., Smitha K.T., Shantikumar V.N., Jayakumar R., Biswas R. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2012. V. 51. P. 392.
10. Janes K.A., Fresneau M.P., Marazuela A., Fabra A., Alonso M.J. // *J. Control. Release.* 2001. V. 73. P. 255.
11. Tramontini M., Angiolini L. // *Tetrahedron.* 1990. V. 46. № 6. P. 1791.
12. Dyachenko V.I., Kolomiets A.F., Fokin A.V., Aleksandrova G.A., Rychkova M.I. // *Byul. Izobret.* 2007. V. 18. P. 1793687.
13. Chaschin I.S., Perepelkin E.I., Dyachenko V.I. // *Dokl. Phys. Chem.* 2021. V. 501. P. 114.
14. Бокерия Л.А., Гудкова Р.Г. Сердечно-сосудистая хирургия. Болезни и врожденные аномалии системы кровообращения. М.: ФГБУ НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева Минздрава России, 2015.
15. Chaschin I.S., Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigorev T.E., Krashenninnikov S.V., Anuchina N.M., Bakuleva N.P. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. V. 94. P. 213.
16. Dyachenko V.I., Galachov M.V., Kolomietz A.F., Fokin A.V. // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1989. V. 38. № 12. P. 2550.
17. Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N.V., Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P. // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. P. 648.
18. Kashin A.S., Ananikov V.P. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. P. 2602.
19. McFarland J. // *J. Am. Med. Assoc.* 1907. V. 49. P. 1176.
20. Theapsak S., Watthanaphanit A., Rujiravanit R. // *ACS Appl. Mater. Int.* 2012. V. 4. P. 2474.
21. Akhil Kumar M.M., Biju V.M. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 8044.
22. Yu V.L., Fang G.D., Keys T.F., Harris A.A., Gentry L.O., Fuchs P.C., Wagener M.M., Wong E.S. // *Ann. Thorac. Surg.* 1994. V. 58. P. 1073.
23. Nunes A.P., Teixeira L.M., Iorio N.L., Bastos C.C., de Sousa Fonseca L., Souto-Padron T., dos Santos K.R. // *Int. J. Antimicrob. Agents.* 2006. V. 27. P. 307.

24. *Smith J.K., Bumgardner J.D., Courtney H.S., Smeltzer M.S., Haggard W.O.* // J. Biomed. Mater. Res. B. 2010. V. 94. P. 203.
25. *Żamojć K., Wiczek W., Zaborowski B., Makowski M., Pranczk J., Jacewicz D., Chmurzyński L.* // Spectrochim. Acta. A. 2014. V. 133. P. 887.
26. *Sides P.J., Faruqi D., Gellman A.J.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 1475.
27. *Bet M.R., Goissis C., Vargas S., Sehswe-de-Araujo H.S.* // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 131.
28. *Tomaz A.F., de Carvalho S.M.S., Barbosa R.C., Silva S.M.L., Sabino Gutierrez M.A., de Lima A.G.B., Fook M.V.L.* // Materials. 2018. V. 11. P. 2051.
29. *Albright V., Zhuk I., Wang Y., Selin V., van de Belt-Gritter B., Busscher H.J., van der Mei H.C., Sukhishvili S.A.* // Acta Biomater. 2017. V. 61. P. 66.
30. *Chaschin I.S., Sinolits M.A., Badun G.A., Chernysheva M.G., Anuchina N.M., Krashennnikov S.V., Khugaev G.A., Petlenko A.A., Britikov D.V., Zubko A.V., Kurilov A.D., Dreger E.I., Bakuleva N.P.* // Int. J. Biol. Macromol. 2022. V. 222. P. 2761.

УДК 541(49+128)

ПОЛИАМФОЛИТ-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

© 2023 г. В. А. Липин^а, Т. А. Пошвина^а, К. А. Федорова^{а,*}, А. Ф. Фадин^а,
Н. В. Мальцева^б, Т. А. Вишневская^б

^аСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна.
Высшая школа технологий и энергетики

198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/49, Россия

*e-mail: ksuchayka@mail.ru

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Получены полиамфолит-металлические комплексы на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов — этилендиамина, 1,3-диаминопропана, 1,4-диаминобутана и Cu^{2+} путем взаимодействия водных растворов полиамфолитов и CuSO_4 . Методом синхронного термического анализа определено, что процесс термодеструкции комплексов происходит трехступенчато. Энергия активации термодеструкции полиамфолит-металлических комплексов 22–99 кДж/моль. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продукты термодеструкции полиамфолит-металлических комплексов являются гетерогенными системами, состоящими из фаз CuO и Cu_2O , а катализаторы на их основе — гетерогенные системы, состоящие из фаз Al_2O_3 и CuO . Распределение пор катализатора по их размерам показало, что объем пор с диаметром менее 773 нм составляет 0.80–0.83 см³/г, удельная поверхность 349–351 м²/г, а преобладающий эквивалентный диаметр пор 6.2–6.3 нм. Механическая прочность на раздавливание гранул катализатора составила 7.1–7.3 МПа. В процессе окисления СО в CO_2 катализатор начинает проявлять свою активность при 180–187°C, полная конверсия СО в реакции окисления достигается при 280–286°C. Производительность полученных катализаторов в 2.7–2.8 раза выше производительности образца сравнения.

DOI: 10.31857/S2308113923700493, EDN: GZPSYK

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к полимер-металлическим комплексам обусловлен их важной ролью в различных биологических процессах, в создании гомогенных и гетерогенных катализаторов и т.д. При изучении таких комплексов особое внимание уделяют получению сведений об их составе, структуре, константе устойчивости и природе ионов металлов. Также важно знать о влиянии макроструктуры и конформации полилигандов, ионной силы раствора, pH среды и ряда других факторов на процессы образования комплексов полимер-металл [1].

Полимер-металлические комплексы не растворимы в обычных органических растворителях, эта особенность может быть использована в гетерогенном катализе. Из-за полимерной сетчатой структуры они обладают более высокой термической стабильностью, чем соответствующие комплексы вида мономер–металл, мономер в кото-

рых являются основаниями Шиффа [2]. Это позволяет использовать полимерные комплексы при более высокой температуре. Исследование каталитической активности полимер-металлических комплексов проведено в работах [3–5].

Катионные полиэлектролитные комплексы поли(4-винилпиридин)-металл демонстрировали высокую каталитическую активность в органических реакциях [6–10]. Комплексы были сшитыми и гетерогенными по своей природе, т.е. они не растворялись и не диссоциировали в воде [11].

Значительное внимание уделено каталитическому действию комплекса поли(4-винилпиридин)– Cu(II) в реакциях получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов, восстановления нитробензола до анилина и азобензола и циклопропанирования алкинов [12–14].

В последние годы разработаны гетерогенные катализаторы окисления углеводородов с молекулярным кислородом в качестве окислителя

[15–17]. Существует несколько гетерогенных каталитических методов окисления этилбензола в ацетофенон молекулярным кислородом, в которых комплексы металлов были нанесены на полимерные подложки [18].

Полиамфолиты способны взаимодействовать с ионами металлов с формированием полимер-металлических комплексов. Способность полиамфолитов образовывать стабильные хелатные структуры может быть использована для извлечения и восстановления ионов металлов из сточных вод и загрязненных почв [19].

Полиэлектролит поли(4-винилпиридин-со-N-винилпирролидон) и его палладиевый комплекс формируют гомогенную систему в этаноле и катализируют гидрирование ароматических нитросоединений при комнатной температуре [20].

В химическом синтезе и катализе усовершенствование каталитических систем идет по пути использования “зеленых технологий”. Оно направлено таким образом, чтобы реакцию можно было проводить при максимально низкой температуре без растворителя или в экологически чистом растворителе с очень высоким выходом и селективностью. Полиамфолит-металлические комплексы могут быть задействованы в качестве гетерогенных катализаторов, характеризующихся высокой дисперсностью. Такие катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, стабильность и избирательность действия в каталитических процессах [21, 22].

Комплекс полиамфолита с Cu(II) успешно применен как гетерогенный катализатор для активации пероксида водорода с целью обесцвечивания азокрасителя [23]. Действие пероксида водорода основано на образовании гидроксильных радикалов, которые способствуют разложению органических веществ при очистке сточных вод. Также он не создает вредных побочных продуктов, нетоксичен и является экологически чистым реагентом [24, 25].

Каталитическая активность комплекса полиамфолит– Co(II) оценена при взаимодействии с адреналином в присутствии пероксида водорода; в результате была достигнута 80%-ная конверсия адреналина [26]. Кроме того, каталитическое действие полиамфолит-металлических комплексов подтверждено на примере реакции разложения хлорированных фенолов. Так, в присутствии комплекса полиамфолит– Cu(II) кинетическая константа реакции пероксидного окисления хлорированных фенолов увеличилась в 2.8 раза [27].

Цель настоящей работы – получение полиамфолит-металлических комплексов при взаимодействии растворов полиамфолитов с раствором CuSO_4 и катализаторов на их основе, а также исследование каталитической активности последних в реакции окисления монооксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали акриловую кислоту (98%; Акционерное общество “ВЕКТОН”), этилендиамин (99.5%; Общество с ограниченной ответственностью “ChemicalLine”), 1,3-диаминопропан (99%) и 1,4-диаминобутан (99%) производства “ACROSORGANICS” – все без дополнительной очистки. Инициатором полимеризации выступал персульфат калия (98%; “ВЕКТОН”). Для комплексообразования применяли сульфат меди(II) (“ВЕКТОН”) квалификации ч.д.а.

Полиакриловую кислоту (ПАК) получали полимеризацией акриловой кислоты в водном растворе в присутствии инициатора. Молекулярную массу ПАК определяли методом ГПХ на высокоэффективном жидкостном хроматографе “LC-10” (“Shimadzu”), оборудованном рефрактометрическим детектором и двумя аналитическими колонками марки “PLgel 5 мкм MIXED-D” (“Agilent Technologies”). Объем ввода составлял 50 мкл. Элюентом служил диметилформамид с 0.1% LiBr , скорость подачи элюента 0.7 мл/мин, температура 40°C; эталонным образцом выступал полиметилметакрилат фирмы “Agilent Technologies”.

Полиамфолиты синтезировали из полиакриловой кислоты и алифатических диаминов: этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА) и 1,4-диаминобутана (БДА). Синтез полиамфолитов осуществляли взаимодействием ПАК с одним из указанных трех диаминов. Для этого навеску ПАК смешивали с алифатическим диамином в эквимольном соотношении. Смесь нагревали в течение 1 ч при постоянном перемешивании и температуре 50–55°C [28]. Полученные полиамфолиты высушивали в вакууме при 50°C до постоянной массы с целью удаления образовавшейся в процессе синтеза воды.

Высокая химическая активность концевых групп алифатических диаминов позволила провести синтез полиамфолитов без использования инициатора.

Полиамфолит-металлические комплексы получали смешением 1%-ного водного раствора полиамфолита с 2N раствором сульфата меди(II) при постоянном перемешивании. Образовавшийся хелатный комплекс выпадал в осадок, который сначала сушили на воздухе 24 ч, а затем, в сушильном шкафу при 120°C в течение 1 ч. Далее образец измельчали в ступке и подвергали кипячению в воде в течение 75 мин для удаления свободного CuSO_4 . Готовый полиамфолит-металлический комплекс сушили на воздухе еще 24 ч. Конечные продукты представляли собой вещества кристаллического типа темно-синего цвета, нерастворимые в воде и органических растворителях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структуру полученных полиамфолитов и их комплексов с Cu^{2+} исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре “ФСМ 2201”. Спектры снимали в таблетках KBr в диапазоне длины волн 400–4000 см^{-1} .

Потенциометрическое титрование осуществляли с помощью иономера “ИТ-160 МИ” с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов в качестве электрода сравнения с шагом 0.5 мл. Водный раствор полиамфолита 1% титровали 0.1N HCl до pH 2, после чего титровали 0.1N NaOH до pH 12.

Степень замещения (C3) полиамфолитов, полученных на основе данных потенциометрического титрования, рассчитывали по формуле

$$C3 = \frac{72 \times V_{\text{HCl}} C_{\text{NaOH}}}{m_{\text{полиамф}} - 112 \times V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}$$

Здесь значение 72 — молекулярная масса звена ПАК; V_{NaOH} — объем щелочи, использованный на титрование (мл); C_{NaOH} — концентрация щелочи (моль экв/л); значение 112 — молекулярная масса мономерного звена с алифатическим диамином; $m_{\text{полиамф}}$ — масса навески полиамфолита (мг).

Вязкость растворов устанавливали на вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0.5 мм при 20°C.

Мутность растворов полиамфолитов определяли измерением оптической плотности на фотометре КФК-3 “ЗОМЗ” при длине волны 364 нм в диапазоне значений pH 3–6. Мутность τ вычисляли по формуле

$$\tau = \frac{2.3A}{l},$$

где A — оптическая плотность раствора, l — длина кюветы (м).

Для изучения физико-химических свойств комплексов полиамфолит– Cu^{2+} проводили термический анализ на приборе “Shimadzu DTG-60A” методом синхронного термического анализа, выполненного в режиме ДТА–ТГ в интервале температуры 25–800°C в атмосфере воздуха [29]; скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Для получения катализатора предварительно высушенные на воздухе комплексы полиамфолит– Cu^{2+} дробили до размеров ~1–3 мм, прокачивали в муфельной печи 2 ч при 400°C до образования тонкодисперсного порошка (<40 мкм), состоящего из частиц CuO с примесью углеродсодержащего остатка от деградации полимера амфотерного типа. Размер частиц оценивали ситовым рассевом на сите 004 с сеткой с размером ячеек 40 мкм по ГОСТ 6613-86 “Сетки проволоочные тканые с квадратными ячейками”.

Катализатор готовили путем сухого смешения продукта термодеструкции полиамфолит–металлического комплекса с гидроксидом алюминия — псевдобемитом $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в массовом соотношении 1 : 9, потери при прокаливании которого составили 34%. Формовочную пасту получали добавлением воды по каплям к смеси порошков с образованием тестообразной кластерной массы при перемешивании (потери при прокаливании 52–53%). Из пасты формовали пластины толщиной 2–3 мм, которые сушили на воздухе при 20°C в течение 12 ч, а затем, по 3 ч при 110 и 200–400°C. Сухую пасту измельчали и фракционировали до 0.80–1.25 мм.

Изучение фракционного состава комплексов полиамфолит– Cu^{2+} , прокаленных до 400°C, с размером частиц менее 40 мкм проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора размеров частиц “Shimadzu SALD-2300” с красным полупроводниковым лазером (680 нм) в качестве источника излучения. Диапазон измерений 0.01–5000 мкм. Программное обеспечение прибора — WingSALD II(V2/1).

Предварительно перед съемкой осуществляли диспергацию суспензии исследуемого образца в воде с помощью ультразвука. Для съемки фоновых значений поглощения излучения, аликвоту суспензии образца выбирали для достижения значения поглощенного излучения на уровне 0.100 (± 0.01). Измерения проводили 10 раз, коэффициент рефракции принимали равным $1.65i - 0.02i$ (i — индекс интенсивности).

Фазовый состав образцов продукта термодеструкции комплексов полиамфолит– Cu^{2+} и катализатора изучали с помощью рентгеновского дифрактометра “Shimadzu XRD-6100”. Использовали CuK_α -излучение; объем образцов составлял не менее 0.5 см^3 , угловое разрешение рефлексов до 0.01°, скорость сканирования 2 град/мин. Расшифровку рентгенограмм выполняли с помощью программы “Crystallographica Search-Match v. 2.0.3.1 Oxford Cryosystems”. Обработку результатов рентгеновского анализа выполняли с помощью базы данных PDF2.

Морфологию продукта термодеструкции полиамфолит–металлического комплекса исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “VEGA3 TESCAN” с вольфрамовым термокатодом.

Пористую структуру образцов катализатора характеризовали величиной удельной поверхности, объемом и размером пор, рассчитанными из изотерм адсорбции азота (при 77 K). Изотермы, полученные на установке “Autosorb-6iSA” в интервале относительного давления до $P/P_0 \sim 0.998$ с предварительной дегидратацией образцов при 250°C. Соответствующие характеристики вычисляли с помощью программного обеспечения

Таблица 1. Область колебаний на ИК-спектрах полиамфолитов

Группы	Волновое число, см ⁻¹		
	ЭДА	ПДА	БДА
–CONHR (вторичный амин)	1577	1571	1575
–COOH	1631	1648	1631
–NH ₂ (валентные)	3435	3426	3435

“Quantachrome AS Win™ – Automated Gas Sorption”, version 2.02.

Механическую прочность гранул катализатора на раздавливание по торцу $P_{\square}$ (МПа) определяли на приборе МП-2С из выборки 26 гранул.

Каталитическую активность катализаторов оценивали на примере катализатора, полученного из комплекса полиамфолита ЭДА с Cu^{2+} . Его исследовали в реакции окисления СО на лабораторной динамической установке “УД-СО” для регистрации каталитической активности [30]. Определение каталитической активности выполняли при следующих условиях: объемный расход газовой смеси $V_{\text{ГВС}} = 1 \text{ дм}^3/\text{мин}$, исходная концентрация оксида углерода $C_{\text{исх}} = 0.4 \text{ об. \%}$, относительная влажность газовой смеси 70%, время контакта 0.24 с.

Активность катализатора оценивали степенью окисления СО, а также его производительностью на единицу массы по сравнению с образцом сравнения. В качестве последнего применяли катализатор того же состава $10\text{CuO}-90\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас. %), в котором CuO является продуктом термодеструкции нитрата меди, введенного в формовочную пасту. Его исследовали на установке “УД-СО” при тех же условиях, что и катализатор на основе продукта термодеструкции комплекса полиамфолит– Cu^{2+} .

Точкой отсчета при вычислении значений производительности катализаторов являлась температура 250°C, для которой находили соответствующее значение степени превращения.

Степень превращения (X) рассчитывали по формуле

$$X = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})}{C_{\text{исх}}} \times 100\%,$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация СО, $C_{\text{кон}}$ – конечная концентрация СО.

Концентрация монооксида углерода во всех экспериментах составляла 0.178 моль/дм³.

Производительность катализатора (Π) на единицу массы определяли, используя формулу

$$\Pi = \frac{C_{\text{СО}} X(T) V}{m_{\text{кат}}}$$

Здесь V – объемный расход газовой смеси, поступающей в реактор, (м³/ч); $C_{\text{СО}}$ – концентрация в газовой смеси (моль/м³); $m_{\text{кат}}$ – масса загрузки катализатора, содержащего 10 мас. % CuO , (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам анализа гель-проникающей хроматографии ПАК установлено, что ее средняя молекулярная масса M_z равнялась 2.52×10^5 .

Степень замещения карбоксильных групп на амидные, рассчитанная на основании данных потенциометрического титрования, в полиамфолитах составила для производных ЭДА 4.8%, ПДА 5.2% и БДА 7.4%.

ИК-спектры образцов ПАК и полученных полиамфолитов представлены на рис. 1. В ИК-спектре полиакриловой кислоты наблюдаются две полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы около 1720 и 1640 см⁻¹. Более низкочастотная полоса относится к колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы, участвующей в сильной водородной связи. На спектрах образцов полиамфолитов присутствуют валентные колебания группы $-\text{NH}_2$ около 3430 см⁻¹. Наличие полосы поглощения Амид(II) 1580 см⁻¹, соответствующей колебаниям группы $-\text{CONHR}$, свидетельствует о том, что произошло замещение гидроксильных групп на аминные (табл. 1). Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает амфотерную структуру синтезированных полимеров.

Зависимости приведенной вязкости растворов полиамфолитов от pH в разных масштабах представлены на рис. 2. Видно, что исследуемые полимеры ведут себя как классические поликислоты: в кислой среде они слабо набухают, а в щелочной – переходят в ионизированную форму, обеспечивая максимальное значение вязкости в водном растворе. Данное поведение обусловлено несбалансированностью функциональных групп в составе исследуемых полиамфолитов [31–33], поскольку в структуре преобладают группы COOH . Таким образом, влияние групп $-\text{NH}_2$ алифатических диаминов на набухание полиамфолитов незначительно, и значения вязкости в щелочной среде много раз больше, чем в кислой.

Преобладание кислотных групп в составе полиамфолитов приводит к смещению изоэлектрической точки в область более низких значений pH. В диапазоне pH 3–4 (рис. 2б) происходит компенсация кислотных и основных групп, приводящая к изоэлектрической точке. В зависимости от алифатического диаминного изоэлектрическая точка смещается: для ЭДА, ПДА и БДА pH изоэлектрической точки составляет 4.0, 3.5 и 3.0 соответственно.

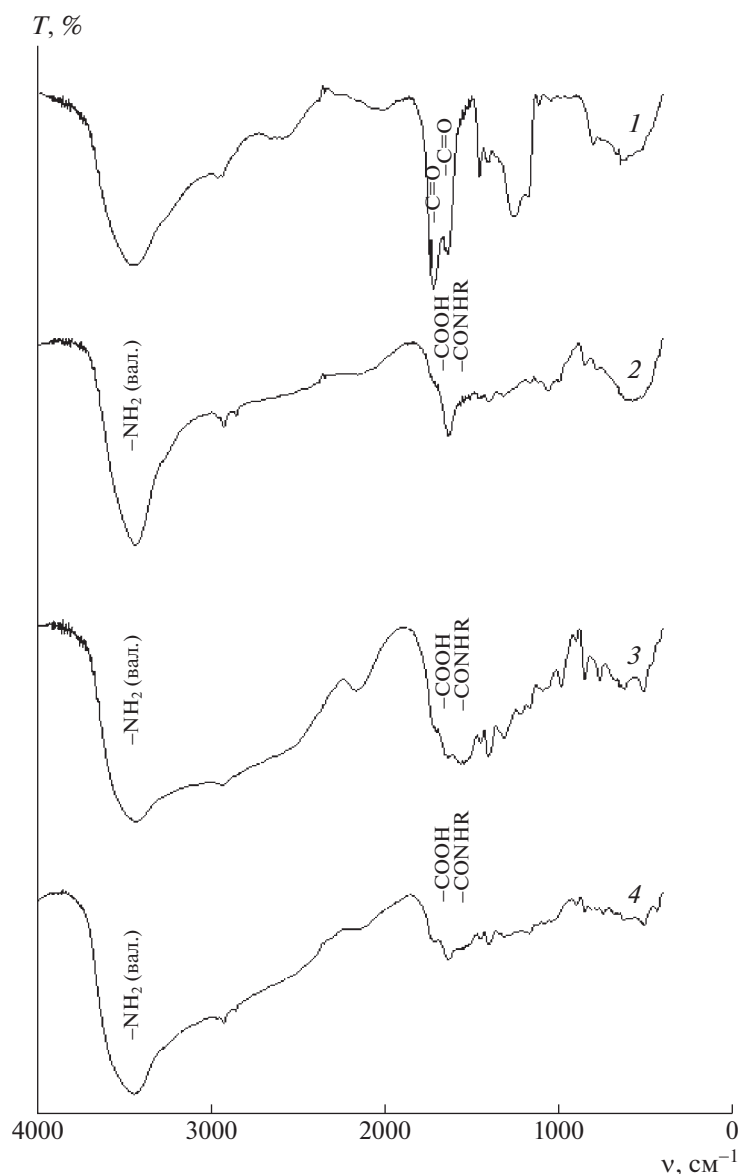


Рис. 1. ИК-спектры полиакриловой кислоты (1) и полиамфолитов ЭДА (2), ПДА (3), БДА (4).

Подтверждением наличия изоэлектрической точки в водных растворах полиамфолитов являются измерения их мутности при различных значениях pH [34]. Полиамфолиты блочного строения вблизи изоэлектрической точки выпадают в осадок [35–45]. Поскольку происходит компенсация кислотных и основных групп, макромолекулы начинают сворачиваться в глобулярный клубок из-за взаимного притяжения противоположно заряженных групп, уменьшая при этом растворимость полиамфолитов. Дальнейшие изменения pH раствора вновь приводят к растворению полимеров.

Проведено исследование зависимости мутности растворов от pH на примере водного раствора полиамфолита ЭДА. На рис. 3 видно, что при

pH 3.67 и 3.76 мутность принимает максимальное значение, при этих значениях pH полиамфолит выпадает в осадок. Дальнейшее изменение pH в щелочную и кислую область приводит к понижению мутности раствора, а при pH 5.96 раствор вновь становится полностью прозрачным. Таким образом, можно предположить, что изоэлектрическая точка полиамфолита ЭДА находится в диапазоне значений pH 3.67–3.76.

На рис. 4 представлены ИК-спектры полиамфолит-металлических комплексов; для сравнения приведены спектры исходных полимеров. На спектрах всех образцов полиамфолит-металлических комплексов присутствует группа полос поглощения при 1565, 1612 и 1710 см^{-1} . Видно, что

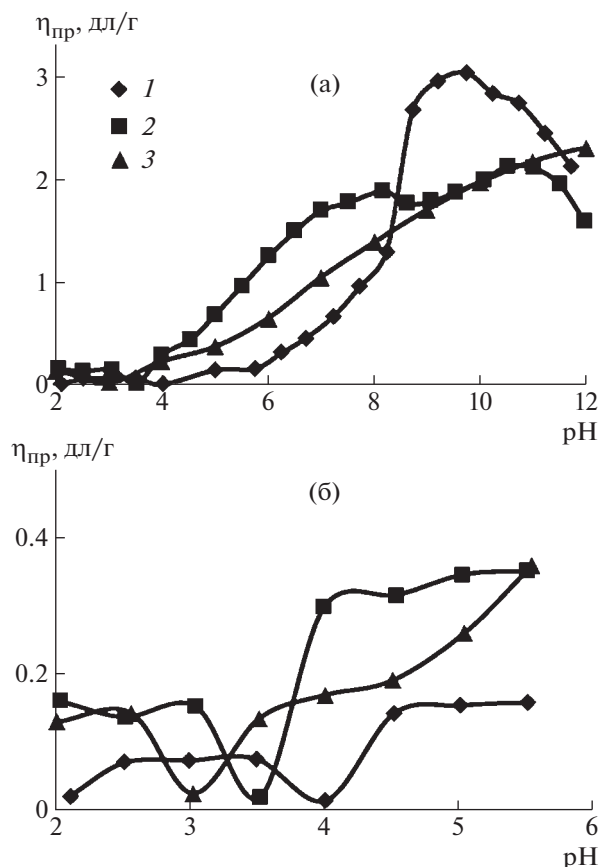


Рис. 2. Зависимости приведенной вязкости полиамфолитов на основе ЭДА (1), ПДА (2) и БДА (3) от pH в широком (а) и узком (б) значениях pH.

после взаимодействия полиамфолитов с Cu^{2+} исчезает полоса поглощения 1637 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбоксильной группы $\text{C}=\text{O}$, участвующей в водородной связи; полоса 1560 см^{-1} (асимметричное колебание карбоксилат аниона COO^-) становится самой интенсивной. На спек-

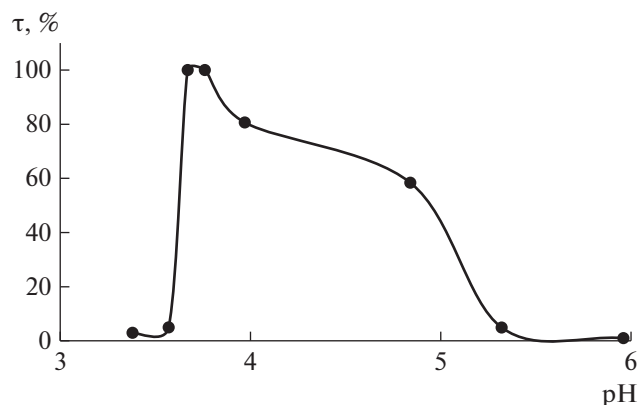


Рис. 3. Зависимость мутности τ водного раствора полиамфолита ЭДА от pH.

трах полимер-металлических комплексов полосы в области $1420\text{--}1350 \text{ см}^{-1}$ (симметричное колебание карбоксилат аниона COO^-) также значительно усиливаются [46].

На спектрах образцов полиамфолитов присутствует полоса деформационных колебаний $-\text{NH}_2$ -группы 1632 см^{-1} . В полиамфолит-металлических комплексах эта полоса сдвигается к 1611 см^{-1} в результате формирования комплекса группы $-\text{NH}_2$ с ионом Cu^{2+} . Указанная полоса наблюдается как плечо на более интенсивной полосе 1565 см^{-1} .

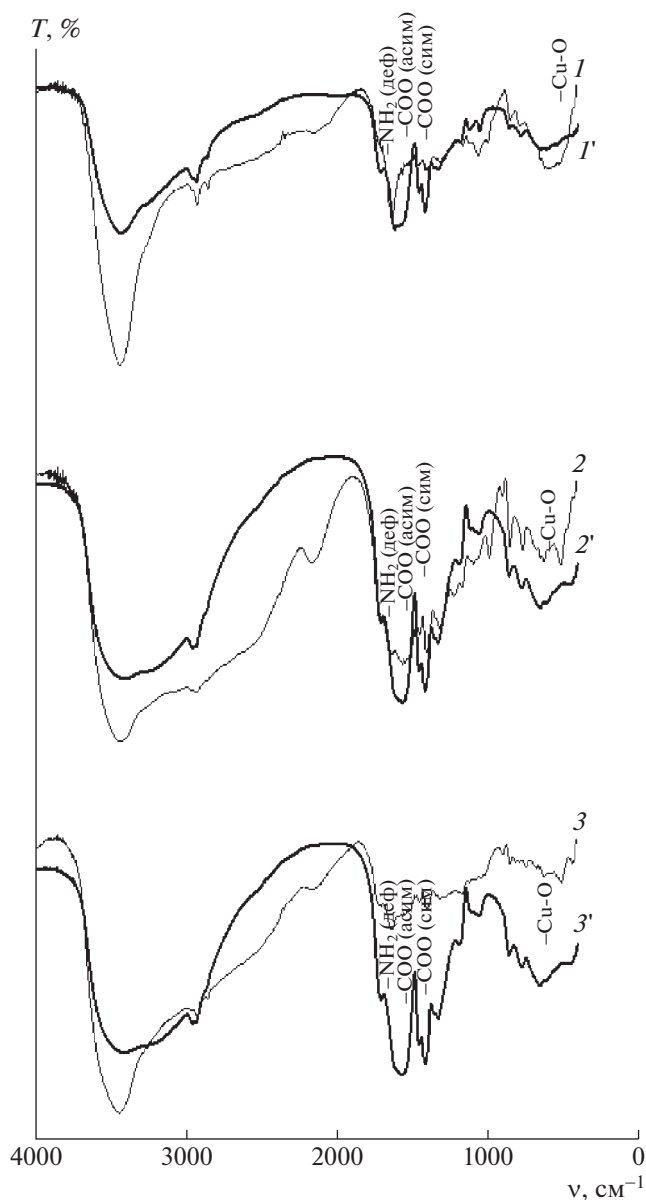


Рис. 4. ИК-спектры исходных полиамфолитов (1–3) и их полимер-металлических комплексов с Cu^{2+} (1'–3'): полиамфолиты на основе ЭДА (1, 1'), ПДА (2, 2') и БДА (3, 3').

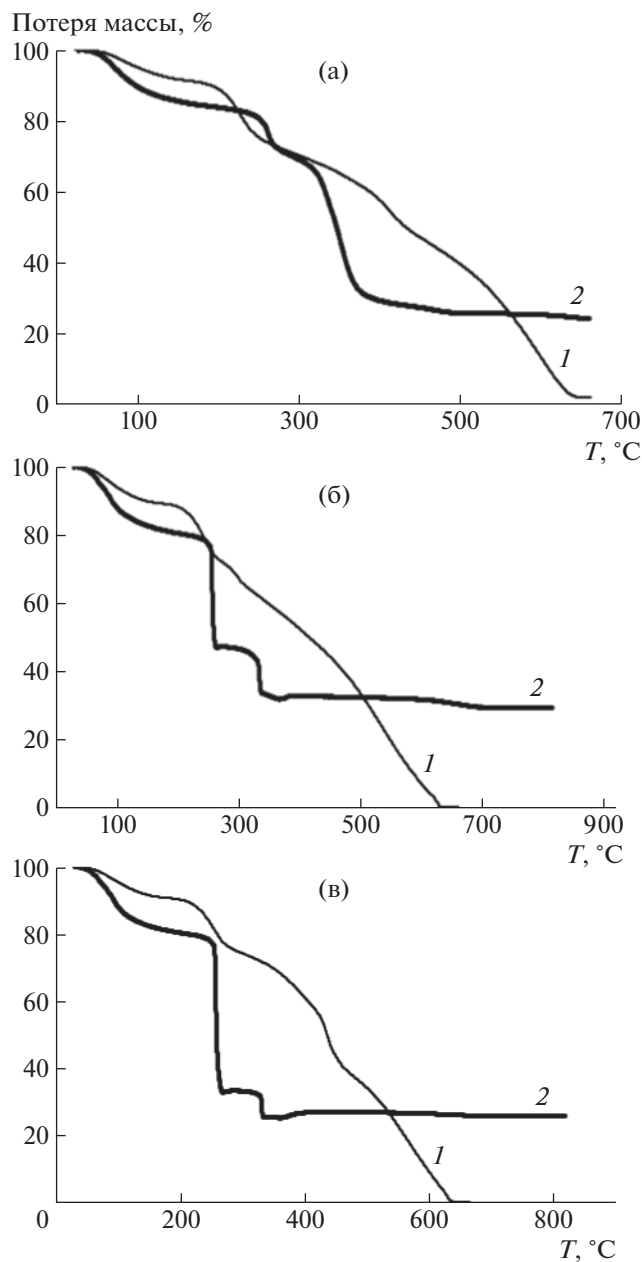


Рис. 5. Кривые ТГА полиамфолита (1) и полиамфолит-металлических комплексов (2) на основе ЭДА (а), ПДА (б) и БДА (в).

В низкочастотной области ИК-спектров полиамфолит-металлических комплексов видны полосы 653, 620 и 460 см^{-1} . По литературным данным полосы при 505 и 449 см^{-1} связаны с колебаниями связи $\text{Cu}-\text{O}$ в комплексах металлоорганика. При этом полосы поглощения при 993 и 904 см^{-1} (деформационное внеплоскостное колебание группы OH в COOH) исчезают, что свидетельствует об образовании солевых связей между карбоксильной группой полиамфолита и Cu^{2+} [47].

Термограммы полиамфолитов характеризует уменьшение массы в одностадийной реакции. На термограммах комплекса полиамфолит- Cu^{2+} (рис. 5) можно заметить, что разложение образцов происходит трехступенчато. Первая ступень соответствует дегидратации связанной воды (44–202°C), которая появляется из-за образования аквакомплекса полиамфолита с медью. Вторая ступень разложения полиамфолит-металлического комплекса (229–265°C) связана с разрушением хелатов при более высокой температуре [48], процессы окисления и декарбоксилирования приводят к образованию CO_2 , H_2O и NO_2 [49]. Третья ступень деструкции (299–372°C) соответствует полному разложению комплекса и образованию CuO в качестве конечного продукта [50].

На всех термограммах можно заметить, что термоокислительная деструкция полиамфолит-металлических комплексов заканчивается при 380–390°C, а потеря массы достигает 76%.

Энергия активации E_a термодеструкции комплексов полиамфолит- Cu^{2+} , вычислена по кривым изменения потерь массы от температуры (табл. 2), при этом использован графический метод определения. Для дальнейшего исследования был выбран полиамфолит-металлический комплекс на основе ЭДА.

Результаты определения фракционного состава кристаллического продукта термодеструкции комплекса полиамфолит- Cu^{2+} (табл. 3) указывают на бимодальность распределения частиц по размерам, максимумы находятся в области 0.03–0.10 и 30 мкм (D_{mode}), расчетное срединное значение (когда 50% частиц имеют меньший размер, а 50% – больший) составляет 0.159 мкм (D_{median}), а расчетное среднеарифметическое значение эквивалентного диаметра – $D_{mean} = 0.101$ мкм.

Морфология полученного в результате термодеструкции комплекса полиамфолит- Cu^{2+} при 400°C (рис. 6) показывает, что наличие шероховатой и неоднородной поверхности определяет возможность его использования для каталитических целей.

Дифрактограммы образцов продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса (<40 мкм), прокаленного при 400°C и по-

Таблица 2. Энергия активации термодеструкции образцов комплексов полиамфолит- Cu^{2+}

Ступень потери массы, №	E_a , кДж/моль		
	ЭДА- Cu^{2+}	ПДА- Cu^{2+}	БДА- Cu^{2+}
1	48.3	22.4	36.3
2	99.6	50.3	31.5
3	35.4	92.5	63.2

Таблица 3. Распределение частиц по их размерам для кристаллического полиамфолит-металлического комплекса, прокаленного при 400°C (<40 мкм) и использованного для получения катализатора окисления СО

Доля частиц (%) с размером, мкм					Эквивалентный диаметр частиц, мкм		
<0.08	<0.12	<11.4	<28.3	<40.0	D_{mean}	D_{median}	D_{mode} в интервале 0–1/1–40
20	40	60	80	100	0.101	0.159	0.1/30.1

Таблица 4. Структурно-прочностные свойства катализатора

Обозначение	Катализатор на основе продукта термодеструкции комплекса полиамфолит– Cu^{2+} и Al_2O_3	$P_{\square}$, МПа	$S_{\text{ВН}}$, м ² /г	$V_{D < 773 \text{ нм}}$, см ³ /г	$D_{\text{ВН}}$, нм
I	10% CuO (ЭДА) + 90% Al_2O_3 при 600°C	7.3	349	0.83	6.2
II	10% CuO (ЭДА) + 90% Al_2O_3 при 500°C	7.1	351	0.83	6.3
III	10% CuO + 90% Al_2O_3 при 600°C (образец сравнения)	8.0	205	0.62	8.1

лученного на его основе катализатора, представлены на рис. 7.

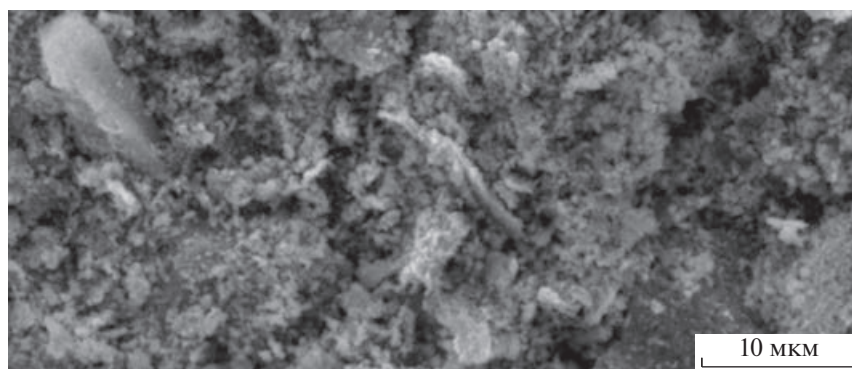
Обработка результатов показала, что в образце 10% CuO (ЭДА) + 90% Al_2O_3 при 400°C (<40 мкм) присутствуют не только фазы оксидов меди (I, II), но и металлической меди, а также надежно установлены фазы Al_2O_3 и CuO. Главный дифракционный максимум оксида алюминия оказался смещен в сторону увеличения параметра решетки, но в базе данных не были обнаружены эталоны оксида алюминия или алюмината меди, которые бы описали такую дифракционную картину.

Определены $V_{D < 773 \text{ нм}}$ (см³/г) – объем пор с диаметром менее 773 нм, соответствующих адсорбции азота при его относительном давлении $P/P_0 = 0.9975$; $S_{\text{ВН}}$ (м²/г) – удельная поверхность, $D_{\text{ВН}}$ (нм) – преобладающий эквивалентный диа-

метр пор, соответствующий максимуму дифференциальной кривой распределения объема пор по их размерам (табл. 4).

В табл. 5 представлены значения степени превращения в зависимости от температуры для исследованных катализаторов. Можно отметить, что для образцов, полученных на основе продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса и прокаленных при 500 и 600°C, степень превращения достигла 90% при температуре 250 и 257°C соответственно, в то время как при этих же значениях температуры для катализатора сравнения, прокаленного при 600°C, она составила 55%.

Исследования образцов катализатора на основе продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса (ЭДА) в смеси с оксидом алюминия, прокаленного при 500 и 600°C, на

**Рис. 6.** СЭМ-изображение продукта термоокислительной деструкции комплекса полиамфолит– Cu^{2+} при 400°C.

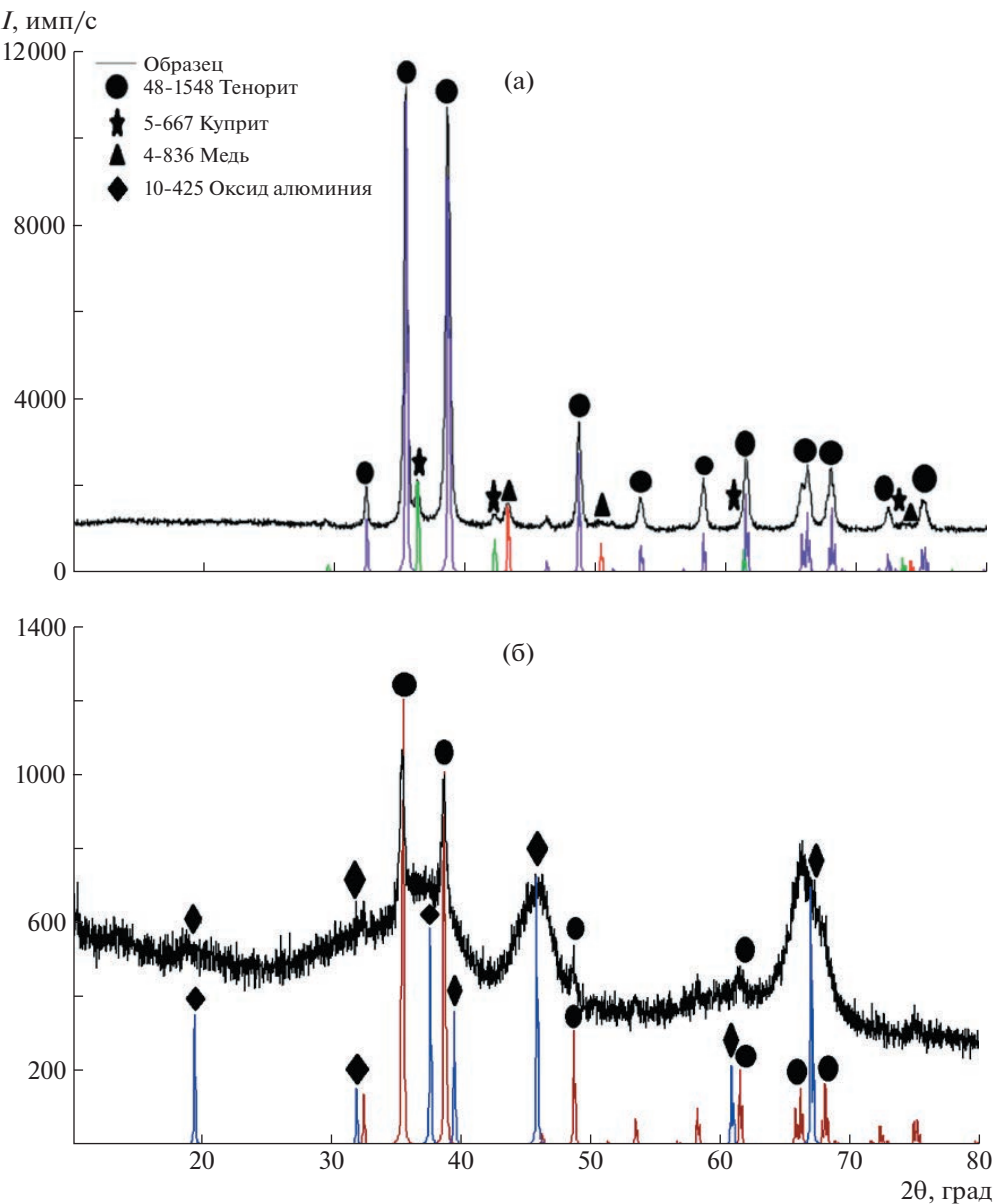


Рис. 7. Дифракционная картина образцов комплексов полиафолит–Cu²⁺; температура прокаливания 400 (а) и 500°С (б).

проточной установке “УД-СО” показали, что катализ начинается уже при температуре 180–187°С.

Анализируя полученные данные зависимости степени конверсии от температуры (рис. 8), можно заметить, что полная конверсия СО в СО₂ про-

Таблица 5. Температурные зависимости степени превращения при окислении СО кислородом воздуха

Степень превращения, %	Значения температуры (°С), при которых достигаются указанные степени превращения для катализаторов*		
	I	II	III
10	187	180	160
50	225	220	250
90	257	250	320

*Обозначения по табл. 4.

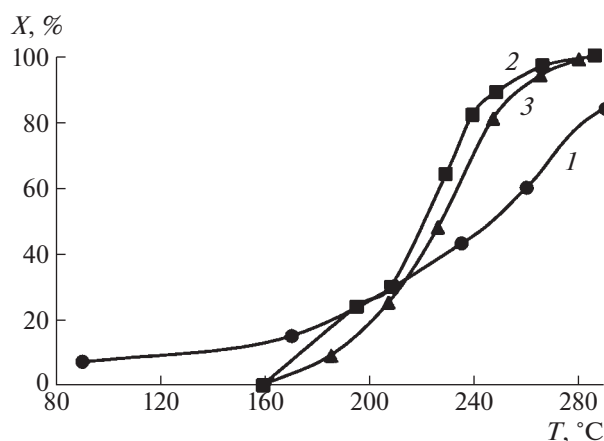


Рис. 8. Зависимость степени окисления CO (X) от температуры: 1 – CuO; 2 и 3 – ЭДА + Cu(II), прокаленной при 500 и 600°C соответственно.

исходит при меньших значениях температуры, когда в качестве катализатора использован образец, содержащий продукт термодеструкции комплекса полиамфолит–Cu²⁺. Так, рассмотрены два образца катализатора на основе продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса при температуре прокаливания катализатора 500 и 600°C соответственно. На рис. 8 видно, что 100%-ная конверсия достигается образцом, прошедшим термообработку при более низкой температуре (500°C).

Ниже приведены значения производительности (P) катализаторов в реакции окисления CO кислородом воздуха при 250°C:

Катализатор $P_m \times 10^3$,	I	II	III
моль CO/ч г	4.6	4.8	1.7

Значение температуры расчета производительности было выбрано произвольно, при этом разность значений остается постоянной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс образования комплексных соединений полиамфолитов с Cu²⁺. Проанализированы физико-химические свойства комплексных соединений полиамфолит–Cu²⁺ методом синхронного термического анализа. Для всех образцов термодеструкция полиамфолит-медных комплексов заканчивается при 380–390°C, при этом потеря массы составляет 76%. Значения энергии активации термодеструкции комплексов полиамфолит–Cu²⁺ менялись в диапазоне от 22 до 99 кДж/моль. Изучена каталитическая активность катализаторов на основе продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса и Al₂O₃. Катализаторы успешно работали, начиная с 180°C, причем их производительность

составляла 4.6–4.8 моль CO/ч на 1 г катализатора, что в 2.8 раза выше, по сравнению с производительностью катализатора сравнения, не содержащего органической составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ментбаева А.А. Дис. ... д-ра философии. Астана: КазНУ им. аль-Фараби, 2012.
2. Sultanov Y.M., Wöhrle D., Efendiev A.A. // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 258. P. 79.
3. Mart H. // Des. Monomers Polym. 2006. V. 9. P. 553.
4. Kaya İ., Emdir D., Saçak M. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2009. V. 19. P. 293.
5. Şenol D., Kaya İ. // Arab. J. Sci. Eng. 2017. V. 42. № 6. P. 2386.
6. Zheng T., Li L. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 2532.
7. Wang D., Liu W., Bian F., Yu W. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 2055.
8. Saladino R., Neri V., Mincione E., Filippone P. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 8497.
9. Kim H.S., Kim J.J., Kwon J.J., Chung M.J., Lee B.G., Jang H.G. // J. Catal. 2002. V. 205. P. 226.
10. Leadbeater N., Marco M. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3235.
11. Zheng T., Zhu M., Waqas M., Umair A., Zaheer M., Yang J., Duan X., Li L. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 38818.
12. Yarapathi R.V., Kurva S., Tammishetti S. // Catal. Commun. 2004. V. 5. P. 511.
13. Pardey A.J., Rojas A.D., Yáñez J.E., Betancourt P., Scott C., Chinea C., Urbina C., Moronta D., Longo C. // Polyhedron. 2005. V. 24. № 4. P. 515.
14. Syukri S., Hijazi A.K., Sakthivel A., Al-Hmaideen A., Kühn F.E. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 1. P. 198.
15. Haber J., Pamin K., Połtowicz J. // J. Mol. Catal. A. 2004. V. 224. № 1–2. P. 155.
16. Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R., Pereira R., Cruz R.S., Guenreiro M.C., Mandelli D., Spinacé E.V., Pires E.L. // Appl. Catal. A. 2001. V. 211. № 1. P. 13.
17. Kumar A., Mishra G.S., Kumar A. // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 201. P. 183.
18. Gao B., Kong D., Zhang Y. // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 286. № 1–2. P. 145.
19. Kudaibergenov S.E., Ciferri A. // Macromol. Rapid Comm. 2007. V. 28. № 20. P. 1980.
20. Xi X., Liu Y., Shi J., Cao S. // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 192. № 1–2. P. 5.
21. Xiaoxuan G., Zhang F., Yang Z., Wei R., Gao L., Xiao G. // J. Micropor. Mesopor. Mater. 2023. V. 352. P. 112507.
22. Kudaibergenov S.E., Dzhardimalieva G.I. // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 572.
23. Martínez J.M.L., Denis M.F.L., Piehl L.L., Celis E.R. de, Buldain G.Y., Dall'Orto V.C. // Appl. Catal. B. 2008. V. 82. P. 279.
24. Liotta L.F., Gruttadauria M., Carlo G.D., Perrini G., Librando V., Hazard J. // J. Hazardous Mater. 2009. V. 162. P. 592.

25. Li X.H., Meng X.G., Pang Q.H., Liu S.D., Li J.M., Du J., Hu C.W. // J. Mol. Catal. A. 2010. V. 328. P. 90.
26. Lupano L.V.L., Martínez J.M.L., Denis M.F.L., Piehl L.L., de Celis E.R., Buldain G.Y., Dall'Orto V.C. // Appl. Catal. A. 2013. V. 467. P. 347.
27. Martínez J.M.L., Rodríguez-Castellón E., Torres Sánchez R.M., Denaday L.R., Buldain G.Y., Dall'Orto V.C. // J. Mol. Catal. A. 2011. V. 339. № 1–2. P. 43.
28. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. А. с. 2714670 Россия // Б.И. 2020. № 5. С. 1.
29. Тестишева Е.И., Мельников И.П., Сладковский Д.А. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2018. Т. 47. № 73. С. 17.
30. Кам Т.Ш. Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2022.
31. Han X., Feng J., Dong F., Zhang X., Liu H., Hu Y. // Mol. Phys. 2014. V. 112. № 15. P. 2052.
32. An H., Lu C., Wang P., Li W., Tan Y., Xu K., Liu C. // Polym. Bull. 2011. V. 67. P. 148.
33. Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application / Ed. by E. Kudaibergenov. Boston: Springer, 2002.
34. Kaushik P., Rawat K., Bohidar H. // Coll. Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 953.
35. Ryan G. Ezell, Charles L. McCormick // Appl. Polym. Sci. 2007. V. 104. № 5. P. 2818.
36. Kudaibergenov S., Nuraje N. // Polymers. 2018. V. 10. № 10. P. 1146.
37. Zurick M., Bernards M. // Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 6. P. 40069.
38. Hui X., Tao R., Cui W., Zhang S., Li H. // Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. № 5. P. 4058.
39. Gotzamanis G., Papadimitriou K., Tsitsilianis C. // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 2125.
40. Kudaibergenov S.E. // Rev. J. Chem. 2020. V. 10. P. 17.
41. Osovskaya I.I., Borodina A.M., Kurzina A.V., Roshchin V.I. // Rus. J. Bioorg. Chem. 2022. V. 48. P. 1529.
42. You J., Hu H., Zhou J. // Cell. 2013. V. 20. P. 1179.
43. Qiao C., Zhang J., Kong A. // Korea-Aust. Rheol. J. 2017. V. 29. P. 61.
44. Kuzmenko V.A., Rusanova A.I., Odintsova O.I. // Rus. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. P. 1197.
45. Voron'ko N.G., Derkach S.R., Vovk M.A., Tolstoy P.M. // Carbohydr. Polym. 2016. V. 151. P. 1156.
46. Deng D., Qi T., Cheng Y., Jin Y. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2014. V. 25. № 1. P. 393.
47. Wang J., Ren J., Tang Q., Wang X. // Materials. 2022. V. 15. № 5. P. 1719.
48. Kesavulu K., Sankar T.R., Ramana P.V. // Chem. Sci. Trans. 2013. V. 2. № 4. P. 1324.
49. Abdullah N.A., Osman N., Sulaiman H., Oskar H. // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 9405.
50. Abdullah N.A., Marwani H.M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 10084.