

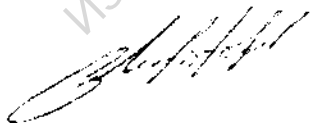
На правах рукописи

ПЫРЯЕВ Александр Николаевич

**РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНЫ КАК
ПОЛИМЕРЫ-НОСИТЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Черноголовка – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Курмаз Светлана Викторовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент
Ильин Александр Алексеевич
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ярославский государственный технический университет, химический факультет, г. Ярославль

доктор химических наук, профессор
Иванов Владимир Владимирович
Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Ведущая организация:

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

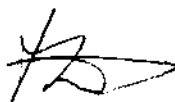
Защита состоится «6» апреля 2011 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. академика Н.Н. Семенова, 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан

«06» апреля 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.082.02,
доктор химических наук



Т.С. Джабиев

2011
3736

РОС. НАУЧ. ЦЕНТРА
ФИЗИКА
С.-Петербург
00 2011 акт 150

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В ряду виниловых мономеров винилпирролидон (ВП) чрезвычайно востребован. Его полимеры, благодаря таким ценным свойствам как амфифильность, способность к комплексообразованию и пр., занимают особое место среди высокомолекулярных соединений. Они находят широкое применение в самых различных областях, прежде всего в медицине и биологии как полимеры-носители и пролонгаторы лекарственных препаратов и биологически активных веществ, благодаря ковалентному или нековалентному связыванию с гидрофильным полимером.

Радикальная сополимеризация ВП с мономерами различного строения в присутствии агентов передачи цепи открывает широкие возможности для получения полимерных продуктов с регулируемой амфифильностью, размерами и архитектурой макромолекул. В результате сополимеризации с мультифункциональными мономерами, содержащими две и более $C=C$ связи, образуются макромолекулы разветвленного строения. Переход от линейных полимеров к разветвленным способствует появлению новых свойств макромолекул. Благодаря особой топологии – наличию большого количества концевых цепей в периферическом слое – разветвленные макромолекулы имеют избыточный свободный объем, реализуемый в виде полостей различного размера. В сочетании с другими свойствами – высокой растворимостью в различных органических средах и термодинамической совместимостью – это позволяет инкапсулировать внутри разветвленных макромолекул по типу “гость-хозяин” низкомолекулярные химические соединения. В образующемся комплексе включения “гостевые” молекулы удерживаются за счет ван-дер-ваальсовых или донорно-акцепторных взаимодействий. Концевые цепи разветвленных макромолекул создают повышенную плотность молекулярной упаковки во внешних слоях и формируют “оболочку”, отделяющую “гостевые” молекулы от внешней среды. Учитывая наноразмерный масштаб макромолекул разветвленных сополимеров (по данным лазерного светорассеяния и электронной микроскопии) их можно рассматривать как полимерные наноконтейнеры для низкомолекулярных химических соединений.

В процессе синтеза разветвленных сополимеров ВП методом радикальной сополимеризации возможна их функционализация за счет ковалентного связывания различных химических соединений, содержащих двойные связи, например, фуллеренов. Можно полагать, что соединение уникальных физических свойств замкнутых форм молекулярного углерода с необычной архитектурой разветвленных полимеров и их свойствами откроет новые перспективы в создании гибридных материалов.

Цель работы: синтез разветвленных сополимеров ВП (РПВП) методом трехмерной радикальной сополимеризации с диметакрилатами, контролируемой агентом передачи цепи, определение физико-химических параметров полученных сополимеров и изучение возможностей их применения в качестве по-

лимеров-носителей ковалентно и нековалентно связанных низкомолекулярных химических соединений на примере гидрофильных красителей и фуллерена C_{60} .

Задачи, на решение которых были направлены исследования:

- синтез РПВП, в том числе фуллеренсодержащих (ФРПВП), методом трехмерной радикальной сополимеризации (ТРСП) в режиме передачи цепи, их характеристика комплексом физико-химических методов и установление корреляций между строением и свойствами сополимеров;
- исследование возможностей их применения в качестве полимеров-носителей нековалентно и ковалентно связанных низкомолекулярных химических соединений – гидрофильных красителей различного типа и гидрофобных молекул фуллерена.
- изучение влияния фуллерена на кинетику радикальной (со)полимеризации ВП с (ди)метакрилатами и его модифицирующего действия на строение и свойства образующихся (со)полимеров.

Объекты исследования. Объектами исследования служили линейные (со)полимеры ВП (ПВП), полученные радикальной полимеризацией в этаноле и в толуоле, в отсутствие и в присутствии передатчика цепи – 1-декантиола (ДТ); РПВП различного состава и строения, синтезированные радикальной сополимеризацией в этаноле и в толуоле при различных соотношениях ВП–диметакрилат–ДТ; фуллеренсодержащие (со)полимеры ВП, полученные радикальной (со)полимеризацией с (ди)метакрилатами в толуоле в присутствии фуллерена C_{60} .

Научная новизна. Впервые синтезированы разветвленные сополимеры ВП и их фуллереновые производные и охарактеризованы комплексом физико-химических методов, установлены корреляции между соотношением реагентов реакционной смеси и физико-химическими параметрами полимерных продуктов.

Впервые изучены кинетические закономерности реакций, лежащих в основе синтеза фуллеренсодержащих сополимеров ВП. Показано, что фуллерен является сильным ингибитором радикальной полимеризации ВП и его сополимеризации с (ди)метакрилатами. Определены параметры ингибированной (со)полимеризации ВП – отношение констант скоростей реакций ингибирования и роста, стехиометрический коэффициент ингибитора.

Впервые показано, что разветвленные сополимеры ВП способны сорбировать водорастворимые красители по типу "гость-хозяин", выступая своеобразными полимерными контейнерами. Установлены факторы, влияющие на количество инкапсулированного красителя. Показан универсальный (ван-дер-Ваальсов) характер связывания молекул красителей с полимером. Обнаружена устойчивость полимерных контейнеров при переходе от жидких сред к твердым – полимерам метилметакрилата, стирола и диметакрилата этиленгликоля.

Практическая значимость работы. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что разветвленные сополимеры ВП представляют собой

практический интерес для создания на их основе новых гибридных материалов с включенными низкомолекулярными химическими соединениями различного практического назначения, удерживающихся в макромолекулах сополимеров за счет взаимодействий различной природы.

На защиту выносятся: разработанные научные основы синтеза РПВП и их фуллереновых производных с помощью ТРСП, контролируемой передатчиком цепи, результаты исследования возможностей их применения в качестве полимеров-носителей нековалентно и ковалентно связанных низкомолекулярных химических соединений – гидрофильных красителей различного типа и гидрофобных молекул фуллерена.

Апробация работы. Основные результаты доложены на III международной научно-технической конференции «Polymer 2008» (Ярославль, 2008), IV Санкт-Петербургской международной конференции молодых ученых «Modern problems of polymer science», (Санкт-Петербург, 2008), Всероссийской конференции по макромолекулярной химии (Улан-Удэ, 2008), XVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2009» (Москва, 2009), XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2009), X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009» (Волгоград, 2009), XXI Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2009), Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская обл., 2009), XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2010» (Москва, 2010), Пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2010» (Москва 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, 3 статьи в сборниках и 9 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Большая часть экспериментальных исследований, на основе которых получены результаты диссертации, выполнена лично автором или при его непосредственном участии. Молекулярно-массовые характеристики РПВП определены к.х.н. Е.О. Перепеличиной, содержание С=C связей в РПВП определено А.А. Батуриной, температуры стеклования разветвленных сополимеров измерены к.х.н. М.Л. Бубновой, Е.Е. Альяновой и к.х.н. Д.А. Крицкой. Элементный анализ сополимеров ВП и исследование их термической стабильности проведено в аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проведено совместно с к.х.н., с.н.с. С.В. Курмаз.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 194 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунок и 25 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с изложением результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 255 наименований.

Работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИПХФ РАН, при финансовой поддержке Программы №8 ОХМН РАН и Федерального агентства по науке и инновациям в рамках выполнения государственного контракта №02.740.11.0263 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и аргументирована научная новизна работы, показана ее практическая значимость.

В первой главе – литературном обзоре – рассмотрены особенности строения и свойств разветвленных полимеров, методы их синтеза; приведены данные о физико-химических свойствах ВП, его (со)полимеров; дана характеристика фуллерену C_{60} , обсуждаются способы функционализации полимеров с помощью фуллерена, строение и свойства фуллереносодержащих полимеров, области их применения.

Во второй главе – экспериментальной части – описаны методы исследования, объекты исследования и способы очистки.

В третьей главе обсуждаются вопросы синтеза РПВП с помощью трехмерной радикальной сополимеризации с диметакрилатами различного строения в этаноле, контролируемой передатчиком цепи, приведены их физико-химические характеристики, измеренные комплексом методов.

В четвертой главе представлены результаты исследования радикальной (со)полимеризации ВП с (ди)метакрилатами различного строения в присутствии фуллерена, обсуждаются физико-химические характеристики фуллереносодержащих (со)полимеров и сопоставляются с аналогичными параметрами нефункционализированных (со)полимеров.

В пятой главе рассмотрены перспективы применения разветвленных сополимеров ВП в качестве полимеров-носителей нековалентно связанных молекул водорастворимых красителей; анализируется влияние различных факторов на сорбцию красителей сополимерами ВП; обсуждаются особенности межмолекулярных взаимодействий в системах полимер-краситель и устойчивость полимерных контейнеров с включенными молекулами красителя при переходе от жидких сред к твердым – полимерам метилметакрилата, стирола и диметакрилата этиленгликоля.

Разветвленные сополимеры ВП с диметакрилатами. Синтез, строение и характеристики

Для получения РПВП в качестве разветвителей использовали диметакрилаты различного строения. Сомомеры существенно различаются по реакционной способности, поскольку ВП представляет собой электронодонорный мономер с системой π - p - π сопряжения (полярный фактор $e = -1,14$), тогда как

диметакрилаты – бифункциональные аналоги ММА – типичные электроноакцепторные мономеры. Для ММА величина $e = +0,40$. Значительное различие в величинах e указывает на то, что данные мономеры легко сополимеризуются. При замене ММА диметакрилатом реакционная способность мономеров, вероятно, изменяется незначительно, и процесс формирования молекулярной структуры описывается константами сополимеризации ВП и ММА, равными соответственно $r_1 = 0,16$ и $r_2 = 1,30$, а на начальной стадии образуется сополимер, обогащенный диметакрилатом.

Методом ИК-спектроскопии по убыли интенсивности полос поглощения деформационных колебаний атома Н в винильной группе измерен расход ВП и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) в ходе ТРСП (рис. 1). Для двух исследованных составов исходных смесей ([ВП]:[ДМЭГ] = 80:20 и [ВП]:[ДМЭГ] = 40:60 мол.%) скорость превращения ВП оказывается существенно ниже, чем ДМЭГ; образующиеся сополимеры обогащены звеньями более реакционноспособного сомономера – ДМЭГ, при этом большая часть ВП остается непрореагировавшей.

Полученные результаты дополнены данными исследования кинетики сополимеризации в этаноле методом изотермической калориметрии (рис. 2). Вид кривой 1 на рис. 2 указывает на двустадийность процесса. На первой стадии, по-видимому, протекает сополимеризация ВП с ДМЭГ. После того, как израсходовался диметакрилат, полимеризуется менее реакционноспособный сомономер, образуя цепи состоящие исключительно из ВП-звеньев. В ходе процесса образуется также и гомополимер ВП. Его наличие в полимерном продукте подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Содержание линейного ПВП, по данным гравиметрии,

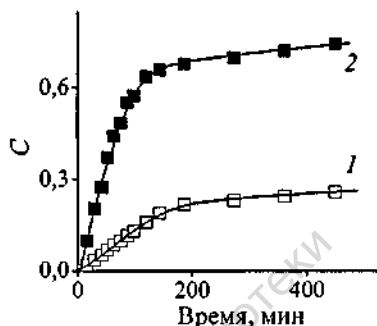


Рис. 1. Зависимость степени превращения в процессе сополимеризации ВП (1) с ДМЭГ (2) в массе, рассчитанная по убыли интенсивности полос поглощения при $\nu = 844$ (1) и $\nu = 812$ см^{-1} (2). Состав мономерной смеси [ВП]:[ДМЭГ] = 80:20 мол.%. $T = 28^\circ\text{C}$. Инициатор – дициклогексилпероксиддикарбонат (5 мас. %).

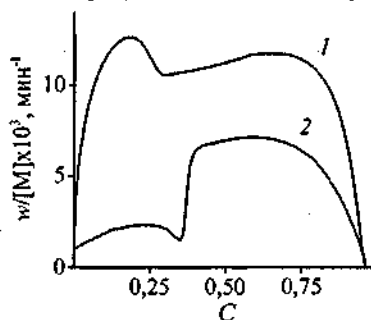
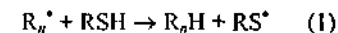


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости сополимеризации ВП и ДМЭГ от общей конверсии мономеров в отсутствие ДТ (1) и в присутствии 15 мол.% ДТ (2) в этаноле (80 мас.%) при 60°C . Состав мономерной смеси [ВП]:[ДМЭГ] = 100:15 мол.%. Инициатор – АБП (2×10^{-2} моль/л). [ТЕМПО] = 4×10^{-4} моль/л.

составляет не более 10 %.

Введение ДТ в реакционную систему приводит к понижению приведенной скорости процесса, особенно на первом участке (рис. 2, кривая 2). Это может быть вызвано рядом причин, и прежде всего, реакцией передачи цепи (1-2). Кроме того, в ходе ТРСП в присутствии ДТ образуются короткие полимерные цепи. Это способствует подавлению реакций циклизации и сшивания, ограничению процесса формирования и роста микрогелевых частиц и проявляется в снижении скорости реакции.



В работе был синтезирован широкий ассортимент разветвленных РВП с использованием в качестве разветвляющих агентов диметакрилатов этиленгликоля (ДМЭГ), 1,6-гександиола (ДМГД) и триэтиленгликоля (ДМТЭГ), отличающихся строением олигомерного блока. Для усиления гидрофобной составляющей макромолекул использовали сомомеры с объемными алкильными заместителями (АМА) – лаурилметакрилат (ЛМА), гексилметакрилат (ГМА) и цикло-гексилметакрилат (ЦГМА). Синтез сополимеров проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, при непрерывном барботировании аргоном в течение 5,5 ч при 80°C в этаноле или в толуоле при эквимольном и неэквимольном соотношении [диметакрилат]:[ДТ]. Содержание реагентов в растворе ~20 мас.%. Концентрация инициатора - 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила (АБИ) – 2×10^{-2} моль/л. Сополимеры выделяли сушкой в вакууме или осаждением н-гексаном. В последнем случае выделяли высоко- и низкомолекулярные фракции РВП, которые сушили под вакуумом до постоянного веса. Выход сополимеров составлял 80-95 %.

Сополимеры ВП при 20°C в зависимости от состава представляли собой аморфные порошки и высоковязкие жидкости, растворимые спиртах, хлороформе и пр. органических средах, но плохо растворимые в воде. Так, введенные уже 2 мол.% ДМЭГ и ДТ приводит к усилению гидрофобной составляющей макромолекул и ограничению растворимости РВП в воде.

Состав РВП был исследован с помощью ИК-спектроскопии. Для этого записывали ИК-спектры пленок сополимеров, отлитых из хлороформа на стеклах NaCl или KBr, и измеряли отношения оптических плотностей связи C=O метакрильных при $\nu = 1728 \text{ см}^{-1}$ и ВП-звеньев при $\nu = 1680 \text{ см}^{-1}$ (D_{1728}/D_{1680}) (рис. 3). Видно, что с ростом концентрации ДМЭГ и ДМТЭГ в реакционной смеси увеличивается содержание метакрильных звеньев в РВП. В сополимерах ВП-ДМТЭГ, синтезированных при условии $[ДМТЭГ] \geq [ДТ]$, величина D_{1728}/D_{1680} остается постоянной и не зависит от концентрации ДТ. Это означает, что определяющую роль в строении сополимеров имеет соотношение мономеров. ДТ регулирует длину первичных полимерных цепей и не влияет на содержание в них звеньев сомономера.

Методом ИК-спектроскопии из зависимости $D = f([\text{РПВП}])$ с использованием калибровки по ПММА определено содержание ДМЭГ (z) в сополимерах ВП-ДМЭГ, полученных при условии $[\text{ДМЭГ}] = [\text{ДТ}]$. При концентрации ДМЭГ в исходных смесях от 2 до 12 мол.% различия в экспериментальной величине z и теоретической, соответствующей полному расходу ДМЭГ в реакции сополимеризации, незначительны. Это означает, что практически весь ДМЭГ расходуется в сополимеризации. Однако при содержании ДМЭГ в исходных смесях 15 и 20 мол.% различие между значениями z возрастает и достигает 3-5 мол.%, что указывает на неполный расход ДМЭГ в сополимеризации с ВП.

С помощью озонлиза определено содержание непрореагировавших $\text{C}=\text{C}$ связей в РПВП. Из данных табл. 1 следует, что увеличение в составе сополимеров ВП-диметакрилат содержания разветвителя, независимо от строения последнего, приводит к росту остаточной ненасыщенности. В сополимерах, синтезированных при неэквивалентных соотношениях ДМТЭГ и ДТ, содержание $\text{C}=\text{C}$ связей уменьшается по мере снижения концентрации ДТ в реакционной смеси. В РПВП, модифицированных АМА, остаточная ненасыщенность полимеров определяется, главным образом, концентрацией разветвителя и не зависит от строения модификатора.

С помощью ГПХ и ГПХ в сочетании со светорассеянием были измерены соответственно относительные и абсолютные молекулярные массы линейных и разветвленных (со)полимеров ВП. Для этого использовали жидкостной хроматограф Waters GPCV 2000 (2 колонки PLgel, 5 мкм, MIXED-C, 300×7,5 мм), снабженный дифференциальным рефрактометром и детектором светорассеяния Wyatt Dawn Heleos II ($\lambda = 658$ нм). Элюент – N-метилпирролидон. Скорость элюирования – 1,0 мл/мин, температура измерений – 70°C. Для расчета относительных ММ использовали калибровочные зависимости для ПС-стандартов. Абсолютные молекулярные массы определяли, используя инкременты показателя преломления dn/dc , равные ~0,07 и ~0,06 мл/г для линейного ПВП и РПВП, соответственно. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения "Empower Pro" и "Astra".

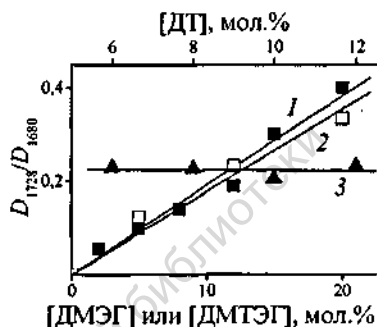


Рис. 3. Зависимости отношения оптических плотностей связи $\text{C}=\text{O}$ метакрилатных и винилпирролидоновых звеньев в сополимерах ВП-ДМЭГ (1), полученных из реакционных смесей ВП-ДМЭГ-ДТ состава: 100:2:2, 100:5:5, 100:8:8, 100:12:12, 100:100:15:15, 100:20:20 мол.%; в сополимерах ВП-ДМТЭГ (2, 3), полученных из реакционных смесей ВП-ДМТЭГ-ДТ состава: 100:5:5, 100:12:12, 100:20:20 и 100:12:6, 100:12:8, 100:12:10 мол.% соответственно.

Для линейного ПВП значения M_p и M_w , определенные обоими способами, весьма близки и лежат в пределах ошибок измерений. Различия в значениях M_p и M_w возрастают в сополимерах ВП-ДМЭГ с увеличением содержания разветвителя (2–8 мол.%) и становятся значительными у сополимеров с высоким содержанием ДМЭГ. Причиной этого является разница гидродинамического объема линейных и разветвленных макромолекул. Калибровочные зависимости молекулярных масс от времени удерживания для линейных стандартов приводят к заниженным ММ-характеристикам разветвленных полимеров по сравнению с абсолютными значениями, рассчитанными комбинацией ГПХ со светорассеянием. В связи с этим в табл. 1 приведены абсолютные значения M_w разветвленных ПВП.

На рис. 4 представлены хроматограммы линейного и разветвленных сополимеров ВП, полученные с помощью ГПХ. Они дают более корректное представление о различиях в ММР исследованных сополимеров по сравнению с хроматограммами, полученными методом ГПХ в сочетании со светорассеянием, который имеет ограничения в применении к полимерам с низкой молекулярной массой. Видно, что с увеличением содержания разветвителя в сополимерах ВП-ДМЭГ хроматограммы смещаются в область меньших ММ и уширяются. Значения M_w сополимеров снижаются в ~1,4 раза с ростом содержания ДМЭГ и ДТ в реакционной смеси от 2 до 20 мол.% (табл. 1). Такая же зависимость имеет место для M_w , измеренных ГПХ. В целом, сополимеры ВП по сравнению с линейным ПВП представляют собой более низкомолекулярные и неоднородные продукты.

Снижение содержания ДТ в реакционной смеси приводит к изменению формы хроматографической кривой сополимеров ВП-ДМЭГ и ее положения. Она смещается в область более высоких ММ, в области низких ММ отсутствует максимум, характерный для сополимера, полученного при эквимолярном соотношении ДМЭГ и ДТ. Как следствие, сополимер ВП-ДМЭГ, полученный при неэквимолярном соотношении ДМЭГ и ДТ, характеризуется более высокой M_w и, по-видимому, большей степенью разветвления.

Включение в состав сополимера звеньев АМА приводит к существенному изменению хроматографической кривой разветвленного сополимера ВП-ДМЭГ. Сохраняется полимодальность кривой, однако изменяется соотношение ее составляющих. Изменение строения АМА слабо влияет на M_w образующихся сополимеров (табл. 1). Различия в относительных и абсолютных зна-

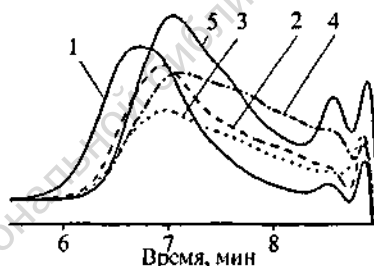


Рис. 4. Хроматограммы линейного ПВП (1), линейного сополимера ВП-ММА и РПВП, полученных из реакционных смесей ВП-ДМЭГ-ДТ состава 100:5:5 (3), 100:12:12 (4) и 100:20:20 (5) мол.%.
 6 7 8
 Время, мин

чениях M_w разветвленных сополимеров, модифицированных АМА, значительно больше, чем у сополимера ВП-ДМТЭГ с тем же содержанием разветвителя. Это может быть обусловлено агрегацией макромолекул, содержащих гидрофобные звенья АМА, в полярном элюенте.

Табл. 1. Физико-химические характеристики ПВП и РПВП

| Полимер | Состав смеси ВП-Разветвитель-ДТ, мол. % | [C=C] [*] | $M_w \times 10^{-3}$ | $[\eta]$, дл/г | k' | T_c , °C |
|-------------------|---|--------------------|----------------------|-----------------|------|------------|
| ПВП | 100:0:0 | 0,07/0,86 | 68,7 | 0,34 | 0,62 | 150 |
| ВП-ММА | 100:20:20 | - | 32,5 | - | - | - |
| ВП-ДМЭГ | 100:2:2 | 0,2/1,46 | 45,1 | 0,23 | 0,54 | 138 |
| | 100:5:5 | 0,44/2,38 | 39,5 | 0,22 | 0,44 | 114 |
| | 100:8:8 | 0,72/3,46 | 34,4 | 0,14 | 1,10 | 110 |
| | 100:12:12 | 0,77/4,00 | 39,1 | 0,17 | 0,54 | 102 |
| | 100:15:15 | 1,11/4,22 | 31,6 | 0,08 | 1,98 | 101 |
| | 100:20:20 | 1,2/4,19 | 32,6 | 0,11 | 0,52 | 96 |
| ВП-ДМГД | 100:5:5 | 0,53/3,07 | 45,1 | 0,20 | 0,61 | - |
| | 100:12:12 | 0,78/4,84 | 54,0 | 0,17 | 0,56 | - |
| | 100:20:20 | 1,3/6,11 | 54,2 | 0,12 | 0,55 | - |
| ВП-ДМТЭГ | 100:5:5 | 0,45/2,16 | 41,5 | 0,16 | 0,75 | - |
| | 100:12:12 | 0,86/1,98 | 25,4 | 0,13 | 0,60 | - |
| | 100:12:10 | 0,62/2,54 | 42,4 | 0,08 | 2,85 | - |
| | 100:12:8 | 0,57/2,45 | 41,4 | 0,08 | 3,24 | - |
| | 100:12:6 | 0,43/1,29 | 36,7 | 0,09 | 3,22 | 81 |
| | 100:20:20 | 0,91/1,82 | 19,4 | 0,10 | 0,37 | 82 |
| ВП-ЛМА- ДМТЭГ | 80:20:20:20 | 0,92/2,58 | 37,2 | 0,04 | 3,49 | - |
| ВП-ГМА- ДМТЭГ | 80:20:20:20 | 0,98/2,65 | 33,1 | 0,04 | 4,85 | - |
| ВП-ЦГМА- ДМТЭГ | 80:20:20:20 | 1,06/2,76 | 31,0 | 0,04 | 6,17 | - |

* - в числителе и знаменателе приведены соответственно концентрации C=C связей в моль дв. св. на грамм ($\times 10^3$) и на моль сополимера.

Таким образом, разветвленные сополимеры ВП представляют собой низкомолекулярные полимерные продукты, молекулярные массы которых определяются, в основном, соотношением ВП : разветвитель : передатчик цепи.

С помощью вискозиметрии было изучено поведение РПВП в изопропанол и определены значения характеристической вязкости линейных и разветвленных (со)полимеров ВП, а также значения константы Хаггинса k' (табл. 1). Анализ вязкостных характеристик (со)полимеров показывает, что значения $[\eta]$ понижаются с увеличением содержания диметакрилата и ДТ в РПВП. В соответствии с уравнением Марка-Куна-Хаувинка это может быть обусловлено

снижением средневязкостной ММ полидисперсных сополимеров, а также уменьшением константы α , характеризующей конформацию макромолекул в растворе. Значения k' лежат в широком интервале. Для большинства исследованных сополимеров $k' \geq 0,5$, и изопропиловый спирт для них является плохим растворителем, в котором макромолекулярные клубки слабо набухают.

Особое поведение в изопропанолe демонстрируют РПВП, модифицированные АМА. Их значения $[\eta]$ практически одинаковы и не зависят от строения АМА, однако существенно ниже, чем у сополимера ВП-ДМТЭГ, полученного при условии $[\text{ДМТЭГ}] = [\text{ДТ}] = 20$ мол.%. Обращает на себя внимание и аномально высокие значения k' . Это указывает на очень слабое взаимодействие полимерных клубков, содержащих звенья АМА, с полярным растворителем. В макромолекулах этих сополимеров, по-видимому, сильно выражен эффект дифильности, который проявляется в их поведении в растворе.

Особенностью разветвленных полимеров является наличие в них избыточного свободного объема, реализуемого в виде полостей различного размера. Как следствие, уровень локальной молекулярной подвижности, связанной с мелкомасштабным движением малых фрагментов линейных и разветвленных полимеров может существенно различаться. Для оценки локального свободного объема полимера и свойств, связанных с ним, использовали фотохромный зонд - 6-нитроспиропиран (СП), который после облучения УФ-светом в результате разрыва ковалентной связи С-О переходит в окрашенную форму - мероцианин (М), способный обратимо восстанавливаться до исходной структуры. В качестве количественной характеристики использовали время полупревращения $t_{1/2}$, соответствующее превращению половины молекул М в СП в темновых условиях. Оказалось, что с увеличением количества разветвителя от 5 до 20 мол.% в сополимерах ВП-ДМЭГ и ВП-ДМГД, т.е. с увеличением степени разветвления макромолекул и снижением их гидрофильности (полярности), величина $t_{1/2}$ уменьшается, а скорость превращения М \rightarrow СП возрастает. Так, например, в сополимерах ВП-ДМЭГ, значение $t_{1/2}$ падает с ~ 110 до ~ 50 мин. Во всех случаях кинетические кривые могут быть аппроксимированы как минимум двумя экспонентами, что обусловлено, по-видимому, дисперсией распределения по размерам полостей, в которых локализуются молекулы СП, и неоднородностью структуры сополимеров.

О сегментальной молекулярной подвижности полимерных цепей судили по температурам стеклования T_g , которую измеряли с помощью микрокалориметра ДСМ-3 при скорости нагрева 5 град/мин. Значение T_g определяли в режиме нагрев-охлаждение при температурах от 0 до 150°C. Из данных табл. 1 следует, что с ростом содержания ДМЭГ в реакционной смеси и, соответственно, в сополимерах ВП-ДМЭГ, их значения M_w падают. Вместе с тем, растет число ветвей и концевых цепей в макромолекулах, уменьшается плотность молекулярной упаковки и растет свободный объем полимера. Как следствие, увеличивается сегментальная молекулярная подвижность и снижается величина T_g .

Фуллеренсодержащие (co)полимеры ВП. Синтез, строение, свойства

Радикальная сополимеризация ВП с диметакрилатами в присутствии C_{60} лежит в основе получения РПВП, содержащих ковалентно связанный фуллерен. Введение C_{60} в реакционную систему ВП-диметакрилат-АБН-ДТ приводит к появлению множества конкурентных реакций и влияет на скорость процесса полимеризации. В связи с этим, целесообразно исследовать кинетические закономерности реакций C_{60} с отдельными компонентами реакционной системы и их смесями, а также кинетику радикальной гомополимеризации ВП, ММА и радикальной сополимеризации ВП с (ди)метакрилатами в присутствии фуллерена.

С помощью электронной абсорбционной спектроскопии исследована кинетика реакций C_{60} с АБН, ВП, ДМТЭГ и ДТ в толуоле (рис. 5). Реакции проводили в термостатируемой колбе при барботировании аргона. Через определенные промежутки времени отбирали пробы и записывали УФ-спектры реакционной смеси, строили зависимости $D_i/D_0 = f(t)$, где D_0 и D_i – оптические плотности полосы поглощения фуллерена при $\lambda_{max} = 407$ нм, соответствующие начальному ($t = 0$) и текущему значению.

Первоначально была изучена кинетика расхода фуллерена в реакции с радикалами АБН: $R_i^* + C_{60} \rightarrow R_iC_{60}^*$ при 50, 60 и 65°C. С увеличением температуры скорость распада инициатора возрастает и увеличивается количество радикалов АБН, реагирующих с фуллереном. Из Аррениусовской зависимости начальной скорости расхода C_{60} была оценена величина энергии активации реакции инициирования АБН: $E_a = 31,7 \pm 3,4$ ккал/моль; она близка к значению энергии активации гомолитического распада АБН.

Степень превращения фуллерена снижается при добавлении в реакционную смесь C_{60} -АБН агента передачи цепи – ДТ (кривая 3). Это, вероятно, обусловлено протеканием конкурентной реакции (3, 4) между радикалами АБН и ДТ и уменьшением количества радикалов инициатора, взаимодействующих с C_{60} .

Добавление в реакционную смесь C_{60} -АБН в толуоле мономеров – ВП, ДМТЭГ и агента передачи цепи приводит к росту степени превращения фуллерена (кривые 2, 4, 5) Так, степень превра-

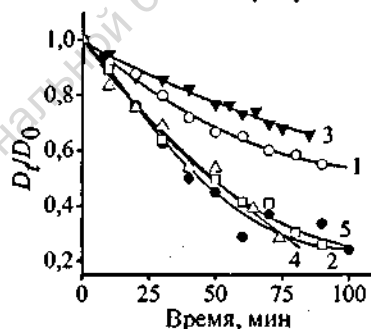
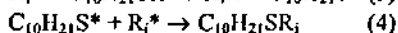
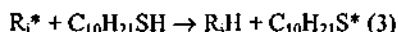


Рис. 5. Кинетические кривые расхода фуллерена в реакции с радикалами АБН, (ди)виниловыми мономерами и ДТ при мольном соотношении реагентов: $[C_{60}]:[АБН] = 1:20$ (1), $[C_{60}]:[АБН]:[ВП] = 1:20:75$ (2), $[C_{60}]:[АБН]:[ДТ] = 1:20:40$ (3), $[C_{60}]:[АБН]:[ВП]:[ДТ] = 1:20:75:4$ (4), $[C_{60}]:[АБН]:[ВП]:[ДТ]:[ДМТЭГ] = 1:20:70:3:4$ (5) мол.%. $T = 60^\circ C$. Растворитель – толуол.



шения фуллерена в смеси с АБН и ВП возрастает с 35 до 60 % после проведения реакции в течение 60 минут. Увеличение степени превращения фуллерена может быть обусловлено возрастанием доли образующихся при распаде инициатора радикалов, которые принимают участие в реакции с C_{60} (в присутствии мономеров повышается эффективность иницирования f).

Кинетические закономерности радикальной (со)полимеризации ВП с (ди)метакрилатами в присутствии фуллерена C_{60}

О роли фуллерена в радикальной (со)полимеризации ВП судили по результатам исследования кинетики процесса с помощью прецизионной изотермической калориметрии. На рис. 6 приведены кинетические кривые полимеризации ВП в присутствии различных концентраций фуллерена. В присутствии фуллерена на кинетических кривых появляется индукционный период τ , величина которого определяется содержанием C_{60} . На начальных стадиях полимеризации, когда вероятность бимолекулярного обрыва мала, фуллерен реагирует с первичными радикалами и с радикалами роста $R_i(M)_m^*$ (реакции 5, 6).

После того как израсходуется весь ингибитор, начинается полимеризация ВП. Анализ зависимостей $w/[M] = f(C)$ полимеризации ВП в отсутствие и в присутствии C_{60} позволил сделать вывод о вторичном ингибировании полимеризации, которое имеет место в результате взаимодействия радикалов с фуллереновыми продуктами. Таким образом, на начальных стадиях полимеризации фуллерен действует как сильный ингибитор, а его производные выступают в роли замедлителя, действующего на протяжении всего процесса.

Величина индукционного периода пропорциональна величине $[C_{60}]_0/[ABN]_0$. Для каждого соотношения $[C_{60}]_0/[ABN]_0$ с помощью уравнения $\tau = \mu [C_{60}]_0/w_i$, где w_i – скорость иницирования, рассчитанная по формуле $w_i = 2fk_d[I]$ при условии, что эффективность иницирования $f = 0,5$, а константа скорости гомолитического распада АБН при $T = 60^\circ C$ равна $12 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, был определен стехиометрический коэффициент ингибитора μ , характеризующий число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора. Для определения среднего значения μ строили зависимость $\tau = f([C_{60}]_0/w_i)$; тангенс угла наклона соответствовал $\mu_{ср}$, равной ~ 11 . Кинетические кривые полимеризации ВП в присутствии C_{60} на участке, соответствующем индукционному периоду, спря-

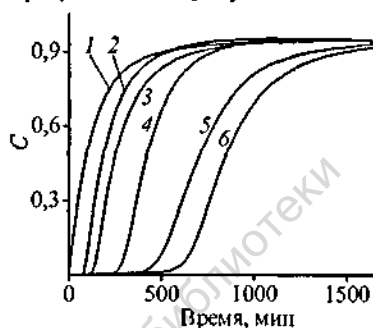
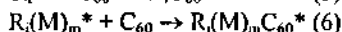


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации ВП в толуоле в отсутствие (1) и в присутствии $5,6 \times 10^{-5}$ (2), $1,1 \times 10^{-4}$ (3), $3,4 \times 10^{-4}$ (4), $5,5 \times 10^{-4}$ (5) и $7,8 \times 10^{-4}$ (6) моль/л фуллерена в координатах. $[ABN] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л. $[Толуол] \sim 80 \text{ мас.}\%$. $T = 60^\circ C$.



ляются в координатах $[M]/w - t$. С помощью уравнения $[M]/w = (k_x \mu [C_{60}]_0) / (k_p w_i - (k_x/k_p) \mu)$ из этих зависимостей были определены отношение константы скорости ингибирования и роста, k_x/k_p . С увеличением содержания фуллерена в реакционной смеси k_x/k_p падает от $12,9 \times 10^3$ до 250. Эффективный характер k_x/k_p обусловлен, возможно, изменением ингибирующих свойств фуллерена и его реакционной способности по мере присоединения радикалов.

Кривые полимеризации MMA в присутствии C_{60} приобретают S-образный характер, что свидетельствует об ингибировании полимеризации MMA фуллереном (рис. 7). Из их анализа сделан вывод о том, что при полимеризации MMA фуллерен проявляет себя как слабый ингибитор или замедлитель, для которого $k_x < k_p$.

Таким образом, ингибирующие свойства фуллерена зависят от природы мономера, а точнее, от реакционной способности соответствующего ему радикала. В MMA, в отличие от ВП, велико влияние резонансного фактора (сопряжения), количественной характеристикой которого является параметр Q . Эффективность сопряжения С-С связи с заместителем выше в MMA, чем в ВП, о чем свидетельствуют значения Q . Высокая эффективность сопряжения и стабилизация радикалов MMA, по-видимому, ведет к более низкой их активности по сравнению с радикалами ВП в реакции с C_{60} .

Радикальная сополимеризация ВП с 5 мол.% MMA в присутствии $(0,56-7,8) \times 10^{-4}$ моль/л фуллерена также протекает в режиме ингибирования. Исходя из кинетических данных и значений индукционных периодов (64-470 мин), было найдено, что на молекуле фуллерена обрывается ~9 радикалов, вероятно, в результате снижения величины k_x и, соответственно, увеличения длины цепей, обрывающихся на C_{60} и экранирующих его центры обрыва.

Трехмерная радикальная сополимеризация ВП с ДМТЭГ, как и линейный процесс, ингибируется фуллереном (рис. 8а). Увеличение концентрации ДМТЭГ в реакционной смеси приводит к снижению значений τ и μ (табл. 2), вероятно, не только вследствие уменьшения константы скорости ингибирования, но и специфических особенностей трехмерной радикальной сополимеризации, сопровождающейся структурообразованием. Значения μ указывают на то, что обрыв полимерных цепей осуществляется на нескольких центрах фуллерена. Как следствие, образуются макромолекулы звездообразного строения, в которых лучи, возможно, имеют разветвленное строение.

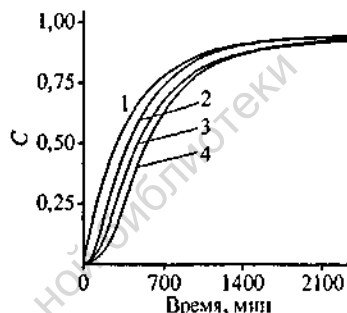


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации MMA в толуоле в отсутствие (1) и в присутствии $1,1 \times 10^{-4}$ (2), $3,4 \times 10^{-4}$ (3) и $5,5 \times 10^{-4}$ (4) моль/л фуллерена в координатах. $[AIBN] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л. [Толуол] ~ 80 мас.%. $T = 60^\circ C$.

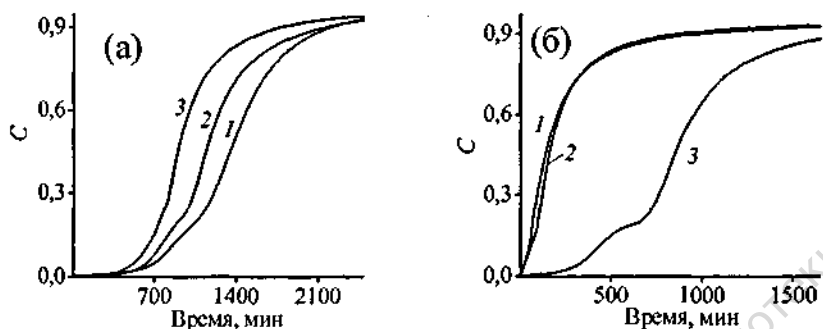


Рис. 8. а - Кинетические кривые сополимеризации ВП с ДМТЭГ в присутствии $7,8 \times 10^{-4}$ моль/л фуллерена при соотношениях [ВП]:[ДМТЭГ], равных 100:5 (1), 100:7 (2) и 100:10 мол.% (3); б - кинетические кривые сополимеризации ВП с ДМТЭГ при соотношениях [ВП]:[ДМТЭГ]:[ДТ], равных 100:5:0 и 100:5:5 в отсутствие (1, 2) и при соотношении [ВП]:[ДМТЭГ]:[ДТ], равном 100:5:5 в присутствии $7,8 \times 10^{-4}$ моль/л фуллерена (3). [АБН] = 2×10^{-2} моль/л. [Толуол] ~ 80 мас.%. $T = 60^\circ\text{C}$.

При сополимеризации ВП с диметакрилатами (≤ 5 мол.%), в толуоле в отсутствие и в присутствии C_{60} были получены растворимые полимерные продукты, часть макромолекул которых имеют разветвленную архитектуру. Вместе с тем, обнаружена общая закономерность: если концентрация диметакрилата, независимо от его строения, превышает 5 мол.%, то образуется сетчатый полимер. При этом C_{60} , с одной стороны, ограничивает длину полимерных цепей, что способствует подавлению реакций сшивания и циклизации, приводящих к образованию сетчатого полимера. Однако, с другой стороны, наличие множества реакционных центров в молекуле C_{60} , по-видимому, способствует тому, что он сам становится узлом химических сшивок, а конечный продукт имеет сетчатую структуру.

Табл. 2. Параметры ингибированной фуллереном сополимеризации ВП с ДМТЭГ

| $[\text{C}_{60}] \times 10^4$, моль/л | $[\text{АБН}] \times 10^2$, моль/л | Состав смеси ВП-ДМТЭГ-ДТ, мол. % | τ , мин | μ |
|--|-------------------------------------|----------------------------------|--------------|-------|
| 7,8 | 2 | 100:5:0 | 567 | 10,5 |
| | | 100:5:5 | 214 | 4,0 |
| | | 100:7:0 | 502 | 9,3 |
| | | 100:10:0 | 459 | 8,5 |

Для получения ФРПВП с высоким содержанием диметакрилата в реакционную смесь вводили ДТ. Добавка 5 мол.% ДТ в реакционную систему ВП-ДМТЭГ приводит к незначительным изменениям в скорости процесса (рис. 8б). Более существенные изменения в кинетике сополимеризации наблюдаются в присутствии C_{60} . Сополимеризация значительно замедляется, а на кинетической кривой "конверсия - время" появляется индукционный период. Величины τ и μ в этом случае меньше, чем при сополимеризации смеси ВП-ДМТЭГ со-

става 100:5:0 мол.% в присутствии того же количества C_{60} (табл. 2). Их уменьшение, вероятно, вызвано падением эффективной константы скорости ингибирования на молекулах фуллерена.

Состав и характеристики ФРПВП

Для исследования строения и свойств были синтезированы ФРПВП в толуоле при $80^{\circ}C$ в режиме передачи цепи и/или ингибирования фуллереном, концентрация которого в растворе составляла $7,8 \times 10^{-4}$ моль/л. Для сравнения использовали РПВП, полученные в тех же условиях в отсутствие C_{60} . При выделении сополимеров происходило их фракционирование. Высокомолекулярная фракция (ВМФ) представляла собой аморфный порошок (белый или окрашенный в присутствии в реакционной среде C_{60}), а низкомолекулярная (НМФ) — высоковязкую жидкость (прозрачную или окрашенную). Выход высокомолекулярных фракций РПВП и ФРПВП составлял ~80%.

О составе сополимеров ВП-ДМТЭГ и ВП-ДМТЭГ- C_{60} судили по результатам элементного анализа и данным ИК- и УФ-спектроскопии. По данным элементного анализа содержание N и, следовательно, звеньев ВП в сополимерах снижается с увеличением содержания ДМТЭГ в реакционной смеси. Это касается обеих фракций сополимеров РПВП и ФРПВП. Сополимеры ВП-ДМТЭГ- C_{60} содержат приблизительно то же количество ВП-звеньев как и сополимеры ВП-ДМТЭГ. Таким образом, C_{60} не оказывает существенного влияния на состав макромолекул. Экспериментальное и теоретическое содержания азота в ВМФ сополимеров ВП-ДМТЭГ различного состава согласуются вполне удовлетворительно. Обращает на себя внимание тот факт, что в НМФ содержание азота примерно в 2 раза ниже, чем в ВМФ соответствующих сополимеров. То же характерно и для сополимеров ВП-ДМТЭГ- C_{60} . Это свидетельствует о том, что НМФ обогащены метакрильными звеньями вследствие высокой реакционной способности ДМТЭГ и большего значения константы передачи цепи C_2 метакрильного радикала на ДТ по сравнению с ВП-радикалом.

Содержание серы в исследованных сополимерах, согласно данным рентген-флуоресцентного метода, меньше, чем теоретическое. Эти данные являются относительными и несут полуколичественный характер. Их ценность состоит в том, что они указывают на протекание реакции передачи цепи и наличие остатков ДТ в полимерных цепях. Об абсолютном расходе ДТ судили по результатам химического анализа ВМФ сополимера ВП-ДМТЭГ, полученного из реакционной смеси состава 100:12:12 мол.%. Согласно этим данным, содержание серы в сополимере составляет 1,55 %. Это примерно в 1,5 раза меньше теоретического расчета. Следовательно, только часть ДТ (~70 %) участвует в реакции передачи цепи. Причиной этого, по-видимому, являются низкое значение константы передачи цепи ДТ на ВП-радикале. Сополимер ВП-ДМТЭГ- C_{60} , полученный из реакционной смеси 100:5:0 мол.%, судя по содержанию азота, также характеризуется высоким содержанием ВП, близким к расчетному. Результаты элементного анализа хорошо согласуются с данными определения состава сополимера

методом ИК-спектроскопии, полученными с использованием зависимостей оптической плотности D полосы поглощения с частотой $\sim 1674 \text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи лактамного цикла ВП, от содержания сополимеров в хлороформе и калибровки по линейному ПВП.

Об участии фуллерена в радикальных процессах судили по данным абсорбционной спектроскопии. Исчезновение полосы поглощения фуллерена при 330 нм, а также специфическое дополнительное поглощение в области 300–700 нм указывает на изменение электронного состояния фуллерена в результате его участия в радикальных реакциях.

Абсолютные значения M_w высокомолекулярных фракций сополимеров ВП-ДМТЭГ и ВП-ДМТЭГ- C_{60} различного состава, полученных в отсутствие и в присутствии ДТ, приведены в табл. 3.

Табл. 3. Физико-химические характеристики ВМФ сополимеров ВП-ДМТЭГ и ВП-ДМТЭГ- C_{60}

| Сополимер | Состав смеси [ВП]:[ДМТЭГ]:[ДТ], мол.% | $M_w \times 10^{-3}$ *** | $[\eta]$, дл/г | k' | T_c , °C |
|---|--|--------------------------|--------------------|------|------------|
| ВП-ДМТЭГ- C_{60} ВРФ* ВНРФ** | 100:5:0 | 89,2 | 0,14 | 0,81 | 126,3 |
| | | 53,6 | - | - | 120,9 |
| | | 89,5 | - | - | 138,4 |
| ВП-ДМТЭГ | 100:5:5 | 23,6 | 0,10 | 1,40 | 75,6 |
| | 100:12:12 | 21,1 | 0,09 | 1,54 | 63,3 |
| | 100:20:20 | 22,7 | 0,06 | 2,44 | 54,9 |
| ВП-ДМТЭГ- C_{60} | 10:5:5 | 52,5 | 0,11 | 1,52 | 55,3 |
| | 100:12:12 | 49,1 | 0,08 | 2,28 | 75,6 |
| | 100:20:20 | 50,0 | 0,06 | 3,13 | 48,3 |

Примечание. $[\eta]$ измерены с помощью вискозиметра ВПЖ-2, время истечения изопропанола – 291 с; T_c измерены во 2-3 циклах нагревания-охлаждения от 0 до 150°C на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo при скорости нагрева 5 К/мин.

* и ** - соответственно водорастворимая и нерастворимая в воде фракция; ВРФ выделена экстракцией из исходного ФРПВП водой.

*** - определены с помощью ГПХ в сочетании с многоугловым светорассеянием. Элюент – N-метилпирролидон с добавкой LiCl. Скорость элюирования – 1,0 мл/мин. $T = 70^\circ\text{C}$. $dn/dc \sim 0,06 \text{ мл/г}$.

Видно, что значения M_w у полимеров ВП-ДМТЭГ- C_{60} , синтезированных в условиях передачи цепи, более чем в 2 раза выше по сравнению с сополимерами ВП-ДМТЭГ. То же характерно и для значений M_p . Эти различия могут быть обусловлены, например, сильной агрегацией фуллеренсодержащих макромолекул в полярном элюенте. Сополимер ВП-ДМТЭГ- C_{60} , полученный в отсутствие ДТ, характеризуется значением M_w в ~ 2 раза превышающими M_w сополимера, полученного в присутствии ДТ. При этом ММ нерастворимой в воде фракции (ВНРФ) выше, чем у водорастворимой (ВРФ). По данным ИК-спектроскопии, в ВНРФ сополимера ВП-ДМТЭГ- C_{60} содержится больше

звеньев ДМТЭГ, чем в ВРФ. Это означает, что ВНРФ сополимера имеет и более высокую степень разветвления.

Значения $[\eta]$ сополимеров ВП-ДМТЭГ и ВП-ДМТЭГ-С₆₀ весьма близки (табл. 3). Вместе с тем, ФРПВП характеризуются несколько более сильной зависимостью $\eta_{sp}/c=f(c)$, а также более высокими значениями k' . Сополимеры ВП-ДМТЭГ-С₆₀, синтезированные в отсутствие и в присутствии ДТ, имеют значительное различие в вязкостных свойствах. При разнице M_w сополимеров в ~ 2 раза, их значения $[\eta]$ отличаются лишь в 1,4 раза. Это обусловлено, вероятно, более низким значением константы Марка-Хаувинка у сополимера ВП-ДМТЭГ-С₆₀, полученного в отсутствие ДТ. Сополимер ВП-ДМТЭГ-С₆₀, синтезированный в присутствии ДТ, характеризуется более высокой величиной константы Хаггинса. Таким образом, сополимер ВП-ДМТЭГ-С₆₀, полученный в отсутствие ДТ, обладает большей ММ и, судя по вязкостным свойствам, имеет более высокую степень разветвления макромолекул или в смеси макромолекул различной архитектуры велика доля макромолекул с высокой степенью разветвления.

Из данных табл. 3 следует, что величина T_c сополимеров ВП-ДМТЭГ-С₆₀ зависит от состава, ММ и архитектуры макромолекул.

Исследована термическая стабильность ФРПВП различного состава. Из анализа кривых потери масс и скорости потери масс сделан вывод о том, что термическая стабильность ФРПВП изменяется по аналогии с РПВП и определяется, в основном, составом сополимера. С увеличением содержания разветвлятеля она несколько снижается. Однако, включение С₆₀ в полимер (смесь ВП-ДМТЭГ-ДТ состава 100:5:5 мол.%) приводит к тому, что на начальных стадиях ФРПВП теряет больше массы, чем исходный РПВП, вероятно, из-за наличия слабых β -связей между С₆₀ и полимером. Между тем, при более высоких температурах С₆₀ ингибирует деструкцию, подавляя стадии с T_{max} при 140 и 220°C, характерные для РПВП. При включении С₆₀ в сополимер ВП-ДМТЭГ (состав смеси 100:12:12 мол.%) процесс деструкции на начальных стадиях замедляется, основной максимум наблюдается при той же температуре, однако, скорость потери массы ниже для ФРПВП; сополимер теряет на $\sim 10\%$ меньше веса, чем РПВП. Наличие С₆₀ в сополимере ВП-ДМТЭГ, полученного из смеси состава 100:20:20 мол.%, практически не влияет на термическую стабильность; кривые потери масс практически идентичны. Вероятно, это обусловлено тем, что наиболее термически нестабильный сополимер, деструктурирует и инкапсулирует С₆₀ внутри полимерной матрицы. Термодеструкция сополимера ВП-ДМТЭГ-С₆₀, полученного без ДТ, и его фракций протекает иначе. Определяющую роль в термораспаде исходного ВП-ДМТЭГ-С₆₀ играет ВРФ, ее термоллиз носит ступенчатый характер и начинается уже при низких T . Для ВНРФ низкотемпературная стадия вообще отсутствует, ее термоллиз протекает при $T > 300^\circ\text{C}$.

По данным масс-спектрометрии среди летучих продуктов, выделяющихся при термодеструкции ПВП, РПВП и ФРПВП наблюдаются молекулярные ионы

с *m/e*, равными 18, 85 и 111, отнесенные соответственно к воде, пирролидону и винилпирролидону. Присоединение звеньев ДМТЭГ и фуллерена в структуру сополимера не влияет на набор летучих продуктов.

Разветвленные ПВП как полимеры-носители нековалентно связанных гидрофильных красителей

Наличие в сополимерах ВП активных сорбционных центров – звеньев ВП и разветвленное строение макромолекул позволило инкапсулировать в РПВП и ФРПВП молекулы гидрофильных красителей – метилового синего (МС), метилового оранжевого (МО), бенгальского розового (БР) и метиленового синего (МТЛС), – отличающихся ван-дер-ваальсовым объемом, геометрией и типом заряженных частиц, образующихся при их диссоциации в воде. В результате были получены полимерные контейнеры с включенными красителями. Иммуобилизацию красителей проводили по следующей методике: 4 мл раствора полимера в хлороформе (0,7 г/л) и 2 мл водного раствора красителя ($(0,5-4) \times 10^{-4}$ моль/л) смешивали при 20°C; отделяли водный раствор красителя; записывали УФ-спектр раствора красителя в воде до и после иммобилизации и рассчитывали количество красителя, сорбированного сополимером. Изучены факторы, влияющие на сорбционную способность РПВП – строение и состав сополимеров, химическая природа и строение красителя, условия сорбции.

Из рис. 9 видно, что сорбционная емкость сополимера носит экстремальный характер от содержания в нем разветвителя. Наибольшей сорбционной способностью обладают РПВП, полученные в присутствии малых концентраций разветвителя. С ростом содержания звеньев разветвителя снижается доля активных сорбционных центров (звеньев ВП) в макромолекулах и сополимеры, полученные в присутствии 12 мол.% разветвителя и ДТ, поглощают наименьшее количество МС. Однако дальнейший рост содержания разветвителя в сополимере сопровождается увеличением его сорбционной способности, по-видимому, в результате увеличения избыточного свободного объема сополимера с ростом степени его разветвления. Оказалось, что разветвленные сополимеры, полученные при условии $[DMTEG] > [DT]$, обладают большей сорбционной способностью по отношению к МС. Так, количество МС, поглощенного сополимером, полученным при соотношении $[DMTEG]:[DT] = 12:6$, возрастает в ~2 раза по сравнению с

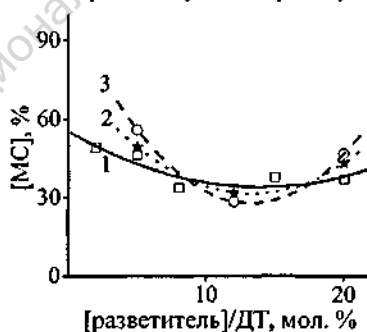


Рис. 9. Влияние строения и состава разветвленных сополимеров ВП-ДМЭГ (1), ВП-ДМГД (2), ВП-ДМТЭГ (3) на количество иммобилизованного ими МС. Условия сорбции: смеситель - шейкер, время смешивания – 10 мин, исходная концентрация МС в воде $[C]_0 = 2 \times 10^{-4}$ моль/л. $T = 20^\circ C$.

сополимером эквимольного соотношения. Причиной этого, по-видимому, является рост избыточного свободного объема вследствие увеличения степени разветвления сополимера, ведущий к повышению сорбционной его емкости. Химическое строение разветвителя оказывает незначительное влияние на сорбционную способность РПВП.

Замена части ВП в РПВП на ЛМА и ГМА приводит к росту количества сорбированного МС на ~10 % (табл. 4). Меньший эффект имеет место при модификации РПВП звеньями ЦГМА, алкильные заместители которого, по-видимому, создают стерические затруднения для сорбции молекул МС и снижают размеры полостей, подходящих для инкапсулирования.

Сопоставление результатов сорбции МС линейным сополимером ВП-ММА и разветвленным сополимером ВП-ДМТЭГ того же состава указывает на важную роль архитектуры макромолекул. РПВП поглощает больше МС, чем линейный ПВП. Очевидно, это обусловлено его разветвленным строением и наличием избыточного свободного объема, т.е. полостей внутри макромолекул, размеры которых достаточны для инкапсулирования молекул МС. О высоком потенциале разветвленных сополимеров сорбировать молекулы МС также свидетельствуют данные табл. 4, касающиеся сополимера ММА-ДМТЭГ. Несмотря на отсутствие в его составе активных сорбционных центров (звеньев ВП), он способен поглощать молекулы МС в достаточных количествах.

Включение C_{60} в макромолекулы сополимеров ВП-ДМТЭГ приводит к уменьшению количества сорбированного БР. Наиболее сильно данный эффект выражен в сополимерах ВП-ДМТЭГ, полученных в присутствии 5 мол. % ДМТЭГ. Одна из причин – снижение сродства между гидрофильным красителем и макромолекулами, содержащими гидрофобные молекулы C_{60} . Другая причина, возможно, состоит в сильном взаимодействии звеньев ВП с молекулами C_{60} и образовании между ними комплексов донорно-акцепторного типа.

Показано, что сорбционная способность РПВП зависит от строения и химической природы красителя. Так, разветвленный сополимер ВП-ДМТЭГ (состав реакционной смеси ВП-ДМТЭГ-ДТ 100:20:20 мол.%) поглощает свыше

Табл. 4. Содержание МС в РПВП

| Сополимер | Состав смеси ВП(ММА)-(АМА)-ДМТЭГ-ДТ, мол. % | Ω , % |
|---------------|---|--------------|
| ВП-ДМТЭГ | 100:20:20 | 63,0 |
| ВП-ЛМА-ДМТЭГ | 80:20:20:20 | 73,0 |
| ВП-ГМА-ДМТЭГ | 80:20:20:20 | 72,5 |
| ВП-ЦГМА-ДМТЭГ | 80:20:20:20 | 69,0 |
| ВП-ММА | 100:20:20 | 38,0 |
| ММА-ДМТЭГ | 100:21:21 | 28,5 |

Ω - количество красителя, перешедшего в полимер.

Условия иммобилизации: исходная концентрация МС в воде – 2×10^{-4} моль·л⁻¹. Смесь – магнитная мешалка, время смешивания – 50 мин. $T = 20^\circ\text{C}$.

40, 60 и 70 % соответственно красителей МО, БР и МТЛС; при этом на грамм сополимера приходится $\sim 2 \times 10^{-3}$, $\sim 9 \times 10^{-3}$ и $3,5 \times 10^{-3}$ г красителя, соответственно. Таким образом, анионный краситель БР и катионный краситель МТЛС обладают наиболее высоким сродством к данному РПВП. Отсутствие зависимости между природой заряженной частицы, образуемой красителями БР и МТЛС в воде, и сорбционными свойствами РПВП, очевидно, обусловлено его неионогенным характером. Цвиттер-ионная структура красителя МО в воде, как следует из полученных данных, не благоприятствует его сорбции разветвленным сополимером.

Межмолекулярные взаимодействия в системах сополимер-краситель

Методами электронной спектроскопии, ИК-спектроскопии и ДСК исследовано состояние молекул красителей МС, МО, БР и МТЛС в полимерных контейнерах – РПВП различного состава и строения и их влияние на уровень межмолекулярных взаимодействий в системе разветвленный сополимер – краситель.

Из рис. 10 видно, что спектр МО, сорбированного сополимером ВП-ДМТЭГ, записанный в хлороформе, существенно изменяется по сравнению со спектром МО в воде. Максимум полосы поглощения смещается в область более коротких длин волн ($\Delta\lambda_{\max} = 40$ нм); при $\lambda \sim 380$ нм появляется дополнительное поглощение, соизмеримое по интенсивности с основным, которое свидетельствует об агрегации заряженных частиц красителя, включенного в сополимер, и образовании, вероятно, *H*-агрегата. В длинноволновой области отмечается появление слабого поглощения при $\lambda_{\max} \sim 560$ нм, связанное, возможно, с формированием *J*-агрегата. В полимерной пленке, отлитой из CHCl_3 , агрегаты разрушаются, и краситель существует в основном в мономерной форме. Из анализа спектра МО в РПВП неэквивалентного состава, записанного в CHCl_3 , судя по интенсивности максимума при $\lambda \sim 380$ нм, следует, что в этом полимерном контейнере димеры или *H*-агрегаты образуются в меньших количествах.

Сравнение ИК-спектров сополимеров, содержащих инкапсулированный краситель, со спектрами исходных полимеров позволило сделать предположение о неспецифическом характере связывания красителей с полимером (посредством сил Ван-дер-Ваальса).

Сорбция МС, МО, БР и МТЛС в сополимер ВП-ДМТЭГ (состав смеси 100:20:20 мол.%) приводит к снижению его T_c от 81,4 до 37,5, 71,4, 51,4, 30,2°C

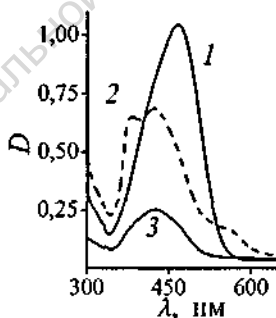


Рис. 10. Абсорбционные спектры красителя МО и в воде (1), иммобилизованного в РПВП (состав реакционной смеси – 100:12:12) в CHCl_3 (2) и в полимерной пленке, отлитой из CHCl_3 .

соответственно. Таким образом, молекулы красителей выступают в роли пластификатора. Значительное снижение T_g сополимеров ВП-ДМЭГ трудно объяснить лишь пластифицирующим эффектом молекул красителя, содержание которого в сополимерах $\sim 1\%$. В процессе инкапсулирования на границе раздела фаз в гидрофильной составляющей РПВП сорбируется вода. Она, по-видимому, оказывает дополнительное пластифицирующее действие.

РПВП как полимерные контейнеры для гидрофильных красителей

После завершения процесса инкапсулирования систему полимер-краситель следует рассматривать как своеобразный полимерный контейнер типа "гость-хозяин". Поведение полимерных контейнеров, в которых "хозяином" – оболочкой служат амфифильные РПВП, а "гостевой" молекулой – краситель МС было изучено в жидких средах, термодинамически несовместимых с отдельными составляющими РПВП. Для этих целей использовали (ди)виниловые мономеры – ММА, ДМЭГ и стирол (Ст), в которых краситель не растворим. Растворы ДМЭГ и Ст с добавкой 1 мас.% полимера ВП-ЛМА(ГМА)-ДМЭГ с включенным МС, визуальны прозрачны и равномерны окрашены. В этих мономерах сополимер, вероятно, присутствует в виде мономолекулярных мицелл и небольших по размерам ассоциатов, в ядре которых находится основная часть МС. Раствор ММА с той же добавкой – оптически не прозрачен, вероятно, вследствие образования в нем крупных ассоциатов типа обратных мицелл. Основанием для этого служит дифильное строение макромолекул РПВП, состоящих из гидрофильных (ВП-звенья) и гидрофобных (метакрилатные звенья, остатки ДТ, внедренные в полимерные цепи) компонентов.

Во всех случаях окружающая гидрофобная среда, вероятно, препятствует выходу молекул МС из контейнера и создает условия для формирования устойчивой во времени дисперсии. Максимум полосы поглощения МС, находящегося в полимерном контейнере ВП-ЛМА-ДМЭГ, в полярном ММА и неполярном Ст соответствует $\lambda_{\max} \sim 594$ нм, а в ДМЭГ – 591 нм. То же характерно и для МС, находящегося в полимерном контейнере ВП-ГМА-ДМЭГ, в ММА и Ст ($\lambda_{\max} \sim 592$ нм). Заметим, что в полимерной пленке ВП-ГМА-ДМЭГ молекулы МС поглощают при $\lambda_{\max} \sim 591$ нм. Это означает, что окружение – жидкая фаза различной полярности или полимерная матрица не оказывает существенного влияния на состояние молекул МС в полимерном контейнере, и его молекулы, по-видимому, изолированы от окружающей среды.

Полимеризация систем мономер – РПВП с красителем не приводит к выделению МС из полимерного контейнера и его осаждению. Образующие полимеры ММА, Ст и ДМЭГ равномерно окрашены, однако изменяются их оптические свойства. Так, при полимеризации ММА мутность существенно снижается, вероятно, в результате уменьшения размера и числа рассеивающих центров ввиду повышения термодинамической совместимости контейнера с новой средой. В случае ПС размер рассеивающих центров сопоставим с длиной волны ви-

димого света, и полимер становится визуально мутным. В процессе полимеризации Ст, по-видимому, усиливается агрегация отдельных мономолекулярных мицелл и ассоциатов малых размеров. Из-за различий в показателях преломления дисперсионной среды и хаотически распределенной в ней дисперсной фазы конечный полимер становится менее прозрачным.

Таким образом, полимерные контейнеры с красителями могут быть использованы как модификаторы оптических свойств полимеров и придания им окрашиваемости.

Основные результаты и выводы

1. С помощью контролируемой передатчиком цепи трехмерной радикальной сополимеризации N-винилпирролидона (ВП) с (ди)метакрилатами различного строения в этаноле и толуоле синтезированы разветвленные сополимеры различного состава. Методами ИК-спектроскопии и изотермической калориметрии исследована кинетика радикальной сополимеризации ВП и диметакрилата этиленгликоля в массе и в растворах; сделан вывод об образовании сополимера, обогащенного на начальной стадии звеньями более реакционноспособного сомономера – диметакрилата, а на глубокой стадии – звеньями ВП.
2. Соплимеры ВП–диметакрилат охарактеризованы с помощью гель-проникающей хроматографии в сочетании со светорассеянием, озонлиза, вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, оценены их основные физико-химические характеристики – молекулярные массы, содержание “подвешенных” С=С-связей, характеристическая вязкость и температура стеклования.
3. Предложены два подхода к получению фуллеренсодержащих сополимеров ВП разветвленного строения. Первый подход основан на контролируемой передатчиком цепи трехмерной радикальной сополимеризации ВП с диметакрилатом (методология Стратклид) в толуоле, а второй – на трехмерной радикальной сополимеризации ВП с диметакрилатом (≤ 5 мол.%), контролируемой исключительно фуллереном.
4. Изучены кинетические закономерности реакций, протекающих в ходе синтеза фуллеренсодержащих сополимеров ВП, – радикальной гомополимеризации ВП и его сополимеризации с диметакрилатом в присутствии фуллерена. Установлено, что фуллерен является сильным ингибитором этих процессов, определены параметры ингибирования – стехиометрический коэффициент ингибирования, отношение константы скорости ингибирования к константе скорости роста.
5. С помощью гель-проникающей хроматографии в сочетании со светорассеянием, озонлиза, вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии оценены основные физико-химические характеристики сополимеров ВП–диметакрилат, полученных в присутствии фуллерена. Показано, что включение фуллерена в полимерные цепи влияет на термодинамическую со-

вместимость макромолекул с полярным растворителем – изопропанолом и их температуру стеклования.

6. Показано, что разветвленные сополимеры ВР и его фуллереновые аналоги способны инкапсулировать водорастворимые красители и служить для них своеобразными контейнерами; изучены факторы, влияющие на количество сорбируемого красителя: строение разветвленного сополимера и красителя, условия сорбции; установлен универсальный (ван-дер-ваальсов) характер связывания молекул красителей с полимером; обнаружена устойчивость полимерных контейнеров с включенными молекулами красителя при переходе от жидких сред к твердым – полимерам метилметакрилата, стирола и диметакрилата этиленгликоля.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Пырьев А.Н. Разветвленные поли-N-винилпирролидоны, пригодные для нанокапсулирования водорастворимых красителей / А.Н. Пырьев, С.В. Курмаз // Сб. материалов III Международной научно-технической конференции “Полимерные композиционные материалы и покрытия”. – Ярославль: ЯГТУ, 2008. – С. 120-125.
2. Пырьев А.Н. Синтез и характеристика разветвленных сополимеров на основе N-винил-2-пирролидона / А.Н. Пырьев, С.В. Курмаз // Сб. статей 4-ой Санкт-петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. - [Электронный ресурс]. - 1-0-01. - С. 1-3.
3. Курмаз С.В. Радиальная сополимеризация моно- и мультифункциональных мономеров, контролируемая агентами передачи цепи, как эффективный метод синтеза разветвленных сополимеров / С.В. Курмаз, И.С. Кочнева, В.В. Ожиганов, А.Н. Пырьев // Сб. тез. докл. Всерос. конф. по макромолекулярной химии. - Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН. – 2008. - С. 74-75.
4. Пырьев А.Н. Разветвленные поли-N-винилпирролидоны как полимерные носители химических соединений (на примере гидрофильных красителей и фуллерена C_{60}) / А.Н. Пырьев // Сб. материалов докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». - [Электронный ресурс]. - М.: МАКС Пресс. - 2009.
5. Пырьев А.Н. Разветвленные поли-N-винилпирролидоны – полимерные наноконтейнеры для химических соединений / А.Н. Пырьев, С.В. Курмаз // Сб. тез. докл. и сообщений XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». - Йошкар-Ола: МарГТУ. - 2009. - С. 186.
6. Пырьев А.Н. Разветвленные поли-N-винилпирролидоны – полимерные наноконтейнеры для химических соединений / А.Н. Пырьев, С.В. Курмаз // Сб. статей XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Ч. 2 - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. – С. 54-60.

7. Курмаз С.В. Разветвленные поли-N-винилпирролидоны – полимерные наноконтейнеры для молекул фуллерена C₆₀ / С.В. Курмаз, Н.А. Образцова, А.Н. Пыряев // Сб. тез. докл. X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград: ВолГТУ. - 2009. - С. 127.
8. Пыряев А.Н. Фуллереносодержащие разветвленные поли-N-винилпирролидоны. Синтез, структура, свойства / А.Н. Пыряев, Н.А. Образцова, С.В. Курмаз // Сб. тез. докл. X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград: ВолГТУ. - 2009. - С. 246.
9. Пыряев А.Н. Функционализация разветвленных сополимеров N-винилпирролидона путем ковалентного и нековалентного связывания с фуллереном C₆₀ / А.Н. Пыряев, Н.А. Образцова, С.В. Курмаз // Сб. тез. XXI Симпозиума «Современная химическая физика». – Туапсе. - 2009. – С. 232.
10. Курмаз С.В. Разветвленные сополимеры N-винилпирролидона, пригодные для иммобилизации водорастворимого красителя / С.В. Курмаз, А.Н. Пыряев // Журн. прикл. хим. - 2009. - Т. 82. - Вып. 7. - С. 1179 – 1185.
11. Курмаз С.В. Радиальная полимеризация, контролируемая агентом передачи цепи, как эффективный метод синтеза разветвленных сополимеров на основе N-винил-2-пирролидона / С.В. Курмаз, А.Н. Пыряев // Высокомолек. соед. Серия Б. – 2010. - Т. 52. - № 1. – С. 107-114.
12. Kurmaz S.V. Branched poly-N-vinyl-2-pyrrolidinones as polymeric nanocontainers for hydrophilic dyes / S.V. Kurmaz, A.N. Pyryaev // Mendeleev Commun. – 2010. – V. 20. – P. 52-54.
13. Пыряев А.Н. Инкапсулирование водорастворимых красителей в макромолекулы разветвленных поли-N-винилпирролидонов / А.Н. Пыряев, С.В. Курмаз // Сб. тез. Всероссийской школы-конференции для молодежи ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты». – Моск. обл. - 2009. – С. 42.
14. Пыряев А.Н. Трехмерная радикальная полимеризация, контролируемая фуллереном, - способ получения сополимеров разветвленного строения / А.Н. Пыряев // Сб. материалов докл. XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010». - [Электронный ресурс]. - М.: МАКС Пресс. - 2010.
15. Пыряев А.Н. Молекулярная динамика разветвленных поли-N-винилпирролидонов и их фуллереновых аналогов / А.Н. Пыряев, С.В. Курмаз, Д.А. Крицкая // Сб. тез. докл. Пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2010». - [Электронный ресурс]. - 2010.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Заказ № 186-т/02/2011 Подписано в печать 11.02.2011 Тираж 150 экз. Усл. п.л. 1,2

ООО "Цифровик", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

И - 3736

2016
3736

Из фондов Российской национальной библиотеки