

Министерство науки и высшего образования РФ  
Российская Академия наук  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Научный совет по высокомолекулярным соединениям РАН  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
Институт проблем химической физики РАН  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

# ОЛИГОМЕРЫ - 2019

СБОРНИК ТРУДОВ  
XVIII МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

Нижний Новгород, 16 – 21 сентября 2019 г.

ТОМ 1

Москва – Нижний Новгород – Черноголовка

2019

УДК 541.6+539.2  
ББК 24.7  
Б48

Редакционная коллегия:

Председатель *Э.Р. Бадамишина,*  
*М.П. Березин, М.А. Ваниев, И.М. Давлетбаева,*  
*Д.П. Кирюхин, В.А. Розенцвет, С.А. Чесноков, В.Е. Юдин*

Конференция проводится при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования РФ  
Российского фонда фундаментальных исследований  
(проект № 19-03-20065)

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Института проблем химической физики РАН

**Олигомеры-2019:** сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Пленарные лекции. Т.1. / [отв. ред. - М.П. Березин]. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2019. – 236 с.

ISBN 978-5-91326-543-2

В сборнике опубликованы расширенные материалы пленарных докладов, представленных на XVIII Международную конференцию по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2019». Приводятся результаты последних исследований и разработок в этой области.

Материалы будут полезны всем, кто занимается научной деятельностью и интересуется современными достижениями науки.

ISBN 978-5-91326-543-2

- © Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2019
- © Институт проблем химической физики РАН, 2019
- © Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 2019

## ОРГКОМИТЕТ

Председатель	<i>А.А. Берлин</i>
Заместители председателя	<i>Д.Ф. Гришин, С.А. Чесноков</i>
Ученые секретари	<i>М.П. Березин, В.Г. Иванова-Мумжиева</i>
Члены оргкомитета	<i>С.М. Алдошин, А. Arinshtein, Э.Р. Бадамишина, И.В. Голиков, Р.Я. Дебердеев, К. Dushek, С.С. Иванчев, Е.Н. Каблов, В.В. Киреев, А.А. Кульков, А.М. Музафаров, И.И. Новаков, А.Н. Озерин, С.А. Пономаренко, А.Л.Рабинович, V.G. Rostishvili, I.V. Rubzov, И.Д. Симонов-Емельянов, В.Г. Хозин, А.Е. Чалых, В.В. Шевченко, К.В. Ширшин, А.А. Ярославов</i>
Программная комиссия	<i>Э.Р. Бадамишина (председатель) М.П. Березин, М.А. Ваниев, И.М. Давлетбаева, Д.П. Кирюхин, В.А. Розенцвет, С.А. Чесноков, В.Е. Юдин</i>

## ОТВЕТСТВЕННЫЕ ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
Институт проблем химической физики РАН  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

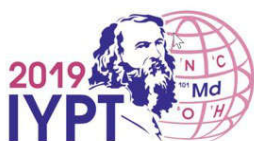
## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Arinstein A.</i> Self-ordering in a mix of two oppositely charged polyelectrolytes.....	6
<i>Антонова Л.В., Сильников В.Н., Сенокосова Е.А., Кривкина Е.О., Глушкова Т.В., Матвеева В.Г., Миронов А.В., Акентьева Т.Н., Барбараи Л.С.</i> Методы и подходы модифицирования поверхности полимерных сосудистых протезов малого диаметра: комплексные результаты экспериментального исследования.....	18
<i>Витухновский А.Г., Чубич Д.А., Колымагин Д.А., Звагельский Р.Д., Катанчиев Б.В.</i> Создание методом двухфотонной фотополимеризации 3D полимерных светодиодов на фотонных чипах.....	36
<i>Гришин Д.Ф.</i> Методы контролируемой радикальной полимеризации в синтезе низкомолекулярных функциональных полимеров и олигомеров.....	71
<i>Давлетбаева И.М., Сазонов О.О.</i> Полиуретановые иономеры на основе аминокэфиров орто-фосфорной кислоты.....	93
<i>Киреев В.В., Биличенко Ю.В., Борисов Р.С., Сиротин И.С.</i> Одностадийный синтез негорючих эпокси фосфазеновых олигомеров.....	116
<i>Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю.</i> Синтез линейных и звездообразных олигомеров с узким ММР поликонденсацией по схеме $B(B_n)+A'B'$ .....	131
<i>Новиков Г.Ф.</i> Диэлектрические исследования процессов формирования нанокмозитов, их релаксационные и проводящие свойства и проблемы интерпретации данных.....	145
<i>Рабинович А.Л., Талис А.Л.</i> Базовая структурная единица для описания некристаллографической симметрии олигомерных цепей в молекулах фосфолипидов.....	163
<i>Симонов-Емельянов И.Д.</i> Параметры решеток и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств.....	183

*Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Korolovych V.F., Erwin E., Hansol L., Tsukruk V.V., Шевченко В.В.*

Синтез функционализированных олигомерных и полимерных ионных жидкостей различной молекулярной архитектуры и иерархически структурированные супрамолекулярные ансамбли на их основе..... 199  
*Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н.*

Самоформирование ансамблей капель водно-органических и водно-полимерных растворов в парах летучих компонентов..... 218



**Международный год  
Периодической таблицы  
химических элементов**

## SELF-ORDERING IN A MIXTURE OF TWO OPPOSITELY CHARGED POLYELECTROLYTES

Arinstein Arkadii

*Department of Mechanical Engineering,*

*Technion – Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel*

E-mail: mearin@technion.ac.il

Self-ordering in the system consisting of two oppositely charged polyelectrolytes, is discussed. The system in which the ionization level of the one of these polyelectrolytes is enough low whereas the other one remains strongly charged, is considered. In such a case, only charged monomers of the weakly charged polymer will form the coupled pairs with the oppositely charged monomers of strong polyelectrolyte. It's possible that the weakly charged polymer will form the above reversible bonds with different macromolecules of strongly charged polyelectrolyte, becoming a tie molecules. As a result, a percolated macromolecular network arises. The above macromolecular network has been analyzed in the 2D case with the help of a relative simple model of a regular lattice consisting of identical quantity of two spring types having different elasticities and equilibrium lengths. It turned out that the system in question can demonstrate an orientational self-ordering when most springs of the one type will be orientated along one direction whereas most springs of other type will be orientated along other direction. The reorganization of the disordered system into the ordered one (and back) occurs, for example, under variation of the ionization level of weakly charged polymer by variation in the system *pH*. This system cross-over can occur as a phase transition both of the first and second kind depending on the system parameter values.

### **1. Introduction**

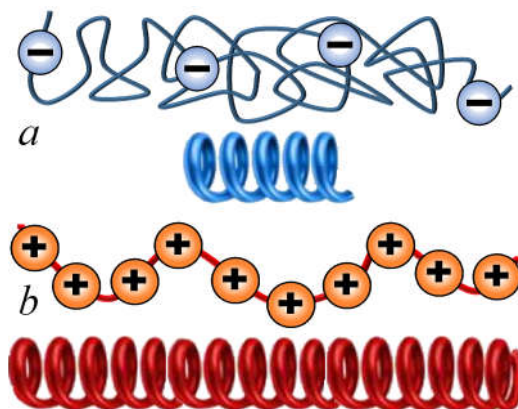
As distinct from regular polymers, polyelectrolytes have ionisable groups which, in polar solvents (water, for example), can dissociate into charged macromolecules and small counterions. Just this specificity of polyelectrolytes results in arising of additional, electrostatic, interaction in such a systems; and that can essentially affect the properties and behaviour of polyelectrolytes. Indeed, although globally, the charges bound with polymer, are compensated by oppositely charged free counterions, the conformations of charged polymer chains are modifying due to local Coulomb interaction that, in turn, leads to a surprised richness of polyelectrolyte phenomena [1, 2].

The situation becomes more complicated and much more interesting dealing with a mixture solution of two oppositely charged polyelectrolytes. It

is well known that in this case polyelectrolyte complexes can be formed [3, 4, and 5]. If both polyelectrolytes are strongly charged, two opposite charged macromolecules (macro-ions) are attracting each to other: each charged monomer of one chain will be attracted to the opposite charged monomer of the other one, forming a sequence of coupled pairs. Depending of the stiffness of coupled macromolecules, two complex structures can arise: stiff chains are organized into so-called ladder being almost straight structure of parallel to each other macromolecules connected by coupled pairs of opposite charged monomers, whereas flexible chains form a globular scrambled-egg with a disordered position of monomer units [6].

An adding a salt into a polyelectrolyte solution can break of some coupled pairs in the ladders; and one want to hope that thereafter some links between different ladders will arise that, in turn, will result in formation of percolated network of polyelectrolyte macromolecules [7]. Unfortunately, such a self-assembling in a system in question hardly can be observed due to very low probability of the processes required for necessary reorganization. Nevertheless, a minor modification of the mixture system of two oppositely charged polyelectrolytes can result in the noticeable increase in the probability of a self-assembling of space supermolecular structures which, in turn, provide the formation possibility of a stable polymer network.

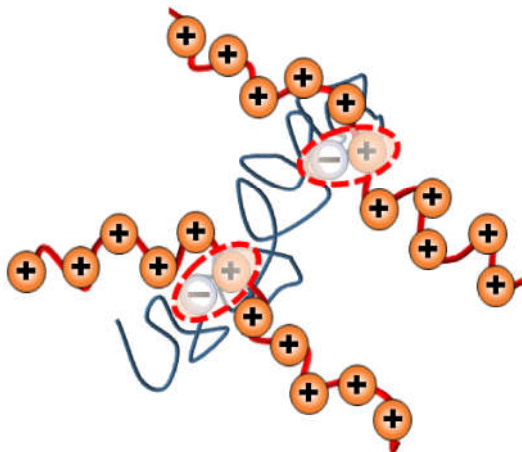
## 2. System description



**Figure 1.** Subchains of weakly (a) and strongly (b) charged macromolecules and their spring presentation.

Let's consider a system consisting of two oppositely charged polyelectrolytes. The ionization level of one of them should be so low that the macromolecule part between two neighbour charged monomers (along this macromolecule) can be considered as a Gaussian subchain (see Figure 1a). The second polyelectrolyte should be charged much stronger (compare to the first one), so that for each charged monomer of the first polyelectrolyte there are many charged monomers of the second one (see Figure 1b).

Due to electrostatic interaction, the charged monomers of the first (weakly charged) polymer will be attracted to the oppositely charged monomers of the second (strongly charged) polyelectrolyte, forming coupled pairs. Such an interaction between oppositely charged macromolecules can result in polymer network formation; and the above coupled pairs will be the knots of this network. The point is that the subchain between two neighbour charged monomers of the first (weakly charged) polymer is neutral, and feels no electrostatic attraction to the second polyelectrolyte, so these two neighbour charged monomers of the first polymer with high probability can be coupled with different macromolecules of the strongly charged polyelectrolyte, playing the role of tie molecules (see Figure 2).



**Figure 2.** The tie molecule of weakly charged polymer connecting two macromolecules of strongly charged polyelectrolyte.

The peculiarity of the above polymer network is that it can be approximated by regular lattice consisting of two different elements: two spring types having different equilibrium length and different elasticity. The



properties of these springs are related to the properties of the macromolecules composing our system, as well as to the parameters of the system itself: the macromolecule ionization level of each type,  $f_{w,s}$  ( $f_w \ll 1$  and  $1 - f_s \ll 1$ ), their molecular weights,  $W_{w,s}$ , and concentrations,  $C_{w,s}$  (here indexes “w” and “s” correspond to the weakly and strongly charged macromolecules, respectively).

The parameters of the springs corresponding to the Gaussian subchains of weakly charged polymer (the equilibrium length,  $\xi_w$ , and the elastic coefficient,  $k_w$ ), are the following [8]:

$$\xi_w \approx a\sqrt{n_w} = a/\sqrt{f_w}, \quad (1)$$

$$k_w \approx \frac{3k_B T}{a^2 n_w} = \frac{3k_B T}{\xi_w^2}, \quad (2)$$

here  $n_w = 1/f_w$  is the number of monomers between two neighbour (along this macromolecule) charged monomers of weakly charged polymer (i.e., the number of monomers in the Gaussian subchain),  $T$  is the temperature,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $a$  is the monomer scale ( $a^2 n_w$  corresponds to the radius of gyration of the Gaussian subchain).

The same parameters of the springs corresponding to the subchains of strongly charged polymer (the equilibrium length,  $\xi_s$ , and the elastic coefficient,  $k_s$ ), are related to the regularities of polyelectrolytes [9]:

$$\xi_s \approx a \left( f_s^2 l_B / a \right)^{1/3} n_s, \quad (3)$$

$$k_s \approx \frac{3k_B T}{a^2 n_s} = \frac{3k_B T}{a \xi_s} \left( f_s^2 l_B / a \right)^{1/3} \quad (4)$$

here  $l_B = e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T$  is the Bjerrun length being about of 1 nm (for example, for water  $l_B \approx 0.7$  nm).

The number of monomers in the strongly charged subchains are determined by the ratio of monomer molecular weights and concentrations of

the macromolecules composing the system. Indeed, the number of monomers of the strongly charged macromolecules formed the coupled pairs ( $n_p$ ), is equal to the number of charged monomers of the weakly charged polymer. This number (per unit volume) is

$$n_p = f_w \frac{C_w}{W_w} \frac{W_w}{M_{0w}} = f_w \frac{C_w}{M_{0w}} \quad (5)$$

These coupled pairs are distributed between strongly charged macromolecules, so the number of coupled monomers per one strongly charged macromolecule is  $n_p / (C_s / W_s)$ . Thus, the strongly charged macromolecules are separated by these coupled monomers into subchains containing the following monomer number:

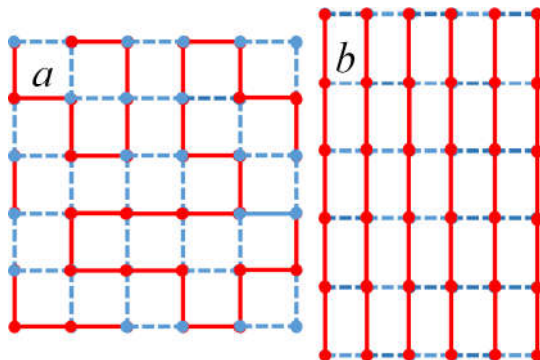
$$n_s = \frac{W_s}{M_{0s}} \frac{C_s / W_s}{n_p} = \frac{1}{f_w} \frac{C_s}{C_w} \frac{M_{0w}}{M_{0s}} = \kappa n_w, \quad (6)$$

here  $C_{w,s} / W_{w,s}$  are the numerical concentration of macromolecules,  $M_{0w,s}$  are the monomer molecular weights, so  $W_{w,s} / M_{0w,s}$  are the polymerization degrees, and  $\kappa = (C_s / C_w) (M_{0w} / M_{0s}) = (N_{0w} / N_{0s})$  ( $N_{0w,s}$  are the numerical concentration of monomers of weakly charged polymer and strongly charged polyelectrolyte, respectively).

### 3. Lattice model

For the simplicity, let us restrict ourselves by examining of the 2D lattice (see Figure 3). First of all, the impact of the elastic energy of deformed springs into the free energy of the system in question should be taken into account. This elastic energy related to entropy increase of deformed subchains, arises due to the fact that in the case of arbitrary distribution of different springs over their directions, the lengths of springs in the equilibrium lattice do not correspond to the lengths of free springs: the short springs will be stretched, whereas the long ones will be compressed (see Figure 3a). As a result, an elastic energy will accumulate in the system. These equilibrium lengths depend on the portion of the different type springs oriented along each direction, and are determined by compensation condition of elastic forces arising due to a stretching of the short springs and a compression of the long ones. An orientational ordering of the system leads

to a decrease of its elastic energy, achieving zero in the case of the fully orientational ordering when all springs of the same type will be orientated along one direction (for example, along  $x$ -axis), whereas all springs of other type will be orientated along other direction (along  $y$ -axis) (see Figure 3b).



**Figure 3.** The regular 2D lattice consisting of the springs of two types. The random spring distribution (a), and ordered state when all same type springs are orientated along one direction (b).

So, in the case of 2D lattice, the local equilibrium is described by two simple conditions:

$$\alpha k_s (\xi_x - \xi_s) + (1 - \alpha) k_w (\xi_x - \xi_w) = 0, \quad (7)$$

$$(1 - \alpha) k_s (\xi_y - \xi_s) + \alpha k_w (\xi_y - \xi_w) = 0, \quad (8)$$

which result in the following spring lengths in the equilibrium lattice depending on the distribution of the different type springs along the directions:

$$\xi_x = \frac{\alpha k_s \xi_s + (1 - \alpha) k_w \xi_w}{\alpha k_s + (1 - \alpha) k_w}, \quad (9)$$

$$\xi_y = \frac{(1 - \alpha) k_s \xi_s + \alpha k_w \xi_w}{(1 - \alpha) k_s + \alpha k_w}, \quad (10)$$

here  $\alpha$  is the portion of the springs corresponding to strongly charged subchains, oriented along  $x$ -directions. Note that in isotropic case ( $\alpha = 1/2$ ), the spring lengths in both directions are the same one (see Figure 3a).

The lattice elastic energy also depends on the distribution of the different type springs along the directions, and can be calculated (per one cell) by regular way:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \left[ \alpha k_s (\xi_x - \xi_s)^2 + (1 - \alpha) k_w (\xi_x - \xi_w)^2 + (1 - \alpha) k_s (\xi_y - \xi_s)^2 + \alpha k_w (\xi_y - \xi_w)^2 \right] \quad (11)$$

Taking into account equations (1)–(6) as well as equations (9) and (10), this equation (11) can be noticeable simplified:

$$E_{el} = \frac{\alpha(1-\alpha)k_s k_w (k_s + k_w) (\xi_s - \xi_w)^2}{2[\alpha k_s + (1-\alpha)k_w][ (1-\alpha)k_s + \alpha k_w ]} = \frac{k_B T \mu(\kappa) (1 + \kappa) (1 - \theta^2)}{(1 + \kappa)^2 - (1 - \kappa)^2 \theta^2} \quad (12)$$

here  $\mu(\kappa) = \frac{3}{2} \left[ \left( f_s^2 l_B / a \right)^{1/3} \kappa n_w^{1/2} - 1 \right]^2$ , and  $\theta$  is the order parameter which characterizes the orientational ordering in the system in question:  $\theta = 1 - 2\alpha$ , so  $-1 \leq \theta \leq 1$ . At such a definition,  $\theta = 0$  corresponds to disordered state when all springs are orientated randomly; and  $\theta = \pm 1$  correspond to the totally ordered states when all springs of the one type are orientated only along the one direction, whereas all springs of the other type are orientated only along the other one.

The peculiarity of the system in question consisting of polyelectrolytes, is that, in the general case, its state depends on the electrostatic interaction, i.e., on the system electrostatic energy. However, it is reasonable to assume that this energy does not depend on the ordering of the system due to the screening effects (more exactly, this dependence can be considered as negligible). Therefore the electrostatic energy is of no importance for our goals (the examining a system ordering), and can be omitted.

And finally, the mixing entropy of the different springs oriented in the each direction

$$S_{mix} = -\left[(1+\theta)\ln(1+\theta) + (1-\theta)\ln(1-\theta)\right] \quad (13)$$

is to be added to the elastic energy (12) that results in the following dependence of the free energy of our effective lattice on the order parameter  $\theta$  (in the  $k_B T$  units):

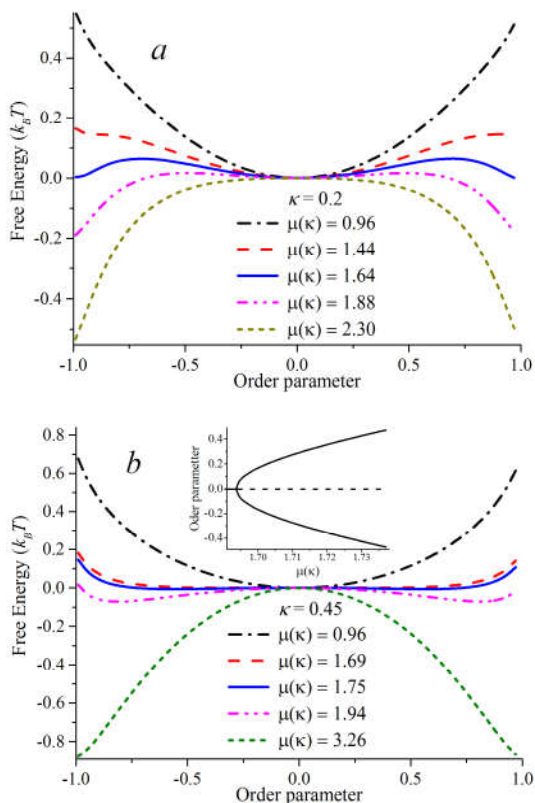
$$\frac{F(\theta)}{k_B T} = \frac{\mu(\kappa)(1+\kappa)(1-\theta^2)}{(1+\kappa)^2 - (1-\kappa)^2 \theta^2} + \left[(1+\theta)\ln(1+\theta) + (1-\theta)\ln(1-\theta)\right] \quad (14)$$

#### 4. Self-organization in the lattice in a free state

The equilibrium state of the system in question is determined by the ratio of amount of monomers of weakly and strongly charged polymers (parameter  $\kappa$ ); and by parameter  $\mu(\kappa)$  depending on both  $\kappa$  and on the length of subchain of weakly charged polymer,  $n_w$ .

Taking into account the fact that the value of the parameter  $\kappa$  is being determined during the system preparation, and thereafter it remains fixed, whereas the parameter  $\mu(\kappa)$  can be varied by modifying of the system pH in any time after that, just this parameter,  $\mu(\kappa)$ , can play role of the control parameter. Indeed, the system pH modification results in variation of the length,  $n_w$ , of subchain of weakly charged polymer due to variation in its ionization level,  $f_w$ , that, in turn, results in variation in value of the parameter  $\mu(\kappa)$  even without any property modification of system components or variation of their ratio. Thus, having chosen  $\mu(\kappa)$  as the control parameter, the possible system state modifications with parameter  $\mu(\kappa)$  variation is to be analyzed. It turns out that at relative small fixed  $\kappa$  and small  $\mu(\kappa)$ , the system stable state corresponds to the isotropic one. But with the increase of the parameter  $\mu(\kappa)$ , this symmetric state becomes unstable and the system passes over into anisotropic state (see Figure 4).

Note that the system cross-over from the isotropic into anisotropic state can occur as a phase transition both of the first (at small value of the parameter  $\kappa$ , see Figure 4a) and of the second kind (at larger value of the parameter  $\kappa$ , see Figure 4b).



**Figure 4.** The phase transition from the isotropic to an anisotropic state: (a) the first kind phase transition and (b) the second kind phase transition. The inset presents the system bifurcation diagram demonstrating continuous origination of anisotropic state, that corresponds to the second kind phase transition.

If the jump-like character of the system state transformation corresponding to the first kind phase transition, can be seen clear from the

plots presented in the Figure 4a, whereas the realization possibility in the system in question of the second kind phase transition requires more detailed analysis that can be executed on the base of the Landau theory for the second kind phase transition [10]. For this goal, the free energy (14) is to be expanded into Taylor series containing only even powers of the order parameter  $\theta$  :

$$\frac{F(\theta)}{k_B T} \approx f_0 + f_2(\kappa)\theta^2 + f_4(\kappa)\theta^4 + \dots \quad (15)$$

here  $f_0 = \frac{F(\theta=0)}{k_B T} = \frac{\mu(\kappa)}{1+\kappa}$ ,  $f_2(\kappa) = 1 - \frac{4\mu(\kappa)\kappa}{(1+\kappa)^3}$ , and  $f_4(\kappa) = 1 - \frac{4\mu(\kappa)\kappa}{(1+\kappa)^3} \frac{6(1-\kappa)^2}{(1+\kappa)^2}$ .

The free energy extrema corresponding to the system steady-states, are determined by the equation:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{F(\theta)}{k_B T} \approx 2\theta [f_2(\kappa) + 2f_4(\kappa)\theta^2] = 0 \quad (16)$$

The zero-solution of this equation ( $\theta = 0$ ) corresponds to the free energy minimum (i.e., to the stable steady-state of the system) if coefficient  $f_2(\kappa)$  is positive one ( $f_2(\kappa) > 0$ ), whereas in the opposite case when  $f_2(\kappa) < 0$ , this zero-solution corresponds to the free energy maximum (i.e., to the unstable steady-state of the system).

According to the mentioned above Landau theory, the coefficient  $f_4(\kappa)$  is to be positive one ( $f_4(\kappa) > 0$ ) so that the free energy has only one minimum at  $\theta = 0$  when  $f_2(\kappa) > 0$ , whereas in the case of negative coefficient  $f_2(\kappa)$  ( $f_2(\kappa) < 0$ ), there arise two additional minima with  $\theta \neq 0$  and the minimum at  $\theta = 0$  transforms into the maximum. Thus, the phase transition occurs at  $f_2(\kappa) = 0$ .

The requirement  $f_4(\kappa) > 0$  at small  $f_2(\kappa)$  ( $|f_2(\kappa)| \ll 1$ ) can be provided at the fulfilling of the following inequality  $6(1-\kappa)^2 / (1+\kappa)^2 < 1$  indicating the interval of possible values of the parameter  $\kappa$  at which the second kind phase transition can be observed:

$$\frac{\sqrt{6}-1}{\sqrt{6}+1} \approx 0.42 < \kappa < \frac{\sqrt{6}+1}{\sqrt{6}-1} \approx 2.38 \quad (17)$$

In addition to this restriction (17) the fact that the physically reasonable minimal value of the term  $(f_s^2 I_B / a)^{1/3} n_w^{1/2}$  is approximately 2, should be taking into account. It turns out that in this case, the phase transition condition  $f_2(\kappa) = 0$  can be fulfilled only if  $\kappa \leq 1.09$ . As a result, the more strong restriction onto possible values of the parameter  $\kappa$  allowing the second kind phase transition, arises

$$0.42 \leq \kappa \leq 1.09 \quad (18)$$

The above analysis allows one to confirm that the Figure 4a indeed demonstrates the second kind phase transition at  $\kappa = 0.45 > 0.42$ . In addition, the inset in this picture shows the anisotropic phase origination which occurs smoothly without any jumps by continuous separation from the isotropic one.

## 5. Conclusions

Briefly summing up the above analysis, we can conclude that the system in question can be both ordered and disordered depending on the ionization level of weakly charged polymer (this ionization level can be vary, in particular, under corresponding variation in the system pH). The reorganization of the disordered system into the ordered one (and back) can occur as a phase transition both of the first and second kind, depending on the ratio of the numerical monomer concentrations of weakly charged polymer and strongly charged polyelectrolyte. That means that the type of the phase transition being occurred in the system in question, can be modified by variation of the parameters of this system without modification of its physical nature; and this fact is of high interest from the physical point of view.

## References

1. *Katchalsky A.* Polyelectrolytes. // Pure and Applied Chemistry. 1971. V. 26. P. 327.
2. *Dobrynin A.V., Colby R.H. and Rubinstein M.* Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions. // Macromolecules. 1996. V. 28. P. 1859.
3. *Fuoss R.M., Sadek H.* Mutual interaction of polyelectrolytes. // Science. 1949. V. 110. P. 552.



4. *Decher G.* Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multi-composites. // *Science*. 1997. V. 277. P. 232.
5. *Van der Gucht J., Spruijt E., Lemmers M., Cohen Stuart M.A.* Polyelectrolyte complexes: Bulk phases and colloidal systems. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. V. 361. P. 407.
6. *Lazutin A.A., Semenov A.N., Vasilevskaya V.V.* Polyelectrolyte complexes consisting of macromolecules with varied stiffness: computer simulation. // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2012. V. 21. P. 328.
7. *Jaber J.A., and Schlenoff J.B.* Mechanical Properties of Reversibly Cross-Linked Ultrathin Polyelectrolyte Complexes. // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. V. 128. P. 2940.
8. *De Gennes P.* *Scaling Concepts in Polymer Physics*. ISBN 0-8014-1203-X © 1979 by Cornell University.
9. *Barrat J.-L., Joanny J.-F.* *Theory of Polyelectrolyte Solutions*. in: *Advances in Chemical Physics. Polymeric Systems*. Volume XCIV, Edited by I. Prigogine and S.A. Rice. ISBN 0-471-14324-3, © 1996 John Wiley & Sons, Inc.
10. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* *Course of Theoretical Physics*. V. 5. *Statistical Physics Part 1*, Chapter 14. Third edition. © 1980 Pergamon Press, Oxford.

## МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СОСУДИСТЫХ ПРОТЕЗОВ МАЛОГО ДИАМЕТРА: КОМПЛЕКСНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Антонова Л.В.<sup>1</sup>, Сильников В.Н.<sup>2</sup>, Сенокосова Е.А.<sup>1</sup>,  
Кривкина Е.О.<sup>1</sup>, Глушкова Т.В.<sup>1</sup>, Матвеева В.Г.<sup>1</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>,  
Акентьева Т.Н.<sup>1</sup>, Барбараш Л.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ФГБНУ Научно-исследовательский институт комплексных проблем  
сердечно-сосудистых заболеваний, г. Кемерово, Россия,*

E-mail: antonova.la@mail.ru

<sup>2</sup>*ФГБУН Институт химической биологии и фундаментальной  
медицины СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: v.silnikov@mail.ru

Модификация RGD содержащими пептидами является перспективным подходом для увеличения биосовместимости поверхности тканеинженерных сосудистых графтов, изготовленных из синтетических полимеров. Однако остается открытым вопрос зависимости биологических свойств модифицированного материала от структуры RGD пептидов и способа их иммобилизации.

Цель исследования - в экспериментах *in vitro* и *in vivo* определить оптимальный способ модифицирования RGD-пептидами биодegradуемых сосудистых протезов малого диаметра из полигидроксibuтирата/валерата и поликапролактона.

### ***Материалы и методы***

#### ***Изготовление сосудистых графтов***

Сосудистые графты с внутренним диаметром 1.5 и 4.0 мм изготавливали методом электроспиннинга на установке Nanon-01A (MECC CO) из смеси 5 w/v % полигидроксibuтирата/валерата (PHBV, Sigma-Aldrich, США) и 10 w/v % поликапролактона (PCL, Sigma-Aldrich, США) в трихлорметане при следующих условиях: напряжение – 20 kV, скорость подачи раствора – 0.5 мл/ч, скорость вращения коллектора – 200 об/мин, расстояние до коллектора – 15 см. В качестве коллектора использовали металлический штифт диаметром 1.5 или 4.0 мм.

### *Первичная модификации поверхности графтов аминокруппами*

В качестве линкерной группы использовали амины (Sigma-Aldrich, США): гексаметилендиамин – А1, или 4,7,10-trioxa-1,13-тридекандиамина – А2. Для определения оптимального времени аминолиза участок графта длиной 1 см помещали в 10% раствор одного из аминов в смеси изопропанол/вода 1:1. Обработку проводили при 37°C в течение 10, 30 и 60 мин. После этого образцы тщательно промывали бидистиллированной водой, сушили на воздухе. Для определения количества аминокрупп на поверхности графты обрабатывали 1 мл 1% раствором нингидрина (Sigma-Aldrich, США) в этаноле в присутствии 20 мкл 0.05% аскорбиновой кислоты (Sigma-Aldrich, США). Реакцию проводили при 80°C 30 мин, графты тщательно промывали этанолом, сушили, растворяли в 500 мкл хлороформа. К полученному раствору добавляли 500 мкл изопропанола и измеряли оптическую плотность при длине волны 568 нм. Количество аминокрупп на поверхности графта определяли по калибровочным кривым «поглощение-концентрация». Полученные результаты использовали для модификации графтов RGD содержащими пептидами.

### *Модификация графтов RGD содержащими пептидами*

Модификацию PNBV/PCL графтов осуществляли RGD содержащими пептидами, синтезированными ООО НаноТех-С (Россия): RGDK– P1; AhRGD – P2; циклический пептид c[RGDFK] – P3. Аминолизграфтов осуществляли в течении 60 мин для А1 и 30 мин для А2. Далее графты последовательно промывали смесью изопропанол:вода 1:1, бидистиллированной водой, 0.1% раствором тритон X-100, бидистиллированной водой. После этого образцы обрабатывали 2% раствором глутарового альдегида (Sigma-Aldrich, США) в воде в течение 3 ч при 24°C, промывали бидистиллированной водой, помещали в раствор 0.2 мг/мл одного из пептидов (P1, P2 или P3) в 50 мМ карбонатном буфере (pH=8.5), содержащем 2.5 мМ цианоборгидрид натрия, и выдерживали в течение 4 ч при 24°C. После присоединения пептида графты 0.1% раствором тритон X-100 и затем бидистиллированной водой.

Таким образом, было получено 6 видов графтов с разной модификацией: А1P1 (амин 1 пептид 1), А1P2 (амин 1 пептид 2), А1P3 (амин 1 пептид 3), А2P1 (амин 2 пептид 1), А2P2 (амин 2 пептид 2), А2P3 (амин 2 пептид 3).

### *Определение аргинин содержащего пептида*

Модифицированные графты (1 см<sup>2</sup>) помещали в раствор 0.5 мл  $\alpha$ -нафтола (0.01% раствор в 95% этиловом спирте, 5% мочевины). После равномерного смачивания образцов добавляли 50 мкл 2 н раствора NaOH в спирте. Через 5 минут в реакционные смеси вносили по 0.5 мл раствора брома (2% раствор в 8% водном растворе NaOH). Образцы инкубировали 12 ч при комнатной температуре. Окрашивание образца в оранжево-красный цвет свидетельствовало о наличии гуанидинеовой группы аргинина.

### *Физико-механические испытания*

Оценку механических свойств графтов проводили в условиях одноосного растяжения в соответствии с ГОСТ 270-75. Вырубку образцов осуществляли в продольном направлении сосудистого сегмента с использованием ножа специальной формы с помощью вырубного пресса ZCP 020 (Zwick/Roell, Германия). В качестве контроля использовали нативную внутреннюю грудную артерию человека (*a. mammaria*), как «золотой» стандарт при операциях аортокоронарного шунтирования (АКШ). Сегменты *a. mammaria* забирали при проведении операции АКШ у пациентов, подписавших Договор информированного согласия на забор материала.

Испытания проведены на универсальной испытательной машине серии Z (Zwick/Roell, Германия), с использованием датчика с номинальной силой 50 Н с пределом допустимой погрешности  $\pm 1\%$ , скорость перемещения траверсы при испытании 50 мм/мин. Предел прочности материала оценивали, как максимальное напряжение при растяжении (МПа) до начала разрушения. Поскольку исследуемые биологические образцы и графты имели существенное различие по толщине, и, как следствие, площади поперечного сечения, в качестве альтернативного критерия прочности использовали абсолютное значение максимальной силы, приложенной к образцу до начала разрушения ( $F_{\max}$ , Н). Упруго-деформативные свойства материала оценивали по относительному удлинению до начала разрушения образца (%) и модулю Юнга (МПа), который определяли в диапазонах физиологического давления (80 – 120 мм рт.ст.).

### *Оценка гемосовместимости*

### *Оценка гемолиза эритроцитов*

Исследование проводили согласно стандарту ISO 10993.4. Для оценки степени гемолиза эритроцитов использовали свежую донорскую

кровь, добавляя в нее цитрат натрия 3.8%, в соотношении 1:9 (цитрат:кровь). Исследуемые образцы размером 25 см<sup>2</sup> в количестве 5 штук для каждого вида материала помещали в бьюксы, добавляя по 10 мл физиологического раствора. После чего бьюксы ставили в термостат на 120 мин. при температуре 37°C. В качестве положительного и отрицательного контролей для оценки степени гемолиза эритроцитов были использованы физиологический раствор и дистиллированная вода, соответственно. Через два часа после инкубации в каждый бьюкс добавляли по 200 мкл цитратной крови и снова помещали в термостат на один час при 37°C. После инкубации производили отбор растворов из бьюксов в соответствующие пробирки с последующим центрифугированием в течение 10 минут при 2800 об/мин с целью осаждения эритроцитов. Оптическую плотность полученных растворов измеряли на спектрофотометре GENESYS 6 (Thermo SCIENTIFIC, США) при длине волны 545 нм.

Степень гемолиза (H) в % определяли по следующей формуле:

$$H(\%) = \frac{D_t - D_{nc}}{D_{pc} - D_{nc}} \times 100\%$$

где,  $D_t$  – оптическая плотность пробы, инкубируемой с исследуемым материалом;  $D_{nc}$  – оптическая плотность положительного контроля;  $D_{pc}$  – оптическая плотность пробы после 100% гемолиза.

За полное отсутствие гемолиза принимали среднее значение показателя оптической плотности при измерении физиологического раствора с кровью (положительный контроль), которое было равно 0. За 100% гемолиз принимали среднее значение оптической плотности прибора при измерении дистиллированной воды с кровью (отрицательный контроль).

#### *Оценка агрегации тромбоцитов*

Исследование проводили согласно стандарту ISO 10993.4. Для исследования использовали свежую донорскую кровь, в которую добавляли цитрат натрия 3.8%, в соотношении 1:9 (цитрат:кровь). Для получения обогащенной тромбоцитами плазмы (ОТП) кровь центрифугировали в течение 10 минут при 1000 об/мин. Бедную тромбоцитами плазму (БТП) получали при помощи повторного центрифугирования OTP в течение 20 минут при 4000 об/мин. БТП использовали для калибровки прибора. В качестве положительного контроля использовали интактную обогащенную тромбоцитами плазму.

Измерения осуществляли в спонтанном режиме без индукторов агрегации. Для восстановления уровня ионов  $\text{Ca}^{+2}$  в цитратной крови использовали раствор  $\text{CaCl}_2$  с молекулярной массой 0.025M, после чего производили измерения. Соотношение пробы и реагента составило 250 мкл ОТП + 25 мкл  $\text{CaCl}_2$ . Время контакта исследуемых образцов с ОТП составило 3 минуты. Измерение максимума агрегации тромбоцитов крови проводили с помощью полуавтоматического 4-канального анализатора агрегации тромбоцитов «АРАСТ 4004» (LABiTec, Германия).

*Оценка адгезии и жизнеспособности колониеформирующих эндотелиальных клеток, культивируемых на внутренней поверхности модифицированных и немодифицированных матриц*

Для культивирования на поверхности биодеградируемых нетканых матриц использованы колониеформирующие эндотелиальные клетки человека (КФЭК), полученные по описанному протоколу [Matveeva V., Khanova M., Sardin E., Antonova L., Barbarash O. Endovascular Interventions Permit Isolation of Endothelial Colony-Forming Cells from Peripheral Blood // International Journal of molecular science. 2018, 19, 3453; doi:10.3390/ijms19113453].

Перед культивированием на нетканых полимерных матрицах оценку фенотипа КФЭК проводили методом проточной цитофлуориметрии. Для окрашивания в пробирки отбирали  $0.5 \times 10^5$  клеток культуры, снятых с пластика и отмытых PBS. В работе использовали комбинации конъюгированных моноклональных антител фирмы Biolegend (если не указано иное): флуоресцеин-изотиоцианат (FITC) – (CD3, CD34, vWF (abcam); фикоэритрин (PE) – (KDR (BD), CD14); аллоцикоцианин (APC) – (CD133, CD31); фикоэритрин – цианин 7 (PC7) CD146; PacificBlue 450 (PB 450) HLADR; Krome Orange (KrOr) CD45 (BC).

Пробоподготовку проводили согласно протоколам фирм производителей по двум панелям: 1 -CD3, CD14, HLADR, CD45; 2 -CD34, KDR, CD146, CD133, CD31, CD45.

Культуру клеток с морфологией «бульжной мостовой» дополнительно окрашивали vWF, CD146. В пробу вносили от 2 до 20 мкл соответствующих антител с дальнейшей инкубацией 30 мин при комнатной температуре в защищенном от света месте. Контролем служило внесение в образец равного объема антител соответствующего изотипического контроля. Дальнейшую пробоподготовку выполняли аналогично основной пробе.

Для культивирования на полимерных матриксах использовали КФЭК 3 пассажа. Для этого трубчатые каркасы переводили в формат 2D путем разрезания вдоль длины. Образцы стерильных матриксов с и без RGD- пептидов ( $n = 5$  для каждой группы в трех дублях) с помощью 0.6% раствора агарозы (Helicon, США) фиксировали на дно стерильных 24-луночных культуральных планшет внутренней поверхностью вверх. На образцы матриксов вносили по  $2.5 \times 10^5$  клеток и культивировали в течение 3 суток.

Абсолютное количество клеток на  $1 \text{ мм}^2$  поверхности и относительное содержание погибших клеток на матриксах оценивали с помощью флуоресцентной микроскопии на инвертированном микроскопе Axio Observer Z1 (Carl Zeiss, Германия), предварительно окрашивая клетки на матриксах ядерными красителями этидиумомбромидом (Sigma-Aldrich, США) 0,03 мг/мл (оранжевое окрашивание ядер погибших клеток) и Hoechst 33342 (Sigma-Aldrich, США) 2 мкг/мл (синее окрашивание ядер всех адгезированных клеток). Красители вносили на образцы за 3 минуты до микроскопии.

Относительное количество мертвых клеток высчитывали по формуле: абс. кол-во мертвых клеток  $\cdot 100\%$  / абс. кол-во всех адгезированных клеток.

Относительное количество живых клеток высчитывали путем вычитания доли мертвых клеток из 100% адгезированных клеток.

#### *Изучение адгезии тромбоцитов к поверхности матриксов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)*

Образцы исследуемого материала (по 3 образца в каждой группе) размером  $05 \text{ см}^2$ , инкубировали в 300 мкл обогащенной тромбоцитами плазмой, полученной из свежей цитратной донорской крови центрифугированием в течение 10 мин при 1200 об/мин. Инкубацию проводили в течение 2 ч при  $37^\circ\text{C}$ , после чего образцы промывали фосфатно-солевым буферным раствором (PBS, pH-7.4) для удаления не адсорбированных компонентов плазмы. Далее образцы фиксировали в 2% растворе глутаральдегида, приготовленного на 0.1M фосфатном буфере в течение 2 ч, после чего снова промывали PBS и обезвоживали в серии спиртов с восходящей концентрацией от 30 до 100% (30, 50, 70, 80 и 100%), в течение 15 минут в каждом с последующим досушиванием при комнатной температуре. Затем образцы монтировали на специальные столики с помощью углеродного скотча и на их поверхности формировали токопроводящее золото-палладиевое покрытие при помощи вакуумной установки Emitech SC 7640 (Quorum Technologies, Англия). Оценку степени адгезии тромбоцитов

осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 5 кВ в условиях высокого вакуума при увеличении  $\times 2000$ . Для исследования использовали девять наиболее характерных полей, выбранных случайным образом. Адгезивную способность поверхности материалов оценивали по индексу деформации тромбоцитов, который рассчитывали по формуле:

Индекс деформации = (Количество типа I  $\times$  1 + количество типа II  $\times$  2 + количество типа III  $\times$  3 + количество типа IV  $\times$  4 + количество типа V  $\times$  5) / общее количество тромбоцитов

Степени деформации тромбоцитов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Степени деформации тромбоцитов

<b>Степень</b>	<b>Характеристика</b>
I	Тромбоцит дискообразной формы, без деформации
II	Тромбоцит увеличен в размере с зачатками псевдоподий в виде выпячиваний
III	Тромбоцит значительно увеличен в размере, неправильной формы, с ярко-выраженными псевдоподиями, тромбоциты скапливаются
IV	Распластывание тромбоцита, цитоплазма распространяется между псевдоподиями
V	Тромбоцит в виде пятна с гранулами, за счет распространения цитоплазмы псевдоподии не могут быть идентифицированы

*Изучение адгезии эндотелиальных клеток к поверхности матриц методом СЭМ*

Пробоподготовка образцов включала фиксацию образцов в 1% растворе глутарового альдегида (Sigma-Aldrich, США) в течение 1.5 часов с последующей постфиксацией в растворе 1% тетраоксида осмия (Serva Electrophoresis, Германия), приготовленного на 0.1M фосфатном буфере в течение 3 часов. Далее осуществляли дегидратацию образцов в спиртах восходящей концентрации от 50 до 90% с экспозицией в каждой порции спирта по 15 минут и в 100% спирте 2 раза по 30 минут. После процесса досушивания в термостате при температуре 37°C образцы монтировали на специальные столики и методом ионного распыления формировали на их поверхности токопроводящее (золото-



палладиевое) покрытие толщиной до 30 нм, используя вакуумный пост Emitech SC 7640 (Quorum Technologies, Англия).

Исследование поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония) в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме вторичных электронов.

#### *Исследование графтов in vivo*

Графты имплантировали в брюшную аорту самцов крыс линии Wistar (n=48) ниже почечной артерии и выше уровня бифуркации. Опыты проводили, соблюдая принципы гуманного обращения с животными, регламентированные требованиями Европейской конвенции (Страсбург, 1986). Спустя 1 и 3 месяца животных выводили из эксперимента внутривенной инъекцией этаминала натрия (100 мг/кг).

Эксплантированные графты изучали гистологически с окраской гематоксилин-эозином, по Ван-Гизон и ализариновым красным С. Оценку гистологической картины осуществляли методом световой микроскопии на микроскопе AXIO Imager A1 (Carl Zeiss).

#### *Статистический анализ*

Статистическая обработка результатов количественного анализа изображений проводилась в программе GraphPad Prism (GraphPad Software) при помощи критерия Тьюки, статистически значимыми признавались различия при  $p < 0.05$ . Графически результаты были представлены в виде диаграммы рассеяния (univariate scatterplot) с отображением среднего значения (каждая точка на графике отражала результат количественного анализа одного снимка). Достоверными считали различия при уровне значимости  $p < 0.05$ .

#### **Результаты**

##### *Оценка качества проведенной модификации полимерных графтов RGD-пептидами*

Метод введения аминокрупп в полимеры, представляющие собой полиэфиры, заключается в обработке полимера диаминами в водно-спиртовых растворах. Однако степень модификации варьирует в зависимости от структуры полимера, строения диамина и времени обработки. В настоящей работе при аминоллизе для оценки влияния длины линкера на доступность RGD пептидов для рецепторов клеток были использованы 1,6-гексаметилендиамин и более протяженный

гидрофильный линкер 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine. Модификацию поверхности графтов пептидами, содержащими RGD фрагмент, проводили в два этапа: 1) осуществление частичного аминолиза сложноэфирных связей материала графта под действием диаминов; 2) введение RGD пептида посредством кросс-сшивающего реагента.

Определение оптимального времени аминолиза показало, что при использовании контрольного амина максимальное количество введенных аминокрупп достигалось через 60 мин, в случае более протяженного диамина - через 30 мин (табл. 2). Дальнейшая обработка не приводила к увеличению количества аминокрупп. Плотность модификации графтов составила  $5.8 \times 10^9$ - $8.9 \times 10^9$  моль/см<sup>2</sup> поверхности в зависимости от времени обработки и используемого диамина. На основании проведенных экспериментов была выбрана продолжительность обработки 60 мин для контрольного диамина (A1) и 30 мин для 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамина (A2) с последующим присоединением RGD содержащих молекул.

Таблица 2

Количество аминокрупп на PNBV/PCL графтах после аминолиза

Время, мин	Количество аминокрупп*, моль/см <sup>2</sup>	
	Гексаметилендиамин (A1)	4,7,10-trioxa-1,13-тридекандиамин (A2)
10	$5.1 \times 10^9$	$5.8 \times 10^9$
30	$6.3 \times 10^9$	$8.6 \times 10^9$
60	$8.9 \times 10^9$	$8.1 \times 10^9$

\* приведены средние значения из трех экспериментов

На второй стадии осуществляли модификацию поверхности графтов RGD пептидами посредством глутарового альдегида с последующей обработкой цианоборгидридом натрия. В случае пептидов P1 и P3 присоединение к полимеру происходило через ε-аминогруппу лизина, а в случае P2 – через аминогруппу 6-аминогексановой кислоты. Наличие пептидов на полимерной поверхности подтверждено с использованием теста Сакагучи на наличие аргинина.

Для изготовления матриц для дальнейших исследований использованы оптимальные по количеству аминокрупп режимы модифицирования матриц: 60 минут – при использовании гексаметилендиамина, 30 мин – при использовании 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine.

В итоге, получено 6 разновидностей полимерных матриц, отличавшихся структурой пептида, содержащего RGD фрагмент, и

линкерной группой, соединяющей поверхность графта с пептидом (табл. 3).

Таблица 3

Образцы полимерных графтов, модифицированных RGD

	Пептид 1 (RGDK)	Пептид 2 (AhRGD)	Пептид 3 (c[RGDFK])
4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамин Амин 2	A2P1	A2P2	A2P3
Гексаметилендиамин Амин 1	A1P1	A1P2	A1P3

*Результаты физико-механических испытаний*

По результатам, полученным в настоящем исследовании можно отметить достоверное снижение прочностных свойств PHBV/PCL графтов при их модификации RGD пептидами вне зависимости от вида линкера и вида пептида (табл. 4). Снижение прочностных свойств относительно немодифицированных графтов наблюдали как по силе, так и по напряжению. Прочность сосудистых графтов с Амином 1 снижалась, в среднем, в 4.1 раза относительно немодифицированного аналога и в 2.6 раза – относительно прочности *a. mammaria* ( $p < 0.05$ ). Прочность графтов с Амином 2 снизилась в 3.2 раза относительно немодифицированных аналогов и в 2 раза – относительно прочности *a. mammaria* ( $p < 0.05$ ). Сила, приложенная к образцу до начала его разрушения, снизилась в графтах с Амином 1 в среднем в 3.2 раза, с Амином 2 – в среднем, в 2.4 раза относительно немодифицированных аналогов и достоверно не отличалась от значений *a. mammaria*. В графтах с Амином 2 сила, приложенная к образцу до начала разрушения, была в 2.4 раза ниже, чем в немодифицированных аналогах ( $p < 0.05$ ), и также достоверно не отличалась от *a. mammaria*.

Жесткость полимерных графтов, выраженная через Модуль Юнга, у графтов с Амином 2 достоверно не отличалась от немодифицированных аналогов, что свидетельствует о более щадящем подходе модифицирования в течение 30 минут с использованием Амина 2. На это же указывает и сохранность показателей относительного удлинения графтов на исходном уровне. Модифицирование графтов в течение 60 минут с использованием Амина 1 привело к падению жесткости в 1.7 раза на фоне значимого снижения прочности. Относительное удлинение

графтов с Амином 1 снизилось более значимо, чем у графтов с Амином 1. Тем не менее, все полимерные графты (как модифицированные, так и немодифицированные) были жестче нативного сосуда почти в 9 раз.

Таблица 4

Физико-механические свойства полимерных графтов

Вид образца	n	Предел прочности, МПа M (25-75%) min-max	Сила, приложенная к образцу до начала разрушения, Н M (25-75%) min-max	Относительное удлинение, % M (25-75%) min-max	E <sub>мод</sub> , МПа M (25-75%) min-max
A. mam-maria	6	2.48 (1.36-3.25) 1.07-6.52	0.92 (0.59-1.72) 0.39-2.82	29.72 (23.51-39.62) 22.0-50.88	2.42 (1.87-3.19) 1.53-3.34
PHBV/ PCL	6	3.85 (2.88-4.54) 2.38-4.62	3.05 (2.59-3.34) 2.30-3.69 <sup>#</sup>	102.7 (79.37-106.3) 74.92-119.23 <sup>#</sup>	21.8 (19.2-25.2) 18.2-27.5 <sup>#</sup>
A1P1	6	1.29 (0.65-1.42) 0.51-1.58*	1.49 (0.67-1.59) 0.53-1.74*	127.39 (31.5-135.52) 17.23-182.52	21.4 (10.2-24.8) 8.46-25.3 <sup>#</sup>
A1P2	6	0.81 (0.77-1.1) 0.68-1.2* <sup>#</sup>	0.69 (0.67-1.15) 0.61-1.21*	83.76 (81.2-132.8) 31.47-154.3 <sup>#</sup>	11.8 (11.1-17.5) 9.64-18.3* <sup>#</sup>
A1P3	6	0.72 (0.45-0.89) 0.3-1.0* <sup>#</sup>	0.64 (0.42-0.9) 0.28-0.97*	84.0 (17.26-99.83) 9.19-148.9	8.11 (6.86-12.4) 5.05-12.7* <sup>#</sup>
A2P1	6	1.2 (1.14-1.22) 1.1-1.56*	1.33 (1.29-1.49) 1.16-1.68*	65.73 (65.03- 121.46) 27.53-155.63 <sup>#</sup>	22.1 (21.5-24.6) 20.7-24.9 <sup>#</sup>
A2P2	6	1.21 (1.21-1.23) 1.14-1.26*	1.26 (1.25-1.27) 1.24-1.39*	109.93 (93.28-127.23) 86.47-132.54 <sup>#</sup>	22.9 (21.1-23.1) 21.0-23.3 <sup>#</sup>
A2P3	6	1.18 (1.03-1.6) 1.02-1.79* <sup>#</sup>	1.26 (1.13-1.74) 1.11-1.76*	136.74 (84.43-181.15) 76.32-198.09 <sup>#</sup>	19.4 (18.6-24.5) 17.9-27.6 <sup>#</sup>

\* – p<0.05 относительно PHBV/PCL; # – p<0.05 относительно a. mammaria.

Таким образом, время модифицирования поверхности полимерных графтов значимо влияет на сохранность упруго-деформативных свойств. И использование более короткого времени модифицирования

позволяет сохранить исходные физико-механические параметры биодеградируемых трубчатых каркасов.

*Результаты тестирования сосудистых графтов in vitro*

*Гемолиз эритроцитов*

Степень гемолиза эритроцитов после контакта с графтами до и после модификации не превышала 2% во всех исследуемых группах (табл. 5), что свидетельствует о высокой гемосовместимости материала. Между графтами, модифицированными RGD пептидами вне зависимости от вида линкера достоверных различий по степени гемолиза не выявлено. Сравнение групп модифицированных и немодифицированных графтов из PNBV/PCL показало статистически значимые отличия только между графтам и модифицированными A1и Per1,2,3 и без модификации ( $p < 0.05$ ).

Таблица 5

Степень гемолиза эритроцитов и максимум агрегации тромбоцитов крови человека после контакта с полимерными графтами

Вид графта	Степень гемолиза эритроцитов, %	Максимум агрегации тромбоцитов, %
	М (25-75%); min-max	М (25-75%); min-max
PNBV/PCL	0 (0-0); 0-0	17.25 (16.3-17.96); 15.89-18.63
A1P1	0.36 (0-0.72) 0-0.72*	24.09 (24.09-25.65) 23.44-26.28*
A1P2	0.36 (0.36-0.72) 0.36-0.72*	20.12 (19.56-21.19) 15.34-23.44
A1P3	0.36 (0-0.36) 0-0.36*	22.54 (22.49-23.74) 18.04-31.32*
A2P1	0.36 (0-0.72) 0-0.72	21.58 (21.44-24.35) 21.19-24.39*
A2P2	0.72 (0-1.08) 0-1.08	20.74 (19.95-23.59) 19.24-23.94*
A2P3	0.72 (0-0.72) 0-0.72	22.24 (22.10-24.27) 22.04-25.54*

\* –  $p < 0.05$  относительно значений немодифицированного PNBV/PCL графта.

### *Агрегация тромбоцитов*

Максимум агрегации тромбоцитов интактной обогащенной тромбоцитами плазмы, выступающей в качестве положительного контроля, составил 14.61 (min: 9.43; max: 20.64; 25%: 13.63; 75%: 17.72). Сравнение модифицированных графтов с использованием линкеров A1 и A2 и RGD пептидов 1, 2 или 3, а также интактной обогащенной тромбоцитами плазмой показало достоверное повышение уровня агрегации тромбоцитов после модификации ( $p < 0.05$ ), при этом немодифицированные графты не имели достоверных различий с интактной ОТП.

Сравнительный анализ максимума агрегации после контакта с исследуемыми графтами показал отсутствие достоверных различий только между графтами A1P2 и немодифицированными графтами (табл. 5). Максимум агрегации тромбоцитов наблюдали после контакта с графтами A1P1 и A1P3. Максимум агрегации тромбоцитов на поверхности графтов A2P1, A2P2, A2P3 был достоверно выше данного показателя для немодифицированных графтов ( $p < 0.05$ ).

При проведении сканирующей электронной микроскопии поверхности нетканых матриц после контакта с тромбоцитами выявлено, что на поверхности графтов после контакта с кровью наблюдали присутствие белков крови (фибрина), что затрудняло оценку степени деформации тромбоцитов (табл. 6).

Относительно немодифицированных графтов достоверно больший индекс деформации отмечен для графтов A1P2 и A1P3 - в 3.31 и 3.7 раза больше, соответственно ( $p < 0.05$ ). На поверхности данных графтов относительно остальных исследуемых образцов выявлено большее количество тромбоцитов, при этом отмечено присутствие тромбоцитов с преобладанием III - IV типа (табл. 6).

Кроме того, данные графты отличались более массивными скоплениями белков крови, адгезировавшихся на их поверхности после контакта с кровью.

### *Результаты клеточного эксперимента*

Культура клеток КФЭК 3 пассажа не экспрессировала маркеров гемопоэтических иммунных клеток CD3, CD14, HLADR. Общее количество КФЭК на модифицированном матриксе A2P3 было максимальным и составило 2682.4 (1917.7; 3141.2) кл/мм<sup>2</sup>. Данное количество клеток превосходило одноименный показатель в остальных группах исследования, в среднем, более чем в 6 раз ( $p < 0.001$ ). Одновременно абсолютное количество погибших клеток на матриксе

A2P3: 222,4 (111.8; 294.1) кл/мм<sup>2</sup> было статистически значимо выше относительно других модификаций и показателе на пластике, что ожидаемо при высоком количестве адгезированных клеток ( $p < 0,001$ ).

Таблица 6

Индекс деформации тромбоцитов и процентное распределение типов тромбоцитов

Вид графта	Соотношение типов тромбоцитов, %					Индекс деформации М (25-75%)
	I	II	III	IV	V	
<b>RHBV/PCL</b>	0	15.4	73.1	9.6	1.9	2.7 (1.0-3.0)
<b>A1P1</b>	5.6	36.1	25	30.6	2.8	2.5 (2.0-3.0)
<b>A1P2</b>	<b>1.5</b>	<b>11.4</b>	<b>50</b>	<b>31.4</b>	<b>5.7</b>	<b>3.31 (3.0-3.7)*</b>
<b>A1P3</b>	<b>0</b>	<b>10.8</b>	<b>43.1</b>	<b>30.7</b>	<b>15.4</b>	<b>3.7 (3.4-4.5)*</b>
<b>A2P1</b>	3.1	31.3	28.1	15.6	21.9	2.6 (1.0-3.7)
<b>A2P2</b>	0	65.5	24.2	3.4	6.9	1.3 (0.0-2.2)
<b>A2P3</b>	4.8	28.6	40.5	7.1	19.0	2.9 (2.5-4.0)

\* –  $p < 0.05$  относительно значений немодифицированного RHBV/PCL графта.

Статистически значимые отличия были получены и между другими группами исследования. Так, общее количество клеток на модифицированных матриксах A1P1 ( $p < 0.001$ ): 305.9 (197.1; 388.2) кл/мм<sup>2</sup>, A1P2 ( $p < 0.001$ ): 400.0 (379.4; 414.7) кл/мм<sup>2</sup> и немодифицированном матриксе 235.3 (482.4; 326.5) кл/мм<sup>2</sup> было статистически значимо ниже в сравнении с показателями на пластике 564,7 (491.2; 735.3) кл/мм<sup>2</sup> ( $p < 0.0001$ ). На тех же матриксах A1P1, A1P2 и немодифицированном матриксе общее количество клеток на 1 мм<sup>2</sup> было статистически значимо ниже в сравнении с количеством клеток на модифицированном матриксе A2P1: 526.5 (426.5; 864.7) кл/мм<sup>2</sup>, ( $p < 0.05$ ). Также на немодифицированном матриксе общее количество клеток было статистически значимо ниже в сравнении со всеми модификациями кроме A1P1. Что касается абсолютного количества погибших клеток в данных группах, то статистически значимо выше ( $p < 0.05$ ) клеток было идентифицировано на немодифицированном

матрикс: 152.9 (114.7; 255.88) кл/мм<sup>2</sup>. Такие модификации RGD матриц как A2P1, A2P2 и A2P3 обеспечили более подходящие адгезию к поверхности полимерных нетканых матриц PNBV/PCL. Самой оптимальной модификацией оказалась A2P3.

Процент жизнеспособных клеток на различных модификациях RGD матриц превысил 90%, тогда как на немодифицированном матриксе процент жизнеспособных клеток составил немногим более 20% от общего числа. На немодифицированном матриксе доля погибших клеток составила 76.5% от общего числа, на модифицированных матриксах погибшие клетки определяли в количестве от 0 до 8.9%.

Учитывая совокупность данных можно заключить, что вариант модифицирования A2P3 является оптимальным. На данном матриксе было в 6 раз больше адгезированных эндотелиальных клеток на 1 мм<sup>2</sup>, а процент погибших клеток, равный 8.9%, явился наивысшим в ряду модифицированных образцов RGD матриц по причине максимальной заселенности матрикса A2P3 эндотелиальными клетками. Матрикс A2P3 был способен поддерживать высокий темп жизнедеятельности клеточной культуры на всём периоде культивирования.

*Сканирующая электронная микроскопия образцов после культивирования КФЭК*

Модификация RGD-пептидами в целом повышает способность к адгезии эндотелиальных клеток и их пролиферации (рис. 1). Вне зависимости от вида линкера A1 или A2 модификация P3 имела более выраженный эффект в плане клеточной адгезии. Однако адгезия КФЭК на матриксах A2P3 оказалась максимальной.

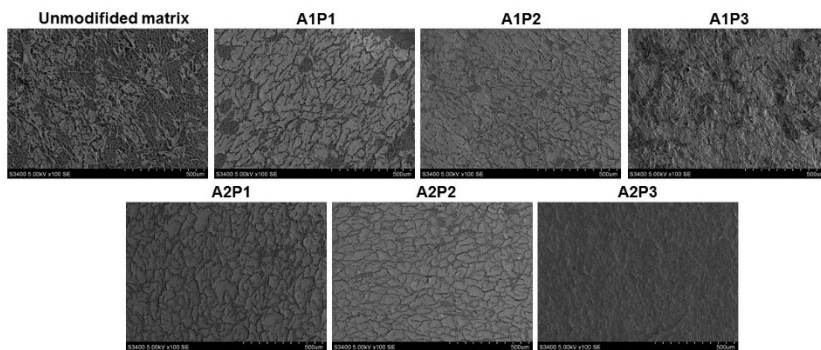




Рисунок 1. СЭМ: адгезия КФЭК после 3 суток культивирования на поверхности немодифицированных и модифицированных RGD-пептидами нетканых матриц, увеличение  $\times 100$ .

*Результаты тестирования сосудистых графтов in vivo*

*Результаты краткосрочной проходимости биodeградируемых сосудистых графтов*

Наиболее эффективную комбинацию амина и RGD-содержащего пептида для модификации поверхности тканеинженерных сосудистых графтов определяли путем изучения биологического эффекта RGD на формирование тканей кровеносного сосуда на модели протезирования аорты крыс. При оценке ремоделирования сосудистых графтов учитывали проходимость имплантатов, заселение стенки клетками и формирование внеклеточного матрикса, а также образование кальцификатов через 1 и 3 месяца после имплантации. В качестве контроля выступили немодифицированные сосудистые графты диаметром 1.5 мм.

Через 1 месяц имплантации два из шести эксплантированных немодифицированных графта были с обтурированы тромбом (33.3%). В оставшихся 66.7% проходимых немодифицированных графтах клеточность стенки умеренная, больше - с наружных 2/3. Кальций не определялся.

Спустя 3 месяца имплантации процент проходимых графтов по-прежнему составил 66.7%. В одном случае в стенке проходимого графта обнаружены признаки умеренного гранулематозного воспаления. В половине проходимых графтов выявлены отложения кальция под неинтимой.

Графты, модифицированные P2, были полностью проходимы как в случае использования A1, так и A2. При этом сосудистые графты A1P2 демонстрировали большую инфильтрацию стенки клетками через 1 месяц, однако через 3 месяца клеточность снижалась. Сочетание P2 с A2 не способствовало выраженному привлечению клеток в короткий срок имплантации, через 3 месяца количество клеток увеличивалось незначительно. Также сосудистые графты A2P2 демонстрировали формирование очагов кальцификации в стенке графта под неинтимой уже через 1 месяц эксперимента в 50% случаев, что наблюдалось и через 3 месяцев в более выраженном варианте. При этом в образцах с A1P2 образование кальцификатов выявлено через 1 месяц имплантации – в 16.7%, спустя 3 месяца – в половине графтов.

Исследование графтов, модифицированных P3, также показало 100% проходимость всех образцов независимо от использованного амина. В стенке графтов с A1P3 через 1 месяц имплантации наблюдали умеренное количество клеток, которое не изменялось при увеличении срока имплантации. Графты A2P3 через 1 месяц заселялись клетками в умеренном количестве, с увеличением клеточности через 3 месяца имплантации. При этом имплантаты с A1P3 демонстрировали большую частоту кальцификации (50%) по сравнению с A2P3 (33.3%) через 3 месяца исследования.

### *Результаты конфокальной микроскопии эксплантированных образцов графтов и их количественный анализ*

По результатам иммунофлуоресцентного исследования определено явное превосходство сосудистых графтов с длинным линкером A2 в плане стимулирования формирования зрелого эндотелия (особенно это видно на примере сосудистых графтов A2P1 и A2P3 через 3 месяца, а также на A2P2 - через месяц имплантации) и полное отсутствие такого эффекта у сосудистых графтов с коротким линкером A1 (эти графты с точки зрения эндотелизации ничем не отличались от немодифицированных аналогов (рис. 2).

По фактору фон Виллебранда и коллагену IV типа достоверных различий между сосудистыми графтами с различными вариантами модификации не выявлено.

Таким образом, можно сделать вывод, что длинный линкер A2 улучшает формирование зрелого эндотелия на внутренней поверхности модифицированных графтов, особенно в сочетании A2P1 и A2P3.

### **Заключение**

Таким образом, биodeградируемые сосудистые протезы на основе PNBV/PCL, модифицирование поверхности которых проведено с использованием 4,7,10-триокса-1,13-тридекандиамин  $H_2(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$ , демонстрировали лучшие результаты в плане адгезии эндотелиальных клеток, а RGD-содержащие пептиды RGDK и c[RGDFK] были более тропны к рецепторам эндотелиальных клеток и способствовали как поддержанию жизнеспособности эндотелиальных клеток *in vitro*, так и раннему формированию эндотелиального монослоя на внутренней поверхности имплантированных графтов без ускорения процессов кальцификации стенки графтов.

Полученные результаты демонстрируют пригодность модифицирования пептидами RGDK или c [RGDFK] поверхности

любых изделий, используемых для нужд сердечно-сосудистой, в случае необходимости их скорейшей эндотелизации.

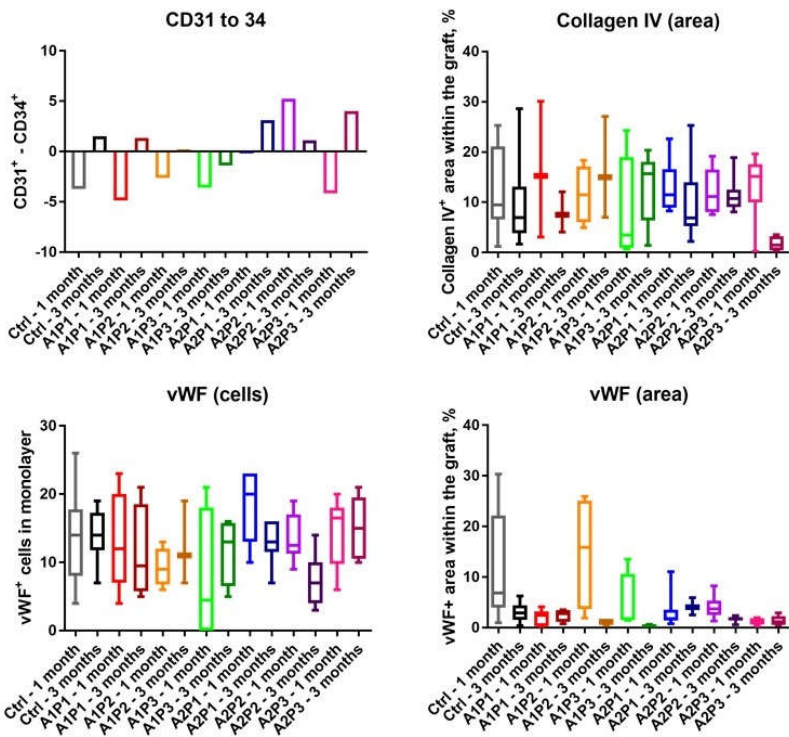


Рисунок 2. Количественный анализ изображений конфокальной микроскопии эксплантированных образцов сосудистых графтов, окрашенных на CD31, CD34, коллаген IV типа, внутриклеточный и субэндотелиальный фактор фон Виллебранда (vWF).

## СОЗДАНИЕ МЕТОДОМ ДВУХФОТОННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3D ПОЛИМЕРНЫХ СВЕТОДИОДОВ НА ФОТОННЫХ ЧИПАХ

Витухновский А.Г.<sup>1,2</sup>, Чубич Д.А.<sup>1</sup>, Колымагин Д.А.<sup>1</sup>, Звагельский Р.Д.<sup>1</sup>,  
Катанчиев Б.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Московский физико-технический институт (НИИУ),  
Долгопрудный, Россия*

<sup>2</sup>*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

E-mail: vitukhnovsky@mail.ru

Передача данных через глобальные сети и внутри центров обработки данных преимущественно основана на оптических методах, хранение и обработка данных в основном осуществляются в электронном виде, что сопряжено с разнообразными проблемами. По этой причине требуются оптоэлектронные системы (межсоединения волокно-чип, чип-чип, оптические системы на чипе и т. д.) способные снизить потери при преобразовании, передаче и обработке сигналов, а также увеличить общую скорость работы.

Разнообразные фотонные системы уже активно используются в различных приложениях, но их конструкции являются двумерными из-за ограничений литографических техник. В работе продемонстрированы потенциальные возможности метода прямого лазерного письма (DLW) для решения подобных задач на примере создания трёхмерных полимерных световодов на кремниевом фотонном чипе. Лазерные методы прямого письма особенно привлекательны для изготовления трёхмерных микроструктур.

Среди методов трёхмерной печати прямым лазерным письмом, двухфотонная полимеризация (two-photon polymerization, TPP) обладает уникальным набором характеристик. Во-первых, поскольку пространственное ограничение полимеризации является неотъемлемым свойством TPP, в изготовлении трёхмерных микроструктур отсутствуют топологические ограничения. Во-вторых, размеры элементов, ограниченные субдифракцией, могут варьироваться изменением интенсивности лазера. В-третьих, дополнительные компоненты структур могут быть легко созданы без использования вытравливаемых жертвенных слоев. И, наконец, углеродные полимерные материалы, могут быть использованы в качестве химического инструмента для изготовления структур с регулируемыми физическими и химическими свойствами, такими как твердость, усадка, показатель преломления и

химическая активность. Благодаря своим преимуществам, процесс ТРР быстро превратился из новинки в области микро- и нанообработки в полезный инструмент ученых и инженеров, работающих в широком спектре областей исследований для создания уникальных структур и устройств.

## **Введение**

В современном мире жизнь без электронных устройств невообразима. С ростом плотности интеграции электронных систем выявляются их принципиальные ограничения. В частности, электронные схемы становятся всё более уязвимы для электромагнитных помех [1-3] и предлагают ограниченную полосу пропускания [4] для передачи сигнала. При этом дальнейший рост плотности интеграции сильно усложняется. Также неуклонно возрастают требования к коммуникационным сетям (высокая скорость и низкие потери). И хотя передача данных через глобальные сети и внутри центров обработки данных преимущественно основана на оптических методах, хранение и обработка данных в основном осуществляются в электронном виде, что сопряжено с разнообразными проблемами. По этой причине требуются оптоэлектронные системы (межсоединения волоконно-чип, чип-чип, оптические системы на чипе и т.д.) способные снизить потери при преобразовании, передаче и обработке сигналов, а также увеличить общую скорость работы. Параллельно с этим квантовые технологии постепенно завоёвывают своё место в вычислительных системах. Способные решить задачи, которые не под силу классическим компьютерам, квантовые системы требуют особые технологические решения для сопряжения квантовых и оптоэлектронных систем.

Разнообразные фотонные системы уже активно используются в различных приложениях, но их конструкции являются двумерными из-за ограничений литографических техник. Отсюда следуют большие ограничения на потенциальные возможности фотонных систем в целом. Чтобы преодолеть эти недостатки, необходимо внедрение аддитивной масштабируемой и гибкой оптической технологии создания межсоединений и оптических структур, которая сможет решить проблемы такого рода как создание межчиповых оптических соединений, разнообразных оптических и квантово-оптических систем на чипе (резонаторы, модуляторы, фотонные детекторы, однофотонные источники излучения и т. д.). В данной работе были продемонстрированы потенциальные возможности метода прямого лазерного письма (DLW) для решения подобных задач на примере

создания трёхмерных полимерных волноводов на кремниевом фотонном чипе.

### **Двухфотонная полимеризация**

Интерес к созданию трехмерных микро- и наносистем обусловлен рядом новых требований для приложений в таких разных областях, как фотоника, микро- и нанoeлектроника, микрофлюидика, микромеханика, тканевая инженерия и многих других. Во всех этих областях исследований требуется быстрое создание функционирующих прототипов структур и систем с произвольной сложной геометрией. На сегодняшний день существует большое множество разнообразных технологий печати микро- и наноструктур, предоставляющих большой выбор между материалами для печати и позволяющих печатать структуры различных размеров (от нескольких нанометров до сантиметров). За последние 20 лет были разработаны и усовершенствованы разнообразные технологии прямого письма, способные создавать трехмерные объекты большой сложности с высоким пространственным разрешением [5-9].

Основой техник прямого письма могут быть как пучки частиц и энергии (фотоны, электроны и ионы), так и потоки веществ (чернила, пасты, гели), где сложные микро- и нанообъекты создаются послойно [10, 11]. Лазерные методы прямого письма особенно привлекательны для изготовления трехмерных микроструктур [12]. В зависимости от длины волны лазерного излучения и от того, является ли оно непрерывным или импульсным, возбуждаются широкого спектра различные физические и химические процессы, которые лежат в основе процессов создания и обработки практически любых материалов. Кроме того, продолжающееся технологическое развитие лазеров делает эти источники света более надежными, менее дорогими и более простыми в эксплуатации, тем самым снижая барьеры их использования в научных и прикладных целях.

Среди методов трехмерной печати прямым лазерным письмом, двухфотонная полимеризация (two-photon polymerization, TPP) обладает уникальным набором характеристик. Во-первых, поскольку пространственное ограничение полимеризации является неотъемлемым свойством TPP, в изготовлении трехмерных микроструктур отсутствуют топологические ограничения. Во-вторых, размеры элементов, ограниченные субдифракцией, могут варьироваться изменением интенсивности лазера. В-третьих, дополнительные компоненты структур могут быть легко созданы без использования вытравливаемых жертвенных слоев. И, наконец, углеродные полимерные материалы,

могут быть использованы в качестве химического инструмента для изготовления структур с регулируемыми физическими и химическими свойствами, такими как твердость, усадка, показатель преломления и химическая активность. Благодаря своим преимуществам, процесс ТРР быстро превратился из новинки в области микро- и нанообработки в полезный инструмент ученых и инженеров, работающих в широком спектре областей исследований для создания уникальных структур и устройств.

Первые работы в области фотополимеризации, индуцированной нелинейно-оптическим процессом (многофотонное поглощение), предполагали, что число фотонов, участвующих в возбуждении фотоинициаторов, равнялось двум. Основываясь же на большом количестве экспериментальных данных, теперь очевидно, что количество поглощённых фотонов может составлять два и более в зависимости от условий лазерного возбуждения и типа фотоинициатора. Началом развития ТРР можно считать статью в журнале *Applied Physics Letters* с выводами о фотополимеризации стирола с использованием рубинового лазера опубликованную в 1965 году Пао и Рентзепис [13]. Так как сенсibilизаторы не были использованы, а стирол был полностью прозрачен для красного лазера, авторы этой работы пришли к выводу, что единственным вероятным механизмом для наблюдаемого результата был механизм двухфотонного поглощения. Спустя 25 лет на конференции Стриклера и Уэбба было показано экспериментальное подтверждение полимеризации, вызванной одновременным поглощением двух фотонов, исходящих из одного и того же лазера [14]. Также была описана основная экспериментальная методика ТРР для создания трехмерных объектов, образованных объемом порядка оптической длины волны. Микроструктура, полученная с использованием ТРР в работах Стриклера и Уэбба, была двумерной. Первая же трехмерная микроструктура, изготовленная ТРР, была представлена в 1997 году Маруо и его коллегами в статье, опубликованной в журнале *Optics Letters* [15]. Ещё одним важным событием в истории развития ТРР, является статья Ленцера и его коллег [16], опубликованная в журнале *Nature* в 1999 году. Эта статья в некотором смысле отмечает начало области исследований ТРР в том виде, в каком она существует сейчас.

### **Нелиитографические методы создания микроструктур**

Методы прямого письма стали весьма эффективными для печати функциональными материалами на различных типах поверхностей для изготовления разнообразных структур и устройств. Эти простые,

относительно быстрые, недорогие и безвредные для окружающей среды альтернативы традиционным фотолитографическим процессам, могут полностью изменить способ изготовления микро- и наноструктур в настоящее время. Методы прямого письма не основаны на одном процессе, а вместо этого охватывают разнообразный, но в то же время очень универсальный набор процессов, распространяющихся на разные масштабы. Являясь методами аддитивной технологии, методы прямого письма очень сильно отличаются от традиционных технологий аддитивного производства (печать методом наплавленного осаждения и 3D-печать с плавлением или спеканием в порошковом слое). Высокая точность, локальность (десятки, сотни нанометров) нанесения и модифицирования, возможность письма широким спектром материалов (металлы, керамика, полимеры и органика) на любых типах поверхностей или подложек – вот основные отличия и преимущества методов прямого письма перед традиционными методами аддитивной технологии. Существующая потребность в создании трёхмерных микро- и наноструктур раскрывает предел возможностей традиционных литографических методик. В целом, методы прямого письма, представляя собой конкурентоспособную альтернативу системам оптической литографии для создания и обработки различных микро- и наносистем [5].

### **Методы прямого письма**

Термин «прямое письмо» используется для описания любого процесса или технологии, которая включает в себя обеспечение управляемого дискретного переноса или нанесения желаемого материала для создания произвольных структур под управлением компьютера с заранее заданной программой. Это определение является довольно размытым и охватывает широкий спектр методов переноса и нанесения материалов по поверхностям в масштабах, варьирующихся от десятков нанометров до миллиметров, и со скоростями, варьирующимися от микрометров в час до километров в секунду. Из-за этого точная классификация методов прямого письма затруднена. В общем, все методы прямого письма переносят или наносят воксели (минимальные дискретные порции материала, заключённые в конкретном объёме) материала по четырем основным механизмам: дозирование, поток, пучок частиц или лазер. В таблице 1 представлены наиболее известные методы прямого письма в соответствии с этими четырьмя механизмами.



Таблица 1. Сравнительная таблица различных методов прямого письма.

<u>Механизмы прямого письма</u>	<u>Методы и процессы письма</u>	<u>Материалы печати</u>	<u>Разрешение</u>	<u>Макс. скорость письма</u>	<u>Возможность 3D печати</u>
<u>Дозирование</u>	<u>Inkjet</u>	<u>Жидкие материалы</u>	<u>20 мкм</u>	<u>100 мм/с</u>	<u>Нет</u>
	<u>EHD</u>	<u>Жидкие материалы</u>	<u>100 нм</u>	<u>0.1 мм/с</u>	<u>Нет</u>
	<u>Аэрозольная</u>	<u>Любые</u>	<u>5 мкм</u>	<u>10 мм/с</u>	<u>Да</u>
<u>Поток</u>	<u>nScript</u>	<u>Пасты</u>	<u>25 мкм</u>	<u>20 мм/с</u>	<u>Да</u>
	<u>MicroPen</u>	<u>Пасты</u>	<u>50 мкм</u>	<u>50 мм/с</u>	<u>Да</u>
	<u>DPN</u>	<u>Жидкие материалы</u>	<u>100 нм</u>	<u>0.1 мм/с</u>	<u>Нет</u>
<u>Пучок частиц</u>	<u>FIB</u>	<u>Металлы и оксиды</u>	<u>50 нм</u>	<u>0.05 мм/с</u>	<u>Да</u>
	<u>e-Beam</u>	<u>Металлы</u>	<u>50 нм</u>	<u>0.01 мм/с</u>	<u>Да</u>
<u>Лазер</u>	<u>Разрушающий</u>	<u>Любые</u>	<u>1 мкм</u>	<u>1000 мм/с</u>	<u>Да</u>
	<u>Модифицирующий</u>	<u>Металлы и керамика</u>	<u>100 нм</u>	<u>100 мм/с</u>	<u>Да</u>
	<u>Аддитивный</u>	<u>Полимеры или металлы</u>	<u>1 мкм</u>	<u>1000 мм/с</u>	<u>Да</u>

Прямое письмо посредством дозирования включает в себя струйную, электрогидродинамическую струйную и аэрозольную печать, каждая из которых основана на бесконтактной доставке капель растворов интересующего материала.

Из всех перечисленных - струйная печать (inkjet), является самой известной и наиболее широко используемой, учитывая ее способность печатать широким спектром функциональных жидкостей и чернил [10]. Однако во избежание засорения и коррозии дозирующих сопел струйная печать ограничивается переносом маловязких высококачественных материалов. Кроме того, печать рисунков с резкими и четко очерченными краями с помощью струйных принтеров очень затруднительна из-за сложного поведения жидкостей на разных поверхностях и нестабильности из-за эффектов смачивания [11, 12]. В случае электрогидродинамической (electrohydrodynamic, EHD) струйной печати разрешение значительно улучшается благодаря электрическому смещению, приложенному между соплом с металлическим покрытием и электрически заземленной подложкой [17]. При аэрозольной печати (aerosol printing), вместо простого распыления через форсунку, распы-

ляемый аэрозоль фокусируется с помощью протекающего инертного газа (азота) [18]. Для всех трёх методов рабочее расстояние между распылителем и подложкой составляет более миллиметра, что является преимуществом при печати конформных рисунков.

В отличие от дозирования, методы потока требуют, чтобы источник материала находился очень близко или контактировал с поверхностью подложки. Методы потоковой печати основаны на прокачивании жидкого материала с печатающей иглы на подложку под действием положительного давления или капиллярных сил. Материал наносится не дискретными порциями, как при дозировании, а непрерывно. Два наиболее известных метода потока известны под их торговыми марками: MicroPen (на основе шприца или иглы) [19] и nScript (на основе иглы) [20]. Также особо известным является метод, известный как DPN (погружная перьевая нанолитография, Dip-Pen Nanolithography) [21].

Методы прямого письма пучком частиц основаны на взаимодействии пучка энергичных частиц (ионы, электроны) с органическим соединением, содержащим наносимый материал. Такими методами являются письмо сфокусированным ионным пучком (focused ion beam, FIB) и электронным пучком (e-Beam), которые используются, главным образом, для осаждения металлов с высоким разрешением. Пучок частиц воздействует на органические молекулы и разлагает их, вследствие чего осаждается необходимый слой вещества. Эти процессы требуют вакуума для работы и характеризуются высоким разрешением письма (до десятков нанометров), но чрезвычайно низкими скоростями записи (10–50 мкм / с) [13].

Четвертый механизм прямого письма основан на использовании лазерного луча для переноса или образования вокселей материала.

### **Лазерные методы прямого письма**

Несмотря на широкое использование и высокую развитость, многие существующие литографические методы демонстрируют серьёзные ограничения, при создании 3D-структур с высоким разрешением и сложной геометрией. Фактически, многие трёхмерные приложения (микрофлюидные устройства, оптические и оптоэлектронные системы и т.д.) тяжело создать, используя стандартные литографические методы. Возникает необходимость в применении новых подходов, основанных на концепциях прямого письма. Особым решением является применение лазера для реализации методов прямого письма. С помощью лазера можно наносить (лазерная печать) и образовывать (многофотонная полимеризация) различные типы материалов без

физического контакта в процессе. Поскольку процессы в этих методах последовательны (выполняются шаг за шагом, послойно, повоксельно) они относятся к методам прямого письма, а не литографии. При использовании методов прямого лазерного письма (direct laser writing, DLW) лазерный луч фокусируется или коллимируется на небольшую область и движется по заданной траектории посредством компьютерного управления. Это позволяет изготавливать методом DLW двухмерные или трехмерные структуры на произвольной поверхности или в объёме с высоким разрешением порядка размера вокселя и сложной геометрией. Различные методы прямого лазерного письма представлены в сравнительной Таблице 2.

Таблица 2. Сравнение методов прямого лазерного письма.

<u>Процесс DLW</u>	<u>Метод</u>	<u>Материал печати</u>	<u>Разрешение</u>	<u>Макс. скорость письма</u>	<u>Возможность 3D печати</u>
<u>Разрушающий</u>	<u>Микрообработка</u>	<u>Любые</u>	<u>1 мкм</u>	<u>1000 мм/с</u>	<u>Да</u>
<u>Модифицирующий</u>	<u>Спекания</u>	<u>Металлы и керамика</u>	<u>25 мкм</u>	<u>1 мм/с</u>	<u>Нет</u>
<u>Аддитивный</u>	<u>Микро-стереолитографии</u>	<u>Полимеры и их смеси</u>	<u>1 мкм</u>	<u>100 мм/с</u>	<u>Да</u>
	<u>Многофотонный</u>	<u>Полимеры</u>	<u>50 нм</u>	<u>0.1 мм/с</u>	<u>Да</u>
	<u>LCVD</u>	<u>Металлы и оксиды</u>	<u>1 мкм</u>	<u>0.1 мм/с</u>	<u>Да</u>
	<u>LIFT</u>	<u>Металлы</u>	<u>5 мкм</u>	<u>1000 мм/с</u>	<u>Да</u>

### **Преимущества методов DLW**

DLW методы обеспечивают локальную и четко определенную обработку многих классов материалов для создания произвольных структур. Хорошо изученные процессы, лежащие в основе DLW методов, и возможность точного контроля излучения лазера, сделали методы DLW очень успешными в области микро- и нанопроизводства. Способность избирательно, локально модифицировать свойства данного материала на микро- или наномасштабе является одним из основных преимуществ методов DLW. Подобное локально-селективное трёхмерное микро- и нанопроизводство практически недостижимо для стандартных литографических методов, требующих несколько этапов

маскирования и травления. Как подчеркивали Ливингстон и Хельваджян, фотолитография основывается на обработке области равномерным потоком фотонов, в то время как DLW использует неоднородный, но локально оптимизированный поток фотонов [15]. Этот оптимизированный поток фотонов может состоять из последовательности лазерных импульсов, каждый из которых может иметь заданную амплитуду, ширину импульса, длину волны и поляризацию. Таким образом, возможен точный пространственный и временной контроль доставки лазерной энергии к каждому вокселю материала. Никакая другая технология обработки или прямого письма не может приблизиться к уровню точности и избирательности методов DLW в средствах доставки энергии, необходимой для того, чтобы вызвать локальное изменение свойств материала. Именно этот аспект дает методам прямого лазерного письма уникальные возможности в области нанесения и модификации материалов.

### **Создание двумерных и трёхмерных микро- и наноструктур по методу LIFT**

С тех пор как были представлены первые сообщения о лазерно-перенесённых структурах металлов (почти 30 лет назад [22]), метод лазерно-индуцированного прямого переноса (Laser-Induced Forward Transfer, LIFT) очень сильно развился. Несмотря на свою простоту, метод LIFT доказал свою универсальность благодаря большому диапазону комбинаций материалов для печати и подложек. Источник материала обычно представляет собой облучаемую лазером прозрачную подложку с нанесённым на неё тонким слоем переносимого материала, называемую мишенью или донором. Лазерные импульсы распространяются через прозрачную подложку мишени и поглощаются пленкой материала. При превышении порога энергии падающего излучения, воксель материала выталкивается из пленки и движется в направлении акцепторной или приёмной подложки. Смещая приёмную подложку, или производя модуляцию и пространственное сканирование лазерным лучом, можно формировать сложный рисунок в двух измерениях. Схема, показывающая основные компоненты системы, реализующей метод LIFT, показана на рис. 1. Процесс такого лазерного переноса не требует вакуума или использования оборудования для чистых помещений. Метод LIFT успешно использован для широкого спектра одноэлементных материалов, как медь [23], ванадий [24], золото [25], алюминий [26], вольфрам [27], структур тонких пленок хрома [28], никеля [29], германия и селена [30]. Также метод LIFT способен генерировать 3D структуры. Для этой цели процесс LIFT

повторяется в одной области акцепторной подложки многократно, чтобы наложить воксели материала друг на друга, для формирования объёмных структур (рис. 2а, б) [31]. Так же, изменяя тип донорного материала, можно создавать многослойные разнородные структуры. Несмотря на его успешное применение, метод LIFT всё ещё ограничен в используемых материалах из-за нескольких недостатков. Одним из главных недостатков является то, что традиционный процесс LIFT не подходит для переноса керамики, диэлектрических неорганических фаз и полимеров из-за необратимых фазовых изменений и разложения, которые, как правило, проявляются этими материалами при плавлении и затвердевании. Основным источником вышеупомянутых ограничений является процесс лазерного переноса, во время которого и происходят преобразования в материале. Для расширения совместимости LIFT процесса, необходимо, чтобы этап переноса происходил с минимальным изменением или без изменения исходного материала. Это очень важно, поскольку многие типы материалов, в частности сложные многокомпонентные и многофазные системы, могут подвергаться необратимым изменениям при плавлении или испарении, что ухудшает или изменяет их физико-химические свойства.



Рисунок 1. Схема системы, реализующей метод LIFT.

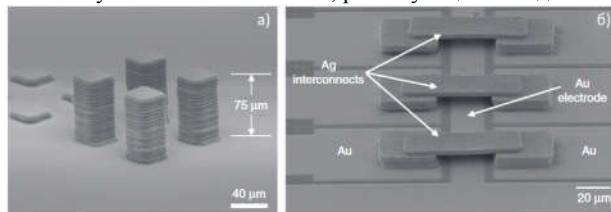


Рисунок 2. Объёмные структуры созданные методом LIFT: а) слоистые столбики; б) проводящие мостики [42].

## **Метод прямого лазерного письма двухфотонной полимеризацией**

В 1996 году был представлен первый прибор, реализующий метод прямого лазерного письма, использующий двухфотонную полимеризацию [32-34]. В качестве резиста была использована УФ-фоточувствительная смола, прозрачная для падающего ИК света (770 нм). Падающее лазерное излучение не поглощалось вне фокусной области (объёма вокселя) в объёме смолы, т.е. не происходила полимеризация нежелательных областей. Современные принтеры реализующие такой метод печати имеют схожее с первым таким прибором устройство: под управлением компьютера излучение ИК лазера направляется и фокусируется в объёме резиста в ёмкости или на подложке, которые в свою очередь установлены на моторный столик с пьезопозиционером (рис. 3). Использование принципа двухфотонной полимеризации приводит к значительному улучшению разрешения: двухфотонное поглощение требует, чтобы сумма энергий двух фотонов соответствовала энергии перехода между основным и возбуждённым состояниями фотоинициатора, который в свою очередь запускает процесс полимеризации. Этот переход имеет квадратичную зависимость от интенсивности излучения, которое в свою очередь локально ограничено в фокальном объёме (вокселе), что позволяет получать полимеризованные объёмные элементы с субмикронным разрешением. Управляя движением лазерного фокуса и пространственным положением объёма с резистом можно генерировать полимерные 3D структуры произвольного объёма и геометрий (рис. 4а, б). В этом и заключается особенность и уникальность данного метода. Возможность генерации произвольных трёхмерных структур с субмикронным разрешением открывает ранее недоступные возможности для приложений оптики, электроники, микромеханики и многих других. Также возможно генерирование 3D разнородных структур путём смешивания исходного резиста с различными, модифицирующими свойствами полимера (электропроводность, коэффициент преломления, химическая активность и т.д.), добавками. Также следует отметить высокую скорость прототипирования и производства. К примеру, время, затрачиваемое на подготовку оборудования, подложек и материалов в данном методе несравнимо меньше чем у большинства существующих методов создания 2D/3D структур. Несмотря на все достоинства у данного метода есть один важный недостаток — печать структур возможна только с использованием фоточувствительных резистов или их смесей, что сильно ограничивает в возможностях создания гибридных разнородных 3D структур и целых систем.

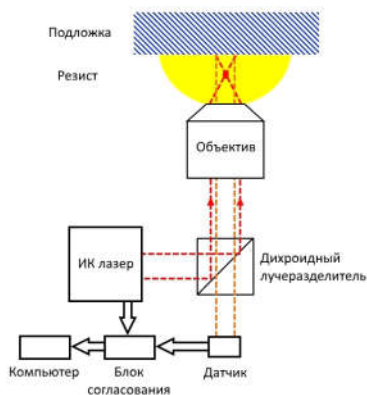


Рисунок 3. Принципиальная схема установки реализующей метод прямого лазерного письма двухфотонной полимеризацией.

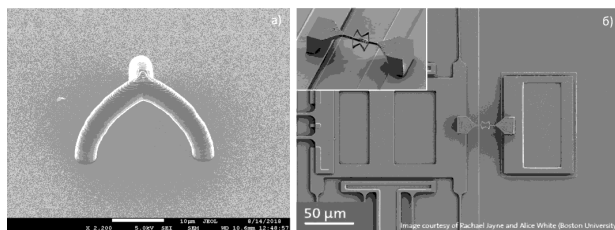


Рисунок 4. Примеры структур созданные методом прямого лазерного письма двухфотонной полимеризацией: а) оптический мостик; б) МЭМС элемент [43].

### **Предварительные выводы**

Среди многочисленных методов прямого письма, доступных для создания микро- и наноструктур, метод прямого письма двухфотонной полимеризацией, благодаря своим достоинствам и используемого материала для печати (полимер), лучше всего подходит для производства трехмерных оптических микроструктур. Именно этот метод позволит решить поставленную техническую задачу, а именно, создать 3D полимерные волноводы на фотонных чипах для их дальнейшего исследования.

### Теоретическое обоснование

Для введения в теорию распространения электромагнитных волн в среде [35-37] рассмотрим простой случай однородного объёмного прозрачного материала в котором движется электромагнитная волна. С учётом инвариантности системы относительно перемещения вдоль оси X, уравнения задающие колебания векторов электрического и магнитного поля задаются следующим образом:

$$\vec{E}_v(\vec{r}, t) = \vec{E}_v(y, z) e^{i\beta x - i\omega t} \quad (1)$$

$$\vec{H}_v(\vec{r}, t) = \vec{H}_v(y, z) e^{i\beta x - i\omega t} \quad (2)$$

Решением уравнений Максвелла с учётом волновых уравнений (1), (2) является набор поперечных структур электрических и магнитных полей - мод. Только для очень простых геометрий ограниченных в пространстве волноводов решения могут быть найдены аналитически, для более реалистичных и объёмных структур собственные моды можно получить, используя численные методы. Собственные моды определяются их собственным индексом моды  $v$  и характеризуются профилями распределений полей электрических  $E_v(y, z)$  и магнитных  $H_v(y, z)$ , а также постоянной распространения моды  $\beta_v$ . Вместо постоянной распространения, моду можно также охарактеризовать её эффективным коэффициентом преломления  $n^{\text{эфф}}$ , не связанным с волновым вектором электромагнитной волны в вакууме  $k_0$  и, соответственно, с длиной волны в вакууме  $\lambda_0$ :

$$n^{\text{эфф}} = \frac{\beta_v}{k_0} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \beta_v \quad (3)$$

### Плоские волноводы

Количественный анализ мод волноводов реальных диэлектрических структур обычно требует дифференциальных численных методов, таких как моделирование методом конечных элементов. Для качественного рассмотрения наиболее важных свойств распространяющихся в ограниченном пространстве ЭМ волн рассмотрим распространение света внутри планарного волновода (рис. 5). В данном волноводе показатель преломления зависит только от координаты по оси Z. Свет ограничен только в одном направлении, что упрощает анализ. Также предполагается, что коэффициенты преломления сред удовлетворяют соотношениям  $n_2 > n_1$  и  $n_2 > n_3$ . С учетом этих условий, в данном волноводе свет может полностью отражаться на обеих границах.



Полное внутреннее отражение может происходить только в том случае, если угол падения  $\theta$  превышает критический угол

$$\theta_i = \frac{1}{\sin\left(\frac{n_i}{n_2}\right)} \quad (4)$$

В этой формуле индекс  $i$  обозначает слой, на котором происходит отражение. Учитывая, что  $n_1 = n_3$ , сразу следует, что и  $\theta_3 = \theta_1$  и свет может двигаться в ядре только в том случае, если он полностью отражается на обеих границах, т.е. если  $\theta_2 > \theta_3, \theta_1$ . Этот критерий, является необходимым условием для локализованного направленного движения света. Наглядно это можно показать, разложив отражённую световую волну внутри ядра, на две ортогональные компоненты (рис. 5). Одна компонента волны движется вдоль оси X с постоянной распространения. Вторая компонента волны распространяется параллельно оси Z с волновым числом и отражается при попадании на любую границу раздела. Отражаясь от обеих границ волновода, эта компонента волны в зависимости от фазы конструктивно или деструктивно интерферирует. Общее изменение фаз, вызванное отражением от обеих границ, определяется как

$$\Delta\varphi = 2dk \cos(\theta) + \varphi_1(\theta) + \varphi_3(\theta) \quad (5)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_3$  - фазовые сдвиги, вызванные отражениями на нижней и верхней границе разделов, соответственно. Для того, чтобы свет двигался внутри ядра, должна иметь место конструктивная интерференция, т.е.

$$\Delta\varphi = 2m\pi \quad (6)$$

где  $m$  - целое число. Как следствие, только дискретный набор углов падения  $m$  может удовлетворять условию распространению света в волноводе.

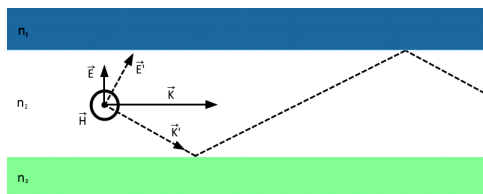


Рисунок 5. Схема плоского волновода. При условии что  $n_2 > n_1$  и  $n_2 > n_3$ , свет будет двигаться внутри ядра (белый слой) с показателем преломления  $n_2$ . Луч света с углом падения  $\theta$  в плоском волноводе с ядром конечного размера и его ортогональные проекции (ТЕ и ТМ моды).

Из-за этого данный плоский волновод может содержать только дискретный набор мод, характеризующихся их постоянными распространения. С помощью этого соотношения и соотношения (3) для эффективного показателя преломления, можно выразить последнее как:

$$n_m^{\text{эфф}} = n_2 \sin(\theta_m) \quad (7)$$

Из уравнений Френеля [38] можно видеть, что фазовые сдвиги  $\varphi_1$  и  $\varphi_3$  зависят не только от угла, но и от поляризации. Следовательно, постоянная распространения зависит не только от порядка моды, но и от поляризации света.

### Полосковые волноводы

Для практических применений, таких как передача света между фотонными устройствами на одном чипе, свет необходимо направлять как минимум в плоскости чипа. Для этой цели в работе используются полосковые волноводы (рис. 6). В такой геометрии волновода, распространение света ограничено в плоскости чипа ядром волновода.

□  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
■  $\text{SiO}_2$   
■ Si

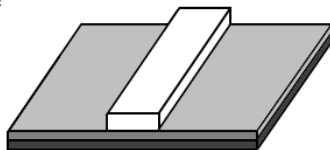


Рисунок 6. Схема структуры полоскового волновода.

Отличие полоскового от плоского волновода состоит в том, что электромагнитные поля мод не являются чисто поперечными из-за изменяющейся геометрии волноводов. Таким образом, в таком волноводе нет чистых ТЕ- или ТМ-поляризованных мод. Из-за дополнительной сложности, вызванной продольными полями, точные решения волновых уравнений не могут быть найдены аналитически. Поэтому необходимо использовать численные методы для нахождения постоянных распространения  $\beta_m$  и профилей полей мод.

### Полимерные 3D волноводы

Полимерные трехмерные оптические волноводы, которые будут применяться в данной работе, представляют собой мостовые волноводы, которые соединяют полосковые волноводы на фотонном чипе для передачи света от одной фотонной схемы к другой. В центральной области, между соединяемыми полосковыми волноводами фотонных схем, волновод поднимается над подложкой. 3D волновод в

целом подчиняется тем же законам что и полосковый волновод. Но в случае 3D волновода поведение света при прохождении сильно усложняется из-за появления новой степени свободы, приводящей к сильному усложнению профилей мод. Также из-за его объёмной кривизны и увеличения количества шероховатостей на поверхности увеличивается доля потерь при рассеивании света.

### **Локальные моды**

До сих пор предполагалось, что профиль и форма волновода не изменяются вдоль направления распространения света. Для трёхмерных волноводных структур это не верно. В переходе между мостиковым и полосковым волноводами форма волновода значительно изменяется. Для длительного “возмущения”, изменяющегося медленно вдоль оси распространения света, моды невозмущенных волноводов являются локально хорошими приближениями к решениям возмущенного волновода. Эти решения называются локальными модами. Поля локальной моды заданы аналогичным выражением в виде уравнений (1) и (2). Для нахождения амплитуд полей локальных мод, зависящих от координат, константы распространения  $\beta_v$  необходимо интегрировать:

$$\vec{E}_v^-(\vec{r}, t) = \vec{E}_v^-(\beta_v(x), y, z) e^{i \int \beta_v(x') dx'} e^{-i \omega t} \quad (8)$$

$$\vec{H}_v^-(\vec{r}, t) = \vec{H}_v^-(\beta_v(x), y, z) e^{i \int \beta_v(x') dx'} e^{-i \omega t} \quad (9)$$

Локально связанные моды в идеальном случае диэлектрического волновода без потерь мощности внутри не изменяются при распространении. При наличии возмущения, например, при изменении профиля показателя преломления, к примеру, вдоль оси X, набор локальных мод, лежащих до места возмущения, может отличаться от набора локальных мод лежащих после места возмущения. Как следствие, изначально возбужденная мода может объединяться со всеми другими возможными модами. Таким образом, для того чтобы свет оставался в первоначально возбужденной моде волновода, который меняет свою форму вдоль направления распространения, наиболее очевидным способом было бы уменьшение количества управляемых мод, в идеале до одной. В свою очередь потери мощности от первоначально возбужденной моды можно уменьшить с увеличением адиабатичности изменения профиля показателя преломления. Иными словами, конец волновода перед переходом 2D-3D со стороны полоскового волновода должен быть сужающимся с высоким соотношением сторон.

## Дифракционные каплеры (couplers)

Помимо прохождения света в волноводах фотонной цепи на оптическом чипе с низкими потерями, важное значение имеет эффективная ввод и съём излучения из чипа с помощью подводимых оптических волокон, соединяемых с лазерами, фотоприёмниками и различными оптическими системами. В данной работе для решения этой задачи использовались дифракционные каплеры [39]. Использование решеточных каплеров в качестве средства для соединения фотонной схемы с внешней измерительной системой имеет ряд преимуществ. Во-первых, эффективность приёма-передачи в таком каплере легко масштабируется для достижения минимальных потерь сигнала. Во-вторых, подстройка и выравнивание оптических волокон на такие каплеры не требует больших усилий.

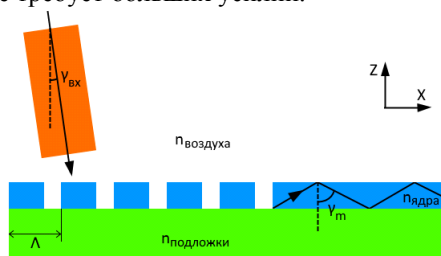


Рисунок 7. Принцип работы дифракционного каплера.

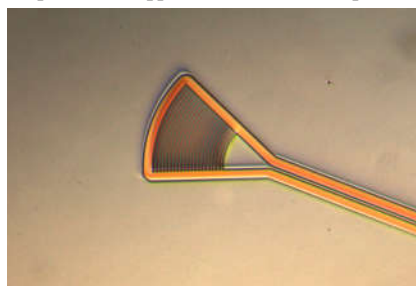


Рисунок 8. Вид дифракционного каплера в оптическом микроскопе.

Такой соединитель, состоит из кругового сегмента с брегговской круговой решёткой из материала волновода (рис. 7). Такое устройство работает аналогично одномерной брегговской решетке. Для объяснения принципа работы такой дифракционной решётки, рассмотрим одномерную брегговская решетку (рис. 8). Как только излучение попадает на такую решетку сверху, оно дифрагирует в дискретный набор угловых максимумов, соответствующих различным порядкам дифракции. Это связано с интерференцией волн, исходящих от каждого

ребра, образующих решетку, происходящей только под определенными дискретными углами  $\gamma$ , обусловленными условием Брэгга [40]:

$$\Lambda(\sin(\gamma_{\text{вх}}) - n_{\text{ядро}} \sin(\gamma_m)) = m\lambda \quad (10)$$

С учетом уравнения (7), связывающего эффективный показатель преломления  $n^{\text{эфф}}$  с характеристическим углом  $\gamma_m(\theta_m)$ , условие Брэгга можно переписать в виде

$$\Lambda(\sin(\gamma_{\text{вх}}) - n^{\text{эфф}} \frac{\sin(\gamma_m)}{m}) = m\lambda \quad (11)$$

Таким образом, для заданного периода решетки  $\Lambda$ , угла падения  $\gamma_{\text{вх}}$ , длины волны  $\lambda$  и порядка  $m$  Брэгга через решётку может возбуждаться только волноводная мода с эффективным индексом, удовлетворяющим условию Брэгга. Если волновод не поддерживает какой-либо режим с совпадающим значением на заданной длине волны, в идеале свет не будет проходить в волновод. Как можно видеть из уравнения (11), изменение периода решетки  $\Lambda$  сдвигает длину волны  $\lambda$  максимума пропускания.

### У делители излучения

Для измерений и оценки качества пропускания через трехмерный волновод, необходимы относительные измерения, т.е. сравнение исследуемого сигнала с опорным. Для этой цели входной сигнал должен быть поровну поделён для двух частей нанофотонной цепи. Это может быть достигнуто с помощью Y делителей излучения. Они обеспечивают хорошую эффективность деления и высокую воспроизводимость при изготовлении. По существу, Y делитель образует трёхпортовое устройство (рис. 9, 10).

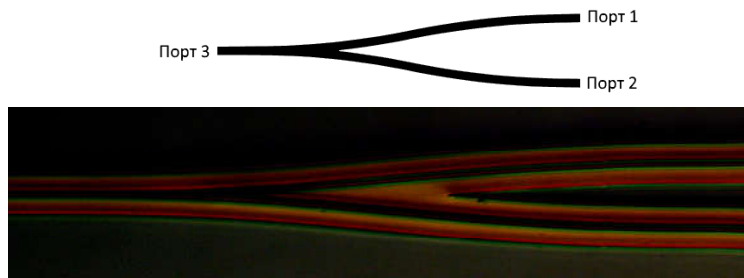


Рисунок 9. (схема), 10. Вид Y делителя в оптическом микроскопе.

Параметры Y делителей были подобраны исходя из уже отработанной и оптимизированной технологии создания таких устройств. И хотя делители с вышеуказанной геометрией обеспечивают оптимальную эффективность разделения света, они не столь эффективны, если их использовать в качестве сумматоров сигналов. При поступлении света в Y делитель через порт 3, излучение поровну разделяется между портами 1 и 2. Однако, если, к примеру, порт 1 используется в качестве входного, то распределение излучения между портами 2 и 3 неравномерно.

### **Потери в волноводах**

В идеальном диэлектрическом волноводе свет направляется в ядро без потерь. Однако в действительности существуют различные механизмы потерь: поглощение, рассеяние и излучение. Потери на поглощение в дальнейшем будут игнорироваться, поскольку они возникают только в том случае, если падающие фотоны могут возбуждать электроны из валентной зоны в зону проводимости. В данном случае в качестве материала ядра по-лоскового волновода использовался  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с шириной запрещенной зоны 5 эВ, а направляемое излучение имеет длину волны около 1550 нм, что соответствует энергии 0,8 эВ, из чего следует что межзонное возбуждение исключено. Кроме того, свободного поглощения также не происходит, потому как  $\text{Si}_3\text{N}_4$  не легирован, так что концентрация свободных носителей практически равна нулю. Второй механизм потерь, рассеяние, является следствием структурных недостатков волновода, обычно вызванных в процессе изготовления. Одним из возможных типов несовершенства являются примеси в объеме ядра, что приводит к рассеянию света и, следовательно, к потерям. Поскольку  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , используемый для этой работы, считается достаточно чистым, потери на рассеяние объема должны быть низкими [41]. Вместо этого преобладает рассеяние света на поверхности волновода, которое вызвано шероховатостью поверхности. Этот тип потерь на рассеяние был теоретически исследован Пейном и Лейси. Из их исследования можно сделать вывод, что чем меньше поперечное сечение волновода, тем больше его отношение поверхности к объему, следовательно, мода сильнее взаимодействует с поверхностью и тем самым рассеивается на поверхности. Другим фактором, способствующим поверхностному рассеянию, является пространственное ограничение моды внутри ядра: чем меньше это ограничение, тем сильнее перекрытие «хвостов» профилей мод с границей оболочки, т.е. рассеяние. Таким образом, мода взаимодействует только с шероховатостью поверхности, усредненной

по сравнительно большой области. Как третий механизм, потери вызванные излучением состоят в следующем. Излучение в данном случае означает излучение фотонов из тела волновода. Этот эффект обычно слаб, если направленная мода хорошо ограничена, а поперечное сечение волновода больше, чем поперечное сечение профиля моды. Однако, если, например, полосковый волновод сильно согнут, то и движущаяся световая волна также испытывает сильные искажения при прохождении через изгиб. Фактически, именно потери излучения ограничивают радиус кривизны волноводов.

### **Моделирование 3D волновода**

Для передачи света с малыми потерями через 3D волновод от одного полоскового волновода к другому необходима оптимизация геометрии и структуры переходов 2D-3D и тела полимерного волновода. Из-за высокой сложности моделирования распространения света и расчёта потерь в теле 3D волновода со сложной геометрией, представляется возможным только моделирование переходов полосковый-полимерный (2D-3D) волноводов. Для эффективного соединения полосковых волноводов с трехмерным оптическим волноводом, вносимые потери при переходе между волноводами должны быть достаточно низкими. Как правило, эти потери вызваны двумя эффектами: рассеивание света на шероховатых гранях трёхмерного волновода и несоответствие профилей мод в полосковом и трехмерном волноводах. Для улучшения модального согласования, полосковый волновод адиабатически сужается в переходной области (рис. 11).

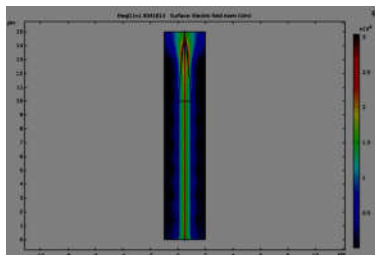


Рисунок 11. Профиль излучения, выходящего из сужающегося полоскового волновода.

Оптимальные геометрические параметры для переходной части 3D волновода были найдены с помощью численного решения дифференциальных уравнений в пакете моделирования COMSOL Multiphysics. Так было получено, что сечение волновода должно быть

квадратным с длиной стороны 3 мкм, а также что полимерный волновод должен полностью охватывать всю адиабатически сужающуюся область полоскового волновода (рис. 12). Эти параметры позволяют переносить свет с минимальными потерями для излучения с длиной волны 1550 нм.

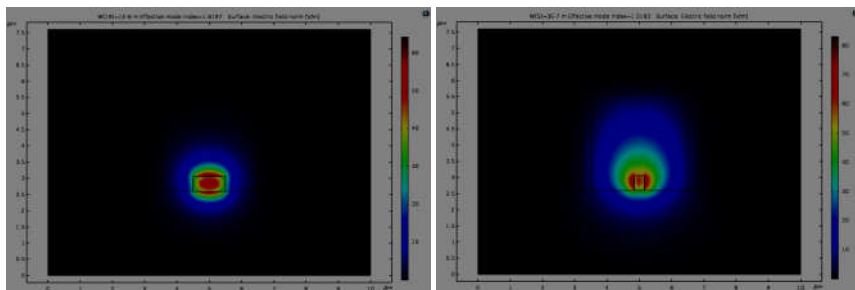


Рисунок 12. Моделирование изменения профиля моды в переходе между волноводами

### **Создание \*.gwl скрипта**

Для печати 3D полимерного волновода на фотонном кремниевом чипе в данной работе была использована установка Nanoscribe Photonic Professional (GT). Печать на этом принтере осуществляется пошаговым выполнением .gwl скрипта, созданного в программном пакете DeScribe. Этот скрипт полностью описывает поведение принтера в процессе его работы. Управляемые параметры-переменные можно условно разделить на две группы. Первая — параметры управляющие пространственными смещениями рабочей области принтера, которые непосредственно обеспечивают возможность создания объёмных структур. В данном принтере реализована схема Z-подвижный объектив и XY-подвижный предметный столик с закреплённой подложкой. Смещения столика во время печати осуществляются моторным столиком (погрешность порядка 1 мкм с большим полем ( $1 \times 1 \text{ см}^2$ )), и пьезосканером (погрешность порядка 10 нм (тоже относится и к объективу) с малым полем ( $300 \times 300 \text{ мкм}^2$ )). Смещения сервомоторов в скрипте задаются параметрами MoveStageX, MoveStageY, StageGoToX, StageGoToY, GoToX, GoToY. Смещения пьезосканера столика задаются параметрами PiezoGotoX, PiezoGotoY. В основном структуры волноводов будут писаться смещением пьезосканера для объектива и столика. Эти смещения задаются прямым указанием координат точек траекторий по которым будет двигаться воксель полимеризации. Так как эти



координаты являются переменными, с ними можно производить различные преобразования или генерировать их различными функциями (рис. 13). Обязательным является наличие функции Write указывающей принтеру что и в какой момент печатать.

```
121      set $z = $z + $lz + $dz
122      $x $y $z
123      set $z = $z - $lz - $dz
124      $x $y $z
125      set $y = $y + $ly + $dy
126      $x $y $z
127      set $z = $z + $lz + $dz
128      $x $y $z
129
130      set $x1 = $x
131      set $y1 = $y
132      set $z1 = $z
133
134      set $y = $y - $ly - $dy
135      set $z = $z - $lz - $dz
136      write
```

Рисунок 13. Пример кода рисующего внешнюю оболочку волновода.

Ко второй группе относятся параметры, управляющие лазерной установкой и алгоритмами работы систем позиционирования. Мощность лазера определяет размер вокселя полимеризации, его геометрию и сам процесс полимеризации, и управляется параметром LaserPower (проценты от максимальной мощности). Алгоритм позиционирования отвечающий за скорость печати а также качество будущей структуры задаётся параметром PerfectShape (0 – Off, 1 – Quality, 2 – Intermediate, 3 – Fast).

В конечном счёте .gwl скрипт представляет из себя массив координат точек и параметров системы принтера которые последовательно исполняются при чтении скрипта принтером.

В качестве функции описывающей кривую волновода по высоте (оси Z) была выбрана параметрическая гауссова функция (рис. 14).

```
85      for $j = 0 to $L / 2 step $dx
86
87          set $x = $j
88          set $zglobal = $h * exp(-($x - $L / 2) * ($x - $L / 2) / $a)
89          set $z = $zglobal
```

Рисунок 14. Пример кода, реализующего параметрическую гауссову функцию.

Исходя из результатов предыдущего моделирования в COMSOL Multiphysics в качестве сечения полимерного волновода было выбрано квадратное с длиной стороны 3 мкм. Также волновод было решено сделать «полым» (рис. 15a) с боковыми перекрытиями на концах, т.е. при печати шла полимеризация только слоёв оболочки волновода и его

заглушек. Это было сделано для того чтобы создать однородное ядро волновода, т.к. при печати с полным заполнением - перекрытием воксельных слоев происходит переэкспонирование уже полимеризованной области, что приводит к возникновению различных дефектов структуры, которые очень сильно могут повлиять на процесс распространения света. Для увеличения прочности и механической устойчивости структуры было решено сделать два слоя оболочки. Размер вокселя полимеризации, описывающего траекторию геометрии структур, составляет около 600 нм в осевом направлении (Z) и 200 нм в поперечном направлении (XY). Трёхмерные волноводы (рис. 15б) имеют большие размеры, поэтому их геометрию (рис. 15в) нерационально описывать одной непрерывной траекторией. Вместо этого их геометрия была разделена на множество вертикальных сечений с интервалом меньшим размера вокселя (70 нм). Отступы между воксельными слоями двойной квадратной рамки составляют по оси Z - 400 нм и по оси Y - 120 нм.

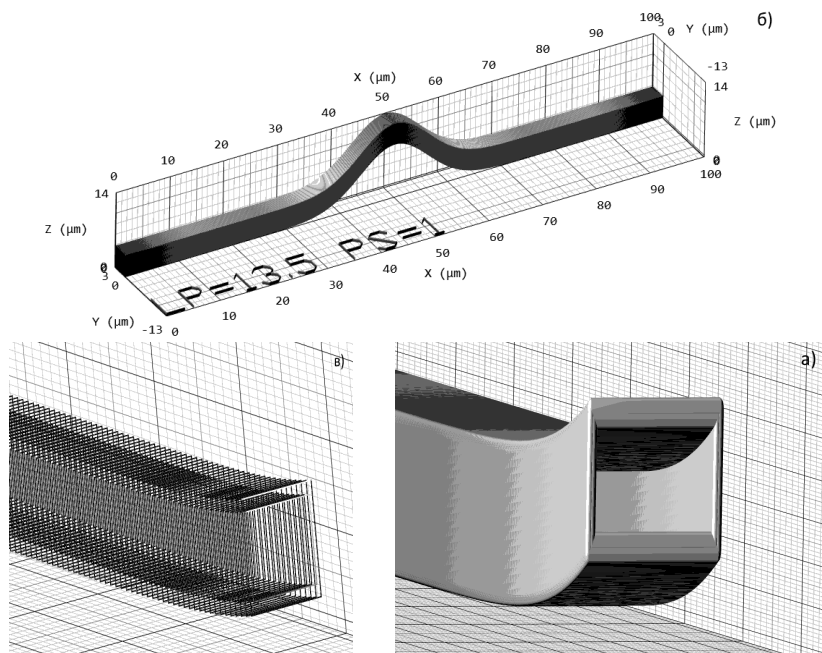


Рисунок 15. а) вид полости с двухслойной оболочкой; б) трёхмерная модель волновода; в) траектория лазерного луча для трёхмерной структуры волновода.

## **Подготовительные процедуры, печать и постобработка**

На первом этапе идёт подготовка фотонного чипа к печати. Предварительно чип промывается в ацетоне и изопропанолe. Чистый чип фиксируется на держателе с помощью клейкой ленты. На поверхность чипа наносится капля резиста IP Dip и далее держатель с чипом устанавливается в принтер Nanoscribe Photonic Professional (GT) (рис. 16).



Рисунок 16. Фотография принтера Nanoscribe Photonic Professional (GT).

В данном случае применялась конфигурация с погружением объектива в каплю резиста, так как только таким образом возможна печать структур на непрозрачных подложках.

Вторым этапом является процесс печати. На управляющий принтером компьютер загружается готовый .gwl скрипт. После производится корректировка оси Z на плоскость чипа, осуществляется позиционирование на поле печати и производится угловая ориентационная коррекция. В программе на компьютере запускается процесс печати 3D волновода на чипе. Процедура поиска, наведения и печати повторяется для каждой новой структуры.

На третьем этапе идёт постобработка структур на чипе. Из принтера извлекается держатель с чипом и далее чип отделяется от держателя. Оставшийся неэкспонированный фоторезист удаляется путем промывания чипа в течение 20 минут в PGMEA и затем в течение 5 минут в изопропанолe, после чего чип сушится на воздухе.

## **Печать тестовых структур на кремниевой подложке**

В самом начале была произведена тестовая печать структур на кремниевой подложке с перебором параметров печати: мощности лазера, высотой структур, шагом отступа между воксельными слоями оболочки волновода, количеством слоёв заглушек и отступа между

ними. Произведённый при этом алгоритм печати описан выше. После печати и проявки, структуры были проинспектированы на оптическом (рис. 17) и электронном микроскопах и были выбраны оптимальные параметры печати, при которых структуры волноводов прочны, механически устойчивы, сохраняют структурную целостность, и демонстрируют высокое качество поверхности волновода.

Полученные оптимальные параметры печати:

- мощности лазера: 13.5%
- высота структур: 10 мкм
- шаг отступа между воксельными слоями оболочки волновода: 70

нм

- количество слоёв заглушек: 12
- отступ между воксельными слоями заглушек: 70 нм

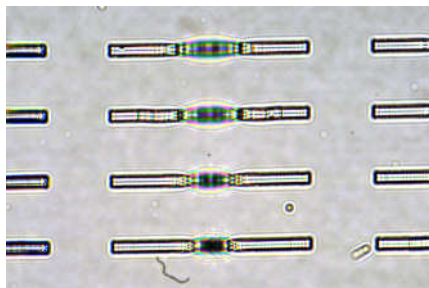


Рисунок 17. Вид тестовых структур в оптическом микроскопе.

### **Печать структур на фотонном чипе**

После подбора оптимальных параметров и отладки процесса печати на кремниевой подложке последовала контрольная печать структур на фотонном чипе. Произведённый при этом алгоритм печати описан выше. После разработки чипа, содержащего трехмерные структуры (рис. 18), несмотря на оптимизированный процесс печати, при инспектировании на электронном микроскопе, были обнаружены дефекты на некоторых структурах (рис. 19). В основном эти дефекты были связаны с разрушением структуры заглушек волновода. Также во время печати были выявлена и решена проблема корректировки оси Z на плоскость чипа.

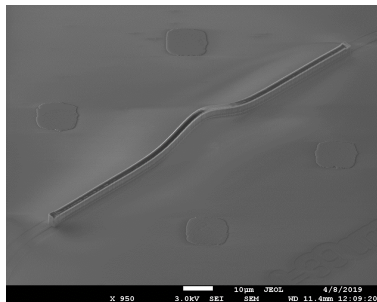


Рисунок 18. СЭМ изображение полимерного волновода на фотонном чипе.

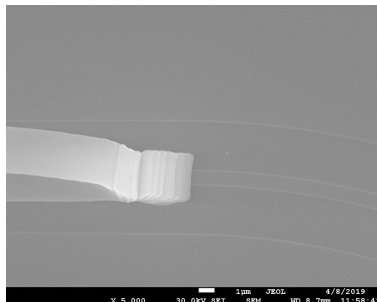


Рисунок 19. Пример дефекта на заглушках волновода.

### Корректировка оси Z на плоскость многослойной подложки

После установки фотонного чипа в 3D принтер точное положение поверхности чипа относительно фокуса объектива было неопределённым. Для корректировки координатной оси Z на поверхность чипа используется встроенный автоматический алгоритм. С помощью вспомогательного лазера, к свету которого не чувствителен фоторезист, формируется отражённый от непрозрачной поверхности сигнал. При изменении положения образца относительно фокуса объектива изменяется форма и интенсивность отражённого пятна света. Анализируя эти параметры, алгоритм, с помощью Z-пьезосканер объектива производит корректировку координатной оси на плоскость поверхности чипа. Но чип, используемый для данной работы, состоял из множества отличных друг от друга слоёв, что усложнило процесс корректировки. В тех местах, где 3D полимерный волновод примыкал к полосковым волноводам, окружающий волноводный слой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  полностью вытравливался, так что толщина пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  фактически не влияла на процесс коррекции. Следовательно, на процесс коррекции влияет только оставшийся слой  $\text{SiO}_2$  на Si. Согласно закону Френеля, при перпендикулярном падении отражательная способность границ от слоя к слою R изменяется с квадратом контрастности коэффициентов преломления материалов, из которых состоит сложная многослойная структура:

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 \quad (12)$$

Таким образом, из-за меньшего контраста коэффициента преломления на границе раздела между  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1.444$ ) и фоторезистом ( $n = 1.54$ ) отражение намного слабее, чем отражение на границе слоёв  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1.444$ ) и Si ( $n = 3.48$ ). Как следствие, алгоритм производил коррекцию на глубокую границу  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1.444$ ) и Si ( $n = 3.48$ ), вместо поверхности раздела  $\text{SiO}_2$  и резиста IP Dip. Ручная корректировка смещением на толщину слоя  $\text{SiO}_2$  координатных осей после работы автоматического алгоритма позволило сразу правильно напечатать волновод на чипе.

### **Измерения характеристик оптических структур**

Для характеристики трехмерных оптических структур на фотонных планарных схемах, свет должен быть подведён к чипу и выведен из него, поскольку генерация и детектирование излучения были выполнены вне чипа. Кроме того, был желателен контроль поляризации на входе, чтобы обеспечить максимум пропускания через всю оптическую схему. Для облегчения определения характеристик многих встроенных устройств в течение одного сеанса измерения, выравнивание между внешним оборудованием и встроенными устройствами должно быть быстрым и воспроизводимым. Измерения пропускания для этой работы были выполнены в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра на длине волны 1550 нм. Это широко используемый спектральный диапазон, поскольку типичные телекоммуникационные приложения работают в этом режиме длин волн. В этой работе использовалась уже готовая измерительная установка (рис. 20а, б, в), удовлетворяющая всем вышеупомянутым требованиям.

Для измерений непрерывно перестраиваемый лазер служил источником ИК излучения, способным выводить монохроматический свет в спектральной диапазоне (1510-1620 нм). Он соединялся с механическим поляризационным манипулятором. Наклоном рычажка поляризатора регулировалась поляризация входного излучения падающего из волокна в измерительном зонде на фотонный чип. Зонд содержит волоконный массив, состоящий из восьми одномодовых волокон с фиксированным расстоянием в 250 мкм. Волокна в коннекторе выровнены на один уровень и наклонены к поверхности чипа на угол в  $8^\circ$ . Держатель чипа и зонд установлены на столике с пьезоприводами под компьютерным управлением. Таким образом, можно точно контролировать высоту и положение зонда относительно поверхности чипа. Массив волокон из зонда позволяет параллельно подключаться к каждому из них. Для подвода света к чипу использовались дифракционные каптеры. После прохождения через

чип, свет снова попадает через каплер в волокно и детектируется малощумящим фотодатчиком. На чипе было создано множество одинаковых оптических систем с напечатанными на них волноводами. Таким образом, можно было легко измерить множество встроенных устройств за один сеанс измерения. Камера микроскопа, установленная над столиком для образца, служила дополнительным визуальным средством для выравнивания.

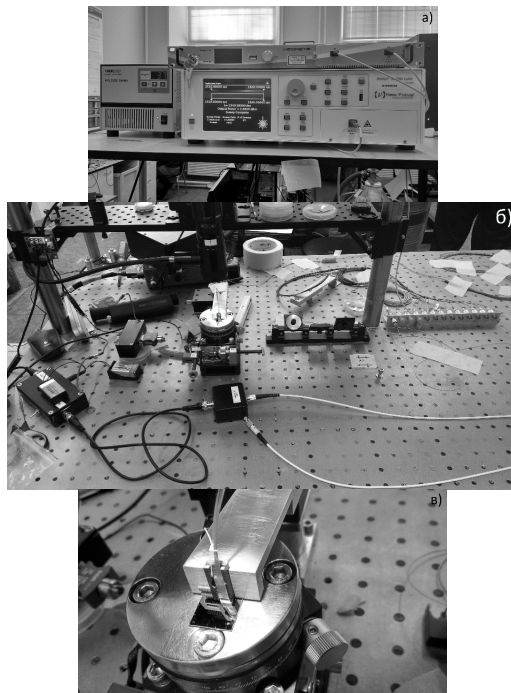


Рисунок 20. Фотографии измерительной установки и её компонентов: а) ИК-лазер; б) стенд со столиком, фотодатчик, поляризатор, коннекторы и волокна; в) столик, зонд и чип со структурами.

### **Процедура измерения**

Перед тем, как был записан спектр пропускания через чип, сначала был выровнен зонд с волокнами относительно дифракционных каплеров. Сначала с помощью камеры микроскопа и пьезостолика чип ориентировался так, чтобы встроенные в кристалл волноводы были

примерно параллельны краю волоконного массива. Затем дифракционные каптеры перемещались к меткам, обозначающим положения волоконного массива. Зонд опускали до тех пор, пока не было видно зазора между поверхностью чипа и края зонда. После этого включался лазер и фотодетектор. При фиксированной высоте зонда, мощности и длине волны лазера, положение чипа корректируют до тех пор, пока выходной детектируемый сигнал не достигнет максимума. В конечном этапе производится измерение спектра интенсивности (рис. 21) и находится значение интенсивности сигналов от обоих плечей нанофотонной схемы при длине волны 1550 нм.

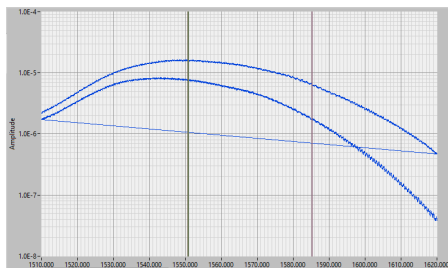


Рисунок 21. Пример измеренного спектра пропускания.

### **Оценка результатов измерения**

В процессе измерения спектра пропускания нанофотонная схема (рис. 22) использовалась таким образом: в центральный терминал (Т2) заводится лазерное излучение из волокна и с помощью Y делителя поровну распределяется по двум плечам нанофотонной схемы.

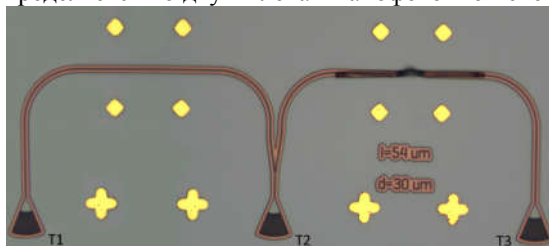


Рисунок 22. Вид нанофотонной схемы с напечатанным на ней 3D полимерным волноводом в оптическом микроскопе.

Одно плечо представляет собой целый полосковый волновод, оканчивающийся другим терминалом (Т1) из которого излучение выходит к оптоволокну и через коннекторы к фотодатчику. Другое плечо содержит 3D полимерный волновод соединяющий полосковый



волновод от Y делителя с волноводом, идущим к терминалу (Т3) из которого излучение выходит и идёт по волокну через коннектор к фотодатчику. Таким образом оценка потерь и пропускания в полимерном трёхмерном волноводе производится путём сравнения цепи с полимерным волноводом и без. Также мы принимаем что потери на полосковых волноводах малы по сравнению с остальными частями схемы (ввиду их высокой чистоты и идеальности), потери на трёх переходах терминал-волокно равны и более весомые потери с большей вероятностью возникают именно в теле полимерного волновода и на его переходах.

Учитывая всё выше сказанное потери вызванные «полимерным» 3D волноводом  $L_{\text{потерь}}$ , выраженные в дБ, могут быть определены соотношением:

$$L_{\text{потерь}} = 10 \log_{10} \left( \frac{I_{T3}}{I_{T1}} \right) \quad (13)$$

где  $I_{T3}$ ,  $I_{T1}$  – измеренные интенсивности излучения на двух плечах с полимерным волноводом и без. Примечательно, что полученные значения потерь включают в себя все потери, вызванные мостиковым волноводом. Данный расчёт был проведён для фотонных схем с волноводами и без, результат представлен на графике (рис.23).

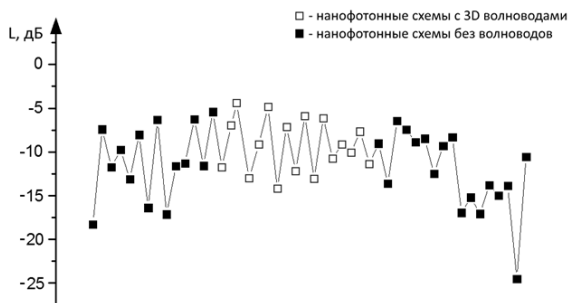


Рисунок 23. График полученных обработанных результатов измерений.

Полученные результаты демонстрируют сравнимые потери при наличии соединяющего полимерного волновода и без, что полностью не согласуется с теорией. Даже если предположить что форма и размеры волновода не удовлетворяют требованию модового сопряжения с полосковыми волноводами, то несмотря на это, наличие какого либо

прозрачного для света перехода должно явно влиять на пропускание, по сравнению с полным разрывом (потери в разрыве несоизмеримо велики по сравнению с потерями целого полоскового волновода в другом плече). Позже была выяснена истинная причина такого явления. Она заключалась в наличии дефекта самого чипа, а именно слой  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , материал которого использовался для создания полосковых волноводов, был не полностью протравлен вокруг волноводов, что привело к сильному рассеянию излучения по всему чипу. Моделирование поведения излучения при прохождении в таких недотравленных волноводах показало, что излучение даже не будет испытывать переход от полоскового волновода к трёхмерному полимерному мостику — оно сразу же будет рассеиваться по недотравленной плёнке (рис. 24).

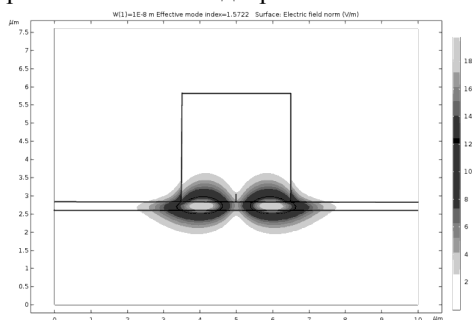


Рисунок 24. Профиль поля в дефектном чипе.

### **Заключение и перспективы**

Продемонстрированы возможности метода прямого лазерного письма двухфотонной полимеризацией для решения задач создания оптически совместимых систем на примере 3D полимерных волноводов, напечатанных на фотонном чипе. Свобода дизайна, предлагаемая данным методом, была использована для изготовления 3D полимерных оптических компонентов, которые не могут быть легко реализованы стандартными литографическими методиками.

Произведена оптимизация структуры волноводов и переходов между полосковым волноводом из нитрида кремния и трехмерным полимерным волноводным мостом.

Методом тестовой печати полимерных структур на кремниевой подложке был осуществлён подбор оптимальных параметров печати обеспечивающих достаточную механическую устойчивость, прочность структуры, а также гладкость поверхности волноводов. В целом была проведена работа по поиску оптимальных параметров, которые в целом

должны снизить потери излучения на полимерном волноводе (включая его переходы с полосковыми).

Произведены печать оптимизированных волноводов на фотонном чипе и измерения пропускания волноводов по сравнению с полосковым волноводом. Полученные результаты показали наличие серьёзного дефекта: пропускание полимерного волновода оказалось сравнимым с пропусканием полного разрыва полоскового волновода. Причина такого результата крылась в самом фотонном чипе — поля из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  вокруг полосковых волноводов оказались не полностью протравленными.

Проделанная работа показывает высокую перспективность развивающихся методов прямого письма, особенно тех, что используют двухфотонную полимеризацию. Благодаря новым методам и технологиям аддитивного производства становятся возможными ранее недоступные сложные гибридные оптические, электрические и механические микро- и наноустройства и структуры. Высокая скорость производства и качество готовых приложений позволяют реализовать идеи и концепты структур и целых устройств с минимальными затратами времени и ресурсов. Также была продемонстрирована перспективность идеи создания оптических 3D переходов с помощью полимерных волноводов. Эту идею можно в перспективе развить до создания разнородных гибридных оптических систем объединяющих, к примеру, разнородные фотонные чипы с расположенными на них системами (фильтрами, резонаторами, фотонными кристаллами, интегральными лазерами, фотодатчиками и т.д.) соединённых с помощью таких полимерных мостов-волноводов.

### **Благодарности**

Авторы благодарят Центр коллективного пользования МФТИ за помощь со сканирующей электронной микроскопии и Писаренко А.В. за помощь в использовании АСМ. Финансовая поддержка предоставлена Российским научным фондом по проекту №. 17-79-20418 (3D моделирование и стереолитография) и проектами РФФИ № 18-29-20129, 16-29-11805 и 18-02-00811 (проверка PWB). Технологическая часть изготовления планарных волноводов финансировалась Российским научным фондом в рамках проекта №. 15-19-00205.

### **Литература**

1. *Keiser B. E.* Principles of electromagnetic compatibility // Dedham, Mass., Artech House, Inc., 1979. 341 p. 1979.
2. *Paul C. R.* Introduction to electromagnetic compatibility. John Wiley & Sons, 2006. Т. 184.

3. *Donaldson J. W.* Electromagnetic interference: пат. 4370515 США. 1983.
4. *Whitaker J. C.* The electronics handbook. – Crc Press, 2005.
5. *Pique A., Chrisey D. B.* (ed.). Direct-write technologies for rapid prototyping applications: sensors, electronics, and integrated power sources. Elsevier, 2001.
6. *Church K. H., Fore C., Feeley T.* Commercial applications and review for direct write technologies // MRS Online Proceedings Library Archive. 2000. T. 624.
7. *Mueller B.* Additive manufacturing technologies–Rapid prototyping to direct digital manufacturing // Assembly Automation. 2012. T. 32. №. 2.
8. *Zhang Y., Liu C., Whalley D.* Direct-write techniques for maskless production of microelectronics: A review of current state-of-the-art technologies // 2009 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging. IEEE, 2009. C. 497-503.
9. *Guo N., Leu M. C.* Additive manufacturing: technology, applications and research needs // Frontiers of Me-chanical Engineering. 2013. T. 8. №. 3. C. 215.
10. *Calvert P.* Inkjet printing for materials and devices // Chemistry of materials. 2001. T. 13. №. 10. C. 3299.
11. *Stringer J., Derby B.* Limits to feature size and resolution in ink jet printing // Journal of the European Ceramic Society. 2009. T. 29. №. 5. C. 913.
12. *Kang H., Soltman D., Subramanian V.* Hydrostatic optimization of inkjet-printed films // Langmuir. 2010. T. 26. №. 13. C. 11568.
13. *Vaezi M., Seitz H., Yang S.* A review on 3D micro-additive manufacturing technologies // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2013. T. 67. №. 5-8. C. 1721.
14. *Zhang Y., Liu C., Whalley D.* Direct-write techniques for maskless production of microelectronics: A review of current state-of-the-art technologies // 2009 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging. IEEE, 2009. C. 497.
15. *Livingston F. E., Helvajian H.* The symbiosis of light and matter: Laser-engineered materials for photo-functionality //MRS bulletin. 2007. T. 32. №. 1. C. 40.
16. *Lenzner M. et al.* Precision laser ablation of dielectrics in the 10-fs regime //Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1999. – T. 68. – №. 3. – C. 369-371.
17. *Park J. U. et al.* High-resolution electrohydrodynamic jet printing //Nature materials. 2007. T. 6. №. 10. C. 782.

18. *Renn M. J. et al.* Flow-and laser-guided direct write of electronic and biological components // Direct write technologies for rapid prototyping applications. New York : Academic, 2002. C. 475.
19. *King B. H. et al.* Direct-write fabrication of integrated, multilayer ceramic components // Journal of electroceramics. 1999. T. 3. №. 2. C. 173.
20. *Li B., Clark P. A., Church K. H.* Robust direct-write dispensing tool and solutions for micro/meso-scale manufacturing and packaging // ASME 2007 International Manufacturing Science and Engineering Conference. American Society of Mechanical Engineers, 2007. C. 715.
21. *Piner R. D. et al.* " Dip-pen" nanolithography // Science. 1999. T. 283. №. 5402. C. 661.
22. *Bohandy J., Kim B. F., Adrian F. J.* Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser //Journal of Applied Physics. 1986. T. 60. №. 4. C. 1538.
23. *Bohandy J. et al.* Metal deposition at 532 nm using a laser transfer technique // Journal of Applied Physics. 1988. T. 63. №. 4. C. 1158.
24. *Mogyorósi P. et al.* Pulsed laser ablative deposition of thin metal films //Applied surface science. 1989. T. 36. №. 1-4. C. 157.
25. *Baseman R. J. et al.* Minimum fluence for laser blow-off of thin gold films at 248 and 532 nm // Applied physics letters. 1990. T. 56. №. 15. C. 1412.
26. *Schultze V., Wagner M.* Blow-off of aluminium films // Applied Physics A. 1991. T. 53. №. 3. C. 241.
27. *Tóth Z., Szörényi T., Toth A. L.* Ar<sup>+</sup> laser-induced forward transfer (LIFT): a novel method for micrometer-size surface patterning // Applied surface science. 1993. T. 69. №. 1-4. C. 317.
28. *Zergioti I. et al.* Microdeposition of metal and oxide structures using ultrashort laser pulses // Applied Physics A: Materials Science & Processing. 1998. T. 66. №. 5. C. 579.
29. *Sano T. et al.* Experimental investigation of laser induced forward transfer process of metal thin films // Applied surface science. – 2002. T. 186. №. 1-4. C. 221.
30. *Toth Z., Szörényi T.* Pulsed laser processing of Ge/Se thin film structures // Applied Physics A. 1991. T. 52. №. 4. C. 273.
31. *Wang J. et al.* Three-dimensional printing of interconnects by laser direct-write of silver nanopastes // Advanced Materials. 2010. T. 22. №. 40. C. 4462.
32. *Maruo S., Nakamura O., Kawata S.* Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photo-polymerization // Optics letters. 1997. T. 22. №. 2. C. 132.

33. *Maruo S., Kawata S.* Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication // *Journal of microelectromechanical systems*. 1998. T. 7. №. 4. C. 411.
34. *Maruo S., Nakamura O., Kawata S.* Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photo-polymerization // *Optics letters*. 1997. T. 22. №. 2. C. 132.
35. *Born M., Wolf E.* Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Elsevier, 2013.
36. *Guenther B. D., Steel D.* (ed.). Encyclopedia of modern optics. – Academic Press, 2018.
37. *Pedrotti F. L., Pedrotti L. M., Pedrotti L. S.* Introduction to optics. – Cambridge University Press, 2017.
38. *Liu J.-M.* Photonic devices // Cambridge University Press, 2005. 1104 p. - 2005.
39. *Taillaert D. et al.* Grating couplers for coupling between optical fibers and nanophotonic waveguides // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006. T. 45. №. 8R. C. 6071.
40. *Kokubun Y., Iga K.* Encyclopedic handbook of integrated optics. – CRC Press, 2005.
41. *Shaw M. J. et al.* Fabrication techniques for low-loss silicon nitride waveguides // *Micromachining Technology for Micro-Optics and Nano-Optics III*. – International Society for Optics and Photonics, 2005. T. 5720. C. 109.
42. *Baldacchini T.* (ed.). Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization: fundamentals, technology, and applications. William Andrew, 2015.
43. URL: <https://www.nanoscribe.de/en/applications/mechanical-microstructures/>

## МЕТОДЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОЛИГОМЕРОВ

Гришин Д.Ф.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*  
E-mail: grishin@ichem.unn.ru

### **I. Введение**

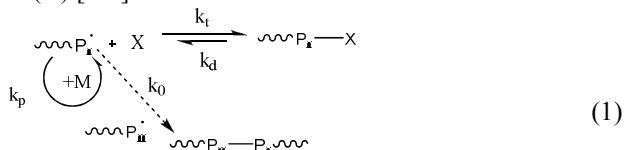
Одним из наиболее заметных достижений химии высокомолекулярных соединений последних лет, существенно расширивших ее возможности в плане получения новых полимерных материалов, является контролируемая радикальная полимеризация (КРП). Указанная методология, сочетающая в себе достоинства свободно-радикальной полимеризации [1, 2], с одной стороны, и живой анионной полимеризации [3], с другой, в настоящее время стала наиболее эффективным инструментом для получения полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, структурой, составом и свойствами [4].

Как известно [1], на долю радикальной полимеризации приходится более половины объема мирового производства высокомолекулярных соединений. Важнейшие преимущества синтеза полимеров и олигомеров в условиях радикального инициирования – высокая скорость процесса и хорошая воспроизводимость, технологичность, а также широкий круг мономеров, способных к полимеризации в присутствии радикальных частиц. Вместе с тем радикальная полимеризация характеризуется рядом существенных недостатков, обусловленных высокой реакционной способностью свободных радикалов, которые непосредственно участвуют в элементарных стадиях синтеза полимеров, включая инициирование, рост, передачу и обрыв макромолекулярной цепи. Нередко это приводит к самопроизвольному автоускорению процесса и спонтанному неконтролируемому росту молекулярной массы (ММ) полимера, а также уширению молекулярно-массового распределения (ММР), что в конечном итоге отрицательно сказывается на свойствах и характеристиках синтезированных полимеров и олигомеров.

Это обстоятельство несколько ограничивает возможности радикальной полимеризации в плане макромолекулярного дизайна, в том числе синтеза градиентных и блок-сополимеров, а также разветвленных структур с заданной топологией.

## 2. Методы управления стадиям радикальной полимеризации

Основная идея, положенная в основу концепции КРП, заключается в замене необратимой реакции обрыва растущей полимерной цепи, которая протекает очень быстро (константа скорости  $10^6-10^8$  л/моль•с), на обратимое взаимодействие макрорадикала со специально вводимыми в систему агентами (X) [5-8]:



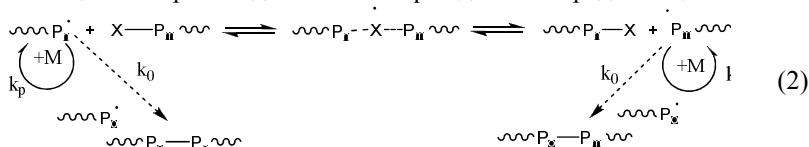
~P<sub>m</sub> и ~P<sub>n</sub> – растущие макрорадикалы;

k<sub>t</sub>, k<sub>d</sub>, k<sub>p</sub>, k<sub>0</sub> – константы скорости реакций обратимого обрыва и реиницирования, роста и необратимого обрыва цепи.

В данном случае после нескольких актов присоединения мономера растущая цепь переходит в «спящее» состояние, в котором находится определенное время, после чего снова активизируется («оживает») и продолжает рост. Периоды активности цепи составляют порядка 1 мс и сменяются периодами «сна», которые длятся гораздо дольше - около минуты [6]. Таким образом, реализация механизма обратимой остановки полимеризации в соответствии со схемой 1 фактически позволяет существенно увеличить продолжительность формирования каждой полимерной цепи с нескольких секунд до суток, что открывает широкие возможности для синтетических манипуляций. В частности, это делает возможным получение блок-сополимеров на основе широкого круга мономеров или приводит к образованию градиентных сополимеров, образующихся при сополимеризации двух мономеров с различной реакционной способностью. Другим важным достоинством современных методов КРП является возможность получения полимеров и олигомеров с заданной ММ и узким ММР. В результате постоянно происходящего перехода полимерных цепей из активного состояния в «спящее» и наоборот наблюдается их одновременный рост на протяжении всего времени полимеризации, что приводит к образованию полимеров, однородных по молекулярной массе. При этом наблюдается снижение коэффициента полидисперсности синтезированных образцов с ростом степени превращения мономера, т.е. существенным образом повышается степень контроля молекулярно-массовых характеристик синтезируемых высокомолекулярных соединений. Это обстоятельство особенно значимо в случае направленного синтеза олигомеров, для которых заданные значения ММ имеют исключительно важное значение.



В зависимости от реакции, лежащей в основе перевода полимерной цепи в «спящее» состояние, способы проведения КРП можно разделить на две группы. Процессы, относящиеся к первой группе, основаны на протекании реакции обратимого обрыва полимеризации при взаимодействии растущего радикала со специально вводимыми регулируемыми агентами (схема 1). К ним следует отнести полимеризацию по механизму обратимого ингибирования [8-11] и полимеризацию с переносом атома [4, 12-14]. Ко второй группе методов относятся процессы, в которых обмен между активными и «спящими» момент цепями происходит за счет вырожденной передачи цепи:

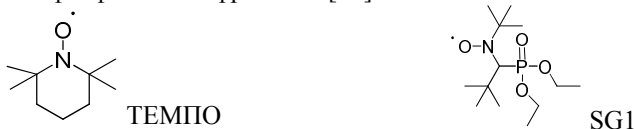


К процессам этого типа относят полимеризацию с обратной передачей цепи с использованием дитиокарбаматов [7, 15, 16] или соединений кобальта [17, 18], а также полимеризацию с переносом атома йода [19, 20].

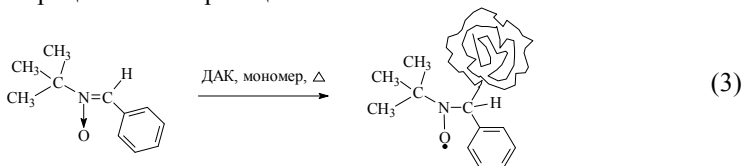
В случае полимеризации с обратимым ингибированием (схема 1) регулирующий агент (X) может быть представлен стабильным радикалом или другим соединением, способным к обратимому взаимодействию с растущими макрорадикалами, в частности, комплексом переходного металла, который может образовывать ковалентные  $\sigma$ -связи с алкильными радикалами. В последнем случае речь идет о процессах, называемых термином OMRP (Organometallic Mediated Radical Polymerization) [11]. В качестве катализаторов полимеризации, протекающей по указанному механизму, успешно применяют комплексы кобальта [21, 22], молибдена [23], титана [11, 24] и ряда других металлов [21, 25, 26]. Главным недостатком такого рода процессов является необходимость использования комплексов переходных металлов в стехиометрическом относительно инициатора количестве, что приводит к дополнительным расходам, связанных с производством агента и дальнейшей очисткой от него полимера. Учитывая, что в ряде случаев речь идет о тяжелых металлах, то практическое применение такого подхода может вызвать определенные проблемы экологического плана.

Значительная часть работ в области полимеризации с обратимым ингибированием посвящена использованию нитроксильных радикалов в качестве регуляторов (X, схема 1), переводящих активную цепь в

спящее состояние. В англоязычной литературе данное направление именуется Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) [9]. Исторически первыми агентами КРП, протекающей по механизму обратимого ингибирования, были нитроксильные радикалы типа 2,2,4,4-тетраметилпиперидин-N-оксида (ТЕМПО) и его аналоги [8, 27, 28]. В последние полтора десятилетия предложено достаточно большое число нитроксильных радикалов различного строения, способных выступать в качестве регуляторов роста и обрыва полимерной цепи. В частности, одними из наиболее эффективных регуляторов полимеризации виниловых мономеров являются спин-аддукты типа SG1, содержащие в своем составе фосфонатный фрагмент [29].



Среди методов проведения КРП, регулируемой нитроксильными спин-аддуктами, следует отметить оригинальный подход, связанный с образованием нитроксильных радикалов непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*) [30-32]. При этом в качестве источников свободных радикалов могут быть использованы спиновые ловушки: нитроны или нитрозосоединения. Например, в случае нитронов процесс полимеризации может быть описан схемой:



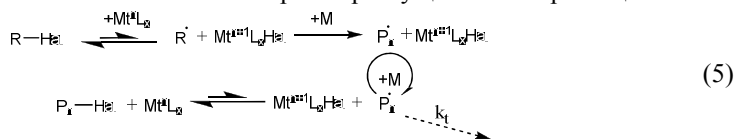
Достоинством данного метода является простота осуществления и использование в качестве регуляторов роста простых в получении и недорогих по стоимости органических соединений, многие из которых являются коммерчески доступными продуктами.

Проведение полимеризации с обратимой или вырожденной передачей цепи, именуемое в англоязычной литературе как RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) [15], а в русскоязычной – процессы обратимой передачи цепи (ОПЦ) [16], как правило, связано с использованием в качестве регуляторов полимеризации сераорганических соединений. В данном случае обратимое равновесие между активными и «спящими» цепями достигается за счет реакции передачи цепи, протекающей по схеме 4:



Особенностью данного метода, прежде всего, является высокая скорость синтеза, а также хороший контроль над молекулярно-массовыми характеристиками получаемых полимеров. Использование ОПЦ-агентов позволяет проводить полимеризацию широкого круга мономеров, в том числе содержащих карбоксильные группы, что в большинстве случаев трудно осуществить при использовании металлокомплексных катализаторов. В то же время существенным недостатком предложенных систем является необходимость использования стехиометрического количества ОПЦ-агента относительно количества растущих полимерных цепей, а также его вхождение в полимерную цепь в процессе синтеза. Это приводит к образованию окрашенных полимеров, содержащих серу в своем составе. Другим ограничением рассматриваемого метода является необходимость введения радикального инициатора на стадии синтеза блок-сополимеров для начального зарождения полимерных цепей, что всегда приводит к присутствию в системе определенного количества гомополимера. Кроме того, определенным недостатком является неприятный запах серосодержащих реагентов.

Еще одним способом реализации КРП является проведение процесса в соответствии с механизмом полимеризации с переносом атома, известным в англоязычной литературе как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) [12-14]. Рассматриваемая методология основана на обратимом переносе атома галогена (реже других субстратов) между металлокомплексным катализатором и растущей полимерной цепью:



M<sup>n</sup>L<sub>x</sub> – металлокомплексный катализатор; M – мономер; k<sub>t</sub> – константа скорости реакции обрыва цепи.

В отличие от рассмотренных выше методов, ATRP является каталитическим процессом. Последнее обстоятельство позволяет использовать металлокомплексный катализатор полимеризации в очень

малых (каталитических) количествах относительно инициатора и мономера, а также проводить точечную «настройку» катализатора для проведения полимеризации того или иного конкретного мономера. Эти два момента делают радикальную полимеризацию по механизму с переносом атома удобным инструментом для получения полимеров с заданной архитектурой не только в лабораторных условиях, но и промышленных масштабах.

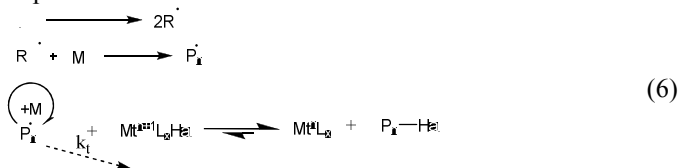
### **3. Atom Transfer Radical Polymerization как наиболее эффективный метод контроля радикальной полимеризации**

Концепция контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома появилась благодаря исследованиям Sawamoto [13] и Matyjaszewski [12]. В своих работах они фактически отталкивались от открытой Kharasch реакции радикального присоединения четыреххлористого углерода ( $CCl_4$ ) к олефинам по двойной связи [33], расширив ее возможности для получения высокомолекулярных соединений. Катализаторами данной реакции являются комплексные соединения переходных металлов общей формулы  $Mt^nL_x$  (где  $M$  - переходный металл,  $L$ -органические лиганды) в низшей степени окисления ( $n$ ). При их взаимодействии с алкилгалогенидами происходит обратимый перенос атома галогена на комплекс металла, сопровождающийся появлением в системе алкильных радикалов (схема 5). Проведение этой реакции в среде мономера позволяет провести радикальную полимеризацию в контролируемом режиме. За прошедшие с момента первых публикаций годы было предложено большое число каталитических систем и композиций, способных проводить полимеризацию по описанному выше механизму, благодаря которому удается синтезировать полимеры с очень узким ММР. Большинство из них основано на использовании в полимеризации соединений меди [14, 34], рутения [14, 35] и железа [36, 37]. Кроме того, известны примеры систем на основе никеля, марганца и других металлов [38-40].

Первые из разработанных каталитических систем для проведения полимеризации по механизму АТРП были основаны на использовании комплексов металла в низшей степени окисления в сочетании с галогенорганическим инициатором, при взаимодействии которых (схема 5) генерируются активные радикалы, способные инициировать полимеризацию. Недостатком данного метода является склонность металлокомплексов, содержащих металл в низшей степени окисления, к окислению под действием кислорода воздуха, что снижает активность

катализатора, а также в ряде случаев существенно затрудняет подготовку исходной смеси и проведение эксперимента.

Для устранения отмеченного недостатка был предложен метод, получивший в иностранной литературе название Reverse ATRP [41, 42] и заключающийся в использовании системы на основе комплекса металла в высшей степени окисления в сочетании с классическим радикальным инициатором как дополнительным источником радикалов. В данном случае образующиеся при распаде инициатора радикалы инициируют полимеризацию, которая обратимо обрывается присутствующим в системе металлокомплексом в высшей степени окисления за счет переноса атома галогена на металл (схема 6). В дальнейшем полимеризация протекает аналогично рассмотренному выше случаю «прямой» ATRP.

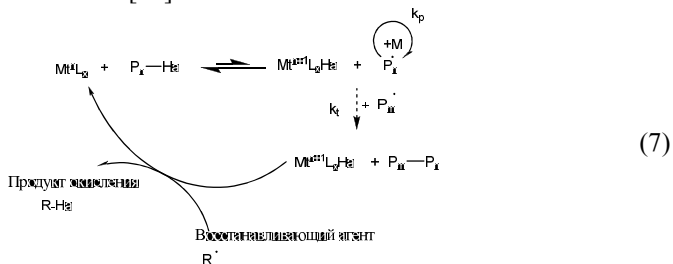


Первые каталитические системы, предложенные для проведения полимеризации по механизму с переносом атома, предполагали использование катализатора в количестве, соизмеримом с концентрацией инициатора, что делало данный метод весьма затратным в плане стоимости катализатора, а также влекло необходимость последующей очистки образующегося полимера от следов катализатора [12, 13]. Устранить указанные недостатки позволил синтез новых более эффективных катализаторов полимеризации, а также разработка оригинальных методологий, основанных на введении в систему дополнительных агентов, способствующих быстрому восстановлению металла из высшей степени окисления в более низкую.

Протекание полимеризации с переносом атома (схема 5) всегда сопровождается побочным процессом необратимого обрыва цепи, приводящим к накоплению в системе незначительного количества «мертвого» полимера, с одной стороны, и комплекса металла в высшей степени окисления, с другой. Это приводит к смещению равновесия на схеме 5 в правую сторону, способствует снижению концентрации комплекса металла в низшей степени окисления и, как следствие, вызывает затухание полимеризации. Использование высокой концентрации металлокомплекса на начальной стадии полимеризации формально может исправить ситуацию в лучшую сторону, однако на практике является нецелесообразным. Во-первых, это ведет к

увеличению затрат на катализатор и последующую очистку от него получаемого полимера. Во-вторых, наличие большого количества комплекса металла в низшей степени окисления приводит к повышению концентрации активных радикалов на начальном этапе процесса, что провоцирует увеличение доли необратимого обрыва за счет быстро протекающих бимолекулярных радикальных реакций.

Устранить отмеченные недостатки позволила разработка новых методов проведения полимеризации по механизму с переносом атома, основанных на введении в систему дополнительных активаторов, способных переводить комплексы металла в низшую степень окисления и регенерировать активатор полимеризации. В качестве таких восстановителей предложено использовать классические радикальные инициаторы или органические восстановители (схема 7), а также нольвалентные металлы [43].



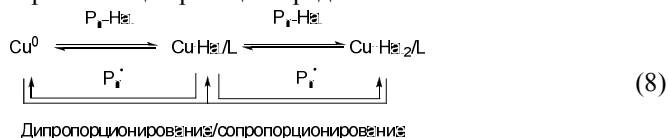
Первый из рассматриваемых подходов заключается во введении в систему небольшого количества радикального инициатора для поддержания постоянной концентрации активных радикалов в системе и регенерации металлокомплексного катализатора, находящегося в окисленном состоянии. Изначально данный подход был реализован в концепции одновременного прямого и обратного иницирования (**S**imultaneous **R**everse and **N**ormal **I**nitiation - SR&NI) [43, 44]. В более поздних работах для обозначения данного метода в англоязычной литературе стала использоваться аббревиатура **ICAR** (**I**nitiators for **C**ontinuous **A**ctivator **R**egeneration), дословно переводимая как «Постоянная регенерация активатора за счет инициаторов» [45, 46]. В данном методе свободные радикалы медленно и непрерывно генерируются при распаде обычного радикального инициатора (например, ДАК) на протяжении всего процесса полимеризации, постоянно восстанавливая и регенерируя катализатор, накапливающийся в системе. Особый случай **ICAR** наблюдается при полимеризации стирола. В случае указанного мономера термическое иницирование производит достаточную для этой цели концентрацию

радикалов из мономера без дополнительного введения радикального инициатора в полимеризационную систему.

Недостатком использования радикального инициатора в качестве агента, восстанавливающего катализатор, является реакция образующихся при его распаде радикалов с молекулами мономера, приводящая к образованию новых коротких цепей на протяжении всего процесса. Это приводит к уширению ММР, а также к нежелательному образованию небольшого количества гомополимера при синтезе блок-сополимеров. Использование в качестве агентов, восстанавливающих катализатор, органических восстановителей позволяет избежать отмеченных недостатков. По аналогии с рассмотренным выше процессом, данная методология ATRP получила название **A(R)GET** (**Activators (Re)Generated by Electron Transfer**) - то есть использование одноэлектронного переноса для генерации/регенерации активатора. Методологии **ARGET** [47] и **AGET** [48, 49] отличаются степенью окисления металла в катализаторе, загружаемом в реакцию в начальный момент времени. В первом случае берется комплекс металла в низшей степени окисления, а восстанавливающий агент нужен для его регенерации, тогда как во втором случае активная форма катализатора образуется *in situ* (непосредственно в полимеризационной системе) по реакции комплекса металла в высшей степени окисления с вводимым восстановителем. Наиболее значимым достоинством указанного метода является возможность применения предельно низких концентраций катализатора при использовании достаточно большого избытка восстанавливающего агента. Открытие данных методологий, по сути дела, дало второе рождение методу ATRP, существенно увеличив его привлекательность для использования при препаративном получении полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

В качестве восстанавливающих агентов при проведении контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома могут быть использованы различные классы соединений. В их числе гидразин, фенол и сахара [50], аскорбиновая кислота [48], неорганические реагенты типа Sn(II) [53], а также некоторые амины и другие вещества. Интересно, что восстановителями металла в ряде случаев могут выступать и компоненты полимеризационной системы, включая мономеры, например, 2-(диметиламино)этилметакрилат, в котором восстановление катализатора до низковалентного состояния происходит за счет третичной аминогруппы, либо азотсодержащие лиганды, используемые для комплексообразования в случае применения соединений меди как катализаторов [47].

В ряде работ было показано, что в качестве восстановителей в процессах **AGET ATRP** могут успешно применяться металлы, в том числе цинк, магний и железо [49], а также медь [47, 51, 52]. Последнее обстоятельство является наиболее интересным в связи с известной способностью галогенидов меди (I) и их комплексов в полярных средах обратимо диспропорционировать на нольвалентную медь и соединения меди (II) [51]. Протекающие реакции представлены на схеме 8:



Это равновесие дает возможность использовать для проведения полимеризации ряда мономеров каталитические системы на основе металлической меди или железа и органического лиганда. При этом комплекс переходного металла генерируется и накапливается в системе непосредственно в процессе полимеризации. Несмотря на кажущуюся простоту приведенных на схеме реакций, однозначный механизм полимеризации с участием активаторов до сих пор не установлен. В настоящее время он описывается в рамках конкурирующих схем SARA ATRP [52] или SET ATRP [51, 54], отличающихся относительным вкладом реакций диспропорционирования / сопропорционирования и активации полимеризации за счет реакции спящих цепей с нольвалентным металлом. В первом случае в качестве основного активатора полимеризации, переводящего цепи из спящего состояния в активное является комплекс меди (I), тогда как нольвалентная медь является восстанавливающим агентом для накапливающихся в системе комплексов меди (II), то есть сопропорционирование доминирует над диспропорционированием. Во втором случае в качестве основного активатора рассматривается нольвалентная медь, а главной реакцией является именно диспропорционирование, приводящее к образованию соединений меди (II), являющихся основными деактиваторами полимеризации.

В последующих работах было показано, что в качестве средства, переводящего катализатор из высшей степени окисления в низшую с целью его регенерации, может быть использован электрический ток [55, 56]. Данный метод проведения КРП, получивший название eATRP, был применен для полимеризации метилакрилата и бутилакрилата, а также при получении сверхразветвленных звездообразных структур. Существенным достоинством данной методологии является использование очень низкой концентрации металлсодержащего



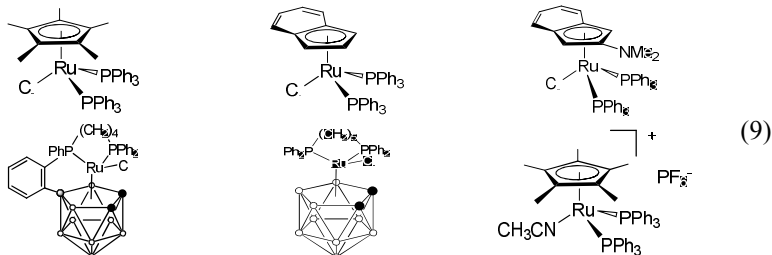
катализатора и отсутствие необходимости в восстанавливающем агенте. Вместе с тем использовать данный метод в условиях промышленного синтеза полимеров весьма проблематично, в том числе и из-за необходимости применения фонового электролита и затратами на его выделение и регенерацию.

Как указывалось выше, для проведения процессов КРП по механизму с переносом атома в качестве катализаторов применяют соединения переходных металлов, способных обратимо изменять степень окисления [4, 5], включая производные меди, железа и рутения. При этом необходимо отметить, что комплексы рутения были одними из первых металлокомплексных катализаторов, предложенных для проведения полимеризации по механизму с переносом атома [13]. С одной стороны, это обусловлено тем, что полимеризация по механизму ATRP возникла на основе реакции Хараша [33], в которой чаще других используют именно комплексы этого металла. С другой стороны, это связано с уникальными свойствами рутения как химического элемента. В частности, его способностью образовывать устойчивые соединения в различных степенях окисления. При этом переход рутения из одной степени окисления (II) в другую (III) осуществляется достаточно легко и, главное, обратимо. В настоящее время известно большое число каталитических систем на основе комплексов данного металла, способных инициировать и регулировать синтез полимеров и олигомеров, а также проводить последующую модификацию функциональных концевых групп макромолекул [57, 58].

За два десятилетия с момента открытия ATRP было предложено несколько десятков каталитических систем на основе соединений рутения для осуществления радикальной полимеризации по механизму с переносом атома, применение которых детально разобрано в ряде обзоров, опубликованных в последнее время [5, 14, 59].

Среди производных рутения, активно используемых в катализе полимеризации по механизму ATRP, следует особо выделить полусэндвичевые соединения на основе циклопентадиенильных [85-92] или карборановых [67-70] лигандов, структуры которых приведены на схеме 9. Известные к настоящему времени катализаторы радикальной полимеризации, протекающей по механизму с переносом атома, на основе рутения являются индивидуальными соединениями, что существенно отличает их от каталитических систем на основе меди. Последние, как правило, образуются непосредственно в реакционной системе (*in situ*) из галогенидов меди и соответствующих органических лигандов, чаще всего азотсодержащих. Каждый из рассматриваемых подходов имеет свои достоинства и недостатки. В частности, к

достоинствам каталитических систем на основе соединений рутения, синтезируемым *ex situ*, является их более высокая стабильность, позволяющая выделить катализатор после окончания процесса полимеризации с целью его повторного использования.



Установлено, что каталитическая активность указанных выше соединений рутения связана с окислительно-восстановительным потенциалом перехода Ru(II) – Ru(III), вероятность протекания которого зависит от электронодонорной способности лиганда [59].

В настоящее время развитие контролируемой радикальной полимеризации по механизму ATRP с использованием соединений рутения, прежде всего, связано с разработкой способов снижения концентрации металлсодержащего катализатора при сохранении высокой скорости и эффективности процесса. Это очень важно с практической точки зрения в плане применения разработанных систем при получении полимеров в промышленных масштабах. Прогресс в данной области связан с введением дополнительных активаторов полимеризации, направляющих процесс в соответствии с механизмами ICAR ATRP или ARGET ATRP. В качестве таких активаторов могут быть применены как классические радикальные инициаторы, так и другие добавки - ферроцен, алифатические амины и т.п. Проведение полимеризации в присутствии регенерирующих катализатор агентов позволяет проводить процесс при использовании катализатора на уровне 0.01 мольного %, что позволяет существенно снизить расходы на катализатор и очистку от него полимера.

Использование малых количеств катализатора выгодно отличает ATRP от других методологий контролируемого синтеза полимеров, где дорогостоящие регуляторы полимеризации используются в стехиометрическом количестве по отношению к числу полимерных цепей. Связь углерод-галоген, образующаяся на конце «спящей» полимерной цепи является термически более стабильной, чем связи углерод-кислород в аддуктах, полученных при проведении контролируемой радикальной полимеризации в условиях обратимого

ингибирования. Кроме того, получающиеся методом ATRP макромолекулы полимеров не содержат в своем составе окрашенные группы, что делает их более перспективными для практического применения по сравнению с образцами, полученными методами ОПЦ.

#### 4. Фотокатализ радикальной полимеризации по механизму с переносом атома

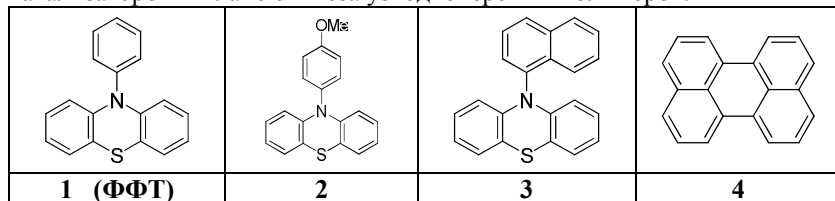
Как было отмечено, важным достижением в области ATRP явилась разработка методов, позволяющих существенно снизить концентрацию используемого металлсодержащего катализатора. В то же время, содержание остаточных количеств металла в составе полимера в ряде случаев оказываются критичным для его применения в микроэлектронике, а также биологических и медицинских технологиях. В этой связи, разработка методов полимеризации по механизму с переносом атома без использования металлокомплексов является актуальным направлением контролируемого синтеза полимеров. В иностранной литературе это новое направление получило название Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization (MF ATRP) [71-73].

Как и в случае классического метода ATRP в основе контроля над молекулярно-массовым распределением образцов лежит обратимый перенос атома галогена между «спящей» полимерной цепью и катализатором, в данном случае органическим. Для переноса атома галогена на молекулу органического катализатора необходима его предварительная активация и перевод в возбужденное состояние, протекающее под действием светового излучения. Взаимодействие между алкилгалогенидом и органическим катализатором в возбужденном состоянии приводит к появлению в системе активных радикалов, ведущих процесс полимеризации. Обратный переход цепи в спящее состояние реализуется при взаимодействии растущего радикала с образующейся ионной парой  $Cat^+Br^-$ . Общую схему процессов такого типа можно представить следующим образом:



В качестве катализаторов (Cat) и регуляторов в процессах данного типа впервые было предложено использовать 10-фенилфенотиазин (ФФТ) [71], а также его производные (соединения 2-3). При этом Matyjaszewski К. с соотрудниками [72] установлено, что из

рассмотренных соединений ФФТ является наиболее эффективным катализатором в плане синтеза узкодисперсных полимеров.



С использованием указанной методологии удалось провести полимеризацию в режиме «живых» цепей ряда акриловых мономеров, включая метилметакрилат, акрилонитрил, 2-(диметиламино)метакрилат и другие непредельные соединения. Процесс полимеризации характеризуется линейным ростом молекулярной массы с конверсией, а также исходящей из нуля линейной зависимостью отношения логарифма начальной концентрации мономера к текущей концентрации, что свидетельствует о постоянстве числа растущих цепей в ходе полимеризации и, как указывалось выше, является однозначным доказательством протекания синтеза полимеров в режиме «живых» цепей. Диапазон молекулярных масс синтезированных по данному методу полимеров фактически аналогичен указанному параметру для макромолекул, полученных в условиях классической ATRP с участием металлокомплексов, однако значение коэффициентов полидисперсности в ряде случаев существенно выше, что указывает на более низкую степень контроля над процессом.

Основным критерием, обуславливающим возможность использования тех или иных органических соединений в процессах полимеризационного катализа по механизму с переносом атома, является потенциал его ионизации, поскольку, в соответствии со схемой 10, в ходе полимеризации имеет место переход катализатора сначала в возбужденное состояние, а затем в катион-радикал. Причем этот процесс носит обратимый характер. Например, для ФФТ значение данной величины составляет - 2.1 eV. Для сравнения, в случае металлосодержащих соединений, используемых в процессах фотоиницируемой ATRP, например, соединений иридия [74], данный параметр имеет близкое значение - 1.7. Кстати, с точки зрения указанного параметра в качестве катализаторов MF ATRP могут представлять интерес не только гетероциклические, но и полиядерные ароматические углеводороды.

Так, наряду с ФФТ и его производными в качестве редокс-активных фотокатализаторов MF ATRP предложено использовать перилен (4)

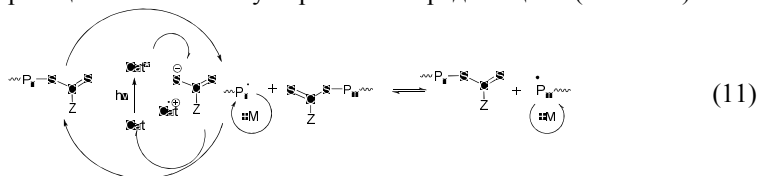
[75]. Проведение полимеризации в присутствии указанного катализатора позволяет проводить синтез полиММА, поли-*n*-бутилакрилата, полистирола и ряда других мономеров с контролируемыми значениями молекулярной массы и узким молекулярно-массовым распределением. Наряду с низкими значениями коэффициентов полидисперсности синтезированных образцов ( $M_w/M_n = 1.29-1.85$ ) существенным подтверждением протекания полимеризации в режиме «живых» цепей служит наличие атомов галогена на конце полимерной цепочки при использовании бромсодержащих инициаторов, традиционно применяемых в процессах ATRP. Вместе с тем, несмотря на то, что полимеризация протекает при постоянной концентрации числа активных центров и имеет ряд указанных выше признаков «живой» радикальной полимеризации назвать его в полной мере контролируемым нельзя, поскольку с ростом степени конверсии наблюдается не снижение, а увеличение коэффициентов полидисперсности синтезированных образцов. Однако, не исключено, что это связано с низкой эффективностью используемого фотоинициатора [75].

С точки зрения экономических затрат и «зеленой» химии использование органических катализаторов более предпочтительно, чем металлокомплексных регуляторов ATRP, содержащих дорогостоящие лиганды в своем составе. Кроме того, наличие даже следов металла в составе синтезированного полимера существенно ограничивает возможность использования полимерных материалов в электронике, биомедицине и ряде других высокотехнологичных областей. В этой связи разработка новых высокоэффективных *органических* (Metal-Free) катализаторов для процессов контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома представляет несомненный практический интерес и является важной задачей.

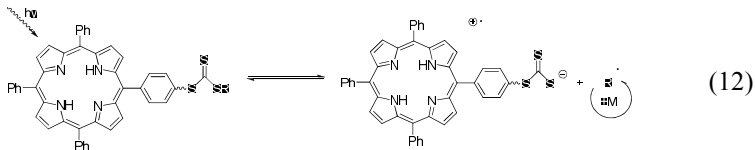
Особенностью процесса Metal-Free ATRP является необходимость использования фотоиницирования. С одной стороны, это, как и в случае рассмотренной выше контролируемой радикальной полимеризации по механизму eATRP, предполагающей проведение синтеза полимеров при иницировании электрическим током в электрохимической ячейке, может создать определенные сложности при промышленном использовании данной технологии. С другой стороны, это дает возможность регулировать протекание процесса и его скорость за счет изменения светового потока. Интенсивному развитию отмеченного направления способствует активно происходящая в настоящее время разработка новых источников излучения на основе

светодиодов и полупроводниковых лазеров, характеризующихся компактностью, высокой мощностью и простотой использования.

Использование фотокатализа для перевода полимерной цепи из спящего состояния в активное может быть реализовано и в случае протекания процесса по механизму обратимой передачи цепи. Данное направление КРП, именуемое в литературе как PET-RAFT (PET от Photoinduced Electron Transfer) также активно развивается в последние годы [76]. В его основе лежит использование фотоиницирования для гомолиза связи углерод-серы в аддуктах, приводящего к образованию активных радикалов, которые в свою очередь ведут процесс полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (схема 11).



В последние 2-3 года в литературе появились оригинальные примеры [77, 78] использования новых органических регуляторов, содержащих в структуре молекулы тритиокарбонатную группу, ответственную за регулирование процесса полимеризации, и поглощающую излучение «антенну», в роли которой могут, например, выступать порфириновые фрагменты. Такие соединения характеризуются высокой склонностью к одноэлектронному переносу и позволяют проводить процесс контролируемого синтеза макромолекул по механизму обратимой передачи цепи в условиях фотоиницирования. Авторы работы предполагают, что в данном случае также протекает внутрисферный одноэлектронный перенос между двумя частями молекулы. При этом наличие донорного и акцепторного фрагментов в одной молекуле существенно повышает эффективность переноса электрона, что ведет к существенному ускорению процесса и повышению степени контроля над ним. Схему полимеризации в данном случае можно представить следующим образом:



Идея использования фотокатализа для проведения контролируемой радикальной полимеризации приближает синтетическую химию

полимеров к процессам синтеза в живых организмах биополимеров, образующихся в результате фотосинтеза за счет солнечного излучения. Применение фотокатализа для проведения контролируемой радикальной полимеризации является новым значимым направлением, которое, в перспективе может лечь в основу промышленного производства функциональных полимеров, в том числе и для биомедицинского применения [79, 80].

## **5. Заключение**

В последние годы КРП прочно завоевывает свое место на рынке производства полимерных материалов [81]. Начав свое развитие с первых разработок, представленных компаниями DuPont и Daikin, в течение двух последних десятилетий она получила развитие на ряде других известных фирм, включая Arkema, Ciba, Kaneka, EKFA, ВУК, Rhodia и другие. С использованием методов контролируемого синтеза в настоящее время производятся новые пигменты, герметики, стабилизаторы эмульсий и блок-сополимеры с особым комплексом свойств и характеристик.

Как указывалось выше, методы контролируемой радикальной полимеризации позволяют целенаправленно регулировать молекулярно-массовые характеристики высокомолекулярных соединений, и в этой связи являются исключительно эффективным инструментом синтеза низкомолекулярных функциональных полимеров и олигомеров [4]. В частности с использованием методологии ATRP, в том числе Metal Free ATRP, и обратной передачи цепи проведен синтез низкомолекулярных гомо- и сополимеров на основе стеарилметакрилата, которые нашли применение в качестве низкотемпературных присадок для дизельного топлива [82, 83]. Эта же методология использована для получения низкомолекулярных гомо- и сополимеров на основе изоборнилметакрилата и ряда других пространственно затрудненных метакриловых мономеров, которые представляют несомненный интерес в плане их использования для производства химически усиленных фоторезистов [70, 84-87], а также флуоресцентных полимерных материалов на основе олигомерных структур на базе полифениленов, содержащих звенья стирола или метилметакрилата [88]. Кроме того, методология КРП весьма перспективна для синтеза низкомолекулярных гомо- и сополимеров на основе водорастворимых полимеров, которые представляют несомненный интерес в плане практического применения в нефтехимии, парфюмерно-косметической промышленности и других областях современной индустрии [89-91].

Вместе с тем, число коммерческих продуктов, производимых в условиях КРП, все же остается небольшим по сравнению с общими объемами полимеров, выпускаемых промышленностью. Это связано с рядом объективных причин, среди которых относительно высокая стоимость ряда регуляторов и необходимость очистки полимерного продукта от них, а также некоторые другие обстоятельства, включая более низкие скорости полимеризации и относительно высокие температуры, при которых возможно протекание контролируемого синтеза макромолекул. Как известно, именно оптимизация соотношения цены и качества при выпуске продукции является ключевым условием для внедрения разработки в промышленности [81]. Несомненно, что синергетическое использование экспериментальных данных о механизме полимеризации, включая строгие кинетические исследования, результатов компьютерного моделирования и непосредственного тестирования катализаторов будет способствовать направленному поиску новых эффективных металлокомплексных систем для контролируемого синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования. В этой связи поиск новых эффективных катализаторов, более доступных в плане получения и удобных в использовании, является актуальной и практически значимой задачей в области контролируемой радикальной полимеризации широкого круга мономеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-03-00498.

### **Список литературы**

1. Moad G., Solomon D.H. *The chemistry of radical polymerization*. 2nd ed., Oxford UK: Elsevier, 2006. 639 p.
2. Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments*. 5th ed., Springer, 2013. 404 p.
3. Grabs R.B., Grabs R.H. // *Macromolecules*. 1956. V.50. P. 6979.
4. *Controlled and Living Polymerization. Methods and Materials*. Edited by A.H.E. Muller and K. Matyjaszewski. Weinheim: Wiley-VCH. Verlag GmbH&KGat. 2009. 613 p.
5. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84. С. 1937.
6. Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2012. V.45. P. 4015.
7. Moad G., Thang E.S.H. // *Chem. Asian J.* 2013. V.8. P. 1634.



8. Nicolas J., Guillaneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gignes D., Charleux B. // *Progr. Polym. Sci.* 2013. V. 38. P. 63.
9. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 3661.
10. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. // *Успехи химии.* 2009. Т. 78. С. 579.
11. Allan L.E.N., Perry M.R., Shaver M.P. // *Progr. Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 127.
12. Wang J.-S., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 5614.
13. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 1721.
14. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 4963.
15. Chong Y.K., Le T.P.T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 2071.
16. Черникова Е.В., Голубев В.Б., Филиппов А.Н., Гарина Е.С. // *Высокомогл. соед.* 2015. Т. 57С. С. 106.
17. Debuigne A., Poli R., Jérôme C., Jérôme R., Detrembleur C. // *Progr. Polym. Sci.* 2009. V.34. P. 211.
18. Maria S., Kaneyoshi H., Matyjaszewski K., Poli R. // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 2480.
19. Koumura K., Satoh K., Kamigaito M., Okamoto Y. *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 4054.
20. Lopez G., Thenappan A., Améduri B. // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. P. 16.
21. Poli R. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 6988.
22. Kermagoret A., Jérôme C., Detrembleur C., Debuigne A. // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 62. P. 312.
23. Stoffelbach F., Poli R., Maria S., Richard P. // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. P. 3133.
24. Щепалов А.А., Гришин Д. Ф. // *Высокомолекул. соедин.* 2008. Т. 50А. С. 599.
25. Schroeder H., Lake B. R. M., Demeshko S., Shaver M. P., Buback M. // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 4329.
26. Poli R., Shaver M. P. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 7580.
27. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S., Yamada B. // *Macromolecules.* 1996. V. 29. P. 6393.
28. Burguière C., Dourges M., Charleux B., Vairon J. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 3883.
29. Hoogenboom R., Popescu D., Steinhauer W., Keul H., Möller M. // *Macromo. Rapid. Commun.* 2009. V. 30. P. 2042.

30. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // *Доклады Академии наук*. 1998. V. 362. С. 634.
31. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В. // *Журнал прикладной химии*. 2001. Т. 74. С. 483.
32. Grishin D. F., Semyonycheva L.L., Kolyakina E.V. // *Mendeleev communications*. 1999. V. 6. P. 250.
33. Kharasch M., Jensen E., Urry W. // *Science*. 1945. V. 102. P. 128.
34. Tang H., Arulsamy N., Radosz M., Shen Y., Tsarevsky N. V., Braunecker W. A., Tang W., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 16277.
35. Nishizawa K., Ouchi M., Sawamoto M. // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 6577.
36. Fujimura K., Ouchi M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 4294.
37. Poli R., Allan L. E. N., Shaver M. P. // *Progr. Polym. Sci.* 2014. V. 39. P. 1827.
38. De Roma A., Yanga H.-J., Milione S., Capacchione C., Roviello G., Grassi A. *Inorg. // Chem. Commun.* 2011. V. 14. P. 542.
39. Ciftci M., Norsic S., Boisson C., D'Agosto F., Yagci Y. // *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. P. 958.
40. Ciftci M., Tasdelen M.A., Yagci Y. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. P. 600.
41. Wang G., Zhu X., Cheng Z., Zhu J. // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. P. 2161.
42. Xia J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 5199.
43. Braunecker W.A., Matyjaszewski K. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. V. 254. P. 155.
44. Gromada J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2001. V. 43. P. 7664.
45. Plichta A., Li W., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. P. 2330.
46. Konkolewicz D., Magenau A. J. D., Averick S. E., Simakova A., He H., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 4461.
47. Kwak Y., Magenau A. J. D., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 811.
48. Li W., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 5578.
49. Zhang Y., Wang Y., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 683.
50. Dong H., Tang W., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 2974.
51. Harrisson S., Couvreur P., Nicolas J. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 7388.
52. Konkolewicz D., Wang Y., Zhong M., Krys P., Isse A.A., Gennaro A., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 8749.

53. Nguyen N.H., Rosen B. M., Lligadas G., Percec V. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. P. 2379.
54. Alsubaie F., Anastasaki A., Nikolaou V., Simula A., Nurumbetov G., Wilson P., Kempe K., Haddleton D. M. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 5517.
55. Magenau A. J. D. K., Strandwitz N. C., Gennaro A., Matyjaszewski K. // *Science*. 2011. V. 332. P. 81.
56. Magenau A.J., Bortolamei N., Frick E., Park S., Gennaro A., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2013. V. 46. P. 4346.
57. Hirano M., Komiya S. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 314. P. 182.
58. Gunanathan C., Milstein D. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 12024.
59. Гришин И.Д. Гришин Д.Ф. // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. С. 672.
60. Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 5825.
61. Hamasaki S., Sawauchi C., Kamigaito M., Sawamoto M. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002. V. 40. P. 617.
62. Richel A., Demonceau A., Noels A.F. // *Tetrahedron Lett.* 2006. V. 47. C. 2077.
63. Fujimura K., Ouchi V., Tsujita J., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 2962.
64. Nishizawa K. Ouchi V., Sawamoto M. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 6577.
65. Чередилин Д.Н., Долгушин Ф.М., Гришин И.Д., Колякина Е.В., Ильин М.М., Даванков В.А., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Известия АН. Сер. химич.* 2006. Т. 55. С. 1120.
66. Колякина Е.В., Гришин И.Д., Чередилин Д.Н., Долгушин Ф.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Известия АН. Сер. химич.* 2006. Т. 55. С. 85.
67. Гришин И.Д., Тюрина Е.С., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Высокомолекулярное Соединение. Сер. Б.* 2012. Т. 54. С. 1304.
68. Гришин И.Д., Тюрина Е.С., Дьячихин Д.И., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Высокомолекулярное соединение.* 2014. Т. 56Б. С. 3.
69. Grishin I.D., D'iachihin D.I., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Davankov V.A., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 7574.
70. Grishin I.D., Kiseleva N.E., Grishin D.F. // *Journal of Polymer Research*. 2015. V. 22. N 209.
71. 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. P. 16096.
72. Pan X., Lamson M., Yan J., Matyjaszewski K. // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. P. 192.

73. Majek M., Filace F., von Wangelin A. J. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2014. V. 10. P. 981.
74. Treat N.J., Fors B.P., Kramer J.W., Christianson M., Chiu C.Y., de Alaniz J.R., Hawker C. J. // *ACS Macro Lett.* 2014. V. 3. P. 580.
75. Miyake G.M., Theriot J.C. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. P. 8255.
76. Xu J., Shanmugam S., Duong H.T., Boyer C. // *Polym. Chem.* 2015. V/ 6. P. 5615.
77. Xu J., Shanmugam S., Boyer C. // *ACS Macro Lett.* 2015. V. 4. P. 926.
78. Shanmugam S., Xu J., Boyer C. // *Chem. Sci.* 2015. V. 6. P. 1341.
79. Theriot J.C. Lim C.-H., Yang H., Ryan M.D., Musgrave C.B. Miyake G.M. // *Science.* 2016. V. 352. P. 1082.
80. Shanmugam S., Cyrille B. // *Science.* 2016. V. 352. P. 1053.
81. Matheson R.R. *The commercialization of Controlled Polymer Synthesis.* Cambridge: The Knowledge Foundation, 2000. 56 p.
82. Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. // *Высокомолек. соедин.* 2019. Т. 61Б. С. 123.
83. Симанская К.Ю., Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. // *Журнал прикладной химии.* 2016. Т. 89. С. 927.
84. Гришин И.Д., Киселева Н.Е., Маркин А.В., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Высокомолекул. соедин.* 2015. Т. 57В. С. 3.
85. Гришин И.Д. Пат. 2348655 (2009), РФ.
86. Hamley I.W. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 1692.
87. Patten T.E., Matyjaszewski K. // *Adv. Mater.* 1998. V. 10. P. 901.
88. Гришин Д.Ф., Ильичев И.С., Валетова Н.Б. // *Высокомолекул. соедин.* 2009. Т. 51В. С. 522.
89. Grishin D.F., Grishin I.D. *Mechanisms of Polymerization.* Chapter II in monograph: "Polymeric Materials for Clean Water". Springer. 2019. P. 7-58.
90. Couturier J.-L., Henriët-Bernard C., Le Mercier C., Tordo P. Пат. 1153030 (2001). Франция.
91. Callais P., Guerret O. // *Eur. Coat. J.* 2002. N 7-8. P. 16.

## ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ИОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ ОРТО-ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Давлетбаева И.М., Сазонов О.О.

*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия*  
E-mail: davletbaeva09@mail.ru

Иономеры представляют собой полимерные материалы, имеющие небольшое количество ионных боковых групп в гидрофобных основных цепях. Ионные фрагменты включены в эти полимеры в виде катионных, анионных или цвиттер-ионных частиц в различных концентрациях. В зависимости от типа полимера ионные группы могут быть распределены вдоль основной цепи периодически, случайно или в виде концевых групп [1-10]. Концентрация ионных групп обычно варьируется в диапазоне 1–15 мол.% и они могут быть полностью или частично нейтрализованы. Усиленное взаимодействие между ионными парами и их кластеризация увеличивает плотность узлов их пространственной полимерной сетки. Эта особенность приводит к высокой вероятности самоорганизации с образованием различных типов нано- и микроструктур, содержащих ионные кластеры и ионопроводящие каналы. [11-26]. Полученная полимерная сетка также вызывает сильные изменения механических свойств иономеров по сравнению с исходными неионогенными полимерами [27-28]. До определенной критической степени этот эффект может приводить к увеличению стойкости к истиранию, оптической прозрачности, антистатических свойств, взаимодействию с различными типами наполнителей, термосвариваемости и адгезионных свойств к различным типам материалов, таким как полимеры, керамика, металлы [29].

Полиолы, несущие ионные или ионизируемые функции, особенно полезны в качестве реакционноспособных компонентов для синтеза самоэмульгирующих функционализированных мягких сегментов полиуретанов [30-31]. На основе триэтанолamina, борной кислоты и полиоксиэтиленгликолей были получены гиперразветвленные эфиры борной кислоты, использованные в качестве базовых соединений для получения полиуретанов иономерной природы [32-33]. Существуют также значительные возможности для изучения свойств новых полиуретановых иономеров, содержащих смешанные мягкие сегменты, содержащие ионные группы [34].

Хотя имеется много сообщений о полиуретановых аниономерах, содержащих карбоксильные группы [35-40], остается мало примеров полиуретановых иономеров, содержащих звенья сульфоновой или фосфорной кислоты.

Перспективными полиольными компонентами для получения полиуретановых иономеров являются эфиры *орто*-фосфорной кислоты (ОФК). Существует множество способов их синтеза [41-43]. Наиболее широко используемым фосфорилирующим агентом для спиртов является оксихлорид фосфора, характерной особенностью которого является высокая токсичность. Непосредственное использование для получения эфиров *орто*-фосфорной кислоты доступной и малотоксичной  $H_3PO_4$  ограничено в связи с её низкой реакционной способностью в отношении гидроксилсодержащих соединений. Реакция этерификации здесь, как правило, протекает при высоких температурах.

Конденсация ОФК и гидроксилсодержащих соединений при относительно низких температурах была впервые осуществлена путем каталитического воздействия на заданную реакционную систему эквивалентных ОФК количеств триалкиламинов [44-47]. В этих работах изучены реакционные процессы, приводящие к получению монофосфатов ОФК. Этерификацию проводили в среде органических растворителей. Для достижения высоких конверсий дополнительно вводили катализаторы, в числе которых были использованы имидазолы и производные оксидов рения (VII). Вместе с тем, здесь не была рассмотрена полная этерификация ОФК.

Разветвленные аминокислоты *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК), получаемые путем этерификации ОФК триэтаноломином (ТЭА) и полиоксипропиленгликолем (ППГ) / полиоксиэтиленгликолем (ПЭГ) оказались перспективной основой для синтеза новых полиуретановых иономеров [48].

Было изучено взаимодействие ТЭА, ОФК и ППГ при таком их стехиометрическом соотношении, когда в условиях формирования полных фосфатов потенциально могли бы быть израсходованы на реакцию этерификации все три гидроксильные группы триэтанолamina и по одной гидроксильной группе ППГ. При этом ожидалось образование разветвленных аминокислотных эфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-3), где основным центром ветвления является третичный амин, а функцию последующих центров ветвления выполняют фосфаты.

## 1. Исследования взаимодействия триэтаноламина, полиоксипропиленгликоля и орто-фосфорной кислоты

Для раствора ППГ (ММ=1000) в толуоле наблюдается пик, соответствующий размеру частиц 396 нм с широким распределением – от 250 до 600 нм (рис. 1). Широкое распределение по размерам частиц свидетельствует о формировании в среде толуола крупных ассоциатов ППГ.

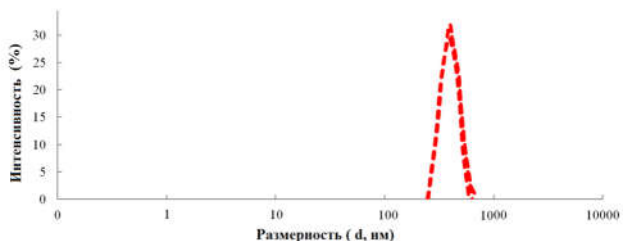


Рисунок 1. Размерное распределение по интенсивности частиц для раствора ППГ в толуоле.

При проведении взаимодействия 1 моль  $H_3PO_4$  с 3 моль ППГ на диаграмме размерного распределения частиц наблюдаются пики с узким распределением, соответствующим размеру менее 1 нм и 1,7 нм (рис.2). При этом, частицы с размерами 396 нм не фиксируются. Полученные результаты являются следствием того, что ОФК за счет формирования водородных связей с участием Р-О-Н групп и гидроксильных групп в составе ППГ разрушает ассоциативные взаимодействия, ответственные за формирование крупных агрегатов ППГ и переводит их в мономерную форму.

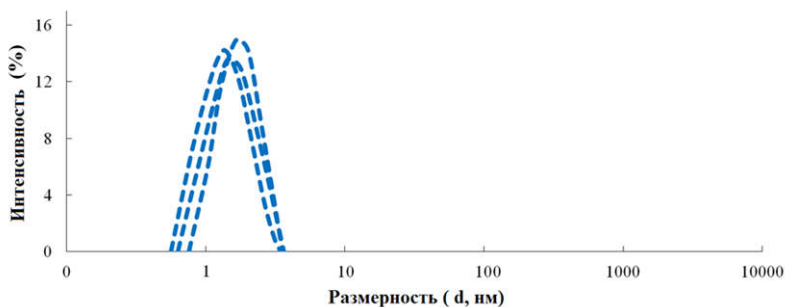


Рисунок 2. Размерное распределение по интенсивности частиц для раствора продукта взаимодействия 1 моль ОФК с 3 моль ППГ в толуоле.

Анализ размеров частиц ППГ и продуктов взаимодействия 1 моль ОФК с 3 моль ППГ коррелирует с ИК-спектроскопическими исследованиями. Согласно рисунку 3.3 на ИК-спектрах 85%-ного ОФК наблюдаются аналитические полосы, соответствующие Р-ОН группам 875 и 950  $\text{см}^{-1}$ . Для продукта взаимодействия ОФК с ППГ происходит смещение пиков, соответствующих Р-ОН группам до 890 и 980  $\text{см}^{-1}$ . При этом изменяется соотношение интенсивностей этих полос. Уменьшение интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями связи Р-О в составе Р-ОН и их смещение в более длинноволновую область наиболее вероятно связано с возникновением водородных связей с участием Р-ОН групп и гидроксильных групп в составе ППГ.

Согласно рисунку 3, интенсивность ИК-спектра ОФК оказалась значительно более высокой в сравнении с интенсивностью спектрального проявления ППГ, массовая доля которого в составе  $[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{ППГ}]=1:3$  значительно превышает массовое содержание ОФК. Это обстоятельство позволяет с определенной точностью регистрировать вовлечение ОФК в реакцию этерификации.

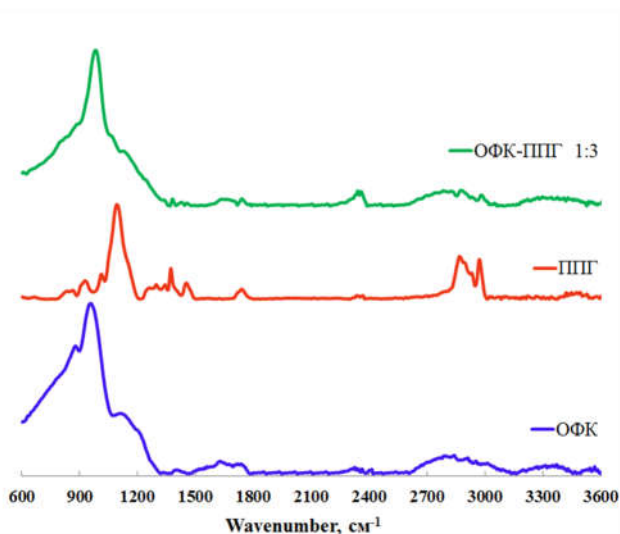


Рисунок 3. ИК-спектры.

Таким образом, взаимодействие ППГ с ОФК при отсутствии в реакционной системе третичных аминов не сопровождается реакцией этерификации.



Было изучено взаимодействие ТЭА, ОФК и ППГ при таком их стехиометрическом соотношении, когда в условиях формирования полных фосфатов потенциально могли бы быть израсходованы на реакцию этерификации все три гидроксильные группы триэаноламина и по одной гидроксильной группе ППГ. При этом ожидалось образование разветвленных аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-3), где основным центром ветвления является третичный амин, а функцию последующих центров ветвления выполняют фосфаты (рис. 4).

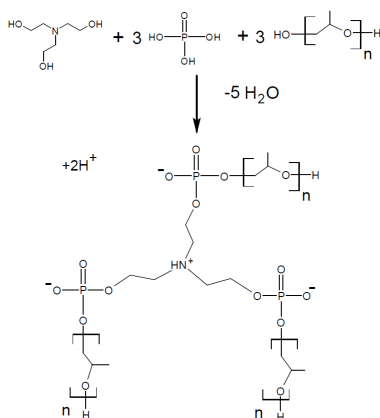


Рисунок 4. Схема формирования аминоэфира *орто*-фосфорной кислоты при [ТЭА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ]=1:3:3 (n = 17).

Для раствора АЭФК-3 в толуоле наблюдается бимодальное распределение по размерам частиц (рис. 5).

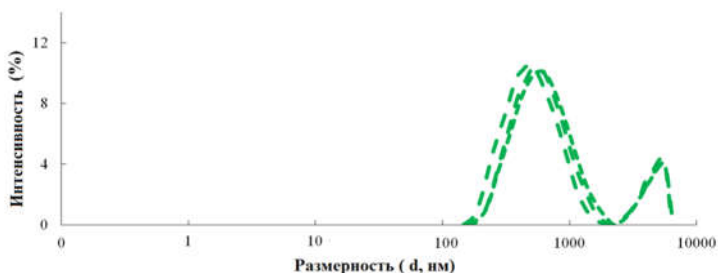


Рисунок 5. Размерное распределение по интенсивности частиц для раствора АЭФК-3 в толуоле.

На диаграмме фиксируется пик, соответствующий частицам с размером 542 нм с широким распределением - от 110 нм до 1100 нм. Кроме того, формируются более крупные частицы с размерами до 4500 нм. Не наблюдается частиц с малыми размерами, что может быть следствием завершенности реакции и образования полных фосфатов.

Для установления завершенности реакции по кислотным группам было определено их содержание в АЭФК-3 путем титрования. В результате, на нейтрализацию свободных Р-ОН групп в 1 г АЭФК-3 было потрачено 21 мг КОН. Затраченное количество КОН в эквивалентном выражении соответствует одной Р-ОН группе на каждую прореагировавшую молекулу ОФК. Полученные данные позволяют судить о существовании в составе АЭФК-3 вторичных кислых фосфатов полиоксипропиленгликоля.

Наиболее вероятная причина образования таких больших по размеру частиц и широкого распределения при относительно малых размерах АЭФК, формирующихся при заданном стехиометрическом соотношении исходных реагентов, может быть связана с процессами мицеллообразования. Так как в качестве растворителя при измерениях был использован толуол, то можно предполагать, что при мицеллообразовании полиоксипропиленовая составляющая находится на внешней оболочке мицелл.

Внутренняя составляющая мицелл при таком предположении должна быть выстроена из аминокислот. При этом существует вероятность того, что часть групп Р-ОН может вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с атомом азота в составе третичного амина с последующим формированием третичного аммония.

Последнее предположение согласуется с анализом ИК-спектров (рис. 6). Так, на ИК-спектрах появляются полосы в области 2370 и 2430  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют связи N-H в составе третичного аммония  $[\geq\text{N-H}]^+$ . На спектрах появляются также новые полосы поглощения в области 1720 и 1745  $\text{см}^{-1}$ , которые могут отражать формирование комплексных взаимодействий с участием связи Р-ОН с третичным амином.

Об образовании полных фосфатов свидетельствует наличие полосы при 1010  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям связи Р-О-С и отсутствие полос, соответствующих связи Р-О- в составе Р-ОН групп при 875 и 950  $\text{см}^{-1}$ , характерной чертой которых является высокая интенсивность. Здесь следует отметить, что полоса в области 1010  $\text{см}^{-1}$  проявляется также на ИК-спектрах ППГ.

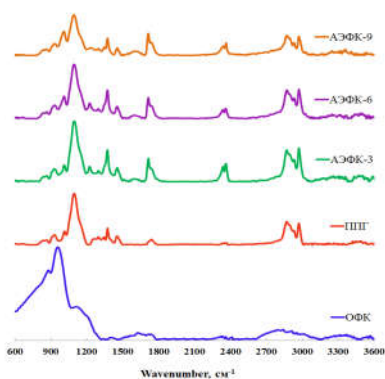


Рисунок 6. ИК-спектры.

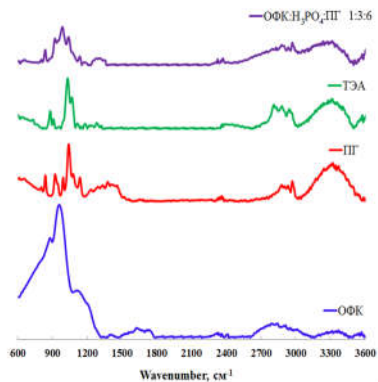


Рисунок 7. ИК-спектры.

Поэтому на спектрах АЭФК-3, полученного при низком содержании ОФК, происходит наложение этих полос (рис. 6). При увеличении содержания ОФК в составе аминоксидов *орто*-фосфорной кислоты полоса при  $1010\text{ см}^{-1}$  превышает по относительной интенсивности соответствующую полосу, характерную для ППГ. Кроме того, эта полоса отличается по форме своего проявления и является более широкой.

При замене олигомерного ППГ на мономерный пропиленгликоль (ПГ) относительная доля гидроксильных групп в ПГ значительно возрастает. При этом относительная массовая доля ПГ относительно ОФК многократно уменьшается. При анализе ИК-спектров продуктов взаимодействия принято использовать интенсивности неизменяемых (реперных) полос для того, чтобы следить за поведением аналитических полос поглощения, соответствующих функциональным группам.

На ИК-спектре (рис. 7) пропиленгликоля в качестве реперной была выбрана полоса  $1150\text{ см}^{-1}$ , соизмеримая с интенсивностью полосы при  $3475\text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями связи ОН в составе ПГ. В продукте взаимодействия ТЭА с ПГ и ОФК интенсивность полосы  $3475\text{ см}^{-1}$  относительно  $1150\text{ см}^{-1}$  многократно падает, свидетельствуя о вовлечении гидроксильных групп ПГ в реакционный процесс. Высокоинтенсивные полосы, соответствующие связи Р-О- в составе Р-ОН групп при  $875$  и  $950\text{ см}^{-1}$  исчезают и появляются полосы при  $910$  и  $995\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $995$  и  $920\text{ см}^{-1}$ , характеризующие ПГ, перекрыты полосами продукта реакции, а полосы  $1020$  и  $1150\text{ см}^{-1}$ , оказались менее интенсивными ввиду понижения доли ПГ.

В целом, анализ полученных результатов дает основание утверждать, что ОФК вступает в реакцию этерификации с гликолями в присутствии ТЭА.

Согласно результатам титриметрического анализа, с увеличением мольной доли ОФК до соотношения [ТЭА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ]=1:6:6, в образующемся АЭФК-6 гидроксильное и кислотное число возрастают. Как оказалось, рост содержания ОФК создает препятствия для протекания реакции этерификации.

Раствор АЭФК-6 в толуоле опалесцирует ввиду формирования мицеллярных частиц. При измерении их размера с использованием метода светорассеяния размеры этих частиц превышают 5000 нм. В связи с этим измерения проводили в среде ацетона.

В среде ацетона размер частиц составляет 1030 нм, а само распределение по размерам оказалось довольно узким - от 850 до 1100 нм (рис. 8). Такие большие размеры частиц можно объяснить тем, что при заданном мольном соотношении реагентов часть ППГ реагирует по обеим концевым гидроксильным группам. В соответствии с титриметрически определенным содержанием гидроксильных групп наиболее вероятная схема строения молекул АЭФК-6 приведена на рисунке 9.

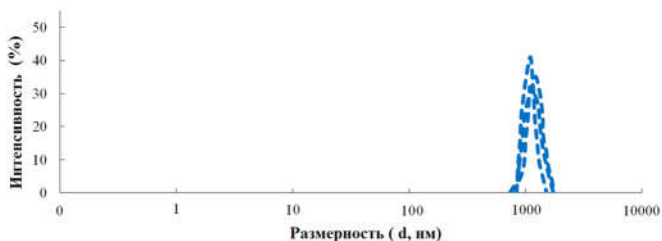


Рисунок 8. Размерное распределение по интенсивности частиц для раствора АЭФК-6 в ацетоне.

Большие размеры частиц, образующихся при мольном соотношении [ТЭА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ]=1:6:6 в совокупности с результатами титриметрического анализа предполагают активное формирование ассоциатов. Наблюдаемое узкое распределение по размерам частиц, полученное в среде ацетона, может быть следствием однородности состава продуктов взаимодействия в рассматриваемой реакционной системе.

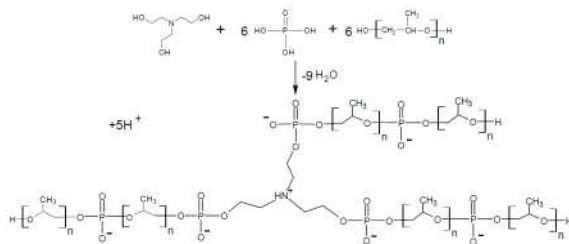


Рисунок 9. Схема синтеза АЭФК-6 ( $n = 17$ ).

Таким образом, анализ полученных результатов дает основание утверждать, что присутствие триэтаноламина является условием протекания реакции этерификации одной Р-ОН группы *орто*-фосфорной кислоты гликолями при  $T=75-80^{\circ}\text{C}$  без необходимости дополнительного использования сокатализаторов.

Для увеличения содержания в составе АЭФК кислых фосфатов, были получены продукты взаимодействия ТЭА, ОФК и ППГ при синтезе которых мольное отношение ТЭА к ППГ сохранялось постоянным, а мольный избыток ОФК относительно ТЭА увеличивался (АЭФК-6). В этих случаях предполагалось, что в реакцию этерификации могут вступать обе гидроксильные группы, находящиеся на концах ППГ. На нейтрализацию свободных Р-ОН групп в 1 г АЭФК-6 было потрачено 50 мг КОН. Затраченное количество КОН в эквивалентном выражении соответствует одной Р-ОН группе на каждую прореагировавшую молекулу ОФК, то есть образованию вторичных кислых фосфатов ППГ.

В результате взаимодействия ТЭА, ОФК и ППГ образуются в основном вторичные кислые фосфаты. В связи с этим следует отметить, что ОФК является трехосновной кислотой, для которой характерным является большая разница в константах диссоциации каждой Р-ОН группы. Так, *орто*-фосфорная кислота является сильной по первой ступени ( $K_I=7.52 \times 10^{-1}$ ), средней силы по второй ( $K_{II}=7.99 \times 10^{-8}$ ) и очень слабой по третьей ( $K_{III}=4.8 \times 10^{-13}$ ) [49]. Оставаясь в составе кислых вторичных и первичных фосфатов ППГ третья группа Р-ОН, судя по данным ИК-спектроскопии, диссоциирует, существуя в АЭФК в виде аниона Р-О<sup>-</sup>.

Для того, чтобы подтвердить образование разделенных в пространстве ионных пар в составе АЭФК для этих соединений были измерены концентрационные зависимости поверхностного натяжения в водных растворах (рис.10). Так как полиоксипропиленгликоль

проявляет свойства ПАВ, поверхностно-активные свойства было измерено и для ППГ.

Наименьшие значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и поверхностного натяжения здесь наблюдаются для АЭФК-9. Столь низкие значения ККМ и  $\sigma$ , определенные для АЭФК, являются следствием того, что входящий в его структуру фосфат-анион существует в водной среде в большом отдалении от протонов. Полученные результаты дают основание полагать, что данные соединения могут явиться базой для получения полиуретановых иономеров.

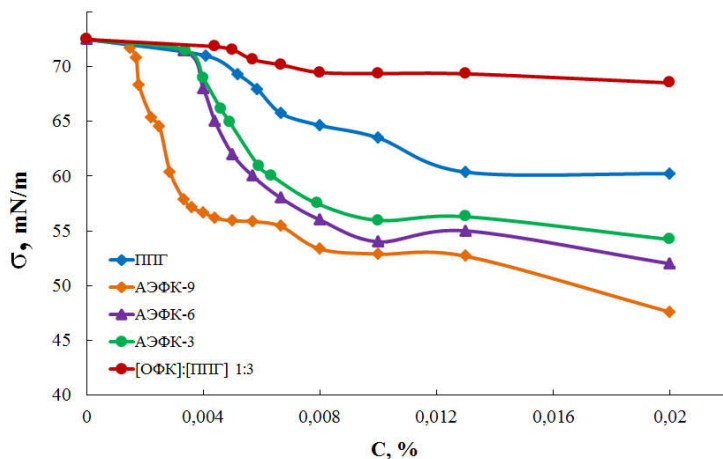


Рисунок 10. Изотермы поверхностного натяжения ( $\sigma$ , мН/м).

При еще большем содержании  $H_3PO_4$  ([ТЭА]:[ $H_3PO_4$ ]:[ППГ]=1:9:6) вероятность протекания реакции этерификации уменьшается в сравнении с системой [ТЭА]:[ $H_3PO_4$ ]:[ППГ]=1:6:6. На это обстоятельство указывают данные титриметрического анализа. Так, содержание гидроксильных групп возрастает с повышением мольной доли ОФК. Такое высокое содержание гидроксильных групп предполагает образование эфиров с участием ОФК и ППГ нерегулярного строения. При этом в реакцию этерификации вступает наименее кислая ОН-группа в составе ОФК.

Высказанные положения подтверждают исследования, проведенные с использованием светорассеяния (рис. 11). На диаграмме отсутствуют области, соответствующие размерам ППГ в ассоциированной форме. Размеры же обнаруженных частиц очень малы и лежат в области 1.5-2.0 нм.

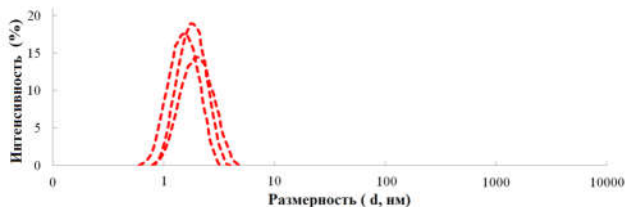


Рисунок 11. Размерное распределение по интенсивности частиц для раствора АЭФК-9 в ацетоне

Таким образом, относительный избыток мольной доли ОФК оказывает влияние на полноту протекания реакции этерификации. Объяснение обнаруженной закономерности с наибольшей вероятностью может быть связано с увеличением вклада ассоциированных форм ФК с ростом его мольной доли в реакционной системе на основе ТЭА, ОФК и ППГ. В результате, ОН группы в составе ОФК теряют способность к взаимодействию с гидроксильными группами ППГ.

О существовании  $\text{PO}^-$  анионов в составе АЭФК можно судить по не аддитивному характеру роста значений их плотности с увеличением содержания ОФК (рис. 12а). Согласно рис. 12б, кроме того, наличие встроенного в структуре АЭФК третичного аммония также оказывает влияние на его плотность в сравнении с ЭФК.

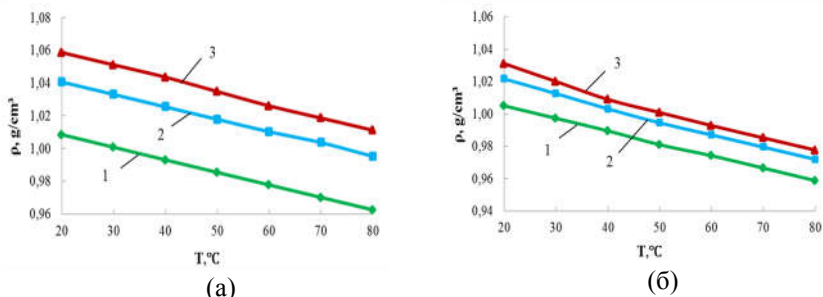


Рисунок 12. Плотность (а) АЭФК (1); АЭФК-6 (2); АЭФК-9 (3), (б) ЭФК-3 (1); ЭФК-3 (2); ЭФК-3 (3).

Для подтверждения предложенных вариантов строения АЭФК была использована  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопия. В связи с устанавливаемым строением АЭФК, основной вопрос связан с существованием в полученных соединениях  $\text{CH}_2\text{-OH}$  и  $\text{OH}$  групп с ассоциированными протонами,  $\text{PO}^-$  и  $\text{P-O-C}$  групп.

С этой целью были получены  $^1\text{H}$  ЯМР спектры АЭФК-6 и АЭФК-9 при различных температурах (рис. 13а,б). Существование  $-\text{OH} + \text{H}^+ \leftrightarrow -$

$\text{OH}_2^+$  обменных взаимодействий обуславливает размытый сигнал 5.6 – 5.4 ppm при 6°C, который с повышением температуры до 14°C переходит в широкий сигнал в области 5.4 ppm, а при 20 и 30°C в синглет при  $\delta=4.8$  ppm.

Для АЭФК-6 аналогичное смещение сигналов с увеличением температуры наблюдается в области 6.5 – 6.0 ppm (рис. 13б).

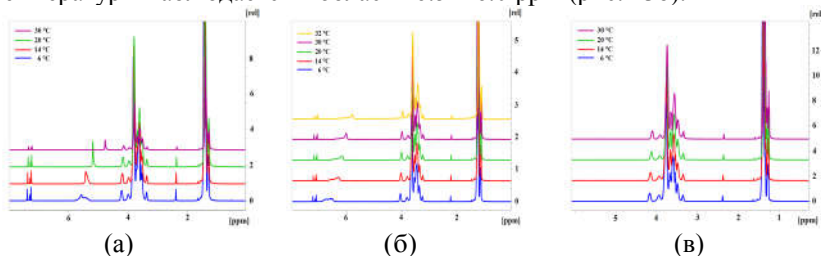


Рисунок 13. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР для АЭФК-9 (а), АЭФК-6 (б), ППГ (в).

Для ППГ в условиях низкого содержания ОН групп и отсутствия их обменных взаимодействий с протонами, соответствующие сигналы на  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах не проявляются во всем температурном интервале (рис. 13в).

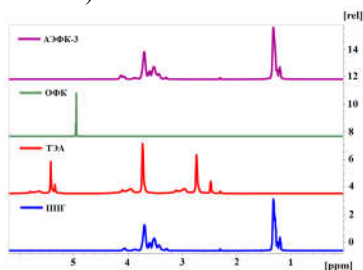


Рисунок 14. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР.

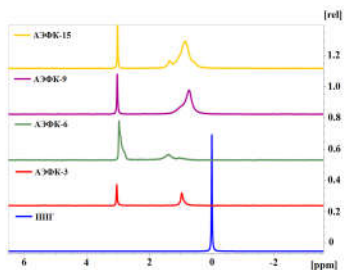


Рисунок 15. Спектры  $^{31}\text{P}$  ЯМР.

На  $^1\text{H}$  ЯМР спектре ТЭА (рис. 14) наблюдается интенсивный сигнал при  $\delta=5.4$ , который соответствует протону в составе гидроксильных групп. Отсутствие этого сигнала в составе АЭФК является следствием вовлечения всех трех гидроксильных групп ТЭА во взаимодействие с ОФК.

Так как в составе АЭФК-3 присутствует наименьшее количество свободных протонов, очень слабый сигнал, соответствующий  $-\text{OH} + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{OH}_2^+$  обменным взаимодействиям, проявляется при  $\delta=4.5$  (рис. 14). Во всех  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах АЭФК не проявляется сигнал при  $\delta=5.0$ , характерный для ОФК.



На  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах АЭФК (рис. 15) можно выделить две области. Первая область при  $\delta=1.3-0.9$  ppm соответствует  $\text{PO}^-$  анионам, положение и проявление которых претерпевает заметные изменения при переходе от АЭФК-3 к АЭФК-6. Вторая область при  $\delta=3.0-3.1$  ppm соответствует фосфору, связанному эфирной связью. Наблюдается закономерное увеличение интенсивности сигнала при  $\delta=3.0-3.1$  ppm от АЭФК-3 к АЭФК-9.

Был также измерен  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр для АЭФК-9, АЭФК-15 и ОФК (рис. 15). Синтез АЭФК-9 и АЭФК-15 предполагал изначальное превышение содержания ОФК от теоретически возможного его вступления в реакцию этерификации. Несмотря на большой избыток ОФК в составе АЭФК-15, на его  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре нет узкого сигнала при  $\delta=0$  ppm, характеризующего ОФК в исходном состоянии.

Полученные результаты позволяют заключить, что благодаря наличию анионов  $\text{PO}^-$  в составе АЭФК, эти разветвленные соединения участвуют в формировании кластеров. В результате кооперативного характера в эти взаимодействия вступают и непрореагировавшие молекулы ОФК. Об этом свидетельствует также расширение и усложнение спектров от АЭФК-9 к АЭФК-15 в области  $\delta=0.4-1.6$  ppm.

## 1.2. Эфиры *орто*-фосфорной кислоты, полученные в присутствии триэтиламина

Для изучения влияния трехфункционального ТЭА на топологическую структуру АЭФК, а третичных аминов на реакции этерификации ОФК, триэтаноламин был заменен на триэтиламин с целью получения эфиров *орто*-фосфорной кислоты (ЭФК).

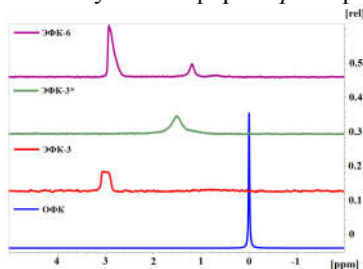


Рисунок 16. Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР.

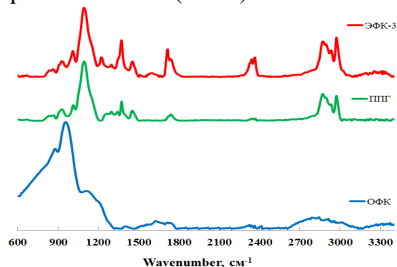


Рисунок 17. ИК-спектры.

Для ЭФК-6 на  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре наблюдается два сигнала, аналогично АЭФК-6 (рис. 15). Для ЭФК-3\*, полученном при мольном соотношении  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{ППГ}]=1:3:7$  (рис. 16) наблюдается только один сигнал на  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре при  $\delta=1.5$  ppm. Для ЭФК-3,

полученном при мольном соотношении [ТЭЛА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ]=1:3:6 также наблюдается только один сигнал в области δ=3.2-2.8 ppm.

На основе полученных спектров можно судить о том, что все атомы фосфора в ЭФК-3\* и ЭФК-3 находятся в виде полных эфиров ОФК и поэтому не могут участвовать в процессах кластеризации. В таком случае ЭФК должны проявлять топологическую структуру с большим числом ветвлений в сравнении с АЭФК (рис. 18).

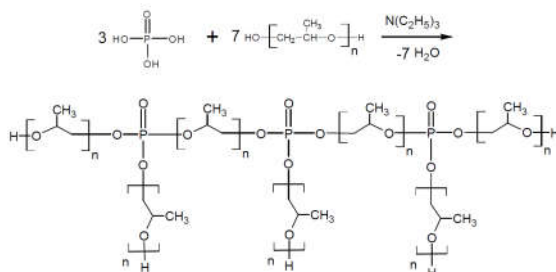


Рисунок 18. Схема синтеза ЭФК-3\*.

ИК-спектры продуктов взаимодействия ТЭЛА, ОФК и ППГ повторяют закономерности изменения ИК-спектров, полученных для продуктов взаимодействия ТЭА, ОФК и ППГ (рис. 17).

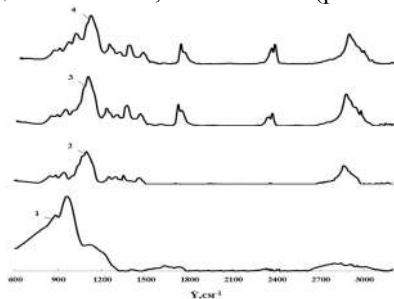


Рисунок 19. ИК-спектры ОФК (1); ПЭГ (2); [ТЭЛА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ПЭГ] 1:3:6 (3) и [ТЭЛА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ПЭГ] 1:6:6 (4).

Для изучения влияния природы олигоэфирдиола на возможность протекания реакции этерификации с участием ОФК и диолов, полиоксипропиленгликоль был заменен на полиоксиэтиленгликоль с числом оксиэтиленовых звеньев, равным девяти (ПЭГ). Согласно ИК-спектрам (рис. 19), наиболее полно реакция идет при мольном соотношении [ТЭЛА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ПЭГ]=1:3:6 (3). При увеличении мольного избытка ОФК относительно третичного амина до

[ТЭЛА]:[H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]:[ППГ]=1:6:6 на спектре сохраняются полосы в области 800-1000 см<sup>-1</sup>, характерные для ОФК.

Таким образом, третичный амин в составе ТЭА и ТЭЛА проявляет каталитическую активность в реакции этерификации с участием ОФК и полиоксипропиленгликолей. Установлено, что в катализируемой третичными аминами реакции этерификации могут также участвовать и полиоксиэтиленгликоли.

### 1.3. Реологические свойства аминоэфиров и эфиров орто-фосфорной кислоты на основе пропиленгликоля

Согласно предполагаемому химическому строению продукты взаимодействия ТЭА, ОФК и ППГ представляют собой гиперразветвленные макромолекулярные образования. В центре макромолекулы находится третичный аммоний, дальнейшее разветвление обусловлено формированием эфиров фосфорной кислоты. Олигоэфиры определяют химическую природу гибкоцепной составляющей, ее протяженность и свойства конечных полимерных материалов.

Согласно литературным данным [50-51], гиперразветвленные полимеры характеризуются низкой характеристической вязкостью по сравнению с их линейными аналогами. Такая закономерность распространяется не только на расплавы, но и на растворы гиперразветвленных макромолекулярных объектов.

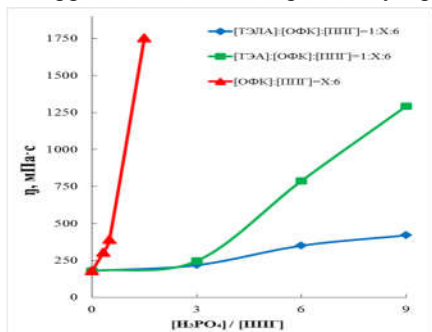


Рисунок 20. Зависимости динамической вязкости от мольного избытка (X) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> относительно ППГ для продуктов взаимодействия.

Согласно рисунку 20, для продукта взаимодействия H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и ППГ вязкость значительно увеличивается уже при относительно небольшом содержании H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, а при дальнейшем ее увеличении наблюдается резкое возрастание динамической вязкости. Принимая во внимание то, что размеры частиц продуктов взаимодействия H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и ППГ соответствуют неассоциированным молекулам ППГ, можно заключить, что ОФК вступает в активные межмолекулярные взаимодействия с

гидроксильными группами в составе ППГ, приводя к характерному для ассоциатов ОФК росту вязкостных характеристик. В пользу того, что для данной субстанции нарастание вязкости с увеличением мольной доли ОФК связано с формированием ассоциатов, а не химическими взаимодействиями свидетельствует то, что вязкость нарастает уже в процессе смешения 85%-ной ОФК с ППГ при обычных температурных условиях.

Для продукта взаимодействия ТЭА с ОФК и ППГ вязкость с увеличением мольной доли ОФК растет (рис. 20). При мольном соотношении  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{ППГ}]=1:3:6$  рост вязкости оказался незначительным и в целом согласуются с закономерностями изменения реологических свойств гиперразветвленных систем. Увеличение относительного содержания ОФК ведет к довольно интенсивному росту значений динамической вязкости, обусловленному тем, что в АЭФК-6 и АЭФК-9 присутствуют не прореагировавшие группы -ОН, содержание которых растет от АЭФК-6 к АЭФК-9, а разветвленность АЭФК соответственно падает.

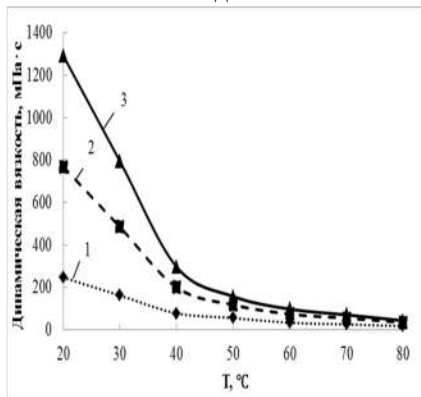


Рисунок 21. Зависимость динамической вязкости от температуры для продуктов взаимодействия на основе  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{ППГ}-1000]=1:6:6$  (1),  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{ППГ}-1000]=1:9:6$  (2),  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{ППГ}-1000]=1:3:6$  (3).

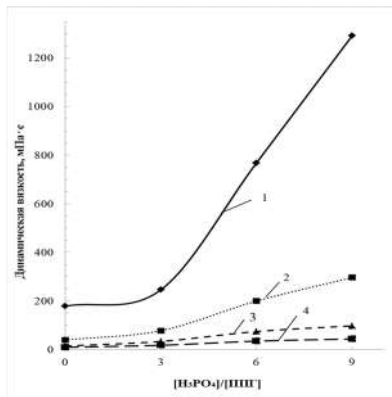


Рисунок 22. Зависимость динамической вязкости от мольного избытка  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{ППГ}]$ ) для продуктов взаимодействия ТЭА,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и ППГ при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

Для продукта взаимодействия ТЭА с ОФК и ППГ (ЭФК) вязкость также растет с увеличением мольной доли ОФК. Так как продукт взаимодействия менее разветвленный и может давать более протяженные макромолекулярные структуры в сравнении с АЭФК, при мольном соотношении  $[\text{ТЭА}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{ППГ}]=1:3:6$  вязкость ЭФК даже

несколько выше в сравнении с АЭФК. При дальнейшем увеличении содержания ОФК растет также и вклад кислых эфиров ЭФК. Рост содержания кислых ЭФК является причиной формирования вязких ассоциатов.

Для подтверждения этого предположения была измерена динамическая вязкость продуктов взаимодействия ТЭА,  $H_3PO_4$  и ППГ при различном мольном избытке ОФК в широком температурном интервале (рис. 21).

Согласно рисунку 22 повышение температуры ведет к наиболее резкому падению динамической вязкости для АЭФК-9. Это обстоятельство и относительно высокая его вязкость подтверждает вклад ассоциативных взаимодействия групп -ОН в составе кислых АЭФК-9-ППГ, которые с увеличением температуры активно разрушаются.

## 2. Полиуретаны на основе аминокэфиров и эфиров *орто*-фосфорной кислоты

Разветвленная структура, наличие кислых Р-ОН групп и разделенных в пространстве ионных пар представляет перспективу для создания полимерных покрытий с высокими адгезионными характеристиками и стойкостью к воздействию агрессивных сред. Наличие терминальных гидроксильных групп предполагает возможность использования изоцианатов для синтеза на основе АЭФК полиуретановых покрытий. Так как АЭФК хорошо растворяется в толуоле, этот растворитель был использован в качестве среды.

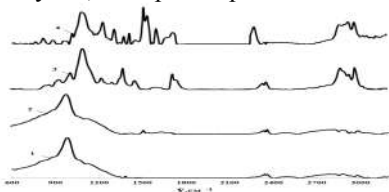


Рисунок 23. ИК-спектры ПУ на основе ЭФК (1) и ОФК-ППГ-ПИЦ (2) и АЭФК-ПИЦ (3) и ППГ-ПИЦ (4).

Реакции ЭФК, ЭФК и ОФК с ПИЦ исследовали с использованием ИК-спектроскопии (рис. 23). Согласно спектрам, при взаимодействии с ПИЦ *орто*-фосфорной кислоты и продукта ее взаимодействия с ППГ реакция уретанообразования в обычных температурных условиях практически не протекает. Основным продуктом здесь является мочевины, образующаяся с участием влаги воздуха. ИК-спектры полиуретанов, полученных на основе ППГ-ПИЦ и АЭФК-ПИЦ имеют заметные различия, отражающие влияние особенностей химического

строения АЭФК на ход взаимодействия и на систему межмолекулярных взаимодействий в образующемся полиуретане.

## 2.1. Исследования физико-механических характеристик полиуретанов на основе аминокэфиров и эфиров орто-фосфорной кислоты

Согласно кривым напряжение – деформация для ПУ, полученного на основе АЭФК (рис. 24) значения предельной прочности на разрыв и удлинения при разрыве зависят от относительной доли ОФК. Здесь не наблюдается аддитивной зависимости, объясняемой тем, что, как это было показано выше, изменение мольной доли ОФК приводит к неаддитивным изменениям химического строения АЭФК.

Наиболее высокая прочность и наименьшее удлинение при разрыве наблюдается для ПУ, полученного на основе АЭФК-3. Это подтверждает версию о том, что наиболее выраженной гиперразветвленность является у АЭФК. С увеличением мольной доли ОФК разветвленность уменьшается, но появляются свободные Р-ОН группы. Это обстоятельство отразилось на высоких адгезионных характеристиках материалов на основе АЭФК-6 и в относительном понижении прочности, сопровождающемся увеличением удлинения при разрыве (табл.).

Следует отметить, что механические показатели для полиуретанов, полученных на основе ППГ (контрольный образец) и системы  $[H_3PO_4]:[ППГ]=1:3$  значительно ниже таковых, полученных для ПУ на основе АЭФК.

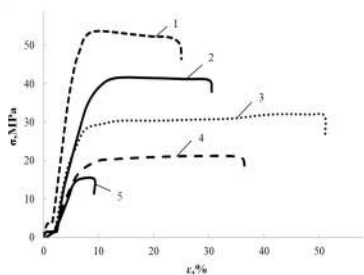


Рисунок 24. Кривые напряжение ( $\sigma$ , МПа) – деформация ( $\epsilon$ ,%) для АЭФК-6-ПУ (1); АЭФК-3-ПУ (2); АЭФК-9-ПУ (3); ППГ-ПУ (4) ПУ на основе  $[H_3PO_4]:[ППГ-1000]=1:3$  (5).

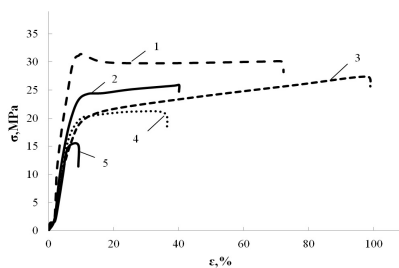


Рисунок 25. Кривые напряжение ( $\sigma$ , МПа) – деформация ( $\epsilon$ ,%) для ЭФК-3-ПУ (1); ЭФК-6-ПУ (2), ЭФК-9-ПУ (3), ППГ-ПУ (4) и ПУ на основе  $[H_3PO_4]:[ППГ-1000]=1:3$  (5).

Практическое отсутствие гиперразветвленности у ПУ, получаемых на основе ЭФК (рис. 25) явилось причиной более низких их прочностных свойств в сравнении с ПУ, полученными на основе АЭФК.

Таблица. Физико-механические характеристики ПУ на основе АЭФК и ЭФК

Полиольный компонент	Модуль упругости, МПа	Прочность, Мпа	Относительное удлинение, %
АЭФК-3	1050	40	32
АЭФК-6	1100	55	28
АЭФК-9	850	30	54
ЭФК-3	380	30	77
ЭФК-6	310	25	42
ЭФК-9	275	25	100
ППГ	205	20	38
ОФК-ППГ 1:3	145	16	9

## 2.2. Термомеханическое поведение полиуретанов на основе аминоэфиров и эфиров *орто*-фосфорной кислоты

Одной из важнейших характеристик полимеров является устойчивость их размеров и механического поведения в широком температурном интервале. Для этих целей были проведены испытания с использованием динамического механического анализа, совмещенного с термомеханическим анализом (рис. 26).

Согласно результатам ТМА и ДМА анализа, АЭФК-6-ПУ и АЭФК-3-ПУ не проявляют  $\alpha$ -перехода, обусловленного началом сегментальной подвижности полиоксипропиленовой составляющей. При этом, АЭФК-3-ПУ проявляют деформацию сжатия до 30% в области изменения температуры от 0 до 70°C. Для образца АЭФК-6-ПУ\* начало деформации сжатия лежит только в области 206°C. Для образца АЭФК-3-ПУ\* начало деформации сжатия находится при более низкой температуре.

Причину отсутствия температуры стеклования вплоть до термического распада полученных полимеров можно объяснить относительно низкой молекулярной массой ППГ ( $M_n=1000$ ) и высокой плотностью узлов пространственной полимерной сетки АЭФК-ПУ. Последнее предопределено гиперразветвленностью АЭФК, присутствием в их составе разделенных в пространстве ионных пар и существованием кислых эфиров *орто*-фосфорной кислоты в составе АЭФК-ПУ. Показанные особенности химического строения АЭФК-ПУ

являются также причиной того, что образующиеся полиуретаны имеют иономерную природу, ведущую к проявлению высоких механических, адгезионных характеристик получаемых ПУ материалов.

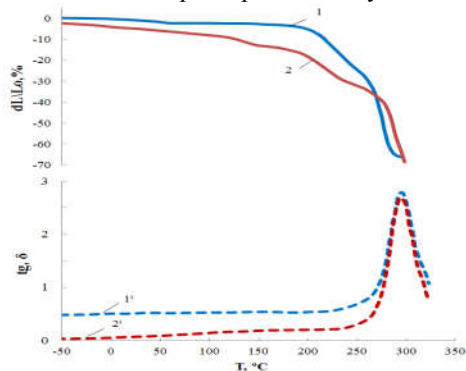


Рисунок 26. Кривые термомеханического и динамического механического анализа для АЭФК-6-ПУ (1), АЭФК-3-ПУ (2).

## ВЫВОДЫ

Изучена реакция этерификации *орто*-фосфорной кислоты полиоксипропиленгликолем в присутствии третичных аминов. Показано, что при использовании триэтиламина происходит полная этерификация ОФК с последующим образованием терминированных гидроксильными группами разветвленных эфиров ОФК.

При замене триэтиламина на ТЭА гидроксильные группы триэтаноламина полностью вовлекаются в этерификацию с ОФК, но при этом ослабевает каталитическая активность третичного амина вследствие уменьшения его доступности в разветвленной структуре АЭФК. В результате, в составе синтезируемых аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты остаются непрореагировавшими наиболее кислые группы Р-ОН.

Благодаря наличию анионов  $PO^-$  в составе АЭФК, эти разветвленные соединения участвуют в формировании кластеров. В результате кооперативного характера в эти взаимодействия вступают и непрореагировавшие молекулы ОФК.

На основе АЭФК синтезированы полиуретановые иономеры. Было показано, что АЭФК-ПУ, проявляют значительно более высокие показатели адгезии к стали, модуль Юнга и прочность в сравнении с ЭФК-ПУ. Показано, что с увеличением содержания анионов  $P-O^-$  в составе АЭФК происходит закономерный рост теплостойкости АЭФК-ПУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 19-19-00136.



### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, **112**, 1.
2. Eisenberg, M. King, *New York' Academic Press*, 1977, **7**, 3.
3. J. Ro, S.J. Huang, R.A. Weiss, *J. Biomed Mater Res. A.*, 2008, **49**, 422.
4. H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumizu, S. Yano, *Polymer J.*, 1994, **26**, 1170
5. S. Wu, Q. Guo, M. Kraska, B. Stuhn, Y. W. Mai, *Macromolecules*, 2013, **46**, 8190.
6. R. Dolog, R. A. Weiss, *Macromolecules*, 2013, **46**, 7845.
7. M. Grande, L. Castelnovo, L.D. Landro, C. Giacomuzzo, A. Francesconi, M.A. Rahman, *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, **130**, 1949.
8. F. Pierre, B. Commarieu, A. C.Tavares, J. Claverie, *Polymer*, 2016, **86**, 91.
9. G. Polizos, A. Kyritsis, P. Pissis, V. V. Shilov, V. V. Shevchenko, *Solid State Ionics*, 2000, **136**, 1139.
10. C.-L. Xu, J.-B. Zeng, Yu-Z. Wang, *Composites Science and Technology*, 2014, **96**, 109.
11. G.C. Bazuin, A. Eisenberg, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, **20**, 271.
12. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 4901.
13. H. Zhang, P. K. Shen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2780.
14. T. J. Peckham, S. Holdcroft, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4667.
15. K. D. Kreuer, *J. Memb. Sci.*, 2001, **185**, 29.
16. T. J. Peckham, J. Schmeisser, M. Rodgers, S. Holdcroft, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3255.
17. T. Weissbach, E. M. W. Tsang, A. C. C. Yang, R. Narimani, B. J. Frisken, S. Holdcroft, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 24348.
18. N. Li, M. D. Guiver, *Macromolecules*, 2014, **47**, 2175.
19. G. He, Z. Li, J. Zhao, S. Wang, H. Wu, M. D. Guiver, Z. Jiang, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 5280.
20. C. C. Yang, R. Narimani, B. J. Frisken, S. Holdcroft, *J. Memb. Sci.*, 2014, **469**, 251.
21. Y. A. Elabd, M. Hickner, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1.
22. J. Ding, C. Chuy, S. Holdcroft, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2231.
23. J. R. Rowlett, V. Lilavivat, A. T. Shaver, Y. Chen, A. Daryaei, H. Xu, C. Mittelsteadt, S. Shimpalee, J. S. Riffle, J. E. McGrath, *Polymer.*, 2017, **122**, 296.
24. Y. A. Elabd, E. Napadensky, C. W. Walker, K. I. Winey, *Macromolecules*, 2006, **39**, 399.

25. J. Peron, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin, S. Holdcroft, *J. Memb. Sci.*, 2010, **356**, 44.
26. D. W. Shin, M. D. Guiver, Y. M. Lee, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 4759.
27. U. Plawky, W. Wenig, *J. of Materials Science*, 1998, **33**, 1611.
28. D. Basu, A. Das, K.W. Stockelhuber, S. Wiebner, *Designing of Elastomer Nanocomposites*, 2016, 275, 235.
29. D. G. Peiffer, B. L. Hager, R. A. Weiss, P. K. Agarwal, R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1985, **23**, 1869.
30. Kim, J. Yang, S. Yoo, J. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, 2003, **281**, 461.
31. X. Wei, X. Yu, *J. Polym. Sci.*, 1997, **35**, 225.
32. M. Davletbaeva, O. Yu. Emelina, I. V. Vorotyntsev, R. S. Davletbaev, E. S. Grebennikova, A. N. Petukhov, A. I. Ahkmetshina, T. S. Sazanova, V. V. Loskutov, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 65674.
33. M. Davletbaeva, G. R. Nurgaliyeva, A. I. Ahkmetshina, R. S. Davletbaev, A. A. Atlaskin, T. S. Sazanova, S. V. Efimov, V. V. Klochkov, I. V. Vorotyntsev, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 111109.
34. P. Johnston, R. Adhikari, *European Polymer Journal*, 2017, **95**, 138.
35. H. S. Egboh, A. Ghaffar, M. H. George, J. A. Barrie, D. J. Walsh, *Polymer*, 1982, **23**, 1167.
36. T. Y. T. Chui, A. S. Coote, C. Butler, M. H. George, J. A. Barrie., *Polym. Commun.*, 1988, **29**, 40.
37. T. Y. T. Chui, P. K. H. Lam, M. H. George, J. A. Barrie, *Polym. Commun.*, 1998, **29**, 317.
38. P. K. H. Lam, M. H. George, J. A. Barrie, *Polym. Commun.*, 1989, **30**, 2321.
39. S. Shahgaldi, I. Alaefour, X. Li, *Applied Energy*, 2018, **217**, 295.
40. M. Kuramoto, M. Sakamoto, T. Teshirogi, J. Komiyama, Y. Iijima, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, **29**, 977
41. L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 2000.
42. R. Engel, J. I. Cohen, *Synthesis of Carbon-Phosphorus Bonds*, Florida, CRC Press LLC, 2004.
43. Fest, K.-J. Schmidt, *The Chemistry of Organophosphorus*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
44. M. Honjo, Y. Furukawa, K. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.*, 1966, **14**, 1061.
45. Sakakura, M. Katsukawa, T. Hayashib, K. Ishihara, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 1166.
46. Sakakura, M. Katsukawa, K. Ishihara, *Organic letters.*, 2005, **10**, 1999.
47. Sakakura, M. Katsukawa, K. Ishihara, *Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1423.

48. Пат. RU 2690116 С1, Полиуретановая защитная композиция / Сазонов О.О., Давлетбаева И.М., Давлетбаев Р.С., Гумеров А.М. Емелина О.Ю., Каюмов М.Н. заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "КНИТУ" - № 2018143750, заявл. 10.12.2018, опубл. 30.05.2019. Бюл. 16.
49. K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner, *Pure Appl. Chem.*, 2005, **77** (4), 739.
50. Malmstrom, A. Hult, *J. Macromol. Sci-Rev Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **37**, 555.
51. Romagnoli, W. Hayes, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 767.

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ НЕГОРЮЧИХ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Киреев В.В.<sup>1</sup>, Биличенко Ю.В.<sup>1</sup>, Борисов Р.С.<sup>2,3</sup>, Сиротин И.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет*

*им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

*Москва, Россия*

E-mail: kireev@muctr.ru

За последнее десятилетие значительно выросло число публикаций по синтезу фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. Интерес к соединениям такого рода обусловлен тем, что введение даже небольшого количества эпокси фосфазенов (5-10% по массе) в эпоксидный компонент связующего, значительно улучшает физико-механические характеристики композитов, а также повышает их термостойкость. Отвержденные диаминодифенилсульфоном эпоксидные композиции с содержанием эпокси фосфазенов от 25 масс.%, не поддерживают горения при нормальных условиях и являются самозатухающими.

Несмотря на многие достоинства эпокси фосфазенов, многостадийность и высокая продолжительность их синтеза значительно повышают стоимость этих олигомеров и понижают потенциальную промышленную востребованность в такого рода связующих.

На сегодняшний день наиболее перспективным методом получения фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров является одновременное взаимодействие гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), дифенола и эпихлоргидрина в среде избытка последнего в присутствии твердой щелочи. К достоинствам этого метода относится наличие только одной стадии синтеза и выделения продукта, короткое время проведения процесса и, как следствие, повышенная рентабельность образующегося фосфазенсодержащего эпоксидного олигомера. К недостаткам указанного метода относится неполное замещение атомов хлора в циклотрифосфазеновом ядре образующихся эпокси фосфазенов.

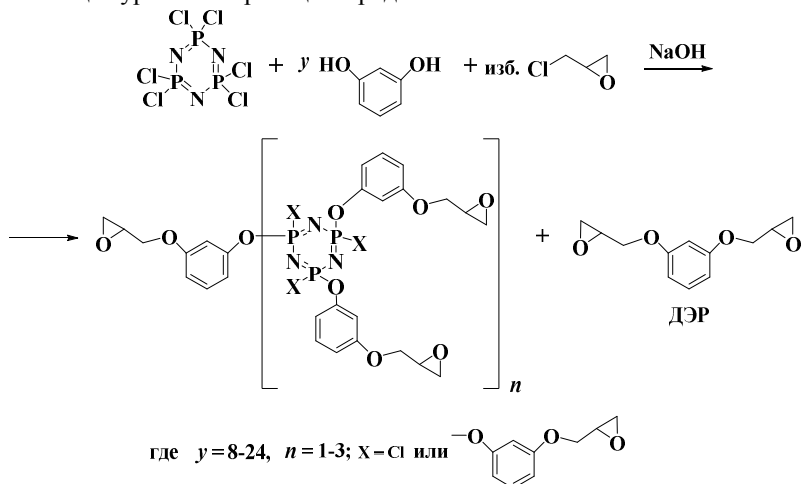
В настоящей работе исследован синтез фосфазенсодержащих эпоксирезорциновых олигомеров (ФРЭО) одностадийным способом.

В качестве дифенола использован резорцин, поскольку эпоксидные смолы на его основе характеризуются повышенными физико-

механическими свойствами, самой низкой вязкостью среди всех промышленных эпоксидных смол, высокой реакционной способностью, а также повышенным значением ударной вязкости, что немаловажно для полимерных композиционных материалов [1].

Для исследования, был выбран способ, разработанный на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева [2], в котором при температуре 65-70°C индивидуальные циклохлорфосфазены (например, ГХФ) или смесь этих гомологов взаимодействует с дифенолами в большом избытке ЭХГ, выступающего в роли реагента и растворителя.

Общее уравнение реакции представлено на схеме



Ранее на примере фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола А было показано, что для исключения гелеобразования в высокофункциональных системах  $A_2+B_6$  (дифенол : ГХФ) предпочтительно использовать дифенол в количестве, обеспечивающим не менее чем двукратный избыток гидроксигрупп, по отношению к связям P-Cl [3, 4].

На первом этапе, взаимодействие ГХФ и резорцина в избытке ЭХГ было осуществлено по условиям патента [2] (опыт № 2; в таблице 1). Соотношение ГХФ : резорцин было выбрано 1:16 для того, чтобы содержание фосфора в конечном продукте соответствовало патенту [2] и составляло ~3 масс.%. Полученный в таких условиях ФРЭО представляет собой прозрачную, высоковязкую жидкость коричневого цвета.

Низкий выход и эпоксидное число полученных ФРЭО и окрашивание продуктов реакции свидетельствует о том, что предложенная в патенте методика не в полной мере является подходящей для синтеза ФРЭО и требует доработки.

Известно, что промышленные способы получения диглицидилового эфира резорцина характеризуются повышенными температурами синтеза (в сравнении с диановыми эпоксидными олигомерами) и длительным постепенным введением дегидрохлорирующего агента, чтобы предотвратить побочные реакции с участием резорцина в щелочной среде.

Ввиду вышеизложенного, синтез проводили при температурах 90, 100°C и температуре кипения реакционной массы (116°C).

Как видно из таблицы 1, при температуре синтеза 116°C, продолжительности 30 мин и одновременном введении твердой щелочи, выход ФРЭО составляет 50-75% и мало зависит от соотношения ГХФ : резорцин, в то время как эпоксидное число растет с увеличением указанного соотношения из-за повышенного содержания в ФРЭО органического компонента (эпоксидное число диглицидилового эфира резорцина равно 39%).

Таблица 1. Условия реакции ГХФ, резорцина и эпихлоргидрина, выход и эпоксидное число ФРЭО. Одновременное введение NaOH, мольное соотношение ГХФ : резорцин 1 : 16.

Опыт №	T, °C	Время, мин	Выход, %	Эпоксидное число, %
1*	116	30	46	14.8
2	65	90	58	19.9
3	90	30	71	15.8
4	100	30	55	20.2
5	116	15	75	21.6
6	116	30	69	22.2
7	116	45	75	21.4
8	116	60	68	21.9
9**	116	30	70	27.3

\* мольное соотношение ГХФ : резорцин 1 : 12, \*\* тоже 1 : 24

Однако при постепенном введении щелочи (таблица 2) для одинаковых соотношений ГХФ : резорцин и прочих равных условиях и выход и эпоксидное число образующихся ФРЭО оказываются существенно выше (опыты № 1 и № 12 или № 6 и № 13 таблиц 1 и 2).

Независимо от мольного соотношения ГХФ : резорцин, оптимальной для достижения приемлемого выхода образующихся ФРЭО оказалась температура кипения реакционной массы ~116°C (которая близка к температуре кипения эпихлоргидрина), при 30-минутной продолжительности процесса. Через 30 минут от начала реакции характер ЯМР<sup>31</sup>P и <sup>1</sup>H спектров реакционной смеси не изменяется.

Таблица 2. Условия реакции ГХФ, резорцина и эпихлоргидрина, выход и состав продуктов. Порционное введение твердого NaOH, 116°C, 30 мин.

Опыт №	Мольное соотношение ГХФ : резорцин	Выход, %	Содержание, масс.% *				
			эпоксидных групп	ОН-групп	фосфора	хлора	фосфазенового компонента
10	1 : 8	61	5.5/28.5	-	6.8/5.6	10.8/2.6	73.1/60.0
11	1 : 10	71	14.5/30.6	-	4.8/4.4	8.3/2.3	51.3/47.3
12	1 : 12	77	21.0/32.0	2.2	4.0/3.7	4.4/2.1	42.5/39.8
13	1 : 16	89	28.6/32.9	2.0	3.0/2.7	2.4/1.9	31.6/29.0
14	1 : 24	90	29.6/35.2	0.6	2.0/1.8	1.9/1.7	21.2/19.1

\* в числителе найдено, в знаменателе – вычислено

Как и в случае диановых эпокси фосфазеновых олигомеров [3, 4], фосфазеновая фракция ФРЭО содержит преимущественно соединения с 1-2 незамещенными атомами хлора в трифосфазеновом цикле. Об этом свидетельствует наличие на ЯМР <sup>31</sup>P спектрах (рисунок 1) сигналов атомов фосфора, относящихся к тетра- (система АВ<sub>2</sub> с цис-транс изомерией, δ<sub>p</sub> = 19.4 dd, 4.2 tt) и пента-замещенным (система АВ<sub>2</sub>, δ<sub>p</sub> = 21.2 t, 6.2 d) тримерным циклам. Малоинтенсивный синглетный сигнал δ<sub>p</sub> = 7.9 м.д. в спектрах ЯМР <sup>31</sup>P свидетельствует о незначительном содержании в ФРЭО гекса-замещенных циклотрифосфазеновых соединений.

В указанных выше условиях (116°C, 30 мин) при одновременном введении в систему всех реагентов выход ФРЭО колеблется в пределах 55-57% (таблица 1), при этом эпоксидное число изменяется в соответствии с избытком резорцина, достигая максимального значения 27% при мольном соотношении ГХФ : резорцин 1:24 (таблица 1).

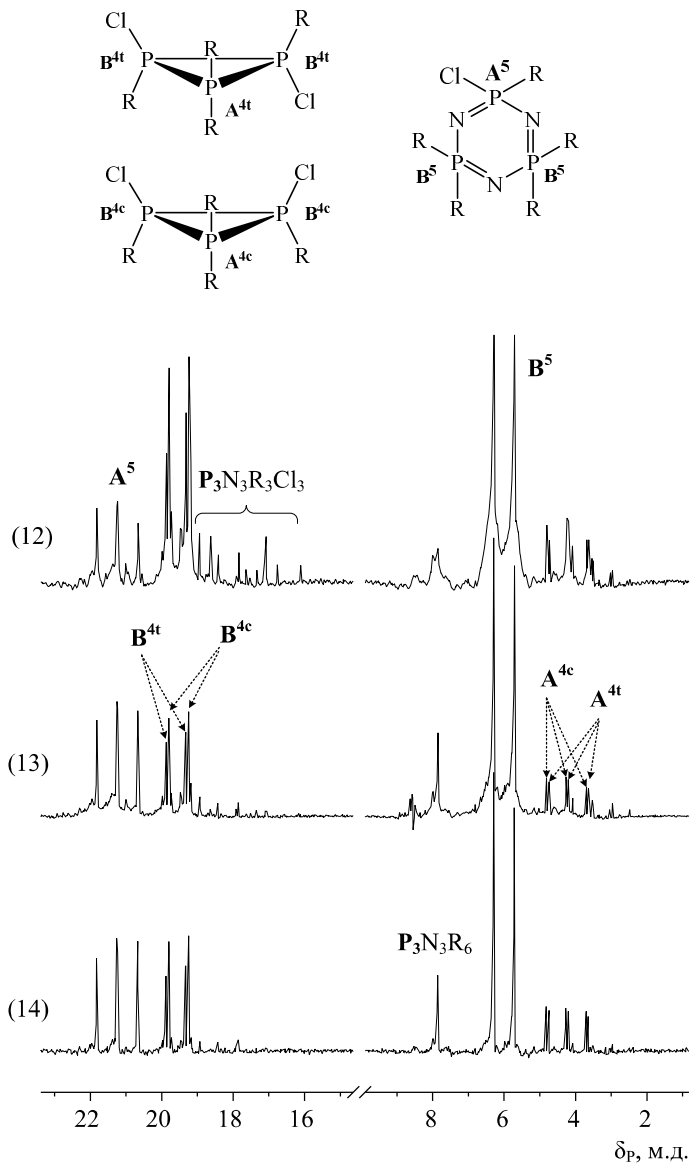
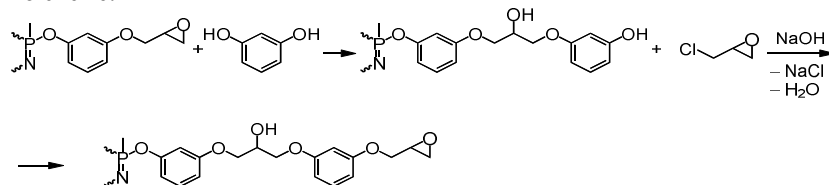


Рисунок 1. ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектры ФРЭО 12, 13 и 14 (таблица 2)



Аналогичная картина наблюдается и при постепенном введении щелочи в реакционную смесь (таблица 2), хотя при мольных соотношениях ГХФ : резорцин 1:12, 1:16, 1:24 несколько повышается общий выход олигомера и существенно, на 10-20%, эпоксидное число. Последнее свидетельствует о возрастании при дробном введении щелочи доли, как непосредственного взаимодействия эпихлоргидрина с фенольными группами резорцина и образующихся гидроксиарилоксифосфазенов, так и реакции дегидрохлорирования промежуточных хлоргидринных групп. Анализ  $^1\text{H}$  ЯМР спектров ФРЭО (рисунок 2) подтверждает наличие в составе обеих фракций, кроме оксирановых циклов, также хлоргидринных (ХГ) и небольших количеств 2,3-дигидроксипропильных групп (ДГ) и 2-гидроксипропиленовых мостиков.

Наличие последних свидетельствует о протекании взаимодействия по схеме:



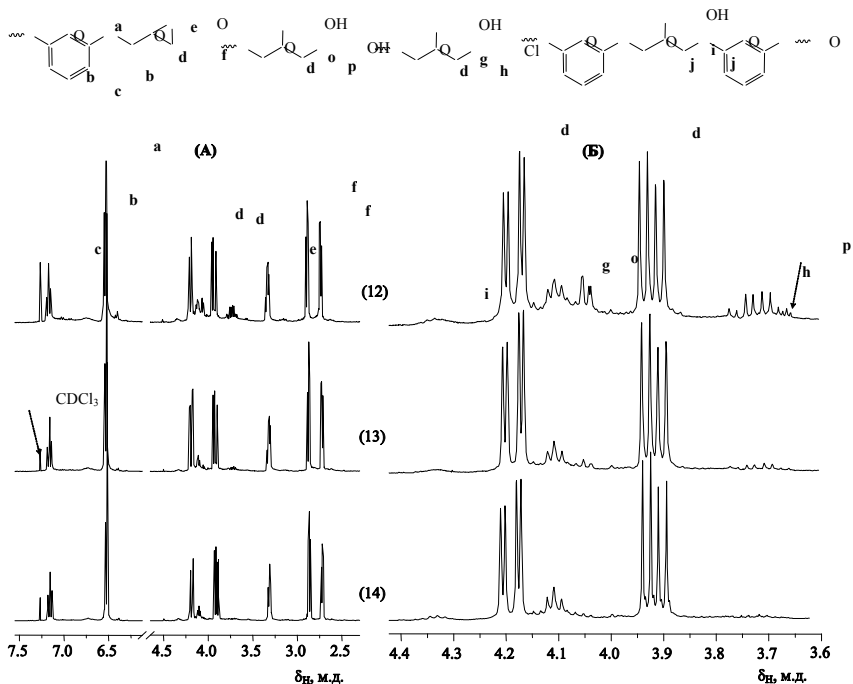


Рисунок 2. ЯМР <sup>1</sup>H-спектры ФРЭО 12, 13 и 14 (таблица 2) с отнесением сигналов протонов различных групп (А) и увеличенная область с химическим сдвигом  $\delta_{\text{H}} = 3.6 - 4.4$  м.д. (Б)

О количественном содержании ХГ и ДГ групп в составе ФРЭО можно судить по MALDI-TOF масс-спектрам (рисунок 3), отнесение основных пиков которых к предполагаемым брутто-формулам соединений приведено в таблицах 3 и 4.

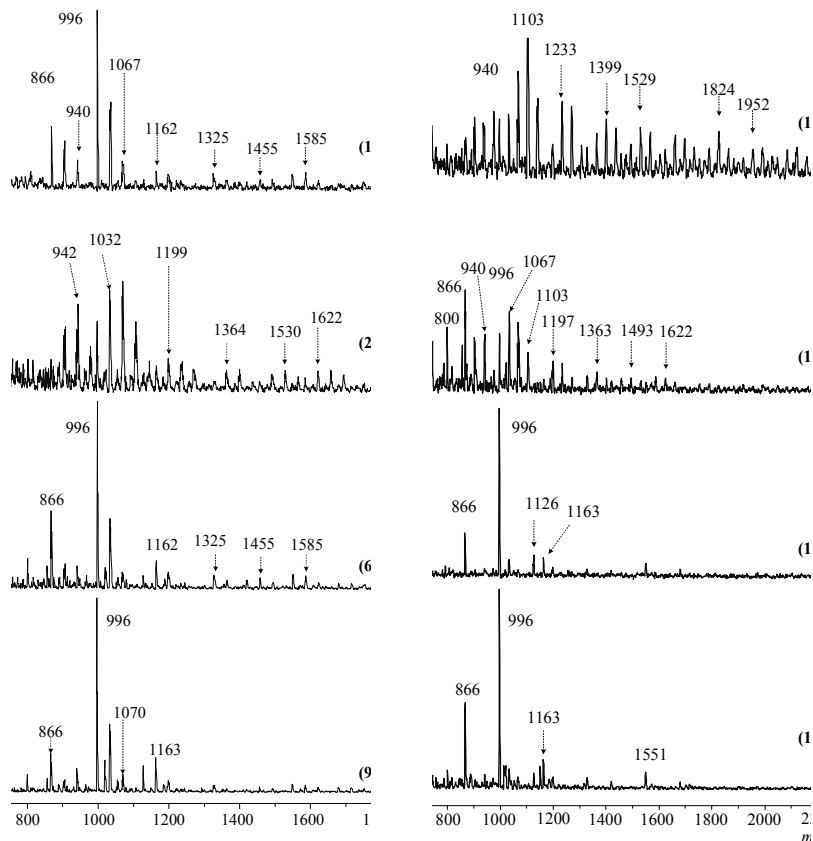


Рисунок 3. MALDI-TOF масс-спектры ФРЭО, синтезированных при мольном соотношении ГХФ : резорцин 1 : 16 (1, 6, 13), 1 : 12 (2, 12), и 1 : 24 (9, 14), при температурах 65°C (1) и 116°C (2-14), продолжительности 90 мин (1) и 30 мин (2-14) и одновременном (1-9) и постепенном (10-14) введении NaOH. Номера спектров соответствуют номерам образцов по таблицам 1 и 2.

Таблица 3. Брутто-формулы соединений с одним трифосфазеновым циклом  $P_3N_3Cl_{6-n}(OArOX)_n$  и их относительное содержание в фосфазеновой фракции ФРЭО по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Значения и количество радикалов X в брутто-формуле			Расчетная молекулярная масса	Значения m/z пиков на MALDI-TOF спектрах продуктов опытов табл. 1 и 2, в скобках – относительная интенсивность пика, %															
				Порционное введение NaOH (табл. 2)				Одновременное введение NaOH (табл. 1)											
				№14	№13	№12	№11	№9	№6	№1	№2								
Gly	Gly'	XI																	
тетразамещенные циклотрифосфазены ( $n = 4$ )																			
4			867	867 (26.4)	866 (14.0)	866 (21.2)		866 (17.5)	866 (8.2)					866 (14.2)					
3	1		1033		1033 (3.0)														
3		1	903			904 (9.5)	904 (3.7)					904 (5.1)	904 (8.5)						
2		2	939			940 (7.2)	940 (5.5)		940 (3.5)	942 (6.0)	940 (5.0)								
1	1	2	1106			1103 (4.9)	1103 (9.4)					1106 (6.1)							
1		3	976				976 (5.2)												
	1	3	1142				1141 (6.8)												
пентазамещенные циклотрифосфазены ( $n = 5$ )																			
5			996	997 (65.0)	996 (75.1)	997 (12.5)		996 (40.9)	996 (45.1)	996 (10.0)	996 (29.4)								
4	1		1162	1163 (3.9)	1163 (3.2)			1163 (6.7)	1163 (7.5)		1162 (3.5)								
3	2		1329	1328 (0.6)		1325 (2.3)		1326 (1.5)	1326 (0.7)		1325 (2.5)								
4		1	1033			1033 (10.6)	1032 (3.6)	1034 (21.5)	1034 (19.1)	1034 (27.3)	1032 (17.6)								
3	1	1	1199					1197 (1.9)	1054 (2.9)	1199 (2.5)	1197 (3.7)								
2	2	1	1365			1363 (3.2)	1363 (2.5)	1362 (0.9)		1364 (2.1)	1361 (1.0)								
3		2	1069	1068 (0.9)		1067 (9.1)	1068 (7.5)			1070 (3.3)	1068 (28.5)	1067 (5.2)							
2	1	2	1235			1233 (3.5)	1233 (6.3)				1233 (2.6)								

Значения и количество радикалов X в брутто-формуле			Расчетная молекулярная масса	Значения m/z пиков на MALDI-TOF спектрах продуктов опытов табл. 1 и 2, в скобках – относительная интенсивность пика, %							
				Порционное введение NaOH (табл. 2)				Одновременное введение NaOH (табл. 1)			
Gly	Gly'	XI		№14	№13	№12	№11	№9	№6	№1	№2
гексазамещенные циклотрифосфазены (n = 6)											
6			1126	1127 (1.7)	1127 (2.8)				1127 (5.0)		
3	2	1	1495			1493 (0.8)	1491 (3.5)			1492 (2,2)	1491 (1,0)
4		2	1199			1197 (4.1)	1197 (3.4)				
Итого доля соединений с одним циклотрифосфазеновым циклом в фосфазеновом компоненте, % *				(98.3)	(98.0)	(91.4)	(57.5)	(91.0)	(96.2)	(92.5)	(91.7)

\* остальное – соединения, содержащие по два соединенных m-диоксифениленовым радикалом трифосфазеновых цикла.

Здесь и в таблице 4 обозначения радикалов:

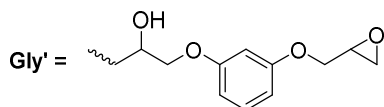
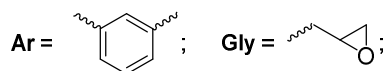
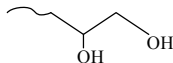


Таблица 4. Соединения с двумя трифосфазеновыми циклами, содержащиеся в продукте реакции ГХФ и резорцина (опыт 11, таблица 2) с брутто-формулой  $P_3N_3Cl_{5-n}(OAgOX)_n-OAgO-P_3N_3Cl_{5-m}(OAgOX)_m^*$

n	m	Значение и количества радикалов X в брутто-формуле				Молекулярная масса (вычислено)	Пики на MALDI-TOF спектрах	
		Gly	Gly'	XГ	ДГ**		m/z	Относительное содержание, %
2	2	3			1	1269	1269	6.0
3	2	4			1	1399	1399	4.9
3	2	3		1	1	1436	1435	3.8
3	3	5			1	1529	1529	3.8
3	3	4		1	1	1565	1566	1.7
3	3	3		3		1620	1621	1.5
4	3	6			1	1659	1658	3.3
4	3	4	2			1991	1988	2.4
4	3	5		1	1	1695	1693	2.8
4	3	4	1	1	1	1861	1860	1.6
4	3	2	2	3		2082	2081	1.6
4	3	4		2	1	1731	1731	1.5
4	4	7			1	1788	1788	0.9
4	4	6	1		1	1954	1952	2.5
4	4	6		1	1	1825	1824	1.7
2***	1	2	2		1	2116	2117	1.3
3***	1	3	2		1	2246	2246	1.2
								Σ 42.5

\* распределение остаточного хлора по циклам – условное

\*\* ДГ



\*\*\* соединения с тремя фосфазеновыми циклами

Однако, интерпретация лазерных масс-спектров затруднена, так как незавершенное дегидрохлорирование и олигомеризация боковых групп приводит к образованию в числе прочих соединений ряда структурных изомеров фосфазенов, имеющих одинаковые брутто-формулы, элементный состав и молекулярную массу (например,  $m/z = 1033$  у

соединений I-a и I-b и  $m/z = 1162$  у соединений II-a и II-b), но разное число замещенных атомов хлора в фосфазеновом цикле (рисунок 4).

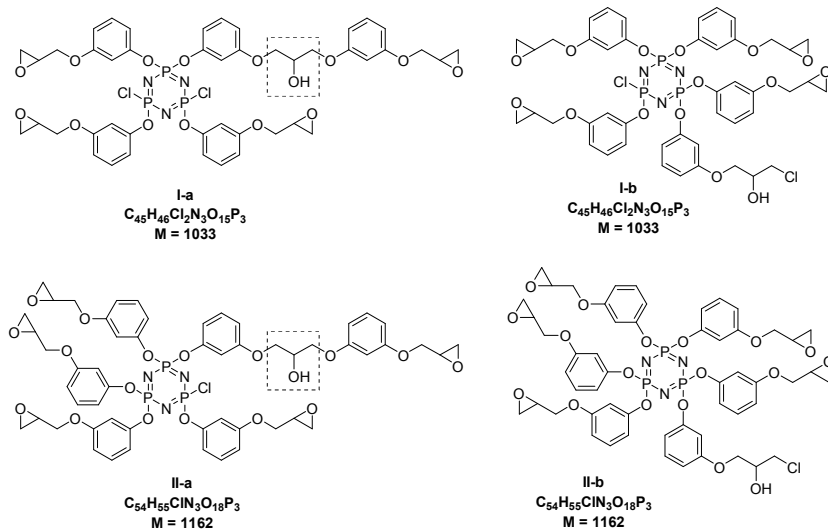


Рисунок 4. Структурные изомеры фосфазеновых эпокси соединений

По данным  $^1H$  ЯМР спектров, содержание 2-гидроксипропиленовых мостиков (обведены на рис. 4 пунктирными прямоугольниками) невелико и мало зависит от соотношения ГХФ : резорцин. Заметно выше содержание хлоргидринных групп, которое возрастает при уменьшении количества резорцина на 1 моль ГХФ. Это свидетельствует, вероятно, о существенной доле соединений **I-b** в продуктах реакции. Наличие заметного количества хлоргидринных групп, может быть связано с природой эпоксидных олигомеров на основе резорцина, т.к. промышленно выпускаемая эпоксидная смола на основе резорцина марки «УП-637», может содержать по паспорту до 1.2% омыляемого хлора.

Анализ MALDI-TOF масс-спектров также позволяет установить наличие в составе ФРЭО незначительного количества соединений, молекулы которых содержат соединенные диоксифениленовым радикалом два частично замещенных трифосфазеновых цикла. Доля таких соединений в большинстве случаев составляет 2-9% и только для продуктов, синтезированных при порционном введении щелочи и мольном соотношении ГХФ : резорцин 1:10, составляет 40%. В таблице

4 приведено вычисленное по MALDI-TOF-масс-спектрам содержание соединений с двумя фосфазеновыми циклами.

При внешней сложности лазерных масс-спектров и их кажущихся различиях можно отметить следующие моменты:

- более сложный состав ФРЭО образующихся при мольных соотношениях ГХФ : резорцин = 1 : 12 и присутствие в их составе соединений, молекулы которых содержат по два трифосфазеновых цикла ( $m/z > 1200$ );

- наличие в составе фосфазеновых фракций олигомеров, синтезированных при соотношении ГХФ : резорцин  $> 1 : 12$ , преимущественно тетра ( $m/z = 866$ ) и пентаэпоксидных ( $m/z = 996$ ) производных с преобладающим содержанием последних;

- незначительное количество или практически полное отсутствие в составе ФРЭО гекса(3-глидилоксифенокси)циклотрифосфазена ( $m/z = 1126$ ).

Наиболее однородным по составу фосфазеновой фракции являются ФРЭО, синтезированные при мольном соотношении ГХФ : резорцин 1:16 и 1:24, особенно в случае дробного дозирования твердой щелочи (рисунок 3, спектры 13 и 14). При соотношении 1:24, в фосфазеновой фракции присутствует преимущественно тетра- ( $m/z = 866$ ) и пентазамещенные ( $m/z = 996$ ) эпоксифосфазены.

Молекулярная масса и ММР синтезированных ФРЭО (таблица 2, опыты 12, 13, 14) были оценены методом гель-проникающей хроматографии.

Как видно из рисунка 5, коэффициент полидисперсности ( $D$ ) и средневесовая молекулярная масса эпоксифосфазенов ( $M_w$ ) увеличиваются с уменьшением соотношения ГХФ : резорцин. Стоит отметить, что при соотношении 1:12 наблюдается заметное увеличение площади основного пика, относящегося к низкомолекулярным эпоксирезорциновым олигомерам, тогда как для других соотношений среднечисловая молекулярная масса основного пика близка к массе диглицидилового эфира.

Данные ММР эпоксифосфазенов хорошо коррелируют с эпоксидными и гидроксильными числами эпоксифосфазенов, полученных при выбранных соотношениях.



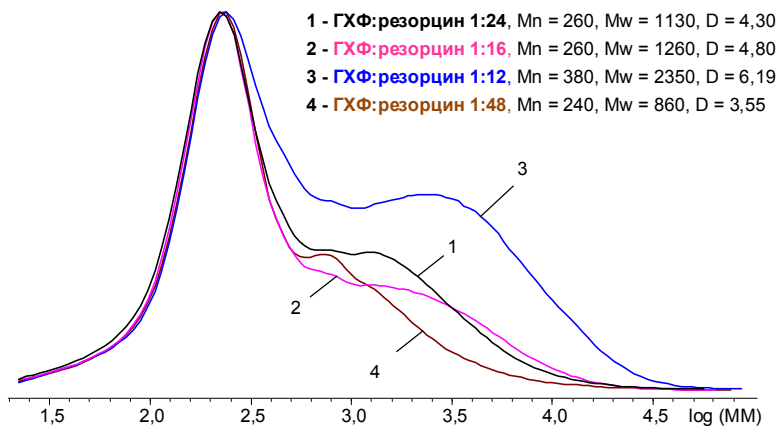


Рисунок 5. Кривые ММР эпокси фосфазенов, нормированные по высоте основного пика.

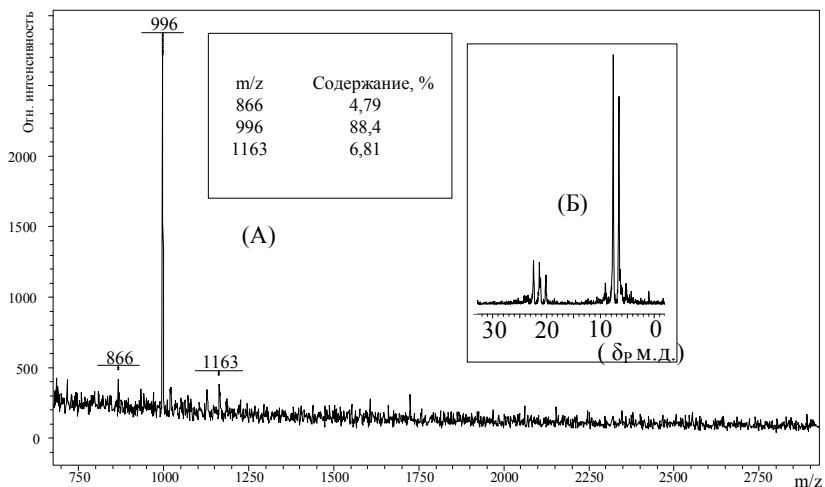


Рисунок 6. MALDI-TOF масс-спектр (А) и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр (Б) олигомера синтезированного, полученных при соотношении ГХФ : резорцин 1:48 (116°C, 30 минут).

Увеличение количества резорцина выше 24 молей на 1 моль ГХФ не приводит к увеличению степени замещения атомов хлора в ГХФ. Даже при соотношении ГХФ : резорцин равном 1:48, основным эпокси фосфазеном по-прежнему является пентазамещенное

производное ( $m/z = 996$ ), с незначительным содержанием тетра- и гексазамещенных циклов (рисунок 1).

Как следует из вышеизложенного для синтеза ФРЭО предпочтительно использовать порционное (дробное) введение щелочи, а наиболее оптимальное соотношение ГХФ : резорцин находится в интервале от 1:24 до 1:16, при котором достигаются содержание фосфора от 2 до 3 масс.%, эпоксидное число 29-30% и минимальное содержание остаточного хлора 2.2-2.7% (таблица 5).

Таблица 5. Значения вязкости ФРЭО, полученного при мольном соотношении ГХП: резорцин 1: 16.

Тип олигомера	Значение вязкости (Па·с) от температуры (°C)				
	20	40	50	60	70
Эпоксидный олигомер на основе дифенилолпропана	5.83	0.86	0.32	0.13	0.06
Эпоксифосфазеновый олигомер на основе дифенилолпропана [4, 5]	-	130	25	6	2
ФРЭО	2.43	1.94	0.66	0.29	0.15

Значения вязкости ФРЭО оказались ниже, чем у соответствующего фосфазен-содержащего дианового аналога [4, 5] и близки к таковым для обычных промышленных олигомеров.

#### Список литературы

1. *Сорокин В.П., Бобылев В.А., Еселев А.Д.* Эпоксидные смолы на основе резорцина и его производных // Клеи. Герметики. Технологии. 2007. № 2. С. 2.
2. Патент РФ № 2537403 03.07.2013.
3. *Sirotin I.S. et al.* Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers // Polym. Sci. Ser. B. 2014. Vol. 56. № 4. P. 471–476.
4. *Brigadnov K.A. et al.* Epoxy oligomers modified with epoxyphosphazenes // Polym. Sci. Ser. B. 2016. Vol. 58, № 5. P. 549–555.
5. *Simonov-Emel'yanov I.D. et al.* Rheological and rheokinetic properties of phosphazene-containing epoxy oligomers // Polymer Science - Series B. 2016. Vol. 58, № 2. P. 168–172.

## СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ И ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С УЗКИМ ММР ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ПО СХЕМЕ $B(B_n)_n + AB$

Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю.

*Институт синтетических полимерных материалов им.*

*Н.С.Ениколопова РАН, Москва, Россия*

E-mail: kuznetsov@ispm.ru

Звездообразные полимеры (ЗП) привлекают к себе возрастающий интерес. Это связано, прежде всего, с тем, что звездообразная форма макромолекул предоставляет большие возможности для молекулярного конструирования функциональных полимеров и реакционных олигомеров: можно варьировать количество, длину и структуру лучей, количество и тип функциональных групп, гидрофобно-липофильный баланс лучей и т.д. Ядром для ЗП может служить мультфункциональное низкомолекулярное соединение или сверхразветвленный реакционный олигомер общей формулы  $B_n$ , где  $B$  – функциональные группы, а  $n \geq 2$ . В литературе описан синтез звезд разной структуры: блок-сополимерных, «микто-арм-», дендритных, звезд со структурой типа «ядро-оболочка» и т.д. Большим достоинством ЗП является относительная простота синтеза, что выгодно отличает их от, например, дендримеров. Результаты исследований в области полимерных звезд обобщены в ряде обзоров [1-3].

В большинстве работ для формирования лучей в ЗП используется методология контролируемой цепной полимеризации – анионной или радикальной. При этом применяются подходы: «core first» («рост от разветвляющего центра»), «grafting onto» («присоединение предварительно выращенных боковых цепей к разветвляющему центру»), и др. Характерной особенностью ЗП, полученных цепной полимеризацией, является узкое молекулярно-массовое распределение (ММР,  $M_w/M_n=1.1$ ) [1-3].

Что касается ЗП с лучами из полимеров поликонденсационного типа, здесь до последнего времени прогресс был значительно более скромным. ЗП с лучами из алифатических сложных полиэфиров можно получить методом цепной полимеризации с раскрытием цикла [3], например, лактида, однако круг таких объектов весьма ограничен.

Возможность использования для получения ЗП реакций ступенчатого роста цепи впервые была продемонстрирована в работах Yokozawa с сотр. [4]. Предложенный указанными авторами метод т.н. «цепной поликонденсации» реализуется в случае, если имеется малоактивный мономер  $A'B'$  с функциональными группами, не

способный сам вступать в автополиконденсацию, но способный, тем не менее, реагировать с активными группами многофункционального «инициатора»  $V_n$ . При конденсации мономера  $A'B'$  с группой «инициатора» – вследствие изменения мезомерного эффекта концевая группа звена  $B'$  становится активной. Реакция присоединения мономера  $A'B'$  повторяется снова и снова и приводит к образованию ЗП с узким ММР. Средняя молекулярная масса лучей определяется мольным соотношением  $A'B'/V_n$ .

Применение описанного выше эффекта активации концевой группы в синтезе звезд [4] с узким ММР является одним из вариантов реализации более общего подхода [5-8], разработанного ранее Yokozawa [4] и другими авторами для получения хорошо охарактеризованных поликонденсационных полимеров линейного строения: полиамидов, полиэфиров, полиэфирсульфонов. Различие заключается только в том, что при синтезе ЗП используется полифункциональный, а при синтезе линейных полимеров – монофункциональный инициатор. Подход, основанный на «эффекте активации», применен также для получения блок- и привитых сополимеров [9-12]. Такая методология синтеза хорошо охарактеризованных полимеров и олигомеров предполагает использование только специально синтезированных мономеров  $A'B'$  определенной структуры (рис. 1) [8], для которых можно ожидать резкого изменения мезомерного эффекта в ходе реакции конденсации. Это является существенным ограничением данного подхода.

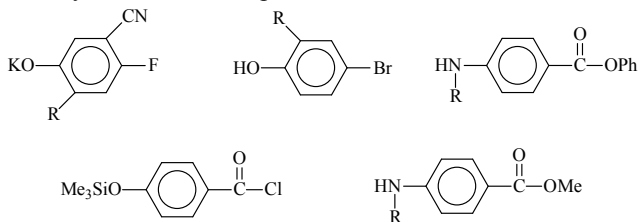


Рис. 1. Примеры  $A'B'$  мономеров, использованных для получения хорошо охарактеризованных полимеров методом «цепной поликонденсации».

Для случая, когда реакционная способность концевой группы  $B$  не изменяется в ходе присоединения мономера  $AB$  к инициатору, Yokozawa с сотр предложили другой вариант проведения реакции – т.н. «двухфазный метод». Он заключается в проведении процесса «цепной поликонденсации» в гетерогенной системе, в которой «инициатор»

изначально находится в одной фазе, а АВ мономер – в другой [5, 8]. В результате перераспределения мономера АВ между фазами, он попадает в реакционную фазу в очень низкой концентрации. Это обеспечивает его преимущественную конденсацию с «инициатором» по сравнению с автополиконденсацией.

Условия, необходимые для реализации селективного роста цепи на «инициаторе» можно формализовать с точки зрения кинетики процесса следующим образом: для синтеза хорошо охарактеризованных полимеров должны быть созданы условия, в которых скорость реакции присоединения АВ мономера к «инициатору» была бы выше, чем скорость автополиконденсации. Из этой простой формулировки, впервые высказанной в качестве предположения в работе [13] следует, что достичь желаемого эффекта, вероятно, можно более простым методом, а именно медленным добавлением АВ мономера в гомогенную реакционную систему, содержащую «инициатор».

В настоящем обзоре обобщены результаты выполненных нами работ [14-16] с целью экспериментальной проверки возможности получения хорошо охарактеризованных звезд без эффекта «активации концевой группы» – методом медленного добавления мономера АВ к раствору трех – или четырех-функционального «инициатора». В качестве центрального мультифункционального ядра при получении полиимидных звезд нами использованы следующие соединения: триамин – 2,4,6- трис(4-аминофенокситолуол) **I** [14], тетраамины 1,4-фенилен-бис-(4-окси-1,3-фенилендиамин) **II** [15], **III a,b** (рис. 2).

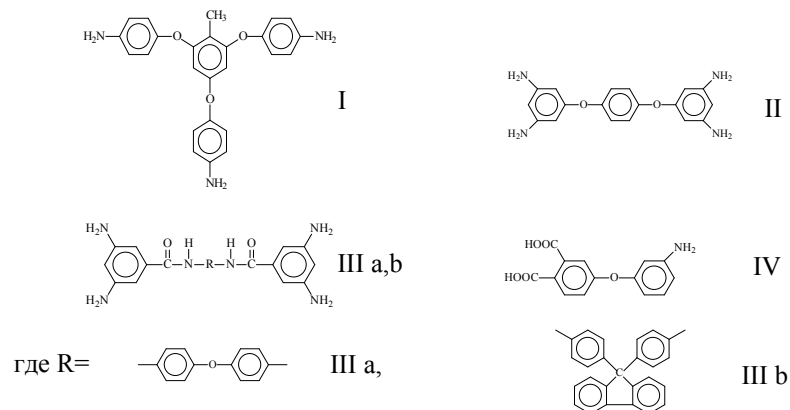


Рис. 2. Структурные формулы три- (**I**) и тетрааминов (**II**, **III a,b**), использованных в качестве мультифункциональных ядер («инициаторов») и мономера **IV**.

Тетраамины **III a,b** получены конденсацией 3,5-диамино-бензойной кислоты с 4,4'-оксидианилином и 9,9-дианилинфлуореном в присутствии системы трифенилфосфит – пиридин [16].

Отметим, что аминогруппы в выбранных молекулах находятся достаточно далеко от друга: в случае **I** – в разных ароматических кольцах, в случае тетрааминов - в мета-положении относительно друг друга. Это предполагает отсутствие большого различия в их реакционной способности, что весьма важно для получения симметричных полиимидных звезд.

В качестве исходного мономера АВ применяли 3-амино-феноксифталевою кислоту **IV** (рис. 2). Брутто-схема процесса получения трех- и тетралучевых звездообразных олигоимидов (ЗОИ) представлена на рис. 3 на примере взаимодействия мономера **IV** с триамином **I** (ЗОИ **I**).

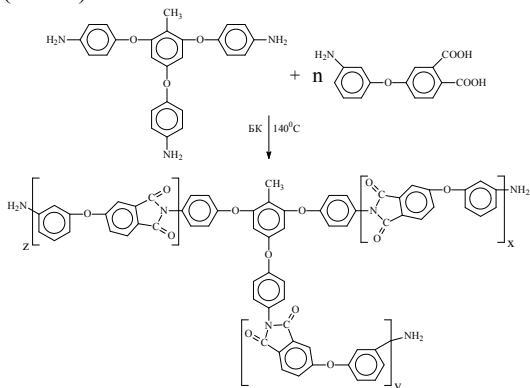


Рис. 3. Схема процесса получения 3-х лучевых полиимидных звезд ЗОИ-I с концевыми аминогруппами.

Механизм автополиконденсации мономера **IV** в расплаве бензойной кислоты (БК) изучен нами ранее в работе [17]. Согласно данным ИК-спектроскопии, в твердом состоянии мономер **IV** находится в цвиттер-ионной форме. При его растворении в расплавленной БК при 140°C он частично переходит в «открытую» форму. Далее происходит дегидратация фрагмента фталевого кислоты с образованием фрагмента фталевого ангидрида. Последний вступает в реакцию с аминогруппой; автоциклополиконденсация АВ происходит за несколько часов с образованием полностью имидизованного высокомолекулярного полиэфиримида [18]. Примечательно, что стадия образования амидокислоты в данных условиях кинетически «исчезает». Это происходит из-за низких значений константы равновесия  $K_p=10-20$

л/моль [17] в сочетании с катализом БК прямой и обратной реакции образования полиамидокислоты. Скорость определяющей стадией всего процесса является имидизация, которая в этих условиях необратима, так как пары воды эффективно удаляются из системы при продувании реактора даже слабым током инертного газа – в отличие от синтеза в амидных растворителях.

Одностадийная высокотемпературная каталитическая (со)поликонденсация в расплаве БК ранее была применена нами для синтеза гомополиимидов разной структуры [18], статистических и блок-сополиимидов по схеме  $A_2+B_2$ , [19-21], а также сверхразветвленных (СВР) сополиимидов [22-24] по схеме  $B_3(B_4)+A_2$ .

Для получения 3-х- и 4-х- лучевых звездообразных олигомеров (ЗОИ) на инициаторах I-IIIa,b (соответственно, ЗОИ I- III a,b) мономер IV постепенно добавляли к «инициатору» I-III a,b, предварительно растворенному в расплаве БК при 140°C. Синтез проводили при перемешивании при различных общих мольных соотношениях IV/«инициатор». Благодаря медленному введению мономера IV, процесс синтеза проходил в условиях, когда концентрация аминогрупп исходного триамина (тетраамина) или звездообразного трех-(четырёх)-функционального растущего олигомера намного превышала текущую концентрацию аминогрупп мономера IV, что способствовало его расходованию только на образование лучей ЗОИ. В ИК-спектре проб, выделенных из реакционной смеси при разной длительности процесса, появляются полосы, характерные для несимметричных и симметричных колебаний  $C=O$  в имидных циклов 1720, 1780  $cm^{-1}$ . Полосы, характерные для функциональных групп инициатора, полностью исчезают.

Результаты характеризации конечных продуктов представлены в Таблице 1. Из нее следует, что с увеличением исходного соотношения IV/«инициатор» I-IIIa повышается температура стеклования ( $T_g$ ). Образцы ЗОИ-I, полученные при соотношении IV/I равном 40:1 (ЗОИ-I-40 и ЗОИ I-100, соответственно) проявляют пленкообразующую способность (при отливке пленок из хлороформа). В то же время, эти образцы лишь частично растворимы в ДМСО - отличие от более низкомолекулярных ЗОИ этой серии.

На рис. 4а приведены  $^1H$  ЯМР-спектры исходного триамина I и продуктов его поликонденсации с мономером IV -ЗОИ I-10 и ЗОИ I-40.

В  $^1H$ -ЯМР-спектре исходного триамина I (рис. 4а, спектр 1) наблюдаются сигналы в области 5.0 м.д. и 2.08 м.д, отнесенные к протонам аминогрупп и метильного заместителя в ароматическом ядре, соответственно. В области 6.3-6.7 м.д. находятся сигналы

ароматических протонов. По сравнению со спектром исходного триамина, в спектрах олигомеров (рис. 4а, спектры 2 и 3) сигнал протонов аминогрупп (5,4 м.д.) смещается в область слабых полей, так как изменяется структура концевых фрагментов. Сигналы ароматических протонов фрагмента триамина смещаются в область слабых полей 7-8 м.д. из-за влияния имидных групп. В области 6.3-6.5 м.д. остаются сигналы малой интенсивности, соответствующие ароматическим протонам концевых фрагментов.

Таблица 1. Характеристики 3-х и 4-х лучевых олигоимидов (ЗОИ I-III), полученных при разных мольных соотношениях IV/«инициатор»

Образец ЗОИ	T <sub>g</sub> , °C	Растворимость		
		ДМСО	ДМАА	Хлороформ
I-10	170	+	+	+
I-20	189	+	+	+
I-40	196	+/-	+	+
I-100	208	-	+	+
II-10	187	+	+	+
II-20	197	+	+	+
IIIa-10	200	+	+	+
IIIb-10	180	+	+	+
IIIb-20	187	+	+	+
IIIb-40	195	+	+	+

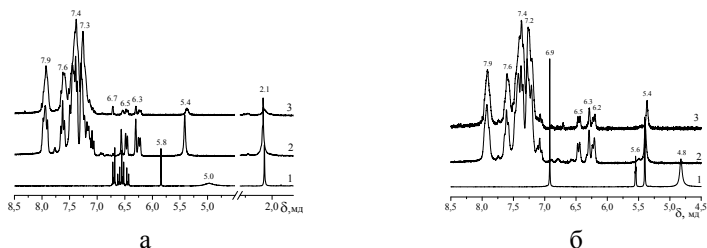


Рис. 4. <sup>1</sup>H ЯМР-спектры I (а-1), II (б-1) и продуктов их ПК с ЗАФФК при разном исходном мольном соотношении мономер IV/I(II): 10 (а-2), 40 (а-3), 10 (б-2) и 20 (б-3).

Такие же изменения наблюдаются при сравнении спектров тетрааминов и продуктов их поликонденсации с мономером IV (рис. 3б для тетрамина II). При сравнении спектров ЗОИ (рис. 4а и б, спектры 2



и 3), полученных при разных соотношениях мономер IV/«инициатор», видно, что интенсивность сигналов протонов amino-групп (а также метильных групп в случае триамина I) уменьшается с увеличением соотношения IV/ «инициатор» в исходной мономерной смеси. Интегрирование сигналов протонов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР полученных продуктов показало, что соотношение интенсивностей сигналов протонов amino-, метильной групп (для ЗОИ I) и ароматической части соответствует предполагаемой структуре олигоимидов.

На рисунке 5 приведены хроматограммы ГПХ синтезированных образцов ЗОИ. Все образцы обладают узким ММП (таблица 2), не характерным для обычных продуктов поликонденсации. При увеличении общего соотношения мономер IV/«инициатор» молекулярная масса олигомеров увеличивается. Все образцы ЗОИ содержат небольшой максимум в низкомолекулярной части хроматограммы, отнесенный к низкомолекулярным циклическим олигомерам, которые в небольшом количестве могут образоваться из соответствующих линейных олигомеров - продуктов автополиконденсации мономера IV.

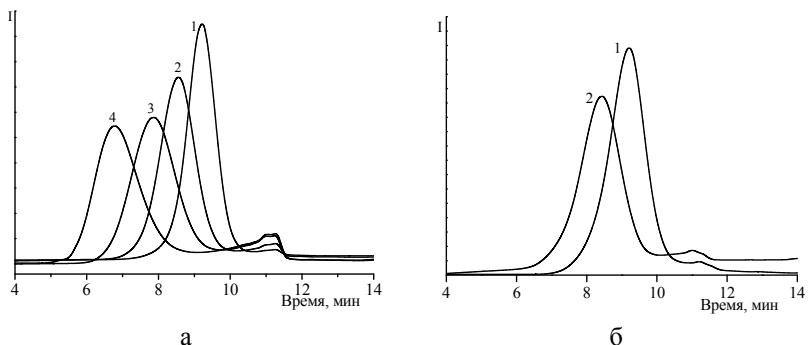


Рис. 5. Хроматограммы ГПХ звездообразных олигоимидов с разной длиной луча (а): ЗОИ I-10 (1), I-20 (2), I-40 (3), I-100 (4); (б): ЗОИ II-10 (1), II-20 (2)

На рисунке 6 для сравнения приведены хроматограммы образца ЗОИ I-100 (кривая 1) и гомополимера (поли-IV), полученного автополиконденсацией мономера IV (кривая 2) в отсутствие инициатора. Видно, что содержание высокомолекулярной фракции в образце ЗОИ I-100 существенно больше, чем у гомополимера поли-IV. Кроме того, можно сделать вывод о том, что в присутствии «инициатора» – три- или тетрамина – количество низкомолекулярных циклических олигомеров существенно снижается.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики 3-х- и 4-х-лучевых звездообразных олигомеров

Образец ЗОИ	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_w/M_n$ , (без низкомолек. фракции)
I-10	13145	11570	1.13	1.08
I-20	19794	15180	1.3	1.08
I-40	29180	16860	1.73	1.16
I-100	53349	20720	2.57	1.17
II-10	11500	14000	1.21	1.05
II-20	17300	23000	1.33	1.11
III-10	8500	14800	1.5	1.3
III b-10	11000	15000	1.4	1.23
III b-20	14000	22000	1.6	1.32
III b-40	16000	31000	1.9	1.44
поли-IV	24396	9000	2.71	-

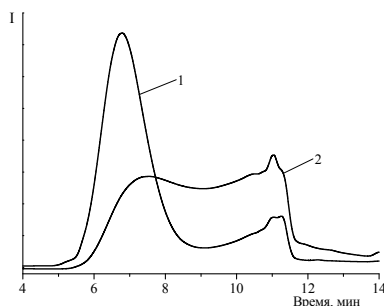


Рис. 6. Хроматограммы ГПХ звездообразного олигоимида ЗОИ I-100 (1) и гомополимера поли-IV (2).

Для проверки наличия реакционноспособных концевых аминогрупп в синтезированных ЗОИ была проведена их обработка уксусным (УА) и эндиковым ангидридом (ЭА).

Структура ацилированных продуктов исследована методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. На рисунке 7 приведены спектры образцов ЗОИ I-10, обработанных УА и ЭА (ЗОИ I-10-УА, ЗОИ I-10-ЭА, соответственно). По сравнению со спектром исходного ЗОИ I-10 (рис. 7,

спектр 1), в спектрах ацилированных продуктов исчезают сигналы протонов аминогруппы (5.4 м.д.), а также сигналы протонов ароматического цикла, ближайших к аминогруппе (6.3-6.4 м.д.), появляются сигналы протонов  $\text{-NH-}$  (10.1 м.д.) и  $\text{-CH}_3$  (2.0 м.д.) ацетамидной группы концевго звена мономера IV (рис. 7, спектр 3). В спектре (рис. 7, спектр 2) продукта ЗОИ I-10-ЭА появляются сигналы при 1.57, 3.5-3.3, 6.2 м.д., соответствующие протонам бицикла в эндиковых концевых фрагментах. Аналогичные изменения получены для ацилированных производных ЗОИ II-III а,в. Таким образом, изменения в спектрах ацилированных олигомеров соответствуют ожидаемым, что подтверждает структуру исходных ЗОИ свидетельствуют о наличии реакционных аминогрупп.

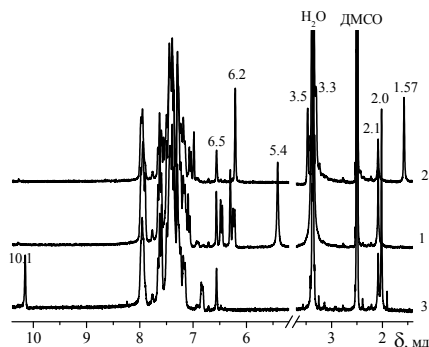


Рис. 7.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры исходного ЗОИ I-10 (1) и его ацилированных производных ЗОИ I-10-ЭА (2) и ЗОИ I-10-УА (3).

Низкие значения показателя полидисперсности синтезированных ЗОИ I-III а,в позволяют сделать предварительный вывод о том, что все или почти все функциональные группы «инициатора» прореагировали с мономером IV, и каждая аминогруппа ядра дала начало лучу. Для того, чтобы получить дополнительное независимое доказательство правильности этого вывода, сравнивали сигналы в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  модельных соединений, полученных из тетрамина II.

Были синтезированы два модельных соединения. Полностью ацилированное по всем четырем аминогруппам модельное соединение II-УА получено обработкой тетрамина II избытком уксусного ангидрида (УА). Модельное соединение ЗОИ II-4-УА синтезировано также обработкой избытком УА предварительно полученного в расплаве БК олигомера ЗОИ II-4 при соотношении IV/II, равном 4:1.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре модельного соединения II-УА (рис. 8, спектр 1), как и следовало ожидать, в области слабых полей наблюдается только

один сигнал протонов N–H при 10.0 м.д. – от четырех симметрично расположенных амидных групп, полученных из аминокрупп исходного тетрамина II (структура «б» на рис. 9).

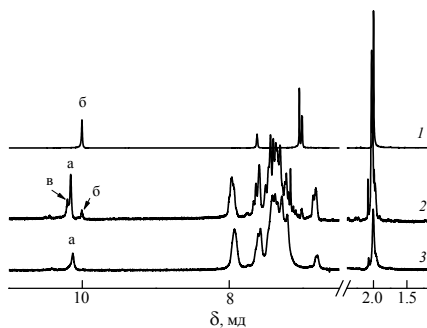


Рис. 8.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры модельных соединений II-УА (1), олигомера II-4АВ-УА (2) и ЗОИ II-10-УА (3).

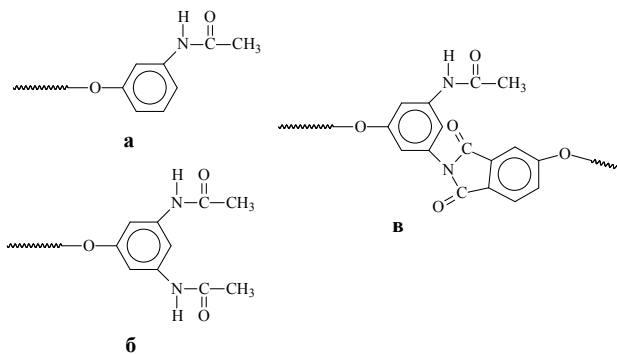


Рис. 9. Концевые фрагменты в ацилированном поизводном ЗОИ II-10-УА (а) и модельном соединении ЗОИ II-4-УА.

В спектре модельного соединения ЗОИ II-4-УА (рис. 8, спектр 2) наблюдаются три сигнала при 10.0, 10.1 и 10.2 м.д. Сигнал 10.0 м.д по аналогии со спектром модельного соединения II-УА следует отнести к протонам соседних ацетиламидных групп, находящихса в мета-положении друг к другу (структура «б» на рис. 9). Сигнал при 10.1 м.д. в спектре образца ЗОИ II-4-УА совпадает с единичным сигналом протона амидной группы в спектре ацетилпроизводного ЗОИ II-10-УА (рис. 8, спектр 3); с большой долей вероятности он может быть отнесен к протону амидной группы, образовавшейся при ацилировании аминокруппы концевго звена мономера IV (структура «а» на рис.9).

Методом исключения, сигнал при 10.2 м.д. в спектре может быть отнесен к протонам фрагмента, у которого присоединение звена мономера IV к тетрамину II прошло только по одной из двух соседних аминогрупп, находящихся в мета-положении друг к другу; вторая аминогруппа осталась свободна и доступна для ацилирования (структура «в» на рис.9).

Из анализа ЯМР  $^1\text{H}$  спектров (рис. 8) образцов ЗОИ II-10-УА и синтезированных модельных соединений II-УА и ЗОИ II-4-УА можно сделать следующие выводы. При проведении синтеза ЗОИ при небольших соотношениях мономер IV/II (4:1) даже при полной конверсии мономера IV в молекуле «инициатора» II еще остаются непрореагировавшие аминогруппы – как парные – в мета-положении друг к другу, так и единичные – в мета – положении к уже образовавшейся имидной группе. Этот факт указывает на то, что реакционная способность аминогрупп II не сильно отличается от эффективной реакционной способности концевых звеньев мономера IV. Так как указанные сигналы, соответствующие остаточным аминогруппам «инициатора», полностью исчезают при увеличении соотношения мономер IV/II от 4:1 до 10:1, можно заключить, что присоединение мономера IV к «инициатору» в этих условиях действительно прошло по всем четырем аминогруппам исходного тетрамина II. Таким образом, уже при соотношении 10:1 из каждой молекулы тетрамина II в процессе поликонденсации с мономером IV действительно образуется звездообразная макромолекула ЗОИ с четырьмя лучами.

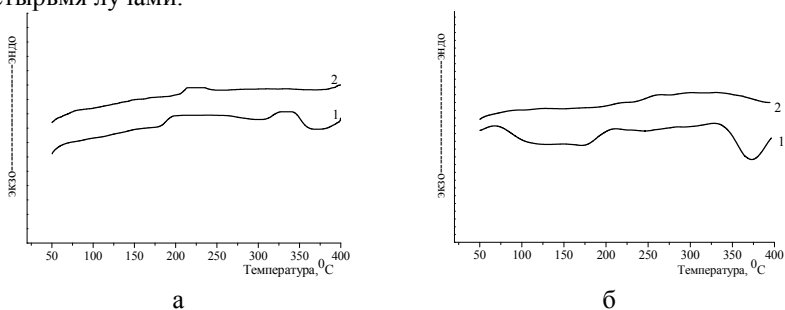


Рис. 10. Термограммы ДСК первого (1) и второго (2) сканирования образцов ЗОИ после их обработки эндиковым ангидридом: ЗОИ I-20-ЭА (а) и ЗОИ II-10-ЭА (б).

Из образцов эндиковых производных ЗОИ I-20-ЭА и ЗОИ II-10-ЭА методом горячего прессования были получены шитые полиимиды. По

данным ДСК ЗОИ-20-ЭА и ЗОИ П-10-ЭА температура стеклования составляет  $T_g=190^{\circ}\text{C}$  (рис. 10 а,б).

При повышении температуры до  $330-390^{\circ}\text{C}$  на термограмме ДСК наблюдается широкий экзотермический эффект, отнесенный к процессу сшивки олигомера по двойным связям эндикового фрагмента. На термограмме ДСК второго сканирования (рис. 10 а и б) присутствует лишь скачок теплоемкости в области  $210-250^{\circ}\text{C}$ , отнесенный к переходу редко сшитого полимера из застеклованного в высокоэластическое состояние. Величина и положение этого эффекта зависит от плотности сшивки, которая, в свою очередь, определяется длиной и количеством лучей. При обработке ЗОИ с эндиковыми концевыми фрагментами в обогреваемом прессе при  $350^{\circ}\text{C}$  в течение 30 секунд была получена гибкая прочная пленка. Полученный сшитый полиимид нерастворим в хлороформе, амидных растворителях и ДМСО.

Таким образом, в настоящей работе методом каталитической высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты получены четыре серии 3-х- и 4-х-лучевых полиимидных олигомеров звездообразной структуры с концевыми реакционными аминогруппами и узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n=1.1-1.3$ ). Показано, что эффект селективного роста цепи на «инициаторе» может быть реализован даже в случае, когда эффективная реакционная способность групп В' и В в молекулах «инициатора», мономера и на конце растущего луча не сильно отличаются. За счет подбора концентрации «инициатора» и медленного введения мономера АВ обеспечивается режим протекания процесса, в котором скорость линейной автополиконденсации мономера АВ существенно ниже совокупной скорости присоединения к растущим лучам звездообразного олигомера. Средняя длина луча задается соотношением исходных мономеров.

По нашему мнению, предложенный подход может быть расширен на другие классы полимеров и имеет хорошую перспективу дальнейшего развития. Звездообразные реакционные олигоимиды и другие олигогетероарилены могут использоваться как универсальные блоки-заготовки для получения на их основе функциональных, в том числе трехмерно сшитых, полимеров – для применений в областях, где требуется повышенная тепло- и термостойкость и другие полезные свойства.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-03-00820.

Список литературы

1. Gao H. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. P. 722.
2. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H., Driva P., Sakellariou G., Chatzichristidi M. // *Polymer with Star-Related Structure in Polymer Science: a Comprehensive Reference.* Amsterdam: Elsevier, 2012. V. 6. P. 29.
3. Ren J.M., McKenzie T.G., Fu Q., Wong E. H.H., Xu J., An Z., Shanmugam S., Davis T.P., Boyer C., Qiao G.G. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 6743.
4. Sugi R., Hitaka Y., Yokoyama A., Yokozawa T. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 5526.
5. Yokoyama A., Yokozawa T. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. P. 4093.
6. Shibasaki Y., Araki T., Nagahata R., Ueda M. // *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. P. 2428.
7. Kovalev A.I., Takeuchi K., Barzykin A.V., Asai M., Ueda M., Rusanov A.L. // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. V. 206. P. 2112.
8. Yokozawa T., Yokoyama A. // *Prog. Polym. Sci.* 2007. V. 32. P. 147.
9. Yokozawa T., Yokoyama A. // *Polym J.* 2004. V. 36. P. 65.
10. Ohta Y., Kamijyo Y., Fujii S., Yokoyama A., Yokozawa T. // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 5112.
11. Ohishi T., Masukawa T., Fujii S., Yokoyama A., Yokozawa T. // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 3206.
12. Yamazaki Y., Ajioka N., Yokoyama A., Yokozawa T. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. P. 606.
13. Kricheldorf H. R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2007. V. 28. P. 1839.
14. Kuznetsov A.A., Soldatova A.E., Tokmashev R.Yu., Tsegelskaya A.Yu., Semenova G.K., Shakhnes A.Kh., Abramov I.G. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2018, V. 56, № 17, P. 2004–2009
15. Цегельская А.Ю., Солдатова А.Е., Семенова Г.К., Дутов М.Д., Абрамов И.Г., Кузнецов А.А. // *Высокомолек. соедин. Б.* 2019. Т. 61. №2. С. 116.
16. Солдатова А. Е., Цегельская А. Ю., Семенова Г. К., Абрамов И. Г., Кузнецов А. А. // *Известия Академии наук. Серия химическая,* 2018, № 11, С.2152-2154.
17. Кузнецов А.А., Цегельская А.Ю., Бузин П.В. // *Высокомолек. соедин. А.* 2007. Т.49. № 11. С. 1895.
18. Kuznetsov A.A. // *High Perform. Polym.* 2000. V. 12 . P. 445-460
19. Kuznetsov A.A., Tsegelskaya A.Yu., Perov N.S. // *High Performance Polymer/* 2012. V.24. p.58-63.

20. *Batuashvili M.R.; Tsegelskya A.Y., Perov N.S.; Semenova G.K., Abramov I.G., Kuznetsov A.A. // High performance polymers 2014, Volume:26, Issue: 4, Pages:470- 476*
21. *Soldatova A.E., Tsegelskaya A.Yu., Semenova G.K., Kurkin T.S., Dmitryakov P.V., Belousov S.I., Kuznetsov A.A. // High Performance Polymers, 2019.- V. 31.- # 1. – pp. 63-71*
22. *Чукова С.Н., Шахнес А.Х., Перов Н.С., Красовский В.Г., Шевелев С.А., Кузнецов А.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 2. С. 473.*
23. *Кузнецов А.А., Акименко С.Н., Цегельская А.Ю., Перов Н.С., Семенова Г.К., Шахнес А.Х., Шевелев С.А. // Высокомолек. соед. Б. 2014. Т. 56. №1. С. 45-53.*
24. *Tsegelskaya A.A., Dutov M.D., Serushkina O.V., Semenova G.K., Kuznetsov A.A. // Macromol. Symp., 2017, 375: n/a, p. 1600202.*



## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ, ИХ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ПРОБЛЕМЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ

Новиков Г.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет, Москва, Россия

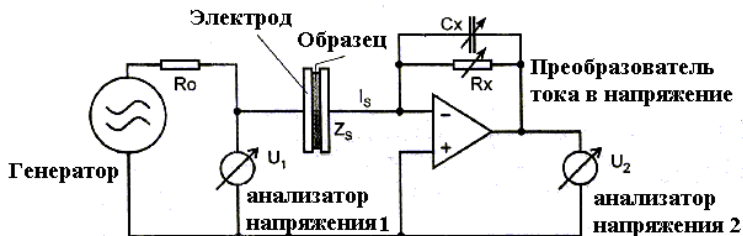
E-mail: gfnovikov@gmail.com

### 1. Введение

Несмотря на то, что физические основы широкополосной диэлектрической спектроскопии (BDS – Broadband Dielectric Spectroscopy) как метода исследования были заложены еще в начале прошлого века, практическая реализация оказалась возможной только в конце прошлого и начале нынешнего века. Ключевым моментом стала реализация в приборах, выпускаемых для диэлектрических измерений, анализа частотных зависимостей фазового сдвига. Это позволило расширить частотный диапазон до 14 порядков величины и перекрыть спектры времен электрической дипольной релаксации ( $G(\tau)$ ) во многих интересных и практически важных системах. Данное сообщение посвящено результатам исследований нескольких важных систем в последние два десятилетия.

### 2. Физические основы метода BDS

Принципиальные схемы приборов не сильно отличаются для разных диапазонов частот. Типичная схема спектрометра для диапазона  $10^{-3}$ - $10^5$  Гц показана на Рис. 1. Переменное напряжение от генератора подается на образец и измеряется по амплитуде и фазе как  $U_1$ . Резистор  $R_0$  защищает электронику диэлектрического спектрометра от выхода из строя, при замыкании. Ток образца,  $I_s$  подается на инверсный вход операционного усилителя, имеющего изменяющиеся емкости  $C_x$  и сопротивления  $R_x$ , по обратной связи.  $C_x$  изменяется в диапазоне  $200 \div 2000$  пФ,  $R_x$  -  $10 \div 10^{12}$  Ом с логарифмическим интервалом в 10. Автоматика спектрометра подбирает комбинацию  $C_x$  и  $R_x$ , таким образом, чтобы выходное напряжение  $U_2$  с операционного усилителя было в согласовании с диапазоном измерений вольтметра (200-5 мВ).



**Рис. 1.** Принципиальная схема прибора

В идеальной схеме измерения  $U_2$  относится к току  $I_s$  как

$$I_s = -\frac{U_2}{Z_x}, \quad (1)$$

где

$$Z_x = (R_x^{-1} + i\omega C_x)^{-1} \quad (2)$$

и  $\omega = 2\pi f$ . Для идеального операционного усилителя, входной импеданс равен нулю и импеданс образца  $Z_s$  рассчитывается как

$$Z_s = \frac{U_1}{I_s} = -\frac{U_1}{U_2} Z_x \quad (3)$$

Но в реальности практически все элементы неидеальны, и тогда дополнительный импеданс обусловлен измерительной линией и эффектами внешней электроники спектрометра [1].

### 3. Применение метода BDS для исследований поликонденсации и ионной полимеризации модельных эпоксиаминных систем.

Одним из первых направлений исследований, в которых применялся метод BDS, было изучение закономерностей гелеобразования, стеклования и фазоразделения в процессах поликонденсации и ионной полимеризации модельных эпоксиаминных систем. Успешными оказались два подхода: 1) определение момента гелеобразования по времени электрической дипольной релаксации  $\tau = 1$  с и момента стеклования по  $\tau = 100$  с или 2) определение момента времени, когда наступит «остановка» подвижности примесных ионов (экстраполяция сквозной проводимости к нулю).

Для определения спектров времен релаксации аппроксимировали частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной проницаемости  $\epsilon^*$  суммой функций Гаврильяка – Негами (ГН) [2] с учетом сквозной проводимости  $\sigma_0$  [3]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \sum_{j=1}^2 \left[ \frac{\Delta\varepsilon_j'}{\left(1 + (i\omega\tau_j)^{\alpha_j}\right)^{\beta_j}} + \varepsilon_{\infty j} \right] - i \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \right)^N \quad (4)$$

где, N – фактор наклона,  $\varepsilon_{\infty}$  – высокочастотный предел диэлектрической проницаемости;  $\Delta\varepsilon'$  – разность между низкочастотным и высокочастотным пределами действительной части проницаемости  $\varepsilon'$ ;  $\tau$  – время релаксации;  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры формы. Далее решали обратную задачу типа:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (5)$$

Для определения момента «остановки» подвижности ионов экстраполировали к нулю сквозную проводимость, для чего использовали степенные законы типа:

$$\sigma_0(T, t_c) = \sigma_0(T, t_c \rightarrow 0) \left[ \frac{t_{gel}(T) - t_c(T)}{t_{gel}(T)} \right]^{\chi(T)} \quad (6)$$

где  $\sigma_0(T, t_c \rightarrow 0)$  – проводимость на постоянном токе с начала реакции отверждения при температуре T,  $t_{gel}$  – время достижения точки гелеобразования и  $\chi$  – критический показатель степени [4, 5].

Для разделения сквозной проводимости (direct current, DC) и проводимости на переменном токе (alternative current, AC) эффективным оказалось использование свойств комплексного электрического модуля  $M^* = 1/\varepsilon^*$ . Измеренные величины  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  могут быть преобразованы в модуль:

$$M^*(i\omega, T, t_c) = (\varepsilon^*(i\omega, T, t_c))^{-1} = M'(i\omega, T, t_c) + iM''(i\omega, T, t_c),$$

у которого действительная часть

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (7)$$

и мнимая

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \quad (8)$$

Когда  $M^*$  полностью обусловлен ионной проводимостью, он связан с Максвелловским временем релаксации или временем релаксации проводимости,  $\tau_{\sigma}$ , как:

$$M^*(i\omega, T, t_c) = M_0 \left( \frac{i\omega\tau_{\sigma}(T, t_c)}{1 + i\omega\tau_{\sigma}(T, t_c)} \right), \quad (9)$$

где  $\tau_\sigma = \epsilon_0 \epsilon_0 / \sigma_0$ ,  $\sigma_0$ -проводимость на постоянном токе и  $M_0 = \epsilon_0^{-1}$ . В выражении (9)  $M^*$  инвариантно относительно  $\omega$  и  $\tau_\sigma$  (или эквивалентно  $\sigma_0$ ) и  $M'$  и  $M''$  подчиняются выражению

$$[M''(\omega, T, t_c)]^2 + \left[ M'(\omega, T, t_c) - \frac{M_0(T, t_c)}{2} \right]^2 = \left[ \frac{M_0(T, t_c)}{2} \right]^2 \quad (10)$$

Таким образом, комплексная плоскость графика  $M''$  от  $M'$  будет полуокружность с радиусом, равным  $1/2 M_0$  и центром на оси  $M'$  при условии, что  $\omega$ ,  $T$  и  $t_c$  соответствуют ситуации, когда нет другого процесса, кроме ионной проводимости, который бы давал вклад в  $\epsilon^*(i\omega, T, t_c)$ . Иначе форма графика отклонится от формы полуокружности. Таким образом, наблюдение полуокружности в  $M^*$ -представлении данных свидетельствует, что в соответствующей области времен отверждения имеет место Дебаевская релаксация с единственным временем релаксации  $\tau$ , так что в максимуме полуокружности  $\omega\tau = 1$ ; здесь проводимость в переменном электрическом поле равна проводимости в постоянном электрическом поле.

Используя эти два подхода в работах [6-11] были разработаны методы неразрушающего «in situ» контроля процессов отверждения. В работах [12-15] изучено влияние химического состава промышленных эпоксидных композиций на эволюцию спектров  $G(\tau)$  при отверждении в естественных температурных условиях; сформулированы предложения по регламенту процесса отверждения. Было показано, что во многих практически важных системах наблюдается глубокая корреляция данных «физико-механики» и «диэлектроскопии» для однофазных эпоксиаминных систем.

#### *4. Термическая полимеризация акрилатов кобальта (II) и никеля (II).*

К середине 2000-х исследователям стало понятно, что метод BDS позволяет получать важные результаты не только для гомогенных однофазных полимерных систем, но и для **нанокмозитов**. Наши исследования этого вопроса начались с изучения закономерностей термической полимеризация акрилатов кобальта (II) (мономер **1**) и никеля (II) (мономер **2**). Были определены условия формирования металлосодержащих наночастиц со структурой ядро / полимерная оболочка. На основании анализа свойств  $\alpha$ -процесса показано, что в системе на основе акрилата кобальта стадия формирования поперечных связей отделена по температуре от стадии полимеризации. В системе на основе никеля стадии не разделяются.



**Рис. 2.** Зависимости  $\epsilon''(f)$  для мономера **1** при нагреве до 260°C (1) и после процесса декарбокислирования T=140°C (2) и T=260°C (3). Вставка - диаграмма модуль-модуль для T=140°C (2).

фазы в низкочастотном диапазоне электрических полей ( $<10^5$  Гц) было получено впервые [16-18].

5. *Температурная зависимость сквозной проводимости плёнок нанокompозита Ag-ЭД20, синтезированного in situ. Концепция «прочности».*

Часто температурную зависимость сквозной удельной проводимости описывают формулой [19]

$$\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\{-DT_0 / (T - T_0)\}, \quad (11)$$

где  $D=B/T_0$  – так называемый силовой параметр. Параметр  $D$  обратно пропорционален величине параметра “хрупкости” [20-22]

$$m = m(T_g) = \left( \frac{\partial \lg \eta(T)}{\partial (T_g / T)} \right)_{T=T_g}, \quad (12)$$

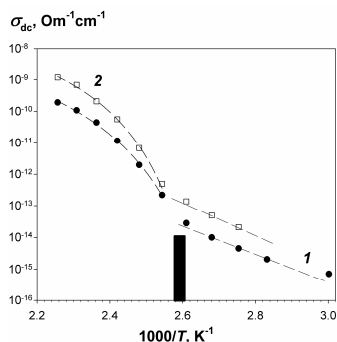
который характеризует степень отклонения температурной зависимости  $\log \sigma_{dc} = \varphi(1/T)$  от Аррениусовской линейной зависимости (в (12)  $\eta$  – вязкость).

Концепция «прочности»<sup>1</sup> была введена для учета термодинамического и кинетического аспекта стеклования. Было предложено разделять “хрупкие” системы (“fragile”), для которых  $m <$

<sup>1</sup>Иногда, вместо слова “прочные”, используют слова “жесткие” или “крепкие”.

30, и “крепкие” системы (“strong”), для которых  $m > 50$ . Чем больше отклонения зависимости  $\log \sigma_{dc} = \varphi(1/T)$  от линейной [23], тем ниже величины  $D$  в формуле (11). Например, для “хрупких” систем, включая ионные стекла, зависимость  $\log \sigma_{dc} = \varphi(1/T)$  почти линейная ( $m < 30$ ), и величина  $D$  достигает 100. Для “крепких” систем эта зависимость нелинейная,  $m > 50$ , и, например, для ковалентных стекол и полимеров величины  $D$  составляют 30 и 5 – 20 [24, 25], соответственно. Считается, что параметр  $D$  зависит от взаимодействия частиц с полимером и увеличивается или уменьшается, соответственно, для отталкивающего или притягивающего взаимодействия.

Композиционные материалы на основе эпоксидных матриц характеризуются высокими физико-механическими, диэлектрическими



**Рис. 3.** Температурная зависимость сквозной проводимости нанокompозитных пленок на основе эпоксидного олигомера ЭД20 с разным содержанием AgMn. 1 – 0.032; 2 – 0.7 мас.%. На рисунке черным прямоугольником показан диапазон температур стеклования полученных методом ДСК.

и химическими свойствами и находят широкое применение в различных отраслях техники [26]. В работах [27, 28] изучено влияние наночастиц серебра на проводимость в эпоксидных нанокompозитах, синтезированных *in situ*. Результаты формального расчета значений параметров ФФТ в соответствии с формулой (11) для нанокompозитных пленок, содержащих различную концентрацию наночастиц Ag, показали несоответствие этим представлениям. Экспериментальные данные не проявили зависимости от концентрации введенного AgMn в пределах погрешности эксперимента.

Исследования показали, что на частотных зависимостях проводимости наблюдается сложная картина, состоящая из сквозной проводимости и

дипольной релаксации с ярко выраженным релаксационным пиком. При исследовании сквозной проводимости,  $\sigma_{dc}$ , плёнок нанокompозита Ag-ЭД20 обнаружено, что зависимость  $\sigma_{dc}$  от температуры в области температур ниже  $T_g$  была аррениусовской (см. Рис. 3). Выше  $T_g$  наблюдались не аррениусовские зависимости. Такие зависимости, по-видимому, обусловлены изменением механизма проводимости после “замораживания” ионной подвижности при температурах  $< T_g$ .

Аналогичная картина в области температур ниже  $T_g$  наблюдалась для ряда нанокомпозитов. Возможно, что трудности в определении закона спада вблизи температуры стеклования, когда ФФТ-закон переходит в аррениусовский, из-за малых измеряемых величин вызывает проблемы в интерпретации.

По-видимому, низкое значение параметра  $D$  обусловлено сильным взаимодействием между наполнителем и эпоксидной матрицей, что приводит к снижению подвижности фрагментов полимерных цепей на межфазных границах.

Также как параметр  $D$ , величина кинетического индекса хрупкости  $m$  зависит от меж- и внутримолекулярных взаимодействий в системе и является мерой связей, образующихся в процессе стеклования [22]. Низкое значение  $D$  и, соответственно, большая величина  $m$  означает, что стеклование происходит в узком интервале температур вблизи  $T_g$ , что типично для полимеров. Таким образом, тот факт, что параметр  $D$  практически не чувствует наличия НЧ в композите, подтверждает вывод об определяющем вкладе эпоксидной матрицы в электрофизические свойства эпоксидного нанокомпозита в исследованном диапазоне концентраций наночастиц.

Температура Фогеля  $T_0$  обычно на 30-60 К ниже  $T_g$ . В связи с этим было предложено [29] для оценки  $T_g$  использовать эмпирическое соотношение

$$T_g = T_0(1 + A \cdot D), \quad A = 0.0255 \quad (13)$$

Для приведенного эксперимента расчет  $T_g$  по формуле (13) дает среднее в пределах экспериментальной погрешности значение 91°C, которое не согласуется с результатом определения  $T_g$  методом ДСК 110-115°C. Чтобы согласовать расчетные данные по  $T_g$  с данными ДСК, необходимо изменить коэффициент  $A$  в (13). Среднее значение коэффициента оказалось равным  $A=0.063$ , что не согласуется с результатами [19, 29]. Причины такого несоответствия пока не ясны.

#### 6. Жесткие матрицы.

BDSметод оказался эффективным инструментом при изучении природы диэлектрической релаксации в «жестких» матрицах. В частности, в цеолите Hbeta (Si/Al=45) и нанокомпозитах Hbeta:ZnS и Hbeta:CdS - новых каталитических системах. Обнаружены существенные различия в дисперсии действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости нанокомпозита по сравнению с исходным цеолитом. Впервые зарегистрирован и охарактеризован диэлектрический отклик от наночастиц ZnS в температурном диапазоне

170-230°C. Результаты привели к предположению о возникновении межмолекулярных водородных связей между атомами серы, внедренного полупроводника и водородом ледоподобной воды в одном случае (низкотемпературный  $\beta$  – переход для воды), и водородом мостиковых гидроксильных групп, в другом случае (высокотемпературный  $\beta$ – переход). Сравнение результатов для нанокompозитас данными для пленок ZnS показало, что формирующиеся дипольные комплексы дефектов в наночастицах релаксируют медленнее, чем в больших кристаллах [30-34].

Изучены процессы сорбции-десорбции  $H_2O$  в низкопористых монолитах. При изучении диэлектрических свойств ряда низкопористых SKAC-монолитов (синтетический кальциевый алюмосиликат) в температурном интервале  $-100 \div +150^\circ C$  обнаружено, что положение температурного максимума  $\epsilon'(T)$ , связанного с водой, зависит от размера пор в образце [35]. Более того, полученные значения  $T_{\text{макс}}$  и значения радиусов пор удовлетворительно укладывались на простую экспоненциальную кривую. Таким образом, удалось доказать возможность применения диэлектрического метода не только для экспрессного анализа порового объема, но и его эффективность при неразрушающем контроле за изменениями структуры пор, происходящими в результате протекания тех или иных гетерогенных и/или гомогенных процессов в низкопористых монолитах (в частности, из-за выщелачивания).

*7. Влияние состава и условий приготовления на диэлектрические свойства композитов на основе полиамида 6 и металлосодержащих соединений.*

Изучены [36, 37]закономерности влияния состава и условий приготовления на диэлектрические свойства композитов на основе полиамида 6 и металлосодержащих соединений: ацетил ацетоната кобальта (AACo), никеля (AANi), гексакарбониллов молибдена ( $Mo(CO)_6$ ), вольфрама ( $W(CO)_6$ ) разных массовых концентраций (0.05 - 3%). Обнаружено, что разные наполнители по-разному влияют на температуру стеклования ( $T_g$ ) композитов: наполнители AACo,  $Mo(CO)_6$  увеличивали температуру,  $W(CO)_6$  - уменьшал, AANi - не менял температуру по сравнению с  $T_g$  чистого полиамида. Обнаружено сильное влияние  $H_2O$  на диэлектрические свойства нанокompозитов на основе полиамида PA-6 и металлосодержащих соединений. Температурная зависимость времени релаксации низкотемпературного ( $-60-0^\circ C$ ) максимума, обусловленного ледоподобной физически



адсорбированной водой, спрямлялась в аррениусовских координатах с  $E_a \sim 0.57$  эВ.

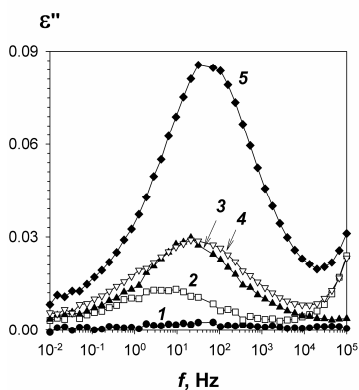
8. *Влияние малых концентраций углеродных нанотрубок на электропроводность и процессы диэлектрической релаксации в полиуретановом эластомере.*

Вопрос о взаимосвязи «физико-механики» и «диэлектроскопии» в последние годы обострился в связи обнаружением влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на прочностные свойства полимерных композитов. Примером является полиуретановый эластомер, для которого ранее было обнаружено влияние малых концентраций УНТ на модуль Юнга. Нами [38,39] было изучено влияние ультра-малых добавок одностенных УНТ на диэлектрические свойства и электропроводность сшитого полиуретанового эластомера в области температур от 133 до 453К. Исследования показали, что зависимость сквозной проводимости  $\sigma_{dc}$  от температуры значительно отклоняется от аррениусовской и описывается уравнением Фогеля-Фулчера-Гаммана  $\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \exp\{-DT_0/(T-T_0)\}$ , где  $T_0$  – температура Фогеля, при сравнительно малых значениях силового параметра (параметра прочности)  $D < 12$ . Обнаружена корреляция немонотонных зависимостей  $T_g$ ,  $D$  и  $\sigma_{dc}$  от концентрации УНТ с полученными ранее результатами по «физико-механике». Исследования релаксационных свойств показали, что спектры  $G(\tau)$  состоят из нескольких релаксационных максимумов, относящихся к различным релаксационным процессам в двух разных фазах – полиамидной и полиуретановой. Влияние УНТ на частоты этих максимумов для разных фаз оказалось противоположным. Возможно, этот факт объясняет немонотонный характер зависимости сквозной (независящей от частоты) проводимости от концентрации УНТ. Аналогичная корреляция немонотонных концентрационных зависимостей электрофизических и физико-механических свойств был зарегистрирован нами при изучении влияния наночастиц Ag на электропроводность и процессы диэлектрической релаксации в эпоксидных композитах.

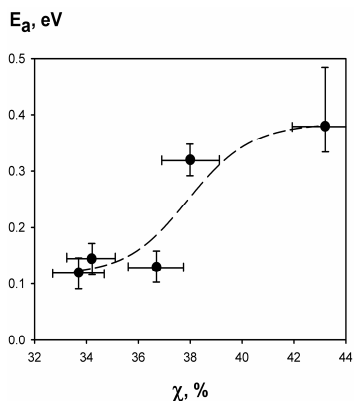
9. *Влияние наночастиц магнетита на диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности.*

Изучено влияние наночастиц магнетита на диэлектрические свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности в диапазоне частот  $10^2 - 10^5$  Гц. Обнаружено [40, 41], что с

ростом концентрации наночастиц магнетита растет амплитуда максимума мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости и максимум смещается в сторону высоких частот (см. Рис. 4). Температурная зависимость обратного времени релаксации имела сложный вид. В области низких температур зависимость имела вид аррениусовской, энергия активации которой уменьшалась с ростом концентрации наполнителя от 0.38 до 0.12 эВ. При высоких температурах наклон зависимости в аррениусовских координатах увеличивался и практически не зависел от концентрации наполнителя. Анализ данных ДСК показал, что с ростом концентрации наполнителя уменьшается степень кристалличности нанокомпозитов от 43 до 34%. Предложена интерпретация результатов в предположении, что наблюдаемая температурная зависимость является комбинацией зависимостей для кристаллических и аморфных областей. При этом энергия активации в кристаллических областях была больше, чем в аморфных (см. Рис. 5).



**Рис. 4.** Зависимость  $\epsilon''$  от частоты в композитных пленках на основе полиэтилена с разной концентрацией  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 1– 1; 2– 3; 3– 5; 4– 10; 5– 20 масс.%.  $T_{\text{изм}} = 233\text{K}$ . Пунктирной линией приведены результаты подгонки двумя функциями ГН.



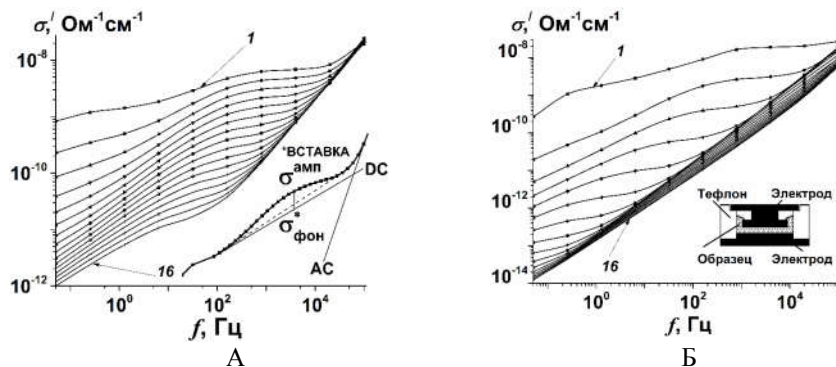
**Рис. 5.** Зависимость энергии активации,  $E_a$ , от степени кристалличности,  $\chi$ , в композитных пленках.

При исследовании нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и наночастиц магнетита на зависимости  $\epsilon''(f)$  наблюдался явно выраженный максимум, который смещается с ростом температуры в сторону более высоких частот. Температурная зависимость обратного времени релаксации имела сложный вид. В

области низких температур зависимость имела вид аррениусовской, энергия активации которой уменьшалась с ростом концентрации наполнителя от 0.38 до 0.12 эВ. Предложена интерпретация результатов в предположении, что наблюдаемая температурная зависимость является комбинацией зависимостей для кристаллических и аморфных областей. При этом энергия активации в кристаллических областях была больше, чем в аморфных.

#### 10. Исследование влияния воды и катализатора на механизм реакции отверждения цианат-эфирного олигомера

Метод BDS был применен для исследования кинетики отверждения цианат-эфирного олигомера на основе бисфенола А дицианата. Исследовали влияние воды и катализатора на основе ацетилацетоната металла переходной группы с валентностью III на механизм реакции отверждения. Измерения проводились в непрерывном режиме [42] на спектрометре NOVOCONTROL в интервале температур 120 - 150°C (Рис. 6). Исследовалась эволюция частотных спектров действительной части проводимости  $\sigma_{dc}$  и частотных спектров мнимой части электрического модуля  $M'$ . Обнаружено, что в процессе отверждения цианат эфирного олигомера происходит микрофазовое разделение [43, 44].



**Рис. 6.** Частотные зависимости действительной части проводимости олигомера БАДЖи с концентрацией катализатора 350 ppm при температурах  $T=393\text{K}$  (А) и  $T=413\text{K}$  (Б). Начало измерений (кривая 1) соответствует времени 800с необходимое для стабилизации температуры. Интервал времени между последовательными сканами  $\sim 300$  с. Время начала последнего скана (кривая 1А) равно 5200 с. Методика расчета проводимости амплитуды и фона показана на вставке рисунка А. Схема измерительной ячейки показана во вставке рисунка Б

Исследования показали, что изменение концентрации катализатора не влияет на образование карбаматной фазы, но влияет на образование

промежуточных полупродуктов и конечных продуктов. При этом, наличие избытка воды в отверждаемой смеси катализирует в целом процесс отверждения, по-видимому за счёт: а) катализа протекания реакций образования металлоорганических комплексов на основе карбаматного димера и иона металла переходной группы (III) с последующим образованием тримера, б) увеличения количества карбаматной фазы. Не смотря на более высокую конверсию,  $T_g$ , а значит плотность сшивки у образцов отвержденных в присутствии избытка воды ниже. Результаты дополнительно подтверждены дифференциальной сканирующей калориметрией.

### 11. Жидкие системы. Диэлектрические исследования золь и пленок наночастиц серебра, стабилизированных карбоксилатными лигандами

Метод BDS оказался эффективным также при изучении свойств жидких систем. Были изучены процессы формирования и диэлектрические свойства золь наночастиц серебра в толуоле, стабилизированных карбоксилатными лигандами, полученных на подложке ИТО испарением растворителя (см. Рис. 7).

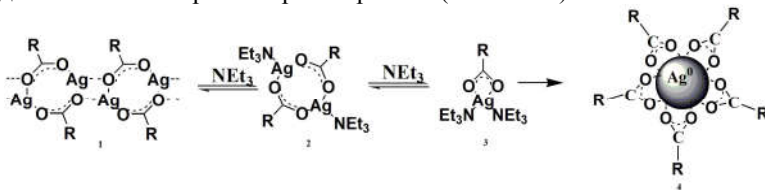


Рис. 7. Схема получения стабилизированных Ag-наночастиц.

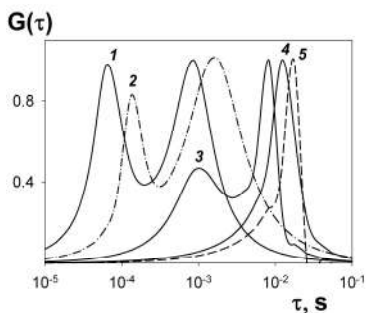
Из частотных зависимостей проводимости на переменном токе  $\sigma_{ac}$  и мнимой части комплексного электрического модуля  $M''$  оценены границы температурно/частотных интервалов, где осуществляется перенос зарядов на дальние и короткие расстояния. При увеличении концентрации наночастиц серебра, увеличивалась сквозная проводимость на постоянном токе  $\sigma_{dc}$ , однако даже при самых высоких концентрациях 0.036 г/мл наночастиц в растворе перколяционный порог не достигался. Также не обнаружено электронной проводимости. Зависимости  $\sigma_{dc}$  от температуры показали значительное отклонение от аррениусовских, что указывает на существенный вклад кооперативных эффектов в механизм транспорта зарядов. Обнаружено значительное (более 30°C) увеличение температуры Фогеля-Фулчера-Таммана,  $T_0$ , и температуры стеклования,  $T_g$ , в золях по сравнению с чистым растворителем. Можно предполагать, что проявление кооперативных

эффектов отражает начальную стадию формирования суперрешеток. Несмотря на то, что в основном диэлектрические характеристики зольей контролировались релаксацией проводимости, в области частот  $1-10^3$  Гц при температурах  $-50 - +10^\circ\text{C}$  наблюдался диэлектрический отклик, обусловленный присутствием в растворе наночастиц. Анализ данных позволил предположить, что за релаксацию ответственно движение ионов по поверхности серебряной наночастицы внутри оболочки из карбоксилатныхлигандов[45, 46].

Взаимосвязь диэлектрических свойств и проводимости с составом растворов мицелл АОТ/вода в гексане исследовалась в [47].

## 12. Фотодиэлектроскопия.

Для иллюстрации возможностей метода BDS в этом разделе приведен пример исследования влияния света на диэлектрический отклик. Исследовались закономерности генерации и гибели носителей тока в полупроводнике CdS. Этот новый метод широкополосной **фото**диэлектрической спектроскопии основан на регистрации изменений под действием света суммарного электрического дипольного момента [48, 49]. На Рис. 8 приведен пример влияния освещения разными длинами волн на спектр времен диэлектрической релаксации в CdS.



**Рис. 8.** Зависимость спектра времен диэлектрической релаксации в CdS от энергии фотона: 1 -  $\lambda=370$  nm, 2 -  $\lambda=520$  nm, 3 -  $\lambda=620$  nm, 4 -  $\lambda=960$  nm, 5 - dark.  $T=20^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: контракт № 14.613.21.0065, уникальный номер проекта RFMEFI61317X0065.

## Литература

1. Novocontrol GmbH, Novocontrol broadband dielectric converter BDS, Owner's Manual, Germany, № 5. 1996. P. 40.
2. Гаврильяк С., Негами С. Анализ  $\alpha$ -дисперсии в некоторых полимерных системах методами комплексных переменных // Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Р. Бойера. М.: Мир, 1968. С. 118-137
3. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Розенберг Б.А. // Журнал физической химии, 2000, Т. 74. № 9. С. 1536-1539.
4. Stauffer D., Coniglio A. and Adam M. // Adv. Polymer Sci. 1982. V. 44. P. 103-158.
5. Djabourov M. // Contemp. Phys. 1988. V. 29. P. 273-297.
6. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В. Прогнозирование гелеобразования в эпоксиаминной модельной системе по ионной проводимости. // Журнал физической химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1707 - 1710.
7. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Розенберг Б.А. Изучение гелеобразования и инициированного химической реакцией фазоразделения при отверждении эпоксиаминных модельных систем методом «дieleктрометрии». // Конденсированные среды и межфазные границы 1999. Т. 1. № 4. С. 287-293.
8. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.М., Елизарова Т.Л., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. Изучение электрической проводимости отверждающейся эпоксиаминной модельной системы. // Высокомолек. соединения. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1228-1237.
9. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Розенберг Б.А. Детектирование фазоразделения при отверждении эпоксиаминной модельной системы по электрическому модулю потерь. // Журнал физической химии, 2000. Т. 74. № 9. С. 1696-1699.
10. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Розенберг Б.А. Применение метода «дieleктрометрии» для изучения особенностей ионной полимеризации эпоксиаминной модельной системы. // Журнал физической химии, 2000. Т. 74, № 10. С. 1884-1888.
11. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. Изучение ионной полимеризации диэпоксидов методом «дieleктрометрии». // Высокомолек. соединения. А. 2000. Т. 42, № 8, С. 1288-1297.
12. Гарипов Р.М., Дебердеев Т.Р., Загидуллин А.И., Чернов И.А., Квасов С.А., Гарипова Л.Р., Иржак В.И., Лебедев Е.П., Новиков Г.Ф.

- Влияние функциональности узла сетки на процесс отверждения эпоксиаминных композиций // Пластические массы. 2003. № 7. С. 21-26.
13. *Чернов И.А., Дебердеев Т.Р., Новиков Г.Ф., Гарипов Р.М., Иржак В.И.* Диэлектрические исследования низкотемпературного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20. // Пластические массы. 2003. № 8. С. 5-9
  14. *Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Иржак В.И.* Эволюция спектров времен диэлектрической релаксации в процессе низкотемпературного отверждения эпоксиаминных композиций. // Конденсированные среды и межфазные границы 2004. Т. 6. № 1, С. 92-98
  15. *Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р.* Спад проводимости и эволюция спектра времен диэлектрической релаксации в процессе отверждения эпоксиаминной системы. // Журнал физической химии, 2004. Т. 78. № 6. С. 1152–1155.
  16. *Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* Исследование термической полимеризация акрилатов кобальта (II) и никеля (II) методом диэлектрической спектроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы, 2005. Т. 7, № 3, С. 239-248.
  17. *Чернов И.А., Новиков Г.Ф., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.* Диэлектрическая спектроскопия *in situ*. Термическая полимеризация акрилатов кобальта (II) и никеля (II) // Высокомолек. соединения. А, 2007, Т. 49. № 3. С. 428-437.
  18. *Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Помогайло С.И., Роцупкина О.С., Новиков Г.Ф., Розенберг А.С., Leonowicz M.* Металлосодержащие наночастицы со структурой ядро- полимерная оболочка. // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 4. С. 457-465.
  19. *Angell C.A.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 1991. V. 13. P. 131.
  20. *Angell C.A.* Strong and fragile liquids, in: *Relaxations in Complex Systems* / eds. Ngai, K. L. Wright, G. B. National. Technical Information Service, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, 1985.
  21. *Boehmer R., Ngai K.L., Angell C.A., Plazek J.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 4201.
  22. *Martinez-Garcia J.C., Rzoska S.J., Drozd-Rzoska A., Starzonek S., Mauro J.C.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 8314.
  23. *Новиков Г.Ф., Рабенюк Е.В., Эстрин Я.И., Ольхов Ю.А., Бадаמיшина Э.Р.* Влияние малых концентраций углеродных нанотрубок на электропроводность полиуретанового эластомера. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1605-1609.

24. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг. Стеклование полимеров. Л., Химия, 1984.
25. Angell, C.A. Strong and fragile liquids, in: Relaxations in Complex Systems, eds. Ngai, K. L. & Wright, G. B. (National Technical Information Service, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, 1985).
26. Ludmila Bogdanova, Ludmila Kuzub, Emma Dzhavadjan, Evgenia Rabenok, Gennady Novikov, Anatolij Pomogajlo. In Situ Synthesis and Properties of Epoxy Nanocomposites. // Macromol. Symp. 2012. V. 317-318. P. 117–122.
27. Новиков Г.Ф., Рабенок Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И. Температурная зависимость для сквозной проводимости в плёнках нанокompозита Ag-ЭД20. // Журнал физической химии, 2017. Т. 91. № 10. С. 1760-1764.
28. Новиков Г.Ф., Рабенок Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И. Диэлектрические свойства плёнок эпоксидного Ag-ЭД20 нанокompозита, синтезированного in situ. Температурная зависимость сквозной проводимости. // Высокомолек. соединения. А, 2017. Т. 59. № 5. С. 447-456.
29. C.A. Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1992, **43**, 693.
30. Метелева Ю.В., Ресснер Ф., Новиков Г.Ф. Получение и ИК-исследование композитов Hbeta:CdS, полученных из тиомочевинных комплексов // Журнал общей химии, 2007. Т. 77. № 4. С. 572-577.
31. Yu.V. Meteleva, F. Roessner, G.F. Novikov Synthesis and optical properties of zeolite-semiconductor composites - new photocatalysts // Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2008. V. 196. P. 154-158.
32. Войлов Д.Н., Новиков Г.Ф., Метелева Ю.В. Диэлектрический отклик наночастиц ZnS в нанокompозите цеолит-полупроводник Hbeta-ZnS // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 1. С. 44-46.
33. Yu.V. Meteleva-Fischer, F. Roessner, G.F. Novikov, M.W.E. van den Berg Structure and Spectral Properties of CdS/Zeolite Nanocomposites, Chapter 6, p. 18 book: "Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications", Editors: T. W. Wong, ISBN 978-1-60741-046-1, 2009.
34. Войлов Д.Н., Новиков Г.Ф., Метелёва-Фишер Ю.В. Релаксационные свойства нанокompозита цеолит-полупроводник H-Beta-ZnS: широкополосная диэлектрическая спектроскопия // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. №5-6. С. 22-27.
35. Чернов И.А., Червонный А.Д., Новиков Г.Ф., Червонная Н.А. Исследование сорбции-десорбции H<sub>2</sub>O в низкопористых монолитах



- методом широкополосной диэлектрической спектроскопии. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2008. Т. 10. № 2. С. 187-191.
36. *Войлов Д.Н., Новиков Г.Ф., Песецкий С.С., Ефремова А.И., Иванова Л.Л.* Диэлектрические свойства композитов на основе полиамида 6 и металлосодержащих соединений. // Пластические массы. 2008. № 3. С. 15-18.
  37. *Ольхов Ю.А., Новиков Г.Ф., Ольхова О.М., Песецкий С.С.* Термомеханический анализ молекулярно-надмолекулярного строения полиэтиленовой матрицы в силикат содержащем нанокompозите. // Техника машиностроения, 2008. № 2. С. 54-66.
  38. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Эстрин Я.И., Ольхов Ю.А., Бадаמיшина Э.Р.* Влияние малых концентраций углеродных нанотрубок на электропроводность полиуретанового эластомера. // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1605-1609.
  39. *Рабенко Е.В., Новиков Г.Ф., Эстрин Я.И., Бадаמיшина Э.Р.* Влияние малых концентраций углеродных нанотрубок на электрическую дипольную релаксацию в полиуретановом эластомере // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 433-439.
  40. *Rabenok E.V., Burchkov A.H., Kydralievа K.A., Dzhardimalieva G.I. and Novikov G.F.* Influence of the Magnetite Nanoparticles on Dielectric Properties of Nanocomposites on the Basis of Linear Polyethylene of Low Density // Academic Journal of Polymer science, 2018, V. 1. Issue 1. - May 2018. P. 1-4.
  41. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И.* Влияние наночастиц магнетита на диэлектрические свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности // Журнал физической химии, 2019 (в печати).
  42. *Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Эстрин Я.И. и др.* // Журнал физической химии, 2014. Т. 88. № 10. С. 1605-1609.
  43. *Гуров Д.А., Новиков Г.Ф.* Фазовое разделение при отверждении цианат-эфирного олигомера // Журнал физической химии, 2018, т. 92, №7 с. 1201–1204 DOI: 10.7868/S0044453718070270
  44. *Гуров Д.А., Рабенко Е.В., Новиков Г.Ф.* Изучение кинетики отверждения цианат-эфирного олигомера методом диэлектрической спектроскопии // Известия РАН, серия химическая, 2018. № 6, С. 1045-1050.
  45. *Новиков Г.Ф., Бузин П.В., Гапанович М.В., Кузуб Л.И., Рабенко Е.В., Богданова Л.М.* Диэлектрические исследования золь и плёнок наночастиц серебра, стабилизированных карбоксилатными лигандами. // XVII Всероссийская конференция «Структура и

- динамика молекулярных систем» (Яльчик 2010), Уфа- Казань- Москва- Йошкар-Ола. Сборник статей, выпуск 17, часть I, стр. 370-375. Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. С. 420.
46. *Новиков Г.Ф., Гапанович М.В., Рабенко Е.В., Богданова Л.М., Кузуб Л.И.* Диэлектрические свойства золь наночастиц серебра, стабилизированных карбоксилатными лигандами. // Известие РАН, серия химическая, 2011. № 3. С. 410-416.
  47. *Новиков Г.Ф., Войлов Д.Н., Осипова М.А., Чернов И.А.* Импеданс растворов мицелл АОТ/вода в гексане // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2152.
  48. *Радычев Н.А., Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Метелева Ю.В.* Фотодиэлектрический эффект в тонких пленках CdS в области энергий меньше ширины запрещенной зоны. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 2096–2098.
  49. *Gennady F. Novikov, Nikolay A. Radychev* / Broadband photodielectric spectroscopy // Dielectrics Newsletter, 2011. July. P. 4-6.

## БАЗОВАЯ СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА ДЛЯ ОПИСАНИЯ НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ ОЛИГОМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В МОЛЕКУЛАХ ФОСФОЛИПИДОВ

Рабинович А.Л.<sup>1</sup>, Талис А.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт биологии КарНЦ РАН,*

*ФИЦ “Карельский научный центр РАН”, Петрозаводск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений*

*им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

E-mail: rabinov@krc.karelia.ru, talishome@mail.ru

### 1. Введение

Молекулы фосфолипидов содержат полярную головную группу и две углеводородные олигомерные цепи; фосфолипиды образуют основу биомембран. Одна из фундаментальных задач при их исследовании – установление взаимосвязей между химическим строением липидных компонентов, их физическими свойствами и функциональными особенностями разных мембран. Наиболее распространенные олигомерные цепи, входящие в состав фосфолипидов, являются линейными, содержат четное количество  $N$  атомов углерода ( $N \sim 12 - 22$ ); от 0 до 6 метиленпрерывающихся двойных связей конфигурации *cis* (причем, местоположение в цепи первой из них  $\omega_3$ ,  $\omega_6$  или  $\omega_9$ ) [1, 2]. Это единство в строении, согласно развиваемой нами концепции [3-6], определяется соответствием “некристаллографических” симметрий фрагментов цепей симметриям фрагментов высокосимметричных структур, которые отображаются в 3-мерное евклидово пространство  $E^3$  из 3-мерных неевклидовых пространств постоянной (положительной и отрицательной) кривизны. Насыщенные участки цепей можно считать тетракоординированными, их можно представить комбинацией тетраэдрических цепей (линейных цепей из тетраэдров с общими гранями). Показано, что отобразить “некристаллографическую” симметрию тетраэдрической цепи можно с помощью универсальной базовой симметричной структурной единицы: линейного объединения по граням четырех правильных тетраэдров (“тетраблока”) [7]. Аналогом тетраблока для тетракоординированных цепей является *комбинированный* тетраблок [3]; выявлены высокосимметричные “прототипы”, отвечающие насыщенной углеводородной цепи и фрагменту с двойной связью “C–CH=CH–C” в ненасыщенной углеводородной цепи [6].

Цель настоящей работы - исследование симметричных свойств линейных тетраэдрических цепей и применение полученных результатов к описанию симметричных свойств тетракоординированных цепей, одной из реализаций которых являются олигомерные цепи (или их фрагменты), входящие в состав молекул фосфолипидов биомембран.

## **2. Некристаллографическая симметрия тетраэдрических структур и базовая симметричная структурная единица цепи правильных тетраэдров**

Центральное место в классической кристаллографии занимает теория 230 пространственных групп, которые описывают структуру идеальных кристаллов. Любую пространственную группу можно определить как дискретную группу движений 3-мерного евклидова пространства  $E^3$  [8]. Иными словами, классическая теория симметрии кристаллов – это теория симметрических преобразований в себя пространства  $E^3$  при наличии определенных ограничений, накладываемых существованием кристаллической решетки. Пространственная группа отображает на себя и атомы кристалла, и евклидово пространство в целом. Существование пространственной группы является **необходимым** условием существования кристалла в евклидовом пространстве, т.е. оно определяет **возможность** кристаллического упорядочения (хотя и **не является** условием **достаточным**, т.е. **не гарантирует**, что соответствующий кристалл будет существовать при данных физических условиях). Инвариантность  $E^3$  относительно всех 230 пространственных групп связана с нулевой кривизной пространства  $E^3$ . Кристаллографическое разбиение – это разбиение пространства  $E^3$  на многогранники (полиэдры), обладающее пространственной группой. Необходимость отображения кристаллографического разбиения на себя приводит к ограничению на допустимые преобразования (они должны сохранять решетку), в частности, на порядки поворотных осей: с существованием кристаллографического разбиения совместимы “кристаллографические” оси – это оси лишь порядков 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го.

Структуре кристалла соответствуют (в простейшем случае) вершины многогранников кристаллографического разбиения, в которых расположены атомы (ядра, ионы). Вместо атомов могут быть молекулы, сориентированные, тем или иным образом, относительно вершин этих многогранников. Однако симметрия этих молекул, как таковых, может быть не связана ни с одной из 230 пространственных групп. Пусть

молекулы в вершинах многогранников кристаллической структуры – это, например, фуллерен  $C_{60}$ . Группа симметрии фуллерена  $C_{60}$  – это группа икосаэдра  $I_h$  [9], а она обладает осью 5-го порядка, которая не является “кристаллографической” (в этом смысле ось 5-го порядка является “некристаллографической”). Таким образом, **полная** симметрия разбиения на многогранники (полиэдры), которое соответствует данной кристаллической структуре, не всегда отображается пространственной группой. Эта симметрия может оказаться “некристаллографической”, т.е. классическая кристаллография, основанная на теории пространственных групп, симметрию даже кристалла (например, фуллерита [10]) может отображать лишь частично. Операция некристаллографической симметрии допускает как жесткие (без деформации), так и нежесткие (с деформацией) преобразования. Операции кристаллографической и некристаллографической симметрии являются частными случаями общих преобразований евклидова пространства. Общие преобразования евклидова пространства могут быть представлены как дробно-линейные преобразования; последние являются комбинациями (суперпозицией) сдвигов, поворотов (т.е. изометрических движений), инверсий и растяжений. Действительно, согласно теореме Лиувилля [11, с.108], всякое гладкое (требуется не менее четырех непрерывных производных у функций, задающих отображение) конформное преобразование области евклидова (псевдоевклидова) пространства размерности  $n \geq 3$  является суперпозицией движения, дилатации (растяжения) и инверсии. Доказательство этой теоремы для  $n = 3$  представлено в работе [11, с.108-110].

Операциями некристаллографической симметрии, в частности, являются: целочисленные оси, отличающиеся от осей 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков (например, оси 5-го, 7-го порядков и т.д.); нецелочисленные оси (типа  $l/d$  с углом поворота  $360^\circ \cdot d/l$ , где  $l$  и  $d$  - целые), которые характерны для биополимеров [1, 12]; оси, порядок которых иррационален. Действительно, спиральная структура не обязательно обладает трансляционной симметрией, например, цепь Бердийка-Коксетера. Она состоит из правильных тетраэдров, объединенных по граням (рис.1), т.е. эта цепь является линейной упаковкой правильных тетраэдров. Угол поворота пространственной спирали  $\approx 131.81...^\circ$  [13, 14] - иррациональное число, поэтому трансляционный период этой спирали бесконечен, спираль неперiodическая.



Рис.1. Линейная упаковка 8 правильных, объединенных по граням, тетраэдров: фрагмент спирали Бердийка-Коксетера [13, 14].

При изучении симметрии структур в  $E^3$ , которые можно аппроксимировать линейными цепями одинаковых правильных тетраэдров, объединяемых по граням, мы ведем поиск вариантов, которые могут обладать максимально возможной некристаллографической симметрией. Прототипы с большим числом преобразований некристаллографической симметрии имеются в разбиениях на тетраэдры неевклидовых (римановых) пространств той же или более высокой размерности [15-17]. Поскольку тетраэдры изучаемых в  $E^3$  структур являются одинаковыми и правильными, то рассмотрены должны быть регулярные тетраэдрические разбиения римановых пространств лишь *постоянной* кривизны; в первую очередь это разбиения сферы  $S^3$  (постоянной положительной кривизны) и пространства  $H^3$  (постоянной отрицательной кривизны).

Действительно, в правильном тетраэдре в пространстве  $E^3$  двугранный угол равен  $\approx 70.53^\circ$ ; он не является делителем  $360^\circ$ , поэтому идеальная упаковка таких тетраэдров в  $E^3$  невозможна: у одного общего ребра можно расположить максимум 5 тетраэдров, и при этом остается угловой зазор между соседними тетраэдрами, равный  $7.35^\circ$ . В то время как правильные тетраэдры не могут плотно заполнить все 3-мерное евклидово пространство  $E^3$ , они идеально заполняют 3-мерную сферу  $S^3$ , расположенную в  $E^4$ . Если упаковка является тетраэдрической (и содержит только правильные тетраэдры), то хорошим прототипом такого кристалла является 4-мерный правильный многогранник (политоп)  $\{3,3,5\}$ . Политоп  $\{3,3,5\}$  содержит 600 тетраэдров (5 у каждого ребра), 1200 треугольников, 720 ребер, 120 вершин; у каждой вершины - 12 соседних вершин [14].

Для описания симметрии, помимо кристаллографических, используются и некристаллографические группы (т.е. группы, не являющиеся подгруппами пространственных групп). Операции некристаллографической симметрии являются частными случаями дробно-линейных преобразований. Каждое дробно-линейное преобразование – это элемент группы; при этом из всех групп дробно-линейных преобразований можно выделить четыре, имеющие особый статус. Это проективные специальные линейные группы  $PSL(2, p)$  при  $p = 3, 5, 7$  и  $11$  [15-19]; они выделяются своей особой симметрией, т.к.

действуют транзитивно на множества как порядка  $p$ , так и  $p + 1$ . При  $p = 5, 7$  и  $11$  они являются также расширениями соответственно тетраэдрической, октаэдрической и икосаэдрической точечных групп вращения. Такие свойства дают возможность использовать эти группы для решения структурных задач, рассматриваемых ниже.

Итак, для реальной структуры или ее фрагмента можно выявить “идеальные прототипы”: они обладают высокой (в общем случае, некристаллографической) симметрией, а различия с реальными структурами лежат в физически допустимых пределах. Но для того чтобы в реальных структурах осуществились, в том или ином виде, “идеальные прототипы”, наличие последних является лишь **необходимым** (но **не достаточным**) условием. Роль некристаллографических групп симметрии в осуществлении реальных **структур** аналогична вышеупомянутой роли пространственных групп классической кристаллографии в реализации **кристаллов**.

Согласно [20, p.99], “существует евклидова метрика, соприкасающаяся с данной (римановой) метрикой вдоль всей данной кривой; существует евклидова метрика, или даже евклидово пространство, прикрепленное к данной кривой”. Поэтому [20, p.101] “наблюдатель, который перемещается только вдоль данной кривой и ограничивается производством измерений в непосредственной близости от этой кривой, не будет в состоянии установить, что он находится вне евклидова пространства, пока он пренебрегает бесконечно малыми выше первого порядка”. Утверждение (теорема) [20, p.99] справедливо для адекватного отображения только линии, а также той области, которая находится от нее в непосредственной близости, с точностью до бесконечно малых первого порядка. Линейные молекулярные структуры конкретного (избранного) химического строения, которые уже рассмотрены в литературе, отображены адекватно лишь в пределах ближнего порядка от избранного атома: с увеличением размера отображения вдоль по цепи возникало и нарастало напряжение, которое в итоге вызывало дефекты в материалах. При этом строгие ограничения на протяженность адекватно отображаемых структур (цепей) в литературе не указаны.

В цепи в пространстве  $E^3$ , образованной линейными объединениями по граням правильных тетраэдров, можно выделить такие фрагменты, в которых число тетраэдров, а также вершин не меняется при отображении фрагментов (в любой “конформации”) в регулярные тетраэдрические разбиения пространств  $S^3$  и/или  $H^3$ , т.е. сохраняются симметричные свойства фрагментов. **Базовой симметричной структурной единицей** цепи тетраэдров будем

называть тот из указанных выше фрагментов, количество тетраэдров в котором при этом отображении максимально возможно, а количество вершин  $\nu$  таково, что существует триангулированная поверхность с числом вершин  $\nu$ , соответствующая треугольному вложению полного графа в “ориентируемую поверхность рода  $g$ ” [21]. Можно ожидать, что тетраэдрические цепи в  $E^3$ , образующиеся с использованием базовой структурной симметричной единицы, будут обладать некристаллографической симметрией.

Группа симметрии политопа  $\{3,3,5\}$ , вершины которого принадлежат сфере  $S^3$  в пространстве  $E^4$  – это группа отражений. Пространство  $E^4$  является одним из двух взаимно-перпендикулярных 4-мерных подпространств, определяющих 8-мерное пространство  $E^8$  [22]. Максимальная группа отражений, в которую группа симметрии политопа  $\{3,3,5\}$  может быть вложена, – это группа симметрии 8-мерной решетки  $E_8$  [15]. Поэтому для выявления симметрий цепей правильных тетраэдров, объединенных по граням, достаточно использовать симметрии пространств размерности не выше 8.

Нами показано [7], что искомой **базовой симметричной структурной единицей** цепи тетраэдров для пространств  $S^3$  и  $E^3$  является семивершинное линейное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров. Оно содержит наибольшее из возможных количество тетраэдров, которые отображаются из политопа  $\{3,3,5\}$  в  $E^3$  с сохранением числа  $\nu=7$  вершин, и для  $\nu=7$  существует триангулированная поверхность, соответствующая треугольному вложению полного графа в “ориентируемую поверхность рода  $g$ ” [21], т.е. обладающая максимально-возможной симметрией. Это объединение 4-х тетраэдров будем называть **тетраблком**.

Показано также [7], что, как и в случае пространств  $S^3$  и  $E^3$ , для пространств  $H^3$  и  $E^3$  также следует избрать только семивершинное линейное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров, тетраблок. В итоге тетраблок обретает смысл **универсальной** базовой симметричной структурной единицы тетраэдрических цепей (в любой “конформации”) в пространствах постоянной кривизны. Очевидно, тетраблок может реализоваться в трех “конформационных” вариантах: двух энантиоморфных (правом и левом) и одном неэнантиоморфном (плоском), рис.2, в то время как два и/или три объединенных по граням тетраэдра образуют только один вариант. Правый и левый энантиоморфные варианты имеют ось симметрии 2-го порядка  $C_2$  (эта ось проходит через вершину 3 и середину ребра 6-7, рис.2а; через вершину 7 и середину ребра 3-6, рис.2б), а плоский неэнантиоморфный вариант – две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии



(проходящие через вершины 4-2-6-1-5 и 3-6-7, рис.2**а**), а также ось симметрии 2-го порядка по линии пересечения этих плоскостей (через вершину 6 и середину ребра 3-7, рис.2**б**).

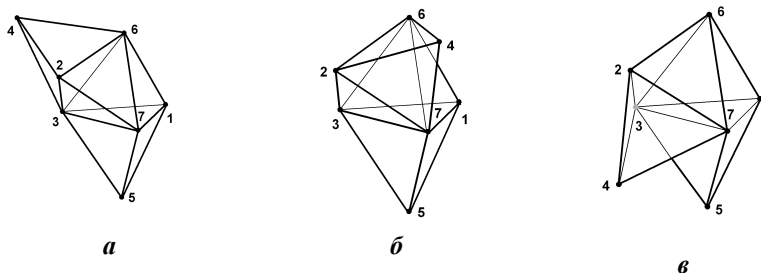


Рис.2. Тетраблок - семивершинное линейное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров. Это универсальная базовая симметричная структурная единица тетраэдрических цепей в пространствах постоянной кривизны; может реализоваться в трех “конформационных” вариантах: энантиоморфные правый (**а**) и левый (**б**) варианты; неэнантиоморфный (плоский (**в**)) вариант; для упрощения идентификации вариантов тетраблока вершинам присвоены условные номера.

### 3. Комбинаторные конструкции и некристаллографическая симметрия 7-вершинного разбиения тора

Комбинаторную структуру правильного тетраэдра можно рассматривать как частный случай так называемой  $t$ - $(v, k, \lambda)$ -схемы [15, с.118]. Тетраэдр - это множество  $v = 4$  элементов (вершин), разбитых на подмножества – блоки (грани) из  $k = 3$  элементов так, что любое подмножество из  $t = 2$  элементов (ребро) содержится в точности в  $\lambda = 2$  блоках (гранях). Параметры  $v$  и  $k$  в данном случае удовлетворяют условию  $v = 1 + k(k-1)/2$  [15, с.118]. Итак, тетраэдр определяется 2- $(4, 3, 2)$ -схемой; из общих соображений потенциально важными для цели настоящей работы могут быть тогда и другие 2- $(v, k, 2)$ -схемы, которые могут отвечать многогранникам. Вершины правильного тетраэдра ( $v = 4$ ) принадлежат регулярному разбиению сферы на треугольники. Наиболее симметричная (регулярная) триангуляция некоторой поверхности в общем случае эквивалентна треугольному вложению полного графа в “ориентируемую поверхность рода  $g$ ” (т.е. в сферу с  $g$  “ручками”) [21]. Возможно это лишь для следующего количества  $v$  вершин:  $v = 0, 3, 4$  или  $7 \pmod{12}$  [21, с.105]. Учитывая соотношение  $v = 1 + k(k-1)/2$ , рассматриваемые 2- $(v, k, 2)$ -схемы могут быть реализованы, только если  $v = 4, 7, 11, \dots$  Совпадение по количеству  $v$  вершин (хотя и не всегда по форме граней) с условием  $v = 0, 3, 4$  или

7 (mod 12) для регулярной триангуляции некоторой поверхности имеет место лишь при  $v = 4$  и  $v = 7$ . Вариант  $v = 4$  рассмотрен: это тетраэдр. При  $v = 7$  искомая  $2-(v,k,2)$ -схема дает блок-схему  $2-(7,4,2)$ , которая, однако, не имеет *треугольной геометрической* интерпретации, которая только и может подойти по условиям исходной задачи. Но подходящей оказывается комплементарная (дополнительная) к блок-схеме  $2-(7,4,2)$  блок-схема  $2-(7,3,1)$ , обладающая этой же группой симметрии. Действительно, осуществить при  $v = 7$  *регулярную триангуляцию* поверхности можно в единственном случае [21, с.105]: если эта поверхность - тор (т.е. сфера с одной “ручкой”,  $g = 1$ ). Это разбиение содержит 14 треугольников, 21 (криволинейное) ребро как отрезки геодезических линий одинаковой длины, и в каждой из 7 вершин сходится 6 ребер; эта 7-вершинная регулярная триангуляция тора [23] и является *геометрической* интерпретацией блок-схемы  $2-(7,3,1)$ . Отметим, что существуют два энантиоморфных варианта (правый и левый) этой триангуляции [24], см. также [25]. Правый вариант двумерной развертки регулярно триангулированного тора представлен на рис.3а, левый - на рис.3б.

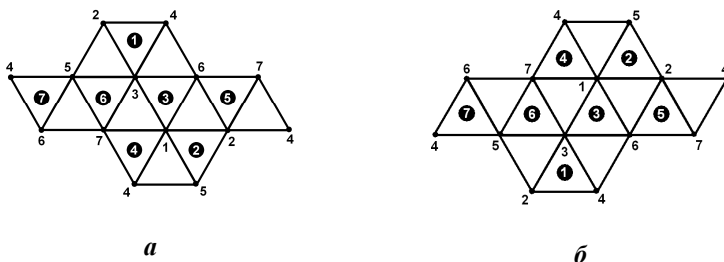


Рис.3. Два варианта (*а* – *правый* и *б* - *левый*) двумерной развертки регулярно триангулированного тора. На поверхности тора вершины каждой развертки с одинаковыми номерами совмещаются. Варианты триангуляции содержат 7 вершин, 14 треугольников, 21 ребро; в каждой из 7 вершин сходится 6 ребер. Все треугольники на развертках (как и треугольники на поверхности тора) эквивалентны друг другу. Из 14 треугольников разверток помечены номерами только 7: каждая пара этих треугольников имеет только одну общую вершину, и эти 7 треугольников охватывают все вершины и ребра триангуляции. Семь пронумерованных треугольников разверток представляют собой второй вариант (эквивалентный первому) выбора треугольников, которые охватывают все вершины и ребра триангуляции.

Группой симметрии как  $2-(7,4,2)$ -, так и  $2-(7,3,1)$ -схемы является проективная специальная линейная группа  $PSL(2,7)$  [26], отображающая и симметрию 7-вершинной регулярной триангуляции тора. Необходимо

перейти от этой триангуляции тора к некоторой триангулированной структуре в пространстве  $E^3$ , которая может иметь отношение к *линейным* объединениям правильных тетраэдров в  $E^3$  (это объединение всегда является односвязным многообразием [27], т.е. топологически эквивалентным сфере).

Искомая триангулированная (“тетраэдрическая”) структура известна. Согласно [28, p.218], из  $v$ -вершинной триангуляции тора можно получить  $n$ -вершинную триангуляцию сферы, где  $4 \leq n \leq v$ . Этот переход можно осуществить от регулярной 7-вершинной триангуляции тора (когда в каждой вершине сходится 6 ребер) к нерегулярной 7-вершинной триангуляции сферы (поскольку регулярная триангуляция с 7 вершинами невозможна для односвязной поверхности [21, с.105]).

Далее, согласно [21, с.84, теорема 4.3], для этой 7-вершинной нерегулярной триангуляции сферы существует такой 7-вершинный многогранник, у которого все грани являются треугольниками.

Теорема Эйлера для многогранников, топологически эквивалентных сфере, утверждает, что  $v - e + f = 2$ , где  $v$ ,  $e$  и  $f$  – это соответственно, число вершин, ребер и граней. Для многогранника, отвечающего триангуляции сферы,  $v - e + 2e/3 = 2$ , и для случая  $v = 7$   $e = 15$  и  $f = 10$ . Таким образом, искомый 7-вершинный многогранник содержит 10 треугольных граней и 15 ребер. Рассматривая только линейные объединения  $m$  правильных тетраэдров, легко убедиться в том, что они не могут содержать 7 вершин, 10 граней и 15 ребер, если  $m \neq 4$  (действительно, если  $m \leq 3$ , то количество вершин  $v \leq 6$ , а если  $m \geq 5$ , то количество вершин  $v \geq 8$ ). Только линейное объединение по граням 4-х тетраэдров, - тетраблок (в 3-х пространственных вариантах, рис.2) характеризуется строго указанными значениями  $v$ ,  $e$  и  $f$ . В итоге 2-(7,3,1)-схема тоже приводит к тетраблоку; таким образом, тетраблок является **единственным** решением, удовлетворяющим всем вышеупомянутым условиям.

#### 4. Симметрия тетраблока: теоретико-групповое описание

Как показано в разделе 3, тетраблок связан с 2-(7,3,1)-схемой и 7-вершинной регулярной триангуляцией тора; их группой симметрии является проективная специальная линейная группа  $PSL(2,7)$  [26, 29]. Однако этого недостаточно для выявления группы симметрии тетраблока, поскольку все 7 вершин в регулярной триангуляции тора эквивалентны друг другу, тогда как в тетраблоке они неэквивалентны. В одной вершине энантиоморфных вариантов тетраблока сходятся 6 ребер, а в трех парах других – по 5, 4 и 3 ребра (всего 4

неэквивалентных типа вершин). Поэтому для выявления группы симметрии энантиоморфных вариантов тетраблока следует разложить группу  $PSL(2,7)$  на 7 подмножеств (по 24 элемента), отвечающих 7 вершинам регулярной триангуляции тора, а затем - на 4 подмножества в соответствии с указанными выше 4 типами неэквивалентных вершин тетраблока.

Группу  $PSL(2,7)$  можно рассматривать как  ${}^7O$ -расширение группы вращений октаэдра  $O$  циклической группой 7-го порядка  $C_7$ . Группа  ${}^7O$  имеет две несопряженных подгруппы  $O'$  и  $O''$ , каждая из которых изоморфна группе вращений октаэдра (куба)  $O$  [30]. Согласно определению орбиты группы, каждому элементу орбиты группы  ${}^7O$  однозначно соответствует смежный класс  $gO'$  или  $gO''$  группы  ${}^7O$ , где  $g \notin O'$ ,  $g \notin O''$ . Поэтому разложение группы  $PSL(2,7) \equiv {}^7O$  на 7 смежных классов по подгруппам

$${}^7O = \bigcup_{m=1}^7 g_m O' = \bigcup_{m=1}^7 g_k O'' \quad (1)$$

соответствует 7 вершинам регулярной триангуляции тора,  $g_m \notin O'$ ,  $g_k \notin O''$ ;  $\bigcup$  - знак объединения подмножеств группы.

Для выявления группы симметрии энантиоморфных вариантов тетраблока, обладающих точечной группой  $C_2$ , необходимо разложение  ${}^7O$  на двойные смежные классы по подгруппам  $C_2$  и  $O'$  ( $O''$ ). Такое разложение приводит к разложению 7-вершинной орбиты группы  $C_7$  на 4 орбиты группы  $C_2$ :

$${}^7O = C_7 \cdot O' = \bigcup_{i=1}^7 g_i O' = \bigcup_{k=1}^4 C_2 g_k O' = O' \bigcup C_2 g_2 O' \bigcup C_2 g_3 O' \bigcup C_2 g_4 O' \quad (2)$$

и

$${}^7O = C_7 \cdot O'' = \bigcup_{i=1}^7 \tilde{g}_i O'' = \bigcup_{k=1}^4 C_2 \tilde{g}_k O'' = O'' \bigcup C_2 \tilde{g}_2 O'' \bigcup C_2 \tilde{g}_3 O'' \bigcup C_2 \tilde{g}_4 O'', \quad (3)$$

где  $g_1, \tilde{g}_1 = 1$ ;  $g_2 \neq g_3 \neq g_4$ ;  $\tilde{g}_2 \neq \tilde{g}_3 \neq \tilde{g}_4$ ;  $g_i, \tilde{g}_i \notin C_7$ ;  $g_i, g_k \notin O'$ ;  $\tilde{g}_i, \tilde{g}_k \notin O''$ ;  $g_k, \tilde{g}_k \notin C_2$ . Данное разложение позволяет применить аппарат так называемой “цветной симметрии” [31, 32], возникшей как обобщение понятия геометрической симметрии. Каждой точке орбиты группы  $G$  присваивается негеометрическое свойство, а именно “цвет”

(или наборы цветов), и ставится задача изучения групп симметрии таких цветных объектов. В рассматриваемом случае 4 возможных “цвета” соответствуют 4-м неэквивалентным типам вершин тетраблока, различающимся количеством ребер, сходящихся в этих вершинах. Согласно теории цветной симметрии [31], для группы  $G$  (посредством ее определенного разложения на подмножества) можно построить группу  $(G)^w$  цветной симметрии, которая изоморфна группе  $G$ . Соотношение (2) (или (3)) определяет разложение группы  ${}^7O$  по определенным подгруппам, поэтому для данного разложения можно всегда построить группу  $({}^7O)^w$  (или  $({}^7O'')^w$ ) цветной симметрии. Тем самым решена задача выявления группы симметрии энантиоморфных вариантов тетраблока: это группа  $({}^7O)^w$  для правого варианта и  $({}^7O'')^w$  – для левого; эти группы изоморфны группе  ${}^7O$  и, соответственно, имеют порядок 168. Согласно теории цветной симметрии [31] все элементы  $g$  группы  ${}^7O$ , кроме элементов группы  $C_2$ , будут заменены элементами  $gw$ , где  $w$  – нежесткое преобразование, не принадлежащее группе  ${}^7O$  и обеспечивающее переход вершины триангулированного тора в соответствующую вершину тетраблока. Явный вид преобразования  $w$  определяется из сопоставления координат вершин тора и тетраблока, и для нашей задачи принципиальной роли не играет. В группе  ${}^7O$  порождающие элементы связаны соотношениями [33, p.3]  $(g_2)^2 = (g_3)^3 = (g_2 \cdot g_3)^7 = 1$ , тогда как в группе  $({}^7O)^w$ , которая изоморфна  ${}^7O$ , имеют место соотношения  $(g_2 w_2)^2 = (g_3 w_3)^3 = (g_2 w_2 \cdot g_3 w_3)^7 = 1$ .

Аналогично вышеизложенному, 7-вершинная орбита, соответствующая плоскому (неэнантиоморфному) варианту тетраблока, определяется разложением группы  ${}^7O_d \equiv PGL(2,7)$  порядка 336 на 7 пар смежных классов  $(O \cup \sigma O)$ :

$${}^7O_d = \bigcup_{r=1}^{14} g_r O = \bigcup_{q=1}^7 g_q (O \cup \sigma O) = C_7(O \cup \sigma O), \quad (4)$$

где  $\sigma$  – дробно-линейное преобразование (“гиперболическое зеркало”), преобразующее левый тетраблок в правый,  $g_r \notin O$ ,  $g_q \notin (O \cup \sigma O)$ . Разложение группы  ${}^7O_d$  по подгруппе  $O$  содержит 14 смежных классов, а разложение по  $(O \cup \sigma O)$  – 7 смежных классов, поскольку порядок группы  $O$  равен 24, а объединение  $(O \cup \sigma O)$  содержит 48 элементов.

Вершины плоского (неэнантиоморфного) варианта тетраблока, рис.2в, также могут быть разделены на 4 неэквивалентных типа по количеству и симметрии сходящихся ребер: шесть ребер сходятся в двух вершинах; три ребра сходятся в двух других вершинах; четыре ребра сходятся еще в двух вершинах, через которые проходит плоскость симметрии; наконец, четыре ребра встречаются в одной вершине, через которую проходят две плоскости симметрии и ось  $C_2$ . Плоский вариант тетраблока обладает точечной группой  $C_{2v}$ , поэтому соответствующее ему разложение на 4 двойных смежных класса примет вид:

$${}^7O_d = \bigcup_{r=1}^{14} g_r O = \bigcup_{q=1}^7 g_q (O \cup \sigma O) = \bigcup_{n=1}^4 (C_2 \times C_{1\sigma}) g_n (O \cup \sigma O), \quad (5)$$

где  $g_1 = 1$ ,  $g_n \notin (O \cup \sigma O)$ ,  $g_n \notin (C_2 \times C_{1\sigma})$ . Для того чтобы выявить группу симметрии неэнантиоморфного варианта тетраблока, также воспользуемся концепцией “цветной” симметрии. Результат состоит в том, что группой симметрии неэнантиоморфного варианта тетраблока является группа  $({}^7O_d)^w$  цветной симметрии, которая изоморфна группе  ${}^7O_d \equiv \text{PGL}(2,7)$  и имеет порядок 336. Согласно теории цветной симметрии [31], группа  $({}^7O_d)^w$  получается заменой всех элементов  $g$  группы  ${}^7O_d$ , кроме элементов группы  $C_2$  и двух преобразований  $\sigma$  (соответствующих плоскостям симметрии точечной группы  $C_{2v}$  плоского варианта тетраблока), на элементы  $gw$ , где  $w$  – нежесткое преобразование, не принадлежащее группе  ${}^7O_d$ .

### **5. Симметрия цепей, полученных сборкой тетраблоков: теоретико-групповое описание**

Группой симметрии политопа  $\{3,3,5\}$  является группа  $(A_5 \times A_5) : 2^2$ ; она имеет порядок  $14400 = (60 \cdot 60) \cdot 4$  [14, 34] и представляет собой полупрямое произведение прямого произведения  $(A_5 \times A_5)$  и абелевой группы  $2^2$ , где  $A_5$  – знакопеременная группа степени 5, изоморфная группе вращений икосаэдра порядка 60, а группа  $2^2$  изоморфна группе  $D_2$  порядка 4. В группе  $(A_5 \times A_5) : 2^2$  нет циклической подгруппы 7-го порядка  $C_7$  и поэтому нет ее надгрупп  $\text{PSL}(2,7)$  и  $\text{PGL}(2,7)$ . Таким образом, хотя тетраблок – это часть политопа  $\{3,3,5\}$ , но группа симметрии этого политопа не содержит (в качестве подгрупп) группы  $\text{PSL}(2,7)$  и  $\text{PGL}(2,7)$ , изоморфные, соответственно, группам симметрии энантиоморфного и неэнантиоморфного вариантов тетраблоков.

Политоп  $\{3,3,5\}$  обладает определенным набором винтовых осей симметрии:  $10/1$ ,  $6/1$ ,  $4/1$  [35];  $30/11$  [34];  $(30/11)^2 = 15/4$  и др. В том случае, когда какая-то ось оказывается винтовой осью спиральной упаковки тетраблоков (не имеющих общих тетраэдров) в политопе  $\{3,3,5\}$ , данная спиральная упаковка обладает группой некристаллографической симметрии. Для таких замкнутых цепей из тетраблоков, находящихся в политопе  $\{3,3,5\}$ , симметрия тетраблока и симметрия политопа сосуществуют. Это реализуется в рамках охватывающей конструкции, группы Вейля  $W(E_8)$  - точечной группы порядка  $2^{14} \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7$  [33, p.85];  $W(E_8)$  - группа симметрии координационной сферы решетки  $E_8$ . Политоп  $\{3,3,5\}$  определяется решеткой  $E_8$  (поскольку в решетку меньшей размерности его вложить невозможно); группа  $W(E_8)$  содержит в качестве подгрупп как группу  $(A_5 \times A_5) : 2^2$ , так и группы  $PSL(2,7)$ ,  $PGL(2,7)$ :

$$(A_5 \times A_5) : 2^2 \subset W(E_8) \supset PGL(2,7). \quad (6)$$

Минимальная подгруппа группы  $W(E_8)$ , содержащая группу  $PGL(2,7)$  в качестве подгруппы, – это  $A_8 : 2$ , где  $A_8$  - знакопеременная группа степени 8 [33, p.22, p.85]. Группы  $A_8 : 2$  и  $A_8$  допускают представление в виде произведения своих подгрупп [36, p.58]:

$$A_8 : 2 = (A_5 : 2) \cdot PGL(2,7), \quad A_8 = G \cdot (2^3 : PSL(2,7)), \quad (7)$$

где нетривиальный элемент 2-го порядка группы 2 можно рассматривать и как отражение ( $\sigma$ ) в гиперболической плоскости  $H^2$  [1, 30]; абелева группа  $2^3$  изоморфна группе  $D_{2h}$ . В качестве группы  $G$  в соотношении (7) могут быть выбраны три группы:  $\Gamma_{L_1}(16)$ ,  $C_{15}$  и  $C_3 \times D_{10}$ , где  $\Gamma_{L_1}(16)$  – группа полулинейных биекций на конечном поле из 16 элементов, ее порядок равен 60 [37, p.11, p.29];  $C_3$  и  $C_{15}$  – циклические группы порядка 3 и 15;  $D_{10}$  - диэдральная группа. Соотношения (6) и (7) можно объединить:

$$(A_5 \times A_5) : 2^2 \subset W(E_8) \supset A_8 : 2 = (A_5 : 2) \cdot PGL(2,7) \supset A_8 = G \cdot (2^3 : PSL(2,7)) \quad (8)$$

В соотношении (8) указана связь группы симметрии политопа  $\{3,3,5\}$  с симметрией координационной сферы решетки  $E_8$  (согласно  $(A_5 \times A_5) : 2^2 \subset W(E_8)$ ). Это позволяет установить связь (через  $A_8 \subset A_8 : 2 \subset W(E_8)$ ) группы симметрии политопа  $\{3,3,5\}$  с группами  $PGL(2,7)$  и  $PSL(2,7)$ , изоморфными, соответственно, группам симметрии

неэнантиоморфного и энантиоморфного вариантов тетраблока. Симметрия замкнутой спирали из тетраблоков (не имеющих общих тетраэдров) определяется произведением циклической группы и группы симметрии тетраблока. Соотношение (8) остается справедливым, если заменить группы  $PSL(2,7)$ ,  $PGL(2,7)$ ,  $A_8$ ,  $W(E_8)$ ,  $(A_5 \times A_5) : 2^2$  на группы, которые им изоморфны. Тогда можно утверждать, что соотношение (8) устанавливает связь между симметриями замкнутых спиралей из тетраблоков в политопе  $\{3,3,5\}$  и в координационной сфере решетки  $E_8$  (которая является частью всей бесконечной решетки  $E_8$ ). Отметим, что симметрия политопы  $\{3,3,5\}$  – это симметрия пространства  $S^3$ , а симметрия  $PSL(2,7)$  – это симметрия пространства  $H^3$ . В группе  $W(E_8)$  сосуществование симметрий этих пространств возникает уже в подгруппе  $A_8 : 2$ , представляющей собой произведение подгруппы  $(A_5 : 2)$  группы симметрии политопы и группы  $PGL(2,7)$ .

В принципе, можно указать, каким образом перейти от замкнутых цепей из тетраблоков, находящихся согласно (8) в политопе  $\{3,3,5\}$ , к бесконечным цепям из тетраблоков; такие цепи (спирали) могут обладать некристаллографической симметрией. Прежде всего, необходимо вместо конечной группы  $W(E_8)$  использовать бесконечную аффинную группу Вейля  $W_{af}(E_8)$ , затем следует заменить конечную группу  $S_8$  соответствующей бесконечной группой [38]. Следует также использовать взаимно-однозначные соотношения между квартикой Клейна и решетками типа  $E_7$  и  $E_8$ ; они рассмотрены в работах [39, 40]. Однако реализация данной схемы для определения симметрии незамкнутых цепей из тетраблоков выходит за рамки данной работы.

Очевидно, что если цепь (спираль), собранная из тетраблоков по единому закону, обладает некристаллографической (скрытой) симметрией, то эта симметрия должна определяться надгруппами группы  $PSL(2,7)$ , которые вкладываются в группы, гарантирующие необходимую тетраэдрическую структуру системы. В частности, такими группами являются конечная  $W(E_8)$  (соотношение (8)) или бесконечная  $W_{af}(E_8)$  [15, с.131; 39] группы симметрии решетки  $E_8$ ; группа  $W(E_8)$  позволяет построить политоп  $\{3,3,5\}$ . Надгруппой  $PSL(2,7)$  является и группа Матье  $M_{24}$  (порядка  $2^{10} \cdot 3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 23$ ) [15, с.346]; ее подгруппа  $PSL(2,11)$  (порядка 660) также может отображать симметрию объединения тетраэдров [26, 41]. Подчеркнем еще раз, что при оценке симметрии цепей из тетраблоков нужно иметь в виду, что группами симметрии тетраблоков являются не  $PSL(2,7)$  и  $PGL(2,7)$ , а группы, которые им изоморфны.



## 6. Описание некристаллографической симметрии линейных тетракоординированных структур: комбинированные тетраблоки

При описании некристаллографической симметрии линейных тетракоординированных структур, по аналогии с тетраэдрическими цепями, возникает вопрос о поиске некоторой идеальной структуры, в которой окружение каждой вершины является максимально симметричным, а тетракоординированная цепь – ее линейной подструктурой. Такой структурой является только 240-вершинный многогранник - “политоп {240}”, 4-мерный аналог алмаза на 3-мерной сфере  $S^3$  [34, 42], порядок группы его симметрии равен 2880. Политоп {240} можно представить в виде объединения двух конгруэнтных [34] политопов {3,3,5} на одной сфере  $S^3$ , в котором вершины одного политопы расположены в центрах тетраэдров второго, и наоборот [14, 34]. Базовая симметричная структурная единица для тетракоординированных цепей, по аналогии с тетраблоком для тетраэдрических цепей, должна быть выявлена из анализа отображения в  $E^3$  подструктур политопы {240}. Вследствие указанного строения политопы {240} она должна представлять собой такую комбинацию тетраблоков первого и второго политопов {3,3,5} (т.е. *комбинированный тетраблок*), которая обладает наибольшей возможной симметрией.

Структура политопы {240} не позволяет объединить линейно два неэнантиоморфных (плоских, рис.2(в)) варианта тетраблока, поэтому существуют только два варианта *комбинированного* тетраблока; они получили названия *составной* (I) и *декорированный* (II) тетраблоки [3].

I. *Составной тетраблок*, образованный из двух энантиоморфных (линейных) тетраблоков одинаковой хиральности (правых или левых, рис.2(а),(б)) первого и второго политопов {3,3,5}; он имеет  $7+7=14$  вершин. Согласно свойствам политопы {240}, линейный тетраблок первого политопы {3,3,5} должен совмещаться осью 2-го порядка  $C_2$  с линейным тетраблоком второго политопы {3,3,5}, поэтому группа симметрии *составного тетраблока* изоморфна группе  $PSL(2,7) \cdot Z_2$  (где  $Z_2$  – группа 2-го порядка).

II. *Декорированный тетраблок*, образованный из энантиоморфного (линейного) тетраблока первого политопы {3,3,5} и неэнантиоморфного (плоского) тетраблока второго политопы {3,3,5}; он имеет  $7+4=11$  вершин.

Тетраблоки (I) и (II) отображаются из пространства  $S^3$  в  $E^3$  с сохранением количества вершин и ребер.

Нами было показано [4, 5], что при отображении тетракоординированных цепей из политопы {240} в  $E^3$  самой высокой

некристаллографической симметрией обладает незамкнутая 48-вершинная цепь. Эта цепь является “идеальным прототипом”, реализация которого зависит от типов атомов в вершинах. Например, если это атомы углерода  $C$  и водорода  $H$ , то этот прототип отвечает “углеводородно-подобной” цепи “типа  $C_{16}H_{32}$ ” [4, 5], которая соответствует реальной насыщенной цепи, как незамкнутая часть замкнутой (“углеводородно-подобной”) цепи типа  $C_{20}H_{40}$  в политопе  $\{240\}$  [43].

Замкнутую цепь  $C_{20}H_{40}$  в политопе  $\{240\}$  можно представить образованной из *составных* тетраблоков, объединенных по парам торцевых вершин [4, 5]. Тогда количество тетраблоков в этой цепи равно 5, и порядок группы симметрии этой цепи тоже высок: группа определяется произведением групп  $D_5 \cdot PSL(2,7)$  [6]. Незамкнутый фрагмент из 4-х составных тетраблоков дает цепь  $C_{16}H_{32}$ . Как указано выше, симметрия составного тетраблока высока - группа его симметрии изоморфна группе  $PSL(2,7) \cdot Z_2$ , и поэтому *составной* тетраблок, как таковой, может играть роль идеального прототипа в структурных приложении. Наличие высокой симметрии у идеализированной цепи  $C_{16}H_{32}$ , построенной из составных тетраблоков, свидетельствует о том, что высокосимметричные тетракоординированные цепи могут быть получены объединением линейных тетраблоков, рис.2, не по граням, а по торцевым вершинам, с последующим доведением этих тетраблоков до составных тетраблоков (т.е. их удвоением).

Комбинированные тетраблоки позволяют образовать плоский фрагмент [6]; его реализация зависит от атомов, которые будут расположены в вершинах. Например, если это атомы углерода  $C$  и водорода  $H$ , то этот фрагмент отвечает плоской структуре с двойной связью “ $C-CH=CH-C$ ” ненасыщенной углеводородной цепи (рис.4).

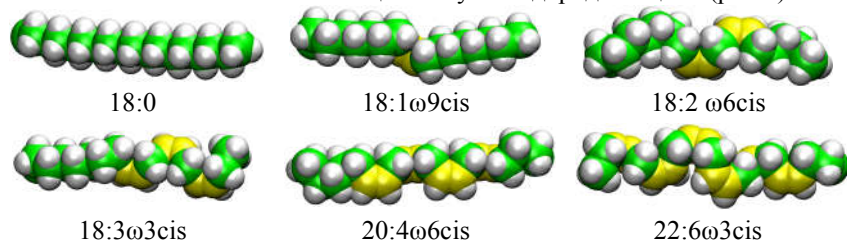


Рис.4. Объемные модели углеводородных цепей – компонентов молекул липидов биомембран. В обозначении  $N:d\omega k cis$  цепи число  $N$  – это количество атомов углерода; число  $d$  после двоеточия – количество двойных связей; *cis* – их конфигурация; число  $k$  – это местоположение первой двойной связи в цепи, которое отсчитывается от концевой группы  $CH_3$  цепи (на что указывает символ  $\omega$ , не принимающий численных значений); двойные связи являются метилепрерывающимися.

Можно показать, что широко распространенное расположение концевых двойных связей  $\omega 3$  и  $\omega 6$  в цепях, а также преимущественное взаимное расположение этих двойных связей друг относительно друга в цепи (чередование двойной связи с двумя простыми связями) объясняется наличием “идеальных” прототипов. Таким образом, “идеальные прототипы” могут априори определять структурные особенности типичных углеводородных (жирнокислотных) цепей фосфолипидов биомембран, рис.4. Наличие прототипов – это необходимое условие их структурной реализации; однако оно не является достаточным.

## 7. Заключение

В настоящей работе:

1) сформулированы такие требования к отображению тетраэдрических цепей из пространств  $S^3$ ,  $H^3$  в пространство  $E^3$ , которые дают возможность сохранить симметричные свойства “идеальных прототипов” (обладающих максимально возможной высокой симметрией) и обеспечить в этом отношении *адекватность* отображения;

2) выявлена величина максимального **протяжения** фрагмента цепи, который отображается адекватно (с сохранением количества тетраэдров и вершин), т.е. строго установлено искомое **количественное ограничение** на величину базовой симметричной структурной единицы;

3) выявлена **полная** группа симметрии базовой симметричной структурной единицы;

4) представлено теоретико-групповое описание симметрии цепей, полученных сборкой тетраблоков;

5) показано, что для тетракоординированных цепей аналогом тетраблока является комбинированный тетраблок (он обладает наибольшей возможной симметрией и реализуется в виде составного и декорированного тетраблоков);

6) показано, что сборка комбинированных тетраблоков позволяет образовать насыщенную углеводородную цепь и плоский фрагмент, отвечающий фрагменту с двойной связью “C–CH=CH–C” в ненасыщенной углеводородной цепи;

7) дано обоснование общности в строении наиболее распространенных углеводородных цепей фосфолипидов биомембран – “жирнокислотных” семейств  $\omega 3$  и  $\omega 6$ .

Результаты, полученные в данной работе, углубляют понимание фундаментальных основ биологических процессов; позволяют выявить причины наличия общих особенностей строения, которыми характеризуются наиболее распространенные олигомерные (жирнокислотные) цепи фосфолипидов биологических мембран.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. зад. КарНЦ РАН № 0218-2019-0076, № г.р. АААА-А17-117031710039-3 – для А.Л.Р.).

### Литература

1. *Nelson D.L., Cox M.M. Lehninger Principles of Biochemistry*, N.Y.: Freeman W.H. and Co., 6th edition. 2013.
2. *Mouritsen O.G., Bagatolli L.A. Life - As a Matter of Fat. Lipids in a Membrane Biophysics Perspective*. Heidelberg et al.: Springer. 2016. 298 p.
3. *Талис А.Л., Рабинович А.Л.* // *Обозр. прикл. и пром. матем.* 2019. Т.26. Вып.1. С.90-92.
4. *Рабинович А.Л., Талис А.Л.* // *Олигомеры - 2017. Сб. трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Черногловка, 16-21 октября 2017. Пленарные лекции. Т.1. / [отв. ред. М.П. Березин]. Черногловка: ИПХФ РАН, 2017. С.135-161.*
5. *Рабинович А.Л., Талис А.Л.* // *Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Под ред. А.А. Щербиной. Москва: ИФХЭ РАН, 2018. Вып. XXV. С.125-135.*
6. *Рабинович А.Л., Талис А.Л.* // *Обозр. прикл. и пром. матем.* 2019. Т.26. Вып.1. С.84-86.
7. *Талис А.Л., Рабинович А.Л.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. №3. С.341–350.
8. *Винберг Э.Б., Шварцман О.В.* // *Итоги науки и техн. Сер. Современ. пробл. мат. Фундам. направления, 1988. Т.29. С.147–259.*
9. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.* // *Nature.* 1985. V.318. P.162–163.
10. *Heiney P. A., Vaughan G. B. M., Fischer J. E., Coustel N., Cox D. E., Copley J. R. D., Neumann D. A., Kamitakahara W. A., Creegan K. M., Cox D. M., McCauley J. P., Jr., Smith III A. B.* // *Phys. Rev. B.* 1992. V.45. P.4544-4547.

11. Дубровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т. Современная геометрия. Методы и приложения. Т.1. Геометрия поверхностей, групп преобразований и полей. М.: Эдиториал УРСС, 1998. 336 с.
12. Müller U. // *Acta Cryst. B.* 2017. V.73. No.3. P.443-452.
13. Boerdijk A.H. // *Philips Research Reports.* 1952. V.7. P.303–313.
14. Coxeter H.S.M. *Regular Polytopes.* N.Y.: Dover Publ. 1973. 321 p.
15. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. Т.1. М.: Мир, 1990. 415 с.
16. Agol I. (2000). Thurston's congruence link.  
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.121.3407&rep=rep1&type=pdf>
17. Лорд Э., Маккей А., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. М.: Физматлит. 2010. 264 с.
18. Konstant B. // *Notices Am. Mathem. Soc.* 1995. V.42. No.9. P.959-968.
19. Lijnen E., Ceulemans A., Fowler P.W., Deza M. // *J. Mathem. Chem.* 2007. V.42. No.3. P. 617-644.
20. Cartan E. *Geometry of Riemannian spaces.* Brookline: Math Sci. Press. 1983. 506 p. Engl. transl. from Cartan É. *Leçons sur la Géométrie des Espaces de Riemann.* Paris: Gauthier-Villars. 1951.
21. Рингель Г. Теорема о раскраске карт. М.: Мир. 1977. 256 с.
22. Elser V., Sloane N.J.A. // *J. Phys. A.: Math. Gen.* 1987. V.20. P.6161–6168.
23. White A.T. // *Proc. London Math. Soc.* 1995. V.s3-70. No.1. P.33-55.
24. Brehm U., Kühnel W. // *Eur. J. Combin.* 2008. V.29. P.1843–1861.
25. Görner M. // arXiv:1406.2827v3 [math.GT]. 2016.
26. Martin P., Singerman D. // *Eur. J. Combin.* 2012. V.33. No.7. P.1619-1630.
27. Mason J.H. // *Math. Gaz.* 1972. V.56. P.194-197.
28. Altshuler A. // *Discrete Mathem.* 1971. V.1. No.3. P.211-238.
29. Singerman D. // *Bull. London Math. Soc.* 1986. V.18. P.364-370.
30. Ceulemans A., King R.B., Bovin S.A., Rogers K.M., Troisi A., Fowler P.W. // *J. Math. Chem.* 1999. V.26. No.1-3. P.101–123.
31. Koptsik V.A. // *Comp. Mathem. Applic.* 1988. V.16. No.5-8. P.407-424.
32. Chechin G.M., Koptsik V.A. // *Comp. Mathem. Applic.* 1988. V.16. No.5-8. P.521-536.
33. Conway, J. H., Curtis, R. T., Norton, S. P., Parker, R. A. & Wilson, R. A. *Atlas of Finite Groups.* Oxford: Clarendon Press. 1985. 286 p.
34. Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H. // *Phys. Rev. B.* 1985. V.32. No.6. P.3974-4000.
35. Lord E. A., Ranganathan S. // *Eur. Phys. J. D.* 2001. V.15. P.335-343.

36. *Liebeck M.W., Praeger C.E., Saxl J.* // *Memoirs of the Am. Mathem. Soc.* 2010. V.203. No.952. Art. PII\_S0065-9266(09)00569-9. P.1-71.
37. *Li C.H., Xia B.* // arXiv:1408.0350v3 [math.GR]. 2016. 107 p.
38. *Dechant P.-P., Bæhm C., Twarock R.* // arXiv:1110.5228v2 [math-ph]. 2012.
39. *Shioda T.* // *Comment. Math. Univ. St. Paul.* 1993. V.42. No.1. P.61-79.
40. *Kumar A., Shioda T.* // arXiv:1204.1531v3 [math.AG]. 2015.
41. *Talis A., Kraposhin V.* // *Acta Cryst. A.* 2014. V.70. P.616–625.
42. *Ishii Y.* // *Acta Cryst. A.* 1988. V.44. P.987-998.
43. *Талис А.Л., Рабинович А.Л.* // *Обозр. прикл. и пром. матем.* 2019. Т.26. Вып.3. С.0000.

## ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТОК И СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО- НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

Симонов-Емельянов И. Д.

*ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет»  
(Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)  
Москва, Россия*

E-mail: [simonov@mitht.ru](mailto:simonov@mitht.ru)

Рассматриваются вопросы создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с разными параметрами структур с учетом построения решеток, плотности упаковок дисперсных частиц в объеме и обобщенных параметров, которые позволяют направленно проектировать и рассчитывать составы полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Приведены классификация структур ДНПКМ, алгоритм расчета составов и зависимости различных характеристик от параметров решеток, упаковок и обобщенного параметра структуры.

**Ключевые слова:** полимеры, дисперсные наполнители, составы, структуры, полимерные композиционные материалы, типы решеток, упаковка частиц, обобщенные параметры дисперсных структур

При введении в полимерные матрицы дисперсных наполнителей формируется дисперсно-наполненная структура полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) [1-3].

Построение структур монолитных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) можно рассматривать с одной стороны с позиции гетерогенной дисперсной фазы (наполнитель), ее упаковки, основных положений теории решеток и перколяции, которые описываются моделью Шкловского – Де Жена [4, 5]. С другой - монолитность гетерогенной гетерофазной системе обеспечивает непрерывная полимерная фаза-матрица (связующее) и следует использовать модельные представления о ее построении в структуре ДНПКМ, описываемые в терминах обобщенных параметров [6-8].

В настоящее время отсутствует единый подход к расчету составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов

(ДНПКМ), учитывающий тип решеток, плотность упаковки и обобщенные параметры структуры.

Трансформация структуры ДНПКМ с увеличением содержания дисперсной фазы от несвязанных в объеме частиц к бесконечному кластеру и далее к различным типам решеток (параметр – координационное число  $Z$ ) с разной плотностью упаковки ( $k_{уп}$ ) дисперсных частиц, описаны в рамках теории построения решеток, перколяции (протекания) и модели Шкловского - Де Жена [4, 5].

Теория протекания направлена на решение и описание критических явлений в системах, структура которых состоит из топологически неупорядоченных элементов, к которым относятся ДНПКМ.

Задачи теории перколяции носят вероятностный характер, т.е. вероятность формирования структуры протекания определяется вероятностью занятости узла решетки сферой — частицей дисперсной фазы.

Установлено, что при содержании дисперсной фазы менее 0.076 об.д. ( $Z < 1$  и  $k_{уп} < 0.076$ ) отсутствует топологическая связанность дисперсных частиц в объеме ДНПКМ и решетка не образуется, а носит гипотетический характер – гипотетическая решетка (ГР).

С увеличением содержания дисперсной фазы в объеме ДНПКМ создаются условия для формирования бесконечного кластера (БК) из взаимодействующих дисперсных частиц. Топология бесконечного кластера, согласно модели Шкловского - Де Жена, подобна редкой пространственной сетки из цепочек частиц дисперсной фазы, связанных между собой прослойками полимерной фазы матрицы [4, 5].

В бесконечном кластере существуют две характерные точки соответствующие координационному числу  $Z = 1$  и 2, которые отражают формирование различных типов дисперсных структур (решетка отсутствует). Им соответствуют критические значения содержания дисперсной фазы: 0.076 об.д. – осуществляется одно касание сфер (низко-наполненные дисперсии) и 0.16 об.д. – первая критическая концентрация, при которой происходит протекание по касающимся сферам.

Доказано, что условие начала протекания (образования бесконечного кластера) по касающимся сферам можно записать как:

$$\varphi_{н1} = N_{н1} \pi d^3/6 \approx 0.16 \pm 0.01 \text{ об.д.}$$

где  $\varphi_{н1}$  – критическое содержание сфер для условия протекания;  $N_{н1}$  – критическое содержание сфер в единице объема, обеспечивающих протекание;  $d$  – диаметр сферы.



Таким образом, при критическом содержании дисперсной фазы  $\varphi_{н1}$  формируется первичный бесконечный кластер из касающихся сфер. В этом случае частицы дисперсной фазы находятся на расстоянии соответствующим второму минимуму их потенциала взаимодействия.

Многочисленные эксперименты с использованием метода Монте – Карло показали, что значение  $\varphi_{н1}$  для решеток с различными видами упаковок ( $k_{уп}$ ) находится в пределах 0.15 – 0.17 об.д.

При использовании наночастиц с диаметром  $d \leq 100$  нм и частиц размером менее  $\sim 10$  мкм с достаточно высокой удельной поверхностью и избыточной энергией поверхности происходит формирование начальных кластеров из их агломератов. Вначале формируются агломераты (кластеры) линейного строения, затем с увеличением содержания дисперсных частиц образуется кольцеобразная структура, которая далее переходит в ячеистую с формированием бесконечного кластерного каркаса с  $Z \leq 2$  и плотностью упаковки не превышающей  $k_{уп} \leq 0.255$ .

С увеличением содержания дисперсных частиц более  $\varphi_{н1} > 0.15 - 0.17$  об.д. структура бесконечного кластера (**БК**) с  $Z = 2$  переходит в решетчатые структуры различных типов с  $Z \geq 3$ .

Структурный переход дисперсной системы от **БК** к первой тетраэдрической решетке (**ТР**) происходит в переходной области (**ПО**) изменения параметра  $Z$  от 2 до 3 и  $k_{уп}$  от 0.16 до 0.255.

Первая пространственная решетка – тетраэдрическая, формируется в ДНПКМ при  $Z = 3$  и  $k_{уп} = 0.255$  и реализуется при разном содержании дисперсной фазы ( $\varphi_n$ ) в зависимости от значения параметра  $\varphi_m$  (максимальная доля наполнителя в ДНПКМ).

Показано, что протекание по перекрывающимся сферам с учетом образования полимерной прослойки между дисперсными частицами в дисперсной системе наступает при условии:

$$\varphi_{н2} = N_{н2} \pi d_t^3 / 6 \approx 0.34 \pm 0.01 \text{ об.д.}$$

где  $\varphi_{н2}$  – критическое содержание перекрывающихся сфер для условия протекания;  $N_{н2}$  – критическое содержание перекрывающихся сфер в единице объема, обеспечивающих протекание;  $d_t$  – диаметр сферы с полимерной прослойкой, причем  $d_t \approx 1.28 d$ .

Таким образом, в ДНПКМ при образовании полимерной прослойки между частицами (протекание по перекрывающимся сферам) в отличие от касающихся сфер, критическое содержание дисперсной фазы для образования бесконечного кластера возрастает практически в  $\sim 2$  раза (с 0.16 до 0.34 об.д.).

Отметим, что протекание по перекрывающимся сферам в дисперсной системе наступает при  $Z = 4$  и  $k_{уп} = 0.34$ . При этом образуется квазинепрерывная структура из дисперсных частиц в объеме ДНПКМ. Экспериментально установлено, что при  $Z = 4$  и  $k_{уп} = 0.34$  у дисперсных систем при течении (деформировании) появляется предел текучести, что приводит к повышению вязкости и ухудшению их перерабатываемости.

Дальнейшее увеличение концентрации дисперсных частиц приводит к возрастанию параметра  $Z$  до 5 и  $k_{уп} = 0.43$ . и совершенствованию (увеличению контактов между частицами) тетраэдрической решетки структуры ДНПКМ.

Тетраэдрическая структура дисперсной системы характеризуется координационным числом  $Z$  равным 3, 4 и 5, а плотностью упаковки  $k_{уп}$  – 0.255, 0.34 и 0.43.

Структурный переход дисперсной системы от **ТР** к кубической решетке (**КР**) происходит в переходной области (**ПО**) изменения параметра  $Z$  от 5 до 6 и  $k_{уп}$  от 0.43 до 0.52.

Кубическая решетка дисперсной системы (простая, гранцентрированная и объемно-центрированная) характеризуется  $Z = 6, 7$  и 8, а упаковкой частиц  $k_{уп} = 0.52, 0.637$  и 0.68. Следует отметить, что при получении ДНПКМ, как показано в работе [9], максимально можно достичь  $Z = 8$  и  $k_{уп} = 0.68$ .

В работе [9] представлены табличные данные о связи координационного числа  $Z$  с плотностью упаковки ( $k_{уп}$ ) и с построением разных типов решетчатых структур ДНПКМ при увеличении содержания дисперсной фазы.

Установлена зависимость плотности упаковки ( $k_{уп}$ ) от координационного числа ( $Z$ ) для различных типов решеток (**ГР**, **БК**, **ТР** и **КР**), которая линейна и описывается как:  $k_{уп,i} = 0.085 Z_{1-8}$ .

Несмотря на линейную зависимость параметра  $k_{уп,i}$  от  $Z_{1-8}$  в дисперсной системе при увеличении концентрации дисперсных частиц происходит перестройка структуры и формирование решеток различного типа, что должно привести к изменению комплекса технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

Однако по параметрам решеток и упаковок ( $Z$  и  $k_{уп}$ ) не удастся рассчитать составы ДНПКМ с заданной структурой и для этого необходимо рассмотреть совместно модель Шкловского – Де Жена и модель дисперсной системы [9] в обобщенных параметрах структуры и найти их связь.

Рассмотрение построения полимерной фазы – матрицы в гетерогенной монолитной структуре ДНПКМ показало, что отдельные

ее составляющие имеют разное функциональное назначение. В связи с этим была предложена модель структуры ДНПКМ [9], в которой полимерную фазу-матрицу (связующее) ( $\varphi_n$ ) было предложено представить в виде трех составляющих ( $\Theta, B$  и  $M$ ):

$$\varphi_n = \Theta + B + M$$

где  $\Theta$  – доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами наполнителя;  $B$  – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между частицами;  $M$  – доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях с толщиной ( $\delta$ ).

Доля полимерной фазы-матрицы, которая описывается обобщенным параметром  $\Theta$ , формирует полимерную прослойку между частицами в объеме дисперсной системы, связана с расстоянием  $a_{cp}$  ( $a_{cp}/d$ ), и рассчитывается по формуле [9]:

$$\Theta = (\varphi_m - f^3 \varphi_n) / \varphi_n \quad (1)$$

где  $f^3 = (1 + 2\delta/d)$ , коэффициент учитывающий отношение толщины граничного слоя ( $\delta$ , мкм) к диаметру дисперсной частицы.

При толщинах граничного слоя от 50 до 500 нм в ДНПКМ и для дисперсных частиц с диаметром более 10 мкм можно использовать для расчета упрощенную формулу:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_m \quad (2)$$

Объем между дисперсными частицами в ДНПКМ заполняется доля полимерной фазой-матрицей (связующее), доля которой составляет:

$$B = [(1 - \varphi_m) / \varphi_m] / f^3 \varphi_n \quad (3)$$

Формирование граничного слоя в структуре ДНПКМ, описывается обобщенным параметром  $M$ , который можно рассчитать по формуле:

$$M = (f^3 \varphi_n - 1) \varphi_n \quad (4)$$

Геометрический параметр - толщина  $\delta$  граничного слоя, является результатом физико-химического взаимодействия двух компонентов, приведенных в молекулярный контакт с образованием межфазного слоя ( $M$ ), размеры которого могут изменяться для полимерных систем в пределах от  $\sim 0.01$  до 0.5 мкм.

При максимальном содержании дисперсного наполнителя ( $\varphi_m$ ) в наполненной системе содержание полимерной матрицы (связующего) будет равно  $\varphi_n = B + M$ , так как при  $\varphi_n = \varphi_m$  значение параметра  $\Theta \rightarrow 0$  и обобщенный параметр  $B$  придает гетерогенной системе монолитность.

Нами предложен новый подход к построению и описанию структур ДНПКМ, заключающийся в совместном рассмотрении основных положений теории решеток, упаковок, перколяции и модельных

представлений о монолитной гетерогенной структуре, с учетом функционального построения полимерной фазы-матрицы, которая описывается в терминах обобщенных параметров ( $\Theta$ ,  $B$  и  $M$ ).

Впервые установлена корреляция между обобщенным параметром  $\Theta$  структуры ДНПКМ и фундаментальными параметрами  $Z$  и  $k_{уп}$  для различных типов решеток (**ГР**, **БК**, **ТР** и **КР**) (рис. 1).

Как видно из рис. 1 обобщенный параметр  $\Theta$  структуры ДНПКМ изменяется практически пропорционально координационному числу решетки  $Z$  и  $k_{уп}$ , что позволяет использовать этот параметр для описания структуры в рамках теории решеток и упаковок. С увеличением значения координационного числа  $Z$  от 1 до 7-8 и  $k_{уп}$  от 0.076 до 0.64-0.68 обобщенный параметр  $\Theta$  уменьшается и стремится к нулю.

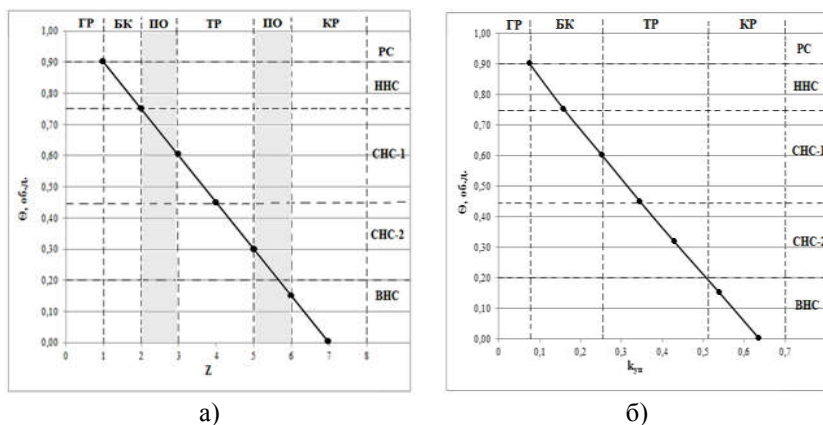


Рисунок 1. Зависимость обобщенного параметра  $\Theta$  от координационного числа  $Z$  (а) и плотности упаковки  $k_{уп}$  (б) для ДНПКМ

Зависимость обобщенного параметра  $\Theta = f(Z, k_{уп})$  представляет корреляционную зависимость, которая была использована для классификации ДНПКМ по структурному принципу с учетом теоретических положений теории решеток и упаковок.

По параметрам решеток  $Z$ ,  $k_{уп}$  и установленным характерным значениям обобщенного параметра  $\Theta$  (рис. 1) была проведена классификация всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу [9].

Ниже приведены параметры структуры ДНПКМ для различных дисперсных систем, согласно их классификации по структурному

принципу: **РС** – *разбавленные системы*  $-Z \leq 1$ ;  $k_{уп} \leq 0.076$  и  $1.0 \geq \Theta \geq 0.90$  об.д. (*гипотетическая решетка - ГР*); **ННС** – *низконаполненные системы*  $-1 \leq Z \leq 2$ ;  $0.076 \leq k_{уп} \leq 0.16$  и  $0.90 \geq \Theta \geq 0.75$  об.д. (*бесконечный кластер - БК*); **СНС** – *средне-наполненные системы*  $-3 \leq Z \leq 5$ ;  $0.255 \leq k_{уп} \leq 0.43$  и  $0.60 \geq \Theta \geq 0.30$  об.д. (*тетраэдрическая решетка - ТР*); **СНС-1** (*до предела текучести*)  $-3 < Z < 4$ ;  $0.255 < k_{уп} < 0.34$  и  $0.60 > \Theta > 0.45$  об.д.; **СНС-2** (*с пределом текучести*)  $-4 \leq Z \leq 5$ ;  $0.34 \leq k_{уп} \leq 0.43$  и  $0.45 \geq \Theta \geq 0.30$  об.д.; **ВНС** – *высоконаполненные системы*  $-6 \leq Z \leq 7-8$ ;  $0.52 \leq k_{уп} \leq 0.64-0.68$  и  $0.20 \geq \Theta \geq 0.0$  об.д. (*кубическая решетка - КР*); **СВНС** – *сверхвысоконаполненные системы*  $-\Theta < 0.0$  об.д. (*кубическая решетка - КР*).

Таким образом, удается связать тип и параметры решеток с обобщенными параметрами ДНПКМ и представить классификацию, в которой типы решеток определяют деление дисперсных систем по структурному принципу: **ГР** → **РС**; **БК** → **ННС**, **ТР** → **СНС** и **КР** → **ВНС** (таблица 1).

Таблица 1.

Тип и параметры решеток, упаковка дисперсных частиц и обобщенные параметры структуры ДНПКМ. Классификация ДНПКМ по структурному принципу.

п/п	Тип решетки	Параметры решетки		Обобщенный параметр $\Theta$ , об.д.	Классификация ДНПКМ
		Координационное число, Z (число касаний сфер)	Плотность упаковки, $k_{уп}$		
1	Гипотетическая решетка (ГР)	< 1	< 0.076	< 0.90	РС
2	Бесконечный кластер (БК)	1	0.076	0.90	ННС
		2	0.16	0.75	ННС
3	Тетраэдрическая (ТР)	3	0.255	0.60	СНС-1
		4	0.34	0.45	СНС-2
		5	0.43	0.30	СНС-2
4	Кубическая (КР)				
4.1	простая (хаотическая) (КПР)	6	0.52	0.20	ВНС
		7	0.6	0.01	ВНС
4.2	гранецентрированная (КГР)	7	0.637	0.0	ВНС
4.3	объемно-центрированная (КЦР)	8	0.68	0.0	ВНС
5	Кубическая плотная	–	–	< 0.0	СВНС

Свойства дисперсно-наполненных систем, как показано в работах [1-6, 9], определяются структурой, которая характеризуется координационным числом решетки  $Z$ , плотностью упаковки  $k_{уп}$  и обобщенным параметром  $\Theta$ , а также содержанием дисперсной фазы при известном параметре  $\varphi_m$  (состав ДНПКМ).

Изменение топологии структуры ДНПКМ, параметров решетки, упаковки и обобщенного параметра  $\Theta$  с увеличением содержания дисперсной фазы должно привести к изменению комплекса как технологических, так и эксплуатационных свойств дисперсных систем.

Построение различных типов структур ДНПКМ, увеличение числа контактов между дисперсными частицами, влияние параметров решеток и упаковок можно достоверно проиллюстрировать по изменению ряда технологических (вязкость, усадка) и электрофизических свойств дисперсных систем с электропроводными наполнителями с известными параметрами.

Введение электропроводных частиц технического углерода (ТУ) в полимерные матрицы позволяет наглядно показать, как изменяются параметры структуры  $Z$ ,  $k_{уп}$  и  $\Theta$ , число контактов между дисперсными частицами с увеличением содержания электропроводящего наполнителя с известным параметром  $\varphi_m$  и удельное электрическое сопротивление ДНПКМ. Контакт между электропроводными частицами углерода (параметры решеток  $Z$ ,  $k_{уп}$ ) в ДНПКМ определяет электропроводимость, а полимерные прослойки между частиц (обобщенный параметр  $\Theta$ ) являются изолятором.

Для построения структуры электропроводных ДНПКМ использовали основные и обобщенные параметры дисперсных частиц технического углерода разных марок. Упаковку частиц технического углерода определяли по известной методике и коэффициент максимальной упаковки ( $\varphi_m$  – максимальная доля наполнителя) составил для различных марок ТУ, выпускаемых разными фирмами от 0.10 до 0.25 об.д. [10].

В качестве примера был выбран ДНПКМ на основе резиновой смеси с содержанием технического углерода марки Согах № 220, выпускаемой в Европе фирмой Degussa Corporation (Германия). Некоторые характеристики марки технического углерода Согах № 220 приведены ниже: удельная поверхность – 111 м<sup>2</sup>/г, размер частиц – 30 нм, насыпная плотность – 0.35 г/см<sup>3</sup>, истинная плотность – 1.85 г/см<sup>3</sup> и максимальная упаковка  $\varphi_m = 0.19$ .

На рисунке 2а и 2б зависимость  $\rho_v = f(\varphi_m)$  для дисперсной системы ТУ + Согах № 220 представлена в традиционных координатах.

Проведенные расчеты позволили представить эту зависимость от обобщенного параметра  $\Theta$ , а также от параметров решеток ( $Z$ ,  $k_{уп}$ ), что позволяет более полно учитывать построение и параметры структуры ДНПКМ (рис. 2в, г, д).

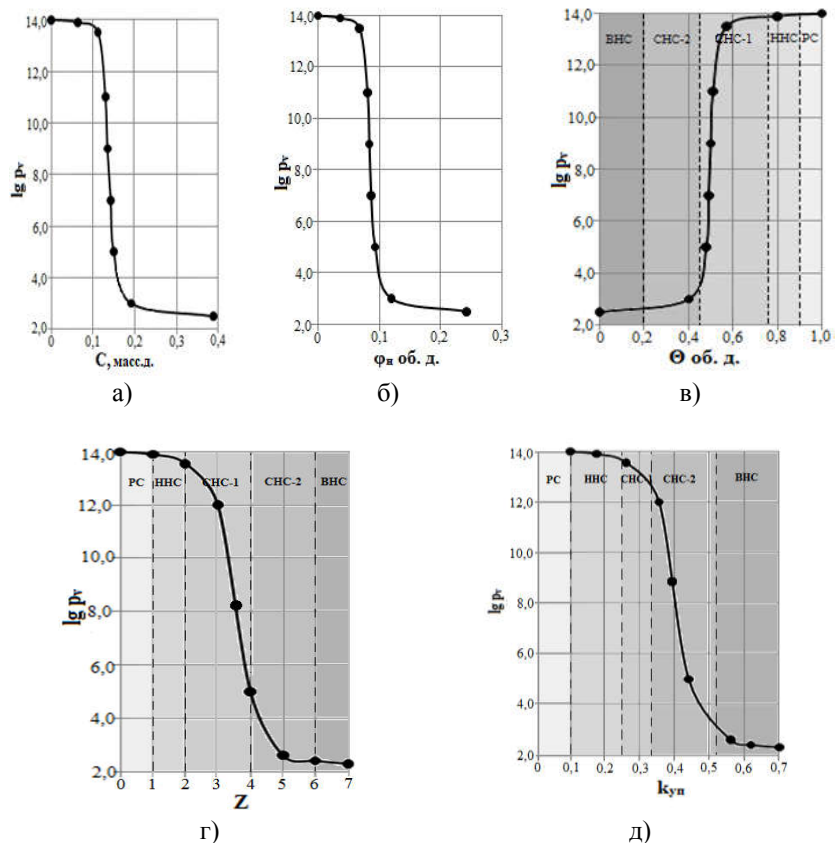


Рисунок 2. Зависимость  $\lg \rho_v$  ДНПКМ на основе резиновой смеси и технического углерода марки Согах № 220 от содержания ГУ в массовых (а) и объемных единицах (б), от обобщенного параметра  $\Theta$  (в), координационного числа решетки  $Z$  (г) и плотности упаковки  $k_{уп}$  (д).

Топология решетки дисперсной системы с электропроводным наполнителем изменяется. Согласно перестройке структуры дисперсной системы  $\lg \rho_v$  изменяется по S-образной зависимости от значения для полимерной матрицы до минимального значения для высоконаполненной системы. Минимальное значение  $\rho_v$  ДНПКМ

определяется характеристикой проводимости для технического углерода, однако до настоящего времени отсутствует методика (ГОСТ) ее определения для дисперсных частиц углерода.

На расположение кривой влияет также качество смешения, распределение частиц в объеме полимерной матрицы, пористость частиц углерода, их пропитка полимерным связующим, смачивание и т.д. Однако вид зависимости  $\rho_v = f(\Theta, Z \text{ и } k_{yn})$  полностью сохраняется для всех электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных систем.

Контакты между электропроводными частицами формируют электропроводящую структуру и  $\rho_v$  наполненного полимерного композиционного материала снижается.

При обобщенном параметре  $1.0 \geq \Theta \geq 0.75$  об.д. вероятно образуется гипотетическая решетка и бесконечный кластер, как показано выше, и протекания по перекрывающимся сферам с учетом образования полимерной прослойки между дисперсными частицами не происходит и проводимость определяется полимерной матрицей, что характерно для разбавленных (РС) и низко-наполненных систем (ННС).

Снижение  $\rho_v$  ДНПКМ начинается с формирования средне-наполненных систем при  $\Theta < 0.75$  об.д. (тетраэдрическая решетка) и практически заканчивается при  $\Theta \approx 0.30$  об.д., достигая практически своего минимального значения. При  $\Theta \approx 0.45$  об.д у электропроводящих дисперсий появляется предел текучести, что снижает их текучесть и сопровождается определенными трудностями в процессах переработки.

При дальнейшем уменьшении обобщенного параметра  $\Theta \rightarrow 0.0$  об.д. в ДНПКМ достигается предельный случай наполнения полимера и монолитный материал характеризуется минимальным значением  $\rho_v$ . Практически процесс создания электропроводных полимерных материалов завершается и  $\rho_v$  достигает минимальных значений, которые зависят от проводимости собственно частиц технического углерода, их пористости, качества смешения и распределения частиц в полимерной матрице, пропитки пористых частиц полимерным связующим, а также явлениями на границе раздела фаз.

Таким образом, впервые приведены данные по электропроводности для разных видов дисперсных систем согласно классификации по структурному принципу (РС, ННС, СНС и ВНС) с учетом параметров и типов решеток (ГР, БК, ТР, КР), упаковок дисперсных частиц и обобщенных параметров структуры ДНПКМ.

Аналогичные зависимости получены для ДНПКМ с другими электропроводными наполнителями и полимерными матрицами



различной природы, что позволяет сравнивать между собой полученные экспериментальные данные для различных дисперсных систем.

Вязкость ДНПКМ определяет выбор метода и параметры переработки композиционных материалов в изделия. На рис. 3 приведены зависимости вязкости эпоксидных олигомеров с полыми стеклянными микросферами (ПСМС) от их содержания и обобщенного параметра  $\Theta$  для разных видов дисперсных систем (ПС, ННС, СНС, ВНС). Аналогичные зависимости получены для ДНПКМ с термопластичными матрицами.

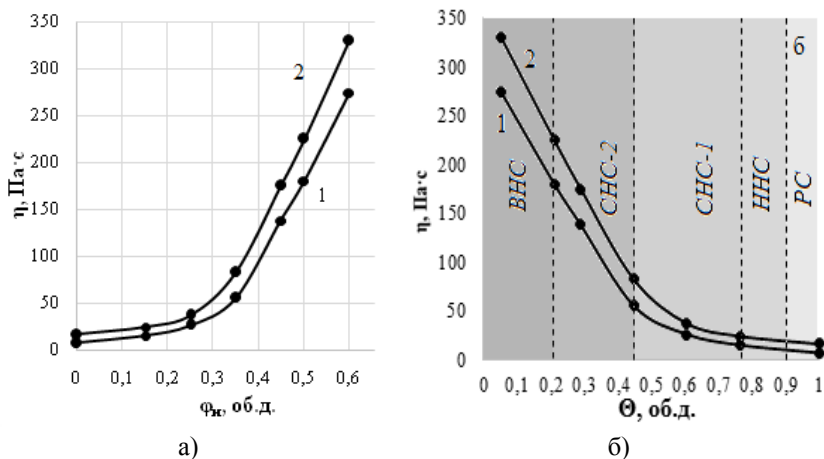


Рисунок 3. Зависимость вязкости эпоксидной системы DER-330 + ПСМС (1) и ЭД-20 + ПСМС (2) от содержания ПСМС (а) и обобщенного параметра  $\Theta$  (б).

Полученные зависимости можно представить в координатах от параметров ( $Z$ ) и плотности упаковок ( $k_{уп}$ ) для различных типов решеток. Для ПСМС была определена экспериментально максимальная упаковка дисперсных частиц -  $\phi_m = 0.60$ .

До содержания дисперсной фазы равной  $\sim 0.30$  об.д. при  $\Theta \geq 0.45$  об.д.,  $Z \leq 4$  и  $k_{уп} \leq 0.34$  вязкость систем хорошо описывается известным уравнением Муни, которое учитывает упаковку, форму и содержание частиц, а также параметр  $(1 - \phi_n/\phi_m)$ , который пропорционален обобщенному параметру  $\Theta$ .

Однако при формировании структуры с  $\Theta \leq 0.45$  об.д.,  $Z \geq 4$  и  $k_{уп} \geq 0.34$  образуется тетраэдрическая решетка с квазинепрерывным каркасом из дисперсных частиц в объеме полимерной матрицы и вязкость ДНПКМ резко возрастает, что не учитывает уравнение Муни. При этом

в системе при течении (деформация сдвига) происходит самоорганизация дисперсных частиц с увеличением параметра  $\phi_m$  с 0.60 до 0.68 об.д.

При переработке таких средне-наполненных дисперсных систем (СНС-2) возникают трудности, и в их состав следует вводить реологические добавки и смазки, улучшающие их течение в пробковом режиме.

Для снижения вязкости и улучшения перерабатываемости в состав полимерных дисперсий вводят инактивные растворители (ацетон, толуол и др.).

На рис. 4 показаны зависимости вязкости дисперсных систем на основе эпоксидного олигомера с 0.60 об.д. ПСМС от содержания инактивного растворителя (смесь ацетон + этиловый спирт) и обобщенного параметра  $\Theta$  для разных видов дисперсных систем (РС, ННС, СНС-1, СНС-2, ВНС).

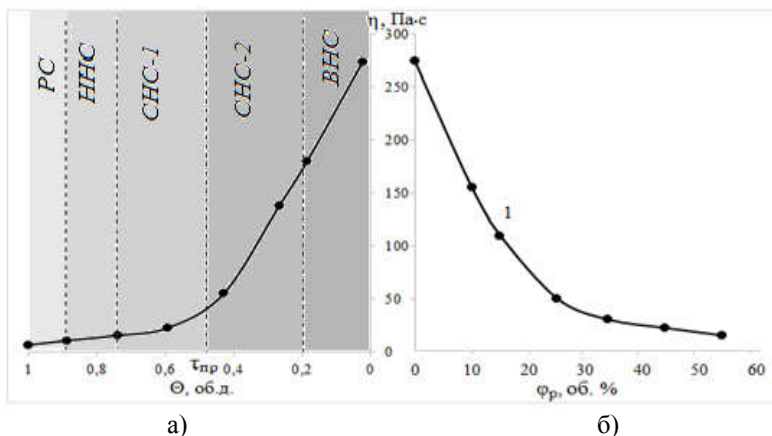


Рисунок 4. Зависимость вязкости ДНПКМ на основе эпоксидного олигомера с 0.60 об.д. ПСМС от обобщенного параметра  $\Theta$  (а) и содержания инактивного растворителя  $\phi_p$  (б)

Аналогичные зависимости можно представить в координатах от параметров решеток ( $Z$ ) и упаковки ( $k_{уп}$ ) для разных типов решеток (ГР, БК, ТР и КР).

Введение растворителей в полимерное связующее приводит к увеличению его доли в объеме ДНПКМ, изменению параметров решетки, упаковки и обобщенного параметра  $\Theta$ . Таким образом, можно дисперсную систему в зависимости от начального содержания наполнителя, перевести из высоконаполненной в низко-наполненную

или разбавленную, которая характеризуется низкой вязкостью и легко перерабатывается.

Последующее удаление неактивного растворителя из дисперсной системы (изделия, покрытия и др.) приводит к обратному изменению структурных параметров  $\Theta$ ,  $Z$  и  $k_{уп}$  и формированию изделия с заданной высоконаполненной структурой.

Процессы отверждения (полимеризация, поликонденсация) олигомерных связующих сопровождаются формированием трехмерной структуры полимерной матрицы и усадкой, которая приводит к изменению геометрических размеров изделий. Введение твердых наполнителей в олигомерные системы позволяет регулировать усадку и соответственно размерную точность изделий.

На рис. 5 приведена зависимость усадки эпоксидного олигомера ЭД-20 ( $Y_m$ ) в ДНПКМ и конечной усадки композита ( $Y_k$ ) при отверждении от содержания полых стеклянных микросфер (ПСМС) и обобщенного параметра структуры  $\Theta$ .

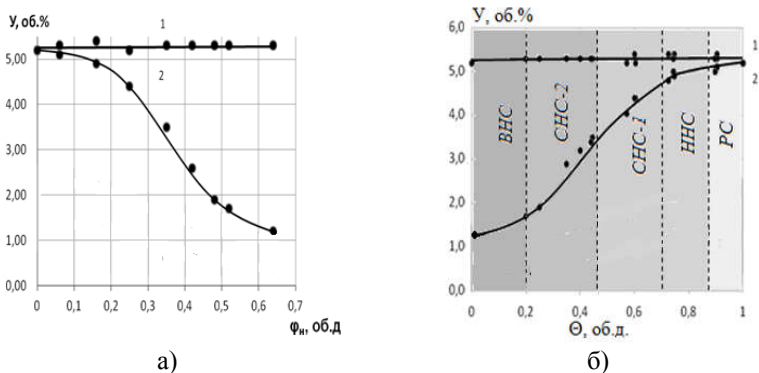


Рисунок 5. Зависимость усадки полимерной матрицы  $Y_m$  (1) в ДНПКМ и  $Y_k$  (2) наполненной системы (ЭД-20 + ТЭТА) + ПСМС при отверждении от содержания полых стеклянных микросфер (а) и обобщенного параметра  $\Theta$  (б).

Аналогичные зависимости были представлены в координатах параметров ( $Z$ ) и упаковки ( $k_{уп}$ ) для различных топов решеток (**ГР**, **БК**, **ТР** и **КР**).

Как видно из рисунка 9 в присутствии твердой фазы наполнителя усадка собственно полимерной составляющей в ДНПКМ практически не изменяется (кривая 1). Это связано с небольшой долей межфазного слоя в данной дисперсной системе, так как частицы ПСМС с диаметром

60 мкм характеризуются невысокой удельной поверхностью, а доля полимера в граничных слоях не превышает ~1 %.

Из приведенных данных видно, что различные типы решеток, упаковок и вид ДНПКМ, согласно классификации, с разными параметрами структур и обобщенными параметрами характеризуются различными усадками.

В области разбавленных ( $Z \leq 1$ ;  $k_{уп} \leq 0.076$  и  $1.0 \geq \Theta \geq 0.90$  об.д.) и низко-наполненных ( $1 \leq Z \leq 2$ ;  $0.076 \leq k_{уп} \leq 0.16$  и  $0.90 \geq \Theta \geq 0.75$  об. д.) ДНПКМ усадка практически не отличается от усадки полимерной матрицы. При переходе ДНПКМ в область средне-наполненных систем ( $3 \leq Z \leq 5$ ;  $0.255 \leq k_{уп} \leq 0.43$  и  $0.75 \geq \Theta \geq 0.30$  об.д.) значение усадки уменьшается и в области высоконаполненных ( $6 \leq Z \leq 7-8$ ;  $0.52 \leq k_{уп} \leq 0.64-0.68$  и  $0.20 \geq \Theta \geq 0.0$  об. д.) она достигает своего минимального значения (снижается в ~5 раз).

Исследователям необходимо представлять экспериментальные данные при изучении ДНПКМ в терминах параметров решеток и обобщенных параметров, что позволяет обобщать результаты и учитывать структурные переходы: **ГР** → **РС**, **БК** → **ННС**, **ТР** → **СНС** и **КР** → **СНС**.

Для создания структуры ДНПКМ с учетом построения решеток разных типов (**ГР**, **БК**, **ТР** и **КР**), упаковок и заданными обобщенными параметрами и структурой ДНПКМ (**РС**, **ННС**, **СНС**, и **ВНС**) необходимо рассчитать содержание реального наполнителя и полимерной матрицы (состав).

Прогнозирование структуры и расчет составов ДНПКМ с разными технологическими и эксплуатационными характеристиками следует осуществлять в следующей последовательности:

1. Для дисперсного наполнителя экспериментально определяют значение максимальной упаковки частиц - параметр  $\phi_m$ , об.д. (максимальная доля наполнителя в ДНПКМ);

2. По параметрам решетки ( $Z$  и  $k_{уп}$ ) определяют характерную структуру (**ГР**, **БК**, **ТР** и **КР**) для создания ДНПКМ;

3. По корреляционной зависимости  $\Theta = f(Z, k_{уп})$ , находят значение обобщенного параметра  $\Theta$ , который соответствует выбранной структуре и значениям параметров  $Z$  и  $k_{уп}$ ;

4. По значению обобщенного параметра  $\Theta$ , при известном параметре  $\phi_m$  для дисперсного наполнителя, рассчитывают по формуле 1 или 2 содержание реального наполнителя ( $\phi_n$ ), которое обеспечивает формирование структуры ДНПКМ с заданными параметрами.

5. Определяют содержание полимерного связующего и матрицы ( $\phi_n$ ) и состав ДНПКМ как:  $\phi_n = 1 - \phi_m$ .

Составляют таблицу составов ДНПКМ (в об.д.) с обобщенными параметрами, структурами решеток во всем интервале содержания реального наполнителя для любой полимерной матрицы [9]. Все расчеты по структуре и составам ДНПКМ проводят только в объемных единицах (об.д. или об.%).

Таким образом, можно проектировать составы всех ДНПКМ с заданными структурами, типами решеток и упаковками с комплексом требуемых технологических и эксплуатационных характеристик.

Впервые удалось связать теорию построения решеток, плотность упаковки дисперсных частиц и типы решеток с обобщенными параметрами структуры ДНПКМ, провести их классификацию по структурному принципу, описать зависимости свойств от параметров структур в новых координатах ( $\Theta$ ,  $Z$ ,  $k_{уп}$ ), что позволяет направленно проектировать и рассчитывать составы дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с заданными структурами и свойствами.

Представленные данные имеют общий теоретический характер и могут быть использованы при создании композиционных материалов дисперсной структуры на металлической, керамической, углеродной, минеральной и полимерной матрице.

#### Литература

1. *Симонов-Емельянов И.Д., Трофимичева Л.З., Кулезнев В.Н.* Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров // Пластические массы. 1989. № 1. С. 19-22.
2. *Симонов-Емельянов И.Д., Трофимичева Л.З., Кулезнев В.Н.* Параметры структуры наполненных полимеров и их классификация по перерабатываемости // Пластические массы. 1989. № 11. С. 62-67.
3. Полимерные композиционные материалы. Состав. Структура. Свойства. Под ред. акад. А.А. Берлина, гл. 7 «Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс» / И.Д. Симонов-Емельянов. – С-Пб.: Профессия, 2009. С. 314-354.
4. *Де Жен П.* «Идеи скейлинга в физике полимеров» - М. Мир. 1982. С. 368.
5. *Шкловский Б.И.* / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. 1975. Т. 117. Вып. 3. С. 401-435.
6. *Алексимов Н.В., Зарубина А.Ю., Зубков С.Б., Симонов-Емельянов И.Д.* «Обобщенные параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов

- со стеклянными шариками» // Пластические массы. – 2012. № 5. С. 52-57.
7. *Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Апексимов Н.В., Зубков С.Б.* Структурообразование в полимерных композиционных материалах с полыми стеклянными микросферами // Пластические массы. 2012. № 11. С. 6-10.
  8. *Апексимов Н.В., Трофимов А.Н., Золкина И.Ю., Андреева Т.И., Петров О.О., Симонов-Емельянов И.Д.* Структурообразование, составы, и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов» // Пластические массы. 2012. № 6. С. 7-13.
  9. *Симонов-Емельянов И.Д.* Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. 2015. № 9-10. С. 29-36.
  10. *Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И.* Сборник «Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов» // М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014.– 130 с.

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРЫ И ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ НА ИХ ОСНОВЕ

Стрюцкий А.В.<sup>1</sup>, Клименко Н.С.<sup>1</sup>, Гуменная М.А.<sup>1</sup>, Korolovych V.F.<sup>2</sup>,  
Erwin E.<sup>2</sup>, Hansol L.<sup>2</sup>, Tsukruk V.V.<sup>2</sup>, Шевченко В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,  
Киев, Украина*

<sup>2</sup>*School of Materials Science and Engineering,  
Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA*

E-mail: valpshevchenko@gmail.com

Рассмотрены синтез и особенности структурной организации чувствительных к внешним воздействиям функционализированных амфифильных протонных и апротонных олигомерных ионных жидкостей и их полимерных аналогов линейного, звездообразного и сверхразветвленного строения в конденсированном состоянии в ультратонких пленках Ленгмюра-Блоджетт, в водных растворах и на межфазной поверхности. Показана зависимость типа образующихся супрамолекулярных наноансамблей данных соединений от их химического строения, температуры, рН и ионной силы среды. Изучены коллоидно-химические свойства данных систем и ионная проводимость в безводных условиях в зависимости от их молекулярной архитектуры и супрамолекулярной организации.

**Ключевые слова:** мицеллы, наноансамбли, олигомерные ионные жидкости, олигомерные силсесквиоксаны, полимерные аналоги ионных жидкостей, самоорганизация, сверхразветвленное строение.

### **Вступление**

Создание и исследование структуры и свойств иерархических супрамолекулярных полимерных наноансамблей, в том числе способных к отклику их структурной организации на действие определенных физических факторов (stimuli-responsive), вызывает все более возрастающий интерес в полимерном материаловедении в аспекте как фундаментальных исследований, так и практического применения [1]. Такие самоассоциированные структуры перспективны для получения нового типа функциональных наноматериалов, которые могут быть использованы, например, в качестве эффективных

полимерных электролитов для электрохимических устройств и микроэлектроники, при получении фоточувствительных материалов, различных светоизлучающих устройств (LED), адгезивов, функциональных покрытий, хемо- и биосенсоров, систем доставки фармакологических препаратов, биомиметических систем [1, 2].

Особенное внимание привлекают образования данного типа на основе олигомерных ионных жидкостей (ОИЖ) и их полимерных аналогов (ПИЖ) [1, 3-5]. Следует отметить, что ОИЖ как отдельное направление в синтезе иономеров впервые предложено нами в работах [3, 6]. Данный тип соединений сочетает уникальные свойства ионных жидкостей (ИЖ), а именно высокую ионную проводимость, химическую, термическую и электрохимическую стабильность с присущей олигомерам и полимерам высокой вариабельностью химического строения, молекулярной архитектуры и разнообразием самоассоциированных агрегативных образований [1, 3-7]. В этом же ряду стоит и приобретение ряда улучшенных свойств, характерных для полимерных систем, таких как повышенный модуль упругости и ударная вязкость, абразивная стойкость, сопротивление на разрыв и т.п.

ОИЖ и ПИЖ разветвленной архитектуры, а именно гребнеподобного, звездообразного и дендритного (сверхразветвленные полимеры, дендроны, дендримеры) строения, являются перспективными в аспекте их способности к самоорганизации с реализацией большого разнообразия супрамолекулярных иерархических структур [1]. Общей характеристикой соединений данного типа является наличие в их составе разветвленного ядра и концевых функциональных, в том числе ионных групп, обеспечивающих возможность их дальнейшей функционализации. Высокая плотность концевых ионных групп для данных соединений обеспечивает преимущественное электростатическое межмолекулярное взаимодействие, которое в сочетании с направленной функционализацией является движущей силой контролируемой самоассоциации [1, 4]. Реализация других типов взаимодействий, таких как водородные связи, гидрофобные и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, комплексообразование типа «гость-хозяин» дополнительно способствуют самоассоциации разветвленных макромолекул.

Среди известных ОИЖ и ПИЖ значительное внимание привлекают соединения сверхразветвленного строения (НВР-ИЛ). Макромолекулы таких соединений характеризуются рядом уникальных свойств вследствие их глобулярной формы. В частности, амфифильность и полифункциональность обеспечивают их существенные преимущества в образовании молекулярных ансамблей по сравнению с их линейными



аналогами. Отметим способность к формированию такого типа самоассоциированных структур, как жидкие кристаллы, нановолокна, мицеллы, везикулы, а также мезофазы в растворах и на межфазной поверхности [1, 3-7]. Синтез НВР-IL является, как правило, одностадийным, что обеспечивает возможность их производства для различных областей применения [1, 3, 4, 8].

Основными объектами немногочисленных исследований в направлении разработки НВР-IL являются преимущественно апротонные и в меньшей мере протонные НВР-IL катионного типа. Анионные протонные НВР-IL на данный момент описаны только в наших работах [1, 3-7]. В то же время для ПИЖ отмечено значительное влияние изменения заряда на полимерной цепи и противоиона на их структуру и свойства [9]. Следует отметить, что нами впервые предложено направление функционализированных stimuli-responsive НВР-IL, а именно pH-, термочувствительных, чувствительных к ионной силе среды олигомерных и полимерных анионных протонных НВР-IL и исследованы особенности их самоорганизации с образованием различного типа иерархически-структурированных супрамолекулярных наноансамблей [3, 4].

Другим перспективным направлением разработки амфифильных ОИЖ и ПИЖ разветвленного строения с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами и структурой супрамолекулярных иерархических ансамблей являются звездообразные гибридные ОИЖ на основе олигомерных силсесквиоксана [1]. Подавляющее большинство описанных в литературе ОИЖ данного типа получены на основе октаэдральных олигомерных силсесквиоксана (POSS-IL). Присутствующее в их составе неорганическое ядро является наименьшей наночастицей кремнийоксида с октаэдральным строением размером 1.5 нм, которое является оптически прозрачным и гидрофобным и обеспечивает их высокую термическую и химическую стабильность, а также придает механическую прочность материалам на их основе [10]. Введение различных функциональных заместителей в органическое обрамление гидрофобного силсесквиоксанового ядра открывает возможность регулирования амфифильности данного типа соединений и их самоорганизации [11]. Несмотря на перспективность развития направления разработки POSS-IL известны лишь несколько работ, посвященных изучению самоассоциации апротонных имидазолиевых POSS-IL [11-13]. Вместе с тем используемые для их синтеза индивидуальные октаэдральные силсесквиоксаны характеризуются сложностью синтеза и высокой стоимостью. В этом аспекте использование более простых в получении олигомерных

силсесквиоксанов (OSS) с разным строением неорганического ядра является более привлекательным [14, 15]. Информация касательно синтеза ОИЖ на основе OSS очень ограничена, а сведения об исследованиях самоассоциации таких соединений с образованием иерархических наноструктур отсутствуют.

В данной работе рассмотрены синтез и особенности структурной организации разработанных нами функционализированных амфифильных протонных и апротонных разветвленных ОИЖ и ПИЖ сверхразветвленного (полиэфирные соединения) и звездообразного (кремнийорганические соединения на основе OSS) строения, а также их линейных аналогов в конденсированном состоянии, в водных растворах и на межфазной поверхности. Показана зависимость типа супрамолекулярных наноансамблей данных соединений от различных внешних факторов и определены их некоторые свойства.

## **1. Амфифильные олигомерные анионные протонные ионные жидкости сверхразветвлённого строения**

Синтез первых представителей протонных НВР-ИЛ анионного типа основывался на исчерпывающем ацилировании сверхразветвленного сложного полиэфирполиола (НВР-ОН), содержащего 32 концевые гидроксильные группы, ангидридами фталевой или 2-сульфобензойной кислот с последующей нейтрализацией кислотных групп N-метилимидазолом (рис. 1, соединения НВР- $[(\text{COO})^-\text{[HMim]}^+]_{32}$  и НВР- $[(\text{SO}_3)^-\text{[HMim]}^+]_{32}$  соответственно) [6]. В этих соединениях амфифильность определялась только гидрофобностью сложного полиэфирного ядра, а гидрофильность придавалась введением ионных групп двух типов. Нами разработан способ регулирования гидрофильно-гидрофобных свойств этого типа соединений [3, 5, 7] (рис. 1). Он заключался в придании сверхразветвлённому ядру дополнительной гидрофобности путём введения алкилуретановых заместителей реакцией *n*-октадецилизотиоцианата с гидроксильными группами НВР-ОН при их различном соотношении.

Гидрофильность регулировалась изменением степени ионности ионных групп путём применения в качестве нейтрализующих агентов азотистых гетероциклических соединений различной основности – N-метилимидазола или 1,2,4-1Н-триазола. В ряду кислот большей степенью ионности характеризуются сульфатные ионные группы, а в ряду гетероциклических оснований таковыми являлись имидазольные группы. Кроме того, гидрофильно-гидрофобный баланс регулировался также изменением соотношения указанных составляющих.



гидрофобных заместителей в их состав смещает величину  $T_g$  в положительную область. При этом величина этого смещения увеличивается с повышением степени ионности ионной группы. Склонность ассоциатов алкилуретановых фрагментов к кристаллизации приводит к появлению кристаллической фазы при их содержании 16 и 24 с температурой плавления  $T_m$ , которая мало зависит от типа ионной группы.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики синтезированных НВР-IL

Образец	MM		$T_d$ , °C	$T_g$ , °C	$T_m$ , °C	Проводимость, См/см	
	Найде- но	Рассчи- тано				40°C	120°C
HBP-([COO] <sup>-</sup> [HMim] <sup>+</sup> ) <sub>32</sub>	10112	10932	145	-16.2	-	$5.60 \times 10^{-6}$	$6.95 \times 10^{-4}$
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>8</sub> -HBP-([COO] <sup>-</sup> [HMim] <sup>+</sup> ) <sub>24</sub>	12554	11626	173	8.9	-	$5.90 \times 10^{-8}$	$1.90 \times 10^{-4}$
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>8</sub> -HBP-([COO] <sup>-</sup> [HTri] <sup>+</sup> ) <sub>24</sub>	12241	11313	192	5.4	-	$7.59 \times 10^{-9}$	$5.17 \times 10^{-5}$
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>16</sub> -HBP-([COO] <sup>-</sup> [HMim] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	12386	12146	198	-	51.2	$4.10 \times 10^{-9}$	$1.73 \times 10^{-5}$
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>16</sub> -HBP-([COO] <sup>-</sup> [HTri] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	12177	11937	228	-	47.3	$1.90 \times 10^{-8}$	$3.40 \times 10^{-5}$
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>24</sub> -HBP-([COO] <sup>-</sup> [HMim] <sup>+</sup> ) <sub>8</sub>	13513	12665	263	-	53.0	$1.30 \times 10^{-9}$	$3.70 \times 10^{-6}$
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>24</sub> -HBP-([COO] <sup>-</sup> [HTri] <sup>+</sup> ) <sub>8</sub>	13408	12560	271	-	52.3	$1.20 \times 10^{-10}$	$1.90 \times 10^{-7}$
HBP-([SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [HMim] <sup>+</sup> ) <sub>32</sub>	12951	12296	270	-9.2	-	$4.04 \times 10^{-4}$	$3.22 \times 10^{-3}$
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>16</sub> -HBP-([SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [HMim] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	13314	12682	294	-	47.0	$1.40 \times 10^{-11}$	$1.62 \times 10^{-5}$
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>16</sub> -HBP-([SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [HTri] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	13105	12473	296	-	51.0	$1.20 \times 10^{-11}$	$5.40 \times 10^{-6}$

Отметим, что синтезированные НВР-IL обладают относительно высокой величиной протонной проводимости в безводных условиях. По данным диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС) она достигает максимальных значений  $4.04 \times 10^{-4}$  См/см при 40°C и  $3.22 \times 10^{-3}$  См/см при 120°C для соединения НВР-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[HMim]<sup>+</sup>)<sub>32</sub> (таблица 1).

Синтезированные НВР-IL по данным динамического светорассеяния (ДСР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами со значениями ККМ  $(2.4-5.5) \times 10^{-4}$  мг/мл (таблица 2). При этом, значения ККМ карбоксилатных НВР-IL близки к соответственным значениям ККМ сульфонатных аналогов несмотря на различия в степени ионности использованных ионных групп.

**Таблица 2.** Коллоидно-химические свойства НВР-IL

Образец	СМП, нм <sup>2</sup> /молекула	ККМ × 10 <sup>4</sup> , мг/мл	Размеры мицелл и их наноансамблей, нм				ζ-пот., мВ	
			pH 11.6		pH 5.2		pH 11.6	pH 5.2
			ДСР	АСМ	ДСР	АСМ		
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>16</sub> -НВР- ([COO] <sup>-</sup> [НМim] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	13.8	2.4	12.8±4	15±6	160±50	177±30	-64±7	-56±4
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>16</sub> -НВР- ([COO] <sup>-</sup> [НTri] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	14.5	5.5	13.7±5	19±8	197±60	207±40	-66±8	-55±4
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>16</sub> -НВР- ([SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [НМim] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	16.8	1.3	14.0±5	21±10	27±10	30±12	-65±7	-57±4
[C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ] <sub>16</sub> -НВР- ([SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [НTri] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	18.6	3.3	16.4±6	24±12	33±10	37±14	-67±7	-58±4

В водных растворах при pH 7 по данным ДСР и АСМ синтезированные НВР-IL формируют мицеллы размером 12-16 нм (таблица 2), что в 2 раза больше размеров мицелл формируемых соответственными исходными кислотами (5-7 нм). Повышение значения pH раствора до 11.6 слабо влияет на размеры мицелл НВР-IL, так как способствует ионизации кислотных групп. Понижение же pH до 5.2 сопровождается значительной ассоциацией мицелл карбоксилатных соединений в наноансамбли размерами 160-207 нм, что связано со сдвигом кислотно-основного равновесия в сторону недиссоциированных кислотных групп. Такое понижение pH вызывает лишь незначительную ассоциацию мицелл сульфоновых НВР-IL вследствие высокой степени ионности ионных групп. Следует отметить, что при равных условиях триазолиевые НВР-IL формируют мицеллы и наноагрегаты больших размеров чем имидазолиевые аналоги вследствие большей степени ионности ионных групп в составе последних.

Повышение ионной силы водных растворов синтезированных соединений введением NaCl до концентрации 0.1 М вызывает агрегацию мицелл карбоксилатных НВР-IL [C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>]<sub>16</sub>-НВР-([COO]<sup>-</sup>[НМim]<sup>+</sup>)<sub>16</sub> и [C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>]<sub>16</sub>-НВР-([COO]<sup>-</sup>[НTri]<sup>+</sup>)<sub>16</sub> с образованием наноансамблей размером 180-210 нм. Дальнейшее увеличение ионной силы водных растворов данных соединений вызывает седиментацию. Для водных растворов сульфонатных НВР-IL [C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>]<sub>16</sub>-НВР-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[НМim]<sup>+</sup>)<sub>16</sub> и [C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>]<sub>16</sub>-НВР-([SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>[НTri]<sup>+</sup>)<sub>16</sub> седиментация наблюдается только при концентрации дополнительно введенной соли NaCl 0.6 М.

Значения ζ-потенциалов мицелл и их наноансамблей в водных растворах в интервале pH = 5.2-11.6 по данным метода электрофоретического рассеяния света (ЭРС) мало изменяются и

составляют от -50 мВ до -67 мВ (таблица 2). Это свидетельствует об агрегативной устойчивости таких надмолекулярных формирований.

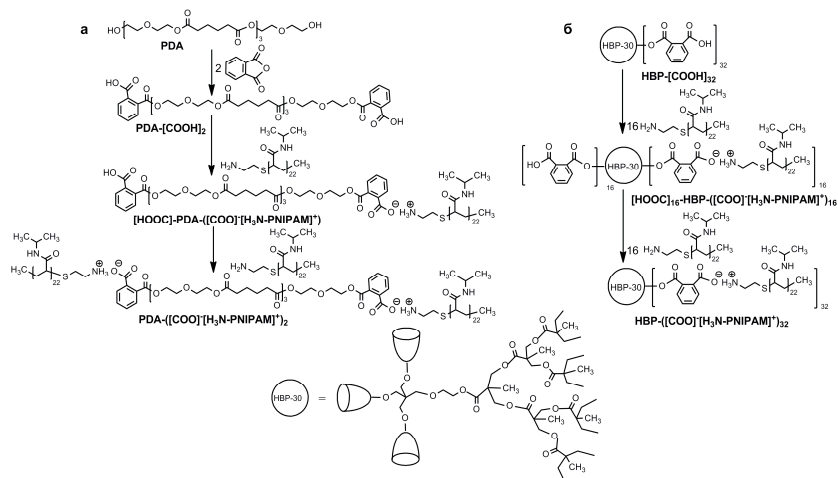
Величины средней молекулярной площади (СМП) для синтезированных НВР-IL на границе раздела вода/воздух были определены с использованием метода Лэнгмюра-Блоджетт и составляют 13.8-18.6 нм<sup>2</sup>/молекула (таблица 2). При этом сульфонатные и триазолиевые НВР-IL характеризуются большими значениями СМП в сравнении с карбоксилатными и имидазолиевыми аналогами, что связано с более развернутой конформацией их макромолекул.

## **2. Амфифильные анионные протонные линейные и сверхразветвленные олигомерные и полимерные ионные жидкости с термочувствительным макрокатионом в своем составе**

Нами предложено направление разработки stimuli-responsive НВР-ILs, чувствительных в плане структурной организации их супрамолекулярных наноансамблей к изменению температуры [4]. Данное направление реализовано в аспекте синтеза анионных протонных НВР-IL и их линейных олигомерных аналогов с регулируемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами, содержащих в своем составе термочувствительные макрокатионы и характеризующиеся нижней критической температурой растворения (НКТР) в воде. Они представляют собой продукты нейтрализации линейного или сверхразветвленного полиэфира с концевыми карбоксильными группами первичными аминогруппами поли(*N*-изопропилакриламида) (PNIPAM)  $M_n$  2500 г/моль (рис. 2) как термочувствительного компонента с НКТР 32°C [4]. Это позволяет регулировать гидрофильно-гидрофобные свойства таких соединений изменением температуры и контролировать процессы их самоорганизации в водных растворах и на границе раздела вода/воздух. Кроме того, гидрофильно-гидрофобные свойства данных соединений регулировались содержанием ионных групп в их составе.

В качестве исходного линейного олигомера для синтеза модельных линейных ОИЖ использован поли(ди(этилен гликоль)адипат) (PDA)  $M_n$  800 г/моль, содержащий две концевые гидроксильные группы (рис. 2). Данный олигомер моделирует химический состав и гидрофобность сверхразветвленного ядра НВР-ОН. Концевые карбоксильные группы вводили в состав PDA ацилированием фталевым ангидридом. Для синтеза НВР-IL как исходный олигомер использована вышеописанная (раздел 1) олигомерная кислота НВР-[COOH]<sub>32</sub> (рис. 2). Синтезированные поликарбоновые кислоты далее были использованы

для получения термочувствительных ОИЖ и ПИЖ путем как частичной (степень нейтрализации 50%), так и полной их нейтрализации первичными аминогруппами PNIPAM (рис. 2).



**Рис. 2.** Схема синтеза термочувствительных линейных ОИЖ (а) и HBP-IL (б).

Синтезированные соединения являются твердыми при комнатной температуре веществами от желтого до светлокоричневого цвета, растворимыми в полярных и нерастворимыми в неполярных растворителях. При этом растворимость данных ОИЖ и ПИЖ в воде определяется содержанием ионных групп в их составе: с увеличением содержания ионных групп и PNIPAM фрагментов наблюдается повышение их растворимости в воде при комнатной температуре. На основании содержания карбоксильных групп в составе исходных олигомеров, степени нейтрализации карбоксильных групп и *ММ* PNIPAM фрагментов определена *ММ* синтезированных ОИЖ и ПИЖ (таблица 3). Как видно из данных таблицы 3, найденные и рассчитанные исходя из идеальных формул соединений (рис. 2) значения *ММ* близки.

В соответствии с данными ДСК олигомерные кислоты, а также ОИЖ и ПИЖ на их основе являются аморфными с высокими значениями  $T_g$  в интервале от 50 до 100°C (таблица 3).

Наблюдается повышение значений  $T_g$  синтезированных соединений с увеличением содержания термочувствительного PNIPAM макрокатиона в их составе, что связано с большой жёсткостью последнего (значения  $T_g$  PNIPAM находятся в интервале температур

110-140°C) [16]). При этом значения  $T_g$  НВР-ПД значительно выше в сравнении с линейными аналогами, что объясняется высоким содержанием РНПАМ компонента в их составе.

**Таблица 3.** ММ характеристики и значения  $T_g$  для синтезированных поликарбоновых кислот, а также термочувствительных ОИЖ и ПИЖ

Образец	ММ, г/моль		$T_g$ , °С
	Рассчитано	Найдено	
PDA-[COOH] <sub>2</sub>	1096	1107	–
[HOOC]-PDA-([COO] <sup>-</sup> [H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> )	3596	3607	54
PDA-([COO] <sup>-</sup> [H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	6096	5957	77
НВР-[COOH] <sub>32</sub>	8480	8471	34
[HOOC] <sub>16</sub> -НВР-([COO] <sup>-</sup> [H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	48480	47671	94
НВР-([COO] <sup>-</sup> [H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ) <sub>32</sub>	88480	86071	99

Температурная зависимость мутности водных растворов синтезированных соединений свидетельствует о наличии НКТР в интервале 33-35°C (таблица 4). При этом переход изменения мутности растворов очень узок (1-2°C), что является нетипичным для РНПАМ-содержащих полимеров. Последнее, вероятно связано с эффектом «высаливания» вследствие наличия ионных групп в составе исследуемых соединений [17].

В водных растворах все соединения (включая исходные кислоты) формируют различные ансамбли мицелл. Исходная олигомерная кислота линейного (PDA-[COOH]<sub>2</sub>) и сверхразветвленного (НВР-[COOH]<sub>32</sub>) строения по данным ДСР формируют большие агрегаты мицелл с гидродинамическим диаметром 448±55 нм и 226±109 нм соответственно (таблица 4). Нейтрализация карбоксильных групп данных олигомеров аминогруппами РНПАМ обуславливает формирование ансамблей мицелл с размерами и морфологией зависимыми от температуры.



**Таблица 4.** Коллоидно-химические характеристики супрамолекулярных ансамблей олигомерных кислот и термочувствительных ОИЖ и ПИЖ

Образец	НКТР, °С	23°С			38°С		50°С	
		$D_{ДСР}^a$ , нм	$D_{ТЭМ}^b$ , нм	$\zeta$ -пот., мВ	$D_{ДСР}^a$ , нм	$\zeta$ -пот., мВ	$D_{СЭМ}^c$ , мкм	$\zeta$ -пот., мВ
PDA-[COOH] <sub>2</sub>	—	448±55	375±40	-9.4±4.6	520±59	-15.0±1.0	—	-22.1±0.5
[HOOC]-PDA-[(COO)-[H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ]	33.3±0.1	10±2, 380±90	235±60	-1.2±0.2	2905±210	-2.5±0.2	4.2±1.2	+8.9±0.7
PDA-[(COO)-[H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ] <sub>2</sub>	34.0±0.1	332±74	170±30	-2.6±3.0	3299±354	+1.4±0.5	3.1±0.8	+12.5±1.0
HBP-[COOH] <sub>32</sub>	—	226±109	215±60	-31.6±1.6	220±101	-35.9±2.1	—	-32.7±1.4
[HOOC] <sub>16</sub> -HBP-[(COO)-[H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ] <sub>16</sub>	34.7±0.1	253±104	172±57	-10.8±2.7	2411±306	-7.8±1.9	7.2±3.3	+1.9±0.3
HBP-[(COO)-[H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ] <sub>32</sub>	34.3±0.1	222±60	70±10	-10.2±3.2	140±40, 507±119	10.8±1.7	1.3±0.3	-1.1±0.3

<sup>a</sup> средний размер по данным ДСР; <sup>b, c</sup> средний размер по данным ТЭМ и СЭМ, соответственно.

При этом наблюдается увеличение размеров таких ансамблей выше НКТР, что связано с переходом PNIPAM макрокатионов в гидрофобное свернутое состояние, содействующее процессам коагуляции мицелл и их агрегатов. Следует отметить, что ансамбли, сформированные соединениями  $[\text{HOOC}]\text{-PDA-}([\text{COO}][\text{H}_3\text{N-PNIPAM}]^+)$  и  $\text{HBP-}([\text{COO}][\text{H}_3\text{N-PNIPAM}]^+)_{32}$ , характеризуются бимодальным распределением по размерам ниже и выше НКТР соответственно, что может быть связано с различной упаковкой макромолекул с различной ориентацией макрокатионов. Более того, микрофотографии полученные методом АСМ подтверждают сосуществование больших сферических агрегатов мицелл (средний диаметр составляет  $300\pm 80$  нм и средняя высота  $\sim 60$  нм) для соединения  $[\text{HOOC}]\text{-PDA-}([\text{COO}][\text{H}_3\text{N-PNIPAM}]^+)$ .

Полная нейтрализация карбоксильных групп приводит к уменьшению размеров ансамблей мицелл для соединений как линейного, так и сверхразветвленного строения при температурах ниже НКТР. При этом HBP-IL формирует более компактные агрегаты мицелл в сравнении с линейным аналогом.

По данным ТЭМ также наблюдается формирование сферических ансамблей при температурах ниже НКТР, размеры которых соответствуют гидродинамическим размерам (таблица 4). Средний размер сферических ансамблей мицелл HBP-IL меньший в сравнении с таковым линейных аналогов. Также данные ТЭМ подтверждает уменьшение размеров ансамблей с увеличением содержания PNIPAM макрокатионов.

В соответствии с результатами ЭРС при температурах ниже НКТР супрамолекулярные ансамбли на основе исходной олигомерной кислоты  $\text{HBP-}[\text{COOH}]_{32}$  характеризуются большим значением  $\zeta$ -потенциала в сравнении с линейным аналогом  $\text{PDA-}[\text{COOH}]_2$  ( $-31\pm 1.6$  мВ против  $-9.4\pm 4.6$  мВ соответственно, таблица 4). При нейтрализации карбоксильных групп аминокетонами PNIPAM образованные макрокатионы частично экранируют негативный заряд на поверхности агрегатов, что приводит к значительному понижению  $\zeta$ -потенциала до  $-1.2$  мВ (линейная ОИЖ) и  $-10.8$  мВ (HBP-IL) при степени нейтрализации 50% (таблица 4). Дальнейшее увеличение степени нейтрализации мало влияет на величину  $\zeta$ -потенциала.

По данным СЭМ линейные ОИЖ при значительном повышении температуры относительно НКТР (до  $50^\circ\text{C}$ ) формируют цепные агрегаты мицелл со средним размером  $4.2\pm 1.2$  мкм (таблица 4). Данные ДСР также подтверждают формирования микрометровых ансамблей при равных условиях. Следует отметить, что субмикронная

червеобразная морфология таких агрегатов относится к кинетически зафиксированной мицеллярной структуре в процессе сушки.

При данных условиях НВР-IL  $[\text{HOOC}]_{16}\text{-НВР-}([\text{COO}]^-\text{[H}_3\text{N-PNIPAM}]^+)_{16}$  в соответствии с данными СЭМ формируют большие везикулы со средним размером  $7.20\pm 3.30$  мкм (таблица 4) подобные таковым, описанным в литературе для производных сверхразветвленных сложных полиэфигов [18]. НВР-IL с полностью нейтрализованными кислотными группами (НВР- $([\text{COO}]^-\text{[H}_3\text{N-PNIPAM}]^+)_{32}$ ) при этих условиях формируют намного меньшие и очень однородные сферические агрегаты мицелл диаметром  $1.35\pm 0.34$  мкм, которые собираются в цепные структуры без слияния.

Результаты СЭМ полностью подтверждаются данными АСМ, согласно которым при этих же условиях наблюдается формирование линейными ОИЖ цепных структур из сферических агрегатов мицелл, а НВР-IL с частично и полностью нейтрализованными кислотными группами – формирование больших везикул с толщиной стенки 250 нм и меньших по размеру сферических агрегатов мицелл соответственно (таблица 4).

Более того, изменения гидрофильно-гидрофобных свойств ОИЖ и ПИЖ при значительном превышении температуры НКТР (до  $50^\circ\text{C}$ ) способствуют смещению  $\zeta$ -потенциала с  $-3$  мВ до  $+13$  мВ для линейных и с  $-10$  мВ до  $\sim 0$  мВ для сверхразветвленных соединений (таблица 4). Такое поведение ОИЖ и ПИЖ указывает на частичное свертывание PNIPAM макрокатионов, приводящее к экранированию ионных групп на поверхности агрегатов. Такое экранирование способствует агрегации ансамблей мицелл с формированием большего размера структур, что и наблюдается в ходе анализа данных ДСР, СЭМ, ТЭМ и АСМ.

Анализ изотерм поверхностное давление–площадь молекулы (приведены в работе [4]) при температурах  $23$  и  $37^\circ\text{C}$  свидетельствуют о формировании синтезированными соединениями стабильных монослоев Ленгмюра на поверхности раздела вода/воздух, характеризующихся наличием участков, соответствующих двумерному газу, жидкости и твердому состоянию [19]. Следует отметить, что профили кривых для исходных олигомерных кислот практически не изменяются с изменением температуры, в то время, как присутствие термочувствительного макрокатиона в составе ОИЖ и ПИЖ сильно влияет на ход этих кривых при разных температурах. Наблюдается повышение критического давления в монослоях, приводящего к их коллапсу, с увеличением содержания PNIPAM макрокатионов в составе полученных соединений, а также превышением температуры значения НКТР при наличии термочувствительной составляющей.

С использованием вышеупомянутых изотерм поверхностное давление – площадь определены величины СМП для синтезированных термочувствительных ОИЖ и ПИЖ, значения которых приведены в таблице 5. Как видно из данных таблицы 5, значения СМП для сверхразветвленных соединений (как исходной кислоты, так и НВР-ПД) значительно больше таковых их линейных аналогов. Также увеличение СМП наблюдается при повышении содержания объёмных РНИРАМ макрокатионов.

Превышение температуры значения НКТР при частичной нейтрализации карбоксильных групп в составе ОИЖ и ПИЖ сопровождается небольшим уменьшением величины СМП, что связано с переходом РНИРАМ макрокатионов в свернутое (гидрофобное) состояние, сопровождаемое извлечением их из водной фазы и размещением над гидрофобной полиэфирной составляющей. Для ОИЖ и ПИЖ с полной нейтрализацией кислотных групп превышение НКТР сопровождается заметным увеличением значения СМП в следствие высокого содержания РНИРАМ макрокатионов, часть из которых при переходе в свернутое состояние размещается над поверхностью воды.

**Таблица 5.** СМП для синтезированных олигомерных кислот, ОИЖ и ПИЖ на границе раздела вода/воздух, а также шероховатость пленок данных соединений, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт.

Образец	СМП, нм <sup>2</sup> /молекула		Шероховатость*, нм	
	23°C	37°C	23°C	37°C
PDA-[COOH] <sub>2</sub>	1.4	0.9	1.13	1.32
[HOOC]-PDA-([COO][H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> )	6.4	5.3	1.35	1.29
PDA-([COO][H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>	8.9	11.4	1.34	1.11
HBP-[COOH] <sub>32</sub>	12.1	10.6	1.14	1.15
[HOOC] <sub>16</sub> -HBP-([COO][H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ) <sub>16</sub>	68.7	66.7	1.27	1.15
HBP-([COO][H <sub>3</sub> N-PNIPAM] <sup>+</sup> ) <sub>32</sub>	191.2	204.4	1.43	1.23

\*определена на участке 10 × 10 мкм

Ультратонкие пленки синтезированных олигомерных кислот, а также ОИЖ и ПИЖ на их основе получены методом Ленгмюра-Блоджетт при поверхностном давлении 5 мН/м, соответствующему твердому состоянию монослоя Ленгмюра. Морфология таких пленок в соответствии с данным АСМ для исходных олигомерных кислот и линейных ОИЖ практически одинакова при температурах 23 и 37°C. В их структуре отсутствуют видимые мицеллы или их агрегаты. Формирование супрамолекулярных ансамблей сферической формы

размером до 2 мкм наблюдается только для НВП-IL при температуре 37°C (выше НКТР), в то время как при комнатной температуре такие формирования отсутствуют.

Определена микрошероховатость поверхности полученных ультратонких пленок, которая составляет 1.11-1.43 нм (таблица 5).

Такие ультратонкие пленки перспективны для использования в качестве полиэлектролитных покрытий с регулируемой термочувствительной структурой в микроэлектронике, сенсорах, каталитических системах и слоев с ориентированной поверхностью.

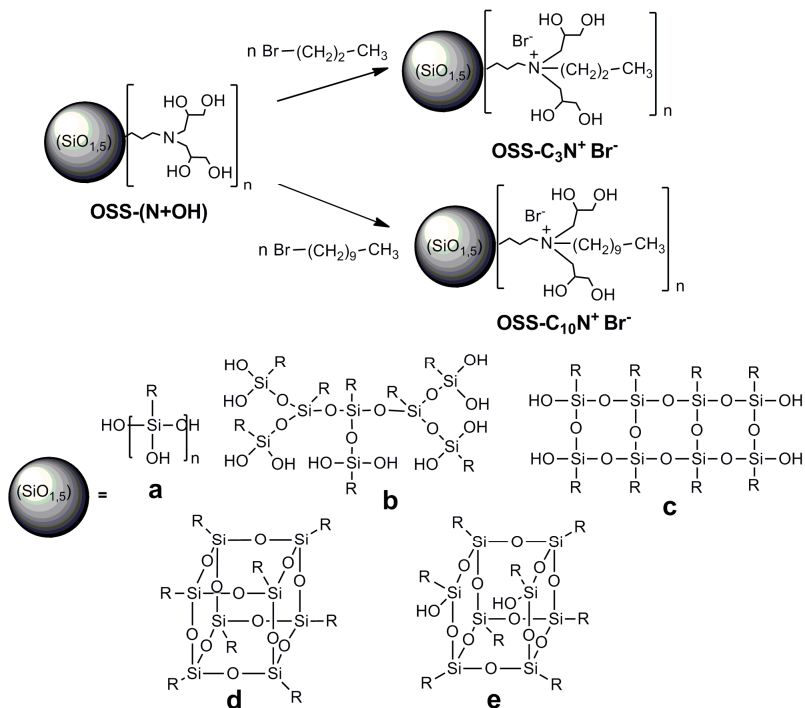
### **3. Катионные апротонные олигомерные ионные жидкости на основе олигомерных силсесквиоксанов, содержащих третичные аминные и гидроксильные группы**

Реакционноспособные амфифильные катионные апротонные OSS-IL были получены кватернизацией третичных аминогрупп в органическом обрамлении олигосилсесквиоксановых наночастиц, состоящих из набора линейных, разветвлённых, лестничных и полиэдральных структур различного строения (OSS-(N+OH)), галогеналканами с различной длиной алкильной цепи (рис. 3).

Изменение длины последней, открывает возможность регулирования свойств полученных соединений, в том числе размера формируемых ими супрамолекулярных ансамблей, антимикробной активности, термостабильности и т.д. [20-22]. Наличие реакционноспособных гидроксильных групп в составе синтезированных OSS-IL обеспечивает возможность их дальнейшей функционализации или использования в качестве строительного блока при получении различных полиэлектролитных систем.

Кватернизацию OSS-(N+OH) осуществляли 1-бромпропаном либо 1-бромдеканом при соотношении N : R-Br = 1 : 1 с получением соединений OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> и OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> соответственно (рис. 3).

Полученные OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> и OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> представляют собой вязкие вещества бурого цвета, растворимые в полярных и нерастворимые в неполярных растворителях. Согласно данным ДСК, исходный OSS(N+OH) и OSS-IL на его основе являются аморфными веществами. Значение  $T_g$  OSS-(N+OH) составляет 25°C (таблица 6).



**Рис. 3.** Схема синтеза реакционноспособных катионных протонных OSS-IL.

Кватернизация третичного атома азота в составе OSS-(N+OH) приводит к смещению температуры стеклования в область отрицательных значений, которые составляют  $-25^\circ\text{C}$  для OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> и  $-4^\circ\text{C}$  для OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>. Более высокое значение  $T_g$  исходного OSS(N+OH) обусловлено наличием развитой сетки водородных связей, частично разрушаемой при кватернизации.

**Таблица 6.** Некоторые характеристики OSS-(N+OH) и OSS-IL.

Образец	ММ, г/моль	$T_g$ , °C	$T_{d5\%}$ , °C	Размер ансамблей по данным ДСР, нм	$\zeta$ -пот., мВ	Проводимость, См/см	
						40°C	120°C
OSS-(N+OH)	4040	25	190	—	—	—	—
OSS-C <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	6000	-25	158	100±20	+62.9±3.4	$3.0 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-3}$
OSS-C <sub>10</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	7570	-4	195	3±0.5	+52.0±3.5	$2.2 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-4}$

Согласно данным ТГА значение температуры начала термоокислительной деструкции ( $T_{d5\%}$ ) исходного OSS-(N+OH) составляет 190°C (таблица 6). Кватернизация третичного атома азота соединением, содержащим длинный алкильный заместитель не оказывает значительного влияния на значение температуры начала разложения соединения OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup>, для которого  $T_{d5\%} = 195^\circ\text{C}$ . В то же время присоединение коротких алкильных заместителей к атому азота приводит к существенному снижению стойкости соединения OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup> к термоокислительной деструкции ( $T_{d5\%} = 158^\circ\text{C}$ ). Более высокая термическая стабильность OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup> по сравнению с OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup>, вероятно, обусловлена ассоциацией длинных алкильных заместителей [23].

Установлена методом ДРС ионная проводимость синтезированных OSS-IL в безводных условиях. Большим значением проводимости характеризуется соединение OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup>, значение которой составляет  $3.0 \times 10^{-5}$  См/см при 40°C и  $1.4 \times 10^{-3}$  См/см при 120°C (таблица 6). При этом наблюдается повышение значения ионной проводимости с понижением величины  $T_g$ .

Исследована самоорганизации синтезированных OSS-IL в водном растворе при температуре 25°C. Методами ДСР и АСМ установлено, что в данных условиях они формируют наноразмерные ансамбли. Средний размер ансамблей OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup> составляет 100±20 нм, в то время как OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup> формирует мицеллы среднего размера 3±0.5 нм (таблица 6).

Такие наноансамбли синтезированных ОИЖ в водных растворах согласно результатам ЭРС характеризуются высокими значениями ζ-потенциала, которые составляют +62.9±3.4 мВ и +52.0±3.5 мВ для соединений OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup> и OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Bг<sup>-</sup> соответственно (таблица 6), что свидетельствует об их агрегативной устойчивости.

### **Заключение**

Рассмотрены синтез и особенности структурной организации разработанных нами функционализированных амфифильных протонных и апротонных ОИЖ и ПИЖ различной молекулярной архитектуры линейного, звездообразного (OSS-IL) и сверхразветвленного (НВР-IL) строения, в конденсированном состоянии, в ультратонких пленках Ленгмюра-Блоджетт, в водных растворах и на межфазной поверхности.

Показана зависимость типа супрамолекулярных наноансамблей данных соединений от их химического строения, рН, ионной силы среды и температуры и изучены их морфологические особенности

методами СЭМ, ТЭМ и АСМ. Определены теплофизические характеристики синтезированных ОИЖ и ПИЖ методом ДСК и их термическая стабильность методом ТГА. Установлена ионная проводимость данных соединений методом ДРС в безводных условиях, изучены их коллоидно-химические свойства, в том числе их размеры (ДСР, СЭМ, ТЭМ, АСМ),  $\zeta$ -потенциал (ЭРС), среднюю молекулярную площадь на границе раздела вода/воздух (метод Ленгмюра-Блоджетт), а также зависимость последних от молекулярной архитектуры данных соединений и их супрамолекулярной организации.

Показано, что структура супрамолекулярных наноансамблей и характер их агрегации, конформационное поведение на границе раздела фаз и характер структурирования в конденсированном состоянии определяются строением ОИЖ и ПИЖ, ионной силой и содержанием ионных групп в их составе, а также воздействием внешних факторов.

Работа выполнена в рамках целевой программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины «Нові речовини і матеріали хімічного виробництва» (код проекта 5-19).

#### **Литература**

1. *Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 23. P. 12570.*
2. *Tsukruk V.V. // Adv. Mater. 1998. V. 10. № 3. P. 253.*
3. *Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A., Shevchenko V.V., Sobko O., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. // Macromolecules. 2016. V. 49. № 22. P. 8697.*
4. *Korolovych V.F., Erwin A., Stryutsky A., Lee H., Heller W.T., Shevchenko V.V., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. // Macromolecules. 2018. V. 51. № 13. P. 4923.*
5. *Korolovych V.F., Erwin A.J., Stryutsky A., Mikan E.K., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2017. V. 90, № 8. P. 919.*
6. *Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. // Polymer. 2014. V. 55. № 16. P. 3349.*
7. *Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Sobko O.A., Korolovich V.F., Klimenko N.S., Gumennaya M.A., Klepko V.V., Yakovlev Yu.V., Davydenko V.V. // Polymer Sci. B. 2017. V. 59. № 4. P. 379.*
8. *Peleshanko S., Tsukruk V.V. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. № 5. P. 523.*
9. *Mecerreyes D. // Prog. Polym. Sci. 2011, V. 36. № 12. P. 1629.*
10. *Wu J., Mather P.T. // Polymer Rev. 2009. V. 49. № 1. P. 25.*



11. *Dule M., Biswas M., Paira T.K., Mandal T.K.* // *Polymer*. 2015. V. 77. P. 32.
12. *Li W., Wang D., Han D., Sun R., Zhang J., Feng S.* // *Polymers*. 2018. V. 10, № 8. P. 917.
13. *Li L., Liu H.* // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 14. P. 4713.
14. *Ishii T., Enoki T., Mizumo T., Ohshita J., Kaneko Y.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 20. P. 15226.
15. *Harada A., Koge S., Ohshita J., Kaneko Y.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2016, V. 89. № 9. P. 1129.
16. *Lizundia E., Meaurio E., Laza J.M., Vilas J.L., León Isidro L.M.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2015. V. 50. P. 97.
17. *Jung, S., MacConaghy K.I., Kaar J.L., Stoykovich M.P.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 33. P. 27927.
18. *Zhu Y., Yang B., Chen S., Du J.* // *Prog. Polym. Sci.* 2017. V. 64. P. 1.
19. *Tsukruk V.V.* // *Prog. Polym. Sci.* 1997. V. 22. № 2. P. 247.
20. *Manickam S., Cardiano P., Mineo P.G., Lo Schiavo S.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. № 16. P. 2704.
21. *Majumdar P., Lee E., Gubbins N., Stafslie S.J., Daniels J., Thorson C.J., Chisholm B.J.* // *Polymer*. 2009. V. 50. № 5. P. 1124.
22. *Majumdar P., He J., Lee E., Kallam A., Gubbins N., Stafslie S.J., Daniels J., Chisholm B.J.* // *J. Coat. Technol. Res.* 2010. V. 7, № 4. P. 455.
23. *Goossens K., Lava K., Bielawski C.W., Binnemans K.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 8. P. 4643.

## САМОФОРМИРОВАНИЕ АНСАМБЛЕЙ КАПЕЛЬ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНО-ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ В ПАРАХ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

Федосеев В.Б.<sup>1</sup>, Федосеева Е.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,*  
<sup>2</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*  
*Нижний Новгород, Россия*  
E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

### 1. Введение

Спрей технологии получают всё большее распространение при производстве широкого круга функциональных и конструкционных материалов, покрытий и сплавов. Повышенный к ним интерес обусловлен тем, что продукты спрей технологий обладают особыми свойствами, поскольку химический и фазовый состав дисперсных фаз, сформировавшихся в процессе эволюции спрея, оказывает весьма существенное влияние на состав и свойства конечного порошка или компактных наноструктурированных материалов на его основе. Например, хрупкие сплавы (силумин, чугун и др.) приобретают ковкость и пластичность. Суммарный объем производства неорганических материалов, произведённых с использованием спрей технологий, пока существенно выше, чем органических. Однако спрей технологии начинают успешно проникать и в органический синтез, и в производство полимеров и фармацевтических препаратов. [1–6]. Эта тенденция прослеживается при анализе литературы и патентов.

Перспективность спрей технологии для органической, полимерной и биоорганической химии объясняется возможностью вовлечь в процесс те реагенты, взаимодействие которых друг с другом осложнено. Это связано с тем фактом, что химические и фазовые превращения, лежащие в основе процессов спрей технологий, в малом (нано-, пико-, фемтолитровом) объёме капель спрея могут происходить иным путем, не так, как в макроскопических системах. Преодоление подобных ограничений, например, низкой взаимной растворимости, расширит набор получаемых продуктов.

Процессы в каплях спрея с органическими компонентами, более сложны, чем для неорганических веществ. Но понимание их закономерностей позволяет задействовать большее число управляющих параметров, а значит, и возможностей для получения более широкого

круга материалов. Настоящее сообщение тоже отражает тенденцию перехода от моделирования и экспериментов с неорганическими материалами к моделированию и экспериментам с органическими и полимерными соединениями. Эта тенденция выразилась усложнением модели реальных растворов и учётом поверхностной активности компонентов, как в расчётах, так и в экспериментах.

Основой стала серия работ, связанных с описанием фазовых превращений в малом объёме [7–9]. В них было показано, что уменьшение объёма существенно повышает растворимость вплоть до полной термодинамической неустойчивости гетерогенного состояния, описаны метастабильные состояния, существующие только в малом объёме, и повышение энергии образования зародышей новой фазы критического размера – барьера, разделяющего устойчивые гомогенные и гетерогенные равновесные состояния и повышающего устойчивость метастабильных состояний.

В последующих работах были описаны кинетические особенности поведения капель водных растворов ряда неорганических солей в парах растворителя [10–13], а также некоторые аспекты, связанные с метастабильными состояниями [14] и формированием структуры при фазовых превращениях в малом объёме [15, 16]. Приведённые экспериментальные наблюдения подтвердили закономерности, предсказанные термодинамическим описанием.

На основе этих, а также имевшихся в литературе исследований возникло понимание причин того, почему спрей технологии так эффективны при создании материалов с нестандартными свойствами. Это понимание углубляется при рассмотрении следующих аспектов:

- влияние размерных эффектов на химическое равновесие и кинетику химических процессов;
- поведение капель спрея при взаимодействии с окружающей газовой средой.

Анализ данных аспектов, приведённый ниже, раскрывает природу тех явлений и процессов, которые происходят на стадии образования и эволюции спрея, как дисперсной системы.

Прежде всего, дадим краткое описание размерных эффектов при химических и фазовых равновесиях.

## 2. Размерный эффект и химическое равновесие

Формальное влияние объёма системы на константу химического равновесия в общем случае можно описать, записав уравнения Вант Гоффа  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$  (здесь  $\Delta_r G^\circ$  – функция Гиббса реакции,  $K^\circ$  –

константа химического равновесия) для объёма и приповерхностного слоя. Химические потенциалы компонентов около поверхности и в объёме отличаются, поэтому функции Гиббса реакции и, соответственно, константы химического равновесия в объёме и у поверхности тоже различаются. Эффективная константа равновесия  $K_{eff}$  будет зависеть от объёмной доли поверхностного слоя  $\varphi_{\Omega}$ ,

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G_V + \Delta_r G_{\Omega} = -\varphi_V RT \ln(K_V) - \varphi_{\Omega} RT \ln(K_{\Omega}) = \\ &= -RT \ln K_{eff}(\varphi_{\Omega}), \quad \varphi_{\Omega} + \varphi_V = 1,\end{aligned}$$

где  $K_V \equiv K^{\circ}$  – константа равновесия в макроскопической системе,  $K_{\Omega}$  – константа равновесия в приповерхностном слое,  $\varphi$  – объёмные доли поверхностной и внутренней областей, в которых протекает химическая реакция.

В общем случае компоненты взаимодействуют с поверхностью по-разному, и константы не совпадают ( $K_V \neq K_{\Omega} \neq K_{eff}$ ). Это становится причиной размерной зависимости равновесного состава в капле спрея, содержащего реагирующие между собой компоненты.

Существенными факторами, влияющими на сдвиг химического равновесия при уменьшении размера системы, являются поверхностные активности и молярные объёмы компонентов (растворителя, реагентов и продуктов реакции). Большая часть органических веществ имеет заметную поверхностную активность, поэтому в реакциях с их участием влияние размерных эффектов на равновесный химический состав должно быть выше.

На основе приведённого формального рассмотрения можно обсуждать разные способы, позволяющие сдвинуть химическое равновесие в нужную сторону для конкретных химических процессов. Наши оценки на примере реакции типа  $A + B \rightleftharpoons C$  показали, что для субмикронных и нанометровых капель размерный эффект может быть весьма существенным, многократно меняющим выход продукта. Для компонентов с большим молярным объёмом (крупные органические молекулы, олигомеры и макромолекулы) заметный сдвиг химического равновесия можно ожидать и в более крупных системах вплоть до субмиллиметровых капель.

В случае спрея дополнительными управляющими факторами являются парциальные давления летучих компонентов и растворителя в окружающей атмосфере. Возможность применения этих факторов для получения моно- и полидисперсных ансамблей капель спрея обсуждается далее в разделах 5 и 6.

### 3. Размерный эффект и фазовое равновесие

Термодинамическая модель, приведённая в [8], позволила обратить внимание на некоторые существенные особенности фазовых превращений в системах малого объёма со сложным химическим составом. С целью проверки теоретически полученных результатов были выполнены первые эксперименты, которые продемонстрировали особенности поведения дисперсных систем, образованных каплями водных растворов ряда неорганических солей [7, 10–12]. Наиболее интересные наблюдения связаны с неоствальдовским поведением ансамблей сидячих капель растворов, когда в первую очередь испаряются большие капли и только потом мелкие [7, 11]; были обнаружены осциллирующие фазовые превращения – циклически повторяющиеся испарение и конденсация капель с ростом или растворением кристалла [12, 13].

Дальнейшими исследованиями эти результаты были детализированы построением фазовых диаграмм для расслаивающихся растворов [14, 17–20]. Эти построения показали, что при уменьшении объёма системы меняются не только взаимная растворимость компонентов, но и температурные интервалы существования гетерогенных состояний и области их метастабильности. В частности, было продемонстрировано существенное понижение и размерная зависимость верхней критической температуры растворения (ВКТР). Другим следствием термодинамического рассмотрения систем малого объёма стало описание эффекта формы системы на фазовые превращения [18, 21].

При рассмотрении поведения капель спрея, образованного раствором органических веществ, наиболее актуальными следствиями размерных эффектов представляются:

- а) увеличение растворимости малорастворимых компонентов;
- б) многовариантность равновесных и метастабильных состояний;
- в) возможность существования новых термодинамически устойчивых состояний или фаз, невозможных в макроскопических системах, и размерная зависимость устойчивости этих состояний.

Термодинамические закономерности выполняются независимо от отнесения веществ к классу неорганических или органических, однако в литературе фазовые равновесия для органических, водно-органических или полимерных смесей практически отсутствуют. Первые оценки для фазовых равновесий при малых объёмах органических и водно-органических растворов приведены в [15], а для смеси олигомеров полистирола (PS) и полибутадиена (PBD) в [22].

Приведем основные результаты, полученные для этих двух систем.

В [15] описаны фазовые равновесия в расслаивающихся смесях вода-бутанол-1 и вода-фенол. Для оценок использованы уравнения состояния NRTL. Необходимые для расчётов константы для смеси вода-бутанол-1 (при  $T=303.15\text{K}$ ) содержатся в [23], для смеси вода-фенол (при  $T=298.15\text{K}$ ) в [24]. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов аппроксимировалась линейными функциями. В качестве основной в [15] была рассмотрена задача о влиянии формы системы на взаимную растворимость компонентов. Гетерогенное состояние имело *core-shell* структуру со сферическим ядром и фрактальной оболочкой, поэтому на рисунках из этой работы (рис. 1) представлены несколько размерных зависимостей, где  $D$  – фрактальная размерность поверхности системы (*shell*-фазы). Каплям сферической формы соответствует  $D=3$ . Рисунок 1 демонстрирует монотонное понижение растворимости бутанола-1 в воде (*core*-фаза) и воды в бутаноле-1 (*shell*-фаза) при уменьшении объёма (здесь радиус изохорной сферы) и фрактальной размерности системы.

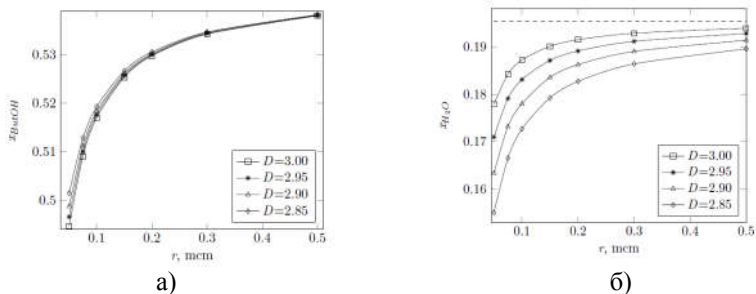


Рисунок 1. Размерная зависимость растворимости бутанола-1 в воде (а) и воды в бутаноле-1 (б) для систем разной формы ( $D$  – фрактальная размерность). Пунктир – растворимость в макроскопической системе.

Таким образом, чем меньше объём капли смеси вода-бутанол-1, тем чище сосуществующие растворы, образующие *core-shell* структуру. При взаимодействии с газовой фазой, содержащей пары обоих компонентов, это может привести к эволюции спрея, приводящей к распределениям по размерам разного типа и, в частности, формированию новых фракций капель, что обсуждается ниже в разделах 5 и 6.

Поведение системы вода-фенол сложнее (рис. 2). Уменьшение объёма системы, как и на рис. 1а, понижает растворимость фенола в воде (*core*-фаза). В *shell*-фазе, образованной раствором воды в феноле, при сферической форме капель ( $D=3$ ) растворимость воды в феноле растёт, а при несферической ( $D < 2.93$ ) понижается.

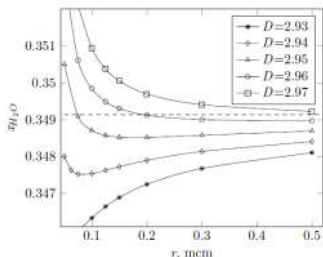


Рисунок 2. Размерная зависимость растворимости фенола в воде (shell-фаза) для систем разной формы ( $D$  – фрактальная размерность).

Экстремальное поведение размерной зависимости растворимости (рис. 2,  $D = 2.94 \div 2.95$ ) было неожиданным [15]: при моделировании систем, содержащих неорганические вещества этот эффект не наблюдался. Анализ показал, что основной причиной является поверхностная активность фенола, определяющая разные механизмы минимизации поверхностной энергии.

В работах [22, 25] описана область расслаивания смеси олигомеров PS и PBD. Функция Гиббса этой системы описана с использованием уравнений Флори-Хаггинса с параметрами из [26].

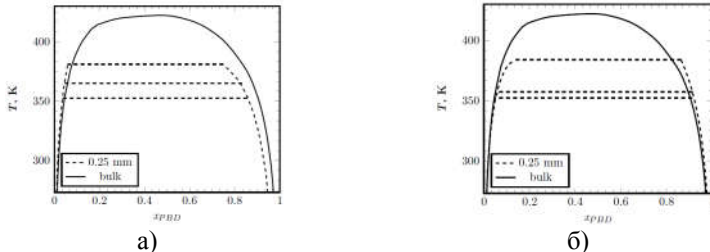


Рисунок 3. Диаграмма растворимости смеси PS–PBD в макросистеме (bulk) и сферической системе с радиусом 0.25мм, образующей при расслаивании *core-shell* структуру, где *core*-фаза образована а) раствором PBD в PS или б) раствором PS в PBD.

На рисунке 3 приведены обе конфигурации, которые могут возникнуть при образовании *core-shell* структуры. Более стабильным является состояние (б), имеющее меньшую поверхностную энергию, поэтому его образование в газовой среде более вероятно. Горизонтальными пунктирами указано положение ВКТР и границ метастабильных состояний. С учётом метастабильности гетерогенного состояния смесь PS–PBD в спрее может дать ряд непрерывных

растворов при температуре выше  $\sim 380\text{K}$  и существовать в виде метастабильного гомогенного раствора в интервале  $\sim 360\text{--}380\text{K}$ . Смещение бинодалей говорит о заметном изменении взаимной растворимости рассмотренных полимеров [25].

Если касаться технологий, основанных на процессах полимеризации на стадии спрея [4–6], более актуальным могло бы стать описание фазовых превращений в системах малого объёма, содержащих летучий растворитель, типа полимер – растворитель, олигомер – мономер – растворитель и т.п.. К сожалению, пока подобные системы не рассматривались.

Итак, из сравнения расчётов фазовых равновесий в малом объёме, выполненных нами, следует, что наиболее интересные особенности фазовых превращений с участием органических веществ связаны с поверхностными свойствами. Рост концентрации неорганических веществ чаще всего сопровождается незначительным повышением поверхностного натяжения водного раствора. Рост концентрации органических компонентов чаще сопровождается существенным понижением поверхностного натяжения водного раствора. Следствием поверхностной активности и инактивности органических и неорганических компонентов является различный отклик равновесного химического и фазового состава, давления пара в окрестностях капель при уменьшении их объёма.

#### 4. Размерный эффект и кинетика химических реакций

Согласно оценкам основные процессы диффузии и физико-химических превращений внутри испаряющихся капель микронных размеров (фемтолитрового объёма) происходят за время, составляющее  $10^{-4} - 10^{-3}$  с [27]. В этом случае для описания состояния капли можно использовать равновесные оценки, описанные выше в разделах 2 и 3. Например, повышение растворимости ограниченно растворимых реагентов по закону действующих масс даёт увеличение скорости реакции за счёт роста произведения концентраций реагентов. Понижение ВКТР малорастворимых реагентов за счёт размерного эффекта ниже температуры процесса позволяет управлять скоростями реакций в более широком диапазоне.

В спрее играет большую роль ещё один фактор, регулирующий условия протекания химических процессов – это взаимодействие капель в ансамбле и с внешней средой. Оно позволяет каплям обмениваться через газовую фазу летучими реагентами, продуктами, растворителем, поддерживая постоянные концентрации компонентов процесса. Этот аспект рассматривается в двух следующих разделах.



Кроме того газовая среда позволяет эффективно стабилизировать температуру химических эндо- и экзотермических процессов в спрее. При повышении температуры капли возрастает давление пара содержащихся в ней летучих компонентов, их испарение понижает температуру капли. При понижении температуры капли давление паров содержащихся в ней летучих компонентов падает, что вызывает конденсацию и рост температуры капли. Таким образом, спрей можно рассматривать как саморегулирующийся ансамбль взаимодействующих реакторов микро- и нанометровых размеров. Одной из особенностей этого ансамбля является реакция размера капель на степень превращения и свойства выделяющегося продукта. Появление летучего или нелетучего продукта реакции меняет парциальные давления летучих реагентов и растворителя в окрестности капли. Следствием этого эффекта становится пере конденсация компонентов между каплями с разной степенью превращения и изменение распределения капель по размерам. Представление о том, как пере конденсация компонентов позволяет создавать моодисперсные, би- и полимодальные распределения, приведено в следующих разделах.

#### 5. Моодисперсные распределения капель спрея

Для спрей технологий распределение капель по размерам является одним из существенных факторов [28, 29]. Чтобы получать спреи с нужным распределением, необходимо прогнозировать эволюцию состояния отдельных капель и их ансамбля в зависимости от химического состава и внешних условий.

Рассматривая равновесное состояние капель смеси летучих компонентов, можно показать, что радиус капли, находящейся в равновесии с парами, однозначно определён составом пара и зависит от соотношения парциальных давлений компонентов.

В общем виде устойчивое существование капель в парах летучих компонентов является следствием инвариантности химических потенциалов летучих компонентов в газовой и конденсированных фазах (жидкость с выделившейся в капле твердой фазой) [12]. Для идеального раствора это условие преобразуется к уравнениям Кельвина, Фрейндлиха и закону Рауля. Для летучих компонентов связь между концентрацией раствора  $x_k$  (молярная доля), парциальным давлением в окрестности сферической капли  $P_k(r, x_k)$  или внешней среде  $P_{ex,k}$  с радиусом капли  $r$  (без кристалла или с кристаллом) имеет вид

$$P_k(r, x_k) = P_{0k} \gamma_k x_k \exp\left(\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right) = P_{ex,k}, \quad (1)$$

$$\text{или } P(L, r) = P_{0k} \gamma_k \left(1 - x_{sat} \exp\left(\frac{4\sigma_{SL} V_k}{L RT}\right)\right) \exp\left(\frac{2\sigma V_k}{r RT}\right) = P_{ex}, \quad (2)$$

здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $V_k$  – мольный объём компонента  $k$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $P_{0k}$  – давление пара над плоской поверхностью чистого компонента,  $L$  – размер кристалла (длина ребра куба),  $\sigma_{SL}$  – поверхностная энергия границы кристалл – раствор.  $\gamma_k$  – коэффициент активности и  $\sigma$  в общем случае зависят от состава раствора. Для идеального раствора равновесная концентрация летучего компонента из (1) определена давлением  $P_{ex,k}$  и радиусом капли

$$x_k = \frac{P_k}{P_{0k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right). \quad (3)$$

Когда все входящие в состав капли компоненты являются летучими, выполняется тождество, однозначно определяющее радиус капли

$$\sum x_k = \sum \frac{P_{ex,k}}{P_{0,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{r RT}\right) = 1. \quad (4)$$

Однозначность следует из того, что для суммы монотонных от  $r$  функций (3) тождество (4) выполняется при единственном значении  $r > 0$ . Область устойчивого существования капель раствора при любом конечном  $r$  можно ограничить неравенством  $S = \sum \frac{P_{ex,k}}{P_{0,k}} > 1$  (или

$\sum \frac{P_{ex,k}}{P_{0,k} \gamma_k(x)} > 1$  для неидеальных растворов), где величина  $S$  определяет относительное пересыщение в газовой фазе. Условие  $S = 1$  соответствует плоской поверхности. Если  $S < 1$ , при любом  $r$  капля будет непрерывно испаряться.

Важнейшим для спрей технологии следствием из соотношений (1)–(4) является утверждение о стремлении спрея, образованного каплями летучих компонентов, к монодисперсному состоянию. Равновесный размер капель тем меньше, чем меньше относительное пересыщение  $S$  (рис. 4, 5). При этом устойчивое равновесное состояние капель раствора существует при парциальных давлениях ниже давления насыщенного пара чистых компонентов.

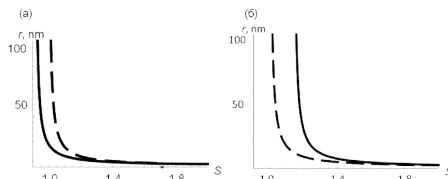


Рисунок 4. Зависимость равновесного радиуса капли бинарных эквимольных растворов а) хлороформ–этилацетат и б) вода–этанол от относительного пересыщения их паров  $S$ , штриховая линия соответствует представлению идеального раствора.

Из сопоставления оценок для бинарных смесей, образующих идеальные и реальные растворы (рис. 4), следует, что при положительном  $\gamma_i > 1$  отклонении от идеальности (вода–этанол) размер капель, находящихся в равновесии с парами, больше, чем у подобных идеальных растворов, а при отрицательном отклонении  $\gamma_i < 1$  – меньше (хлороформ–этилацетат).

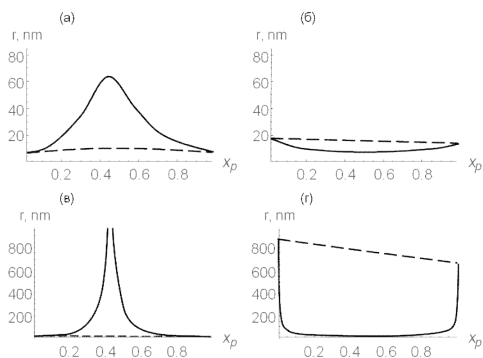


Рисунок 5. Зависимость равновесного радиуса капли при постоянном относительном пересыщении пара для смесей вода–этанол при а)  $S=1.17$ , в)  $S=1.145$  и хлороформ–этилацетат при б)  $S=1.1$ , г)  $S=1.002$ , штриховые линии соответствуют приближению идеального раствора

Рис. 5 демонстрирует сильную нелинейную зависимость размеров капли неидеального раствора от состава газовой фазы при постоянном относительном пересыщении ( $S = \text{const}$ ). Рост относительного пересыщения делает стабильными более крупные капли растворов с  $\gamma_i > 1$  (рис. 5а,в). При удалении от крупной испаряющейся капли пересыщение падает, и возникают условия, при которых устойчивость

приобретают мелкие капли. Следствием может стать образование множества вторичных капель, происходящее при испарении крупных капель или при их взаимодействии с парами летучих компонентов. Подобные эффекты мы фиксировали, наблюдая за эволюцией разнообразных дисперсных систем, полученных распылением. Например, водных растворов этилацетата ( $C_4H_8O_2$ ) и карбамида, а также при химическом взаимодействии капель раствора  $H_2O_2$  с парами ацетона, раствора формальдегида с парами аммиака, раствора  $H_2O_2$  с парами формальдегида и аммиака, раствора резорцина с парами ацетона. Некоторые из перечисленных экспериментальных наблюдений проиллюстрированы рисунком 6.

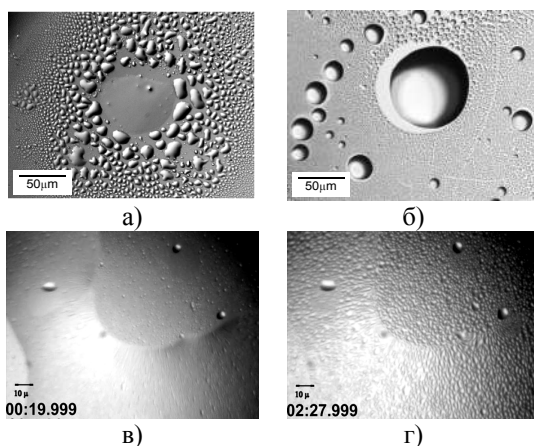


Рисунок 6. Формирование ансамбля вторичных капель вокруг крупных при химических реакциях между летучими компонентами с образованием нелетучих продуктов: а)  $H_2O+H_2O_2+NH_3+CH_2O$ ; б)  $H_2O+NH_3+C_3H_6O$ ; в) в процессе испарения крупной капли раствора  $C_4H_8O_2 - H_2O$  через в) ~20 секунд от начала съёмки; г) ~150 секунд от начала съёмки.

Формирование практически монодисперсных ансамблей частиц при использовании спрей технологий обнаружено экспериментально [30]. Но также описаны и случаи образования наночастиц с бимодальными функциями распределения по размерам, в которых максимумы распределения различались более чем на порядок [31]. Отметим, что в литературе отсутствует объяснение данных явлений [27].

Приведённое в этом разделе термодинамическое описание можно рассматривать как вариант интерпретации механизмов формирования

монодисперсного ансамбля в спрее, образованном раствором летучих компонентов. Экспериментальные наблюдения самоформирования монодисперсных ансамблей капель (рис. 4), генерируемых в окрестности крупных капель растворов или реакционных смесей, можно рассматривать как убедительное подтверждение предложенной модели.

В следующем разделе термодинамическое описание использовано для объяснения формирования бимодального и более сложных распределений частиц по размерам.

#### 6. Формирование би- и полимодальных ансамблей капель спрея

Те же соотношения (1)–(4) позволяют продемонстрировать эволюцию спрея, образованного раствором ограниченно растворимого нелетучего компонента и летучего растворителя в среде с заданным парциальным давлением растворителя. Полное испарение капель, содержащих нелетучие компоненты, невозможно, но при равновесии с парами летучего компонента они могут находиться в двух устойчивых состояниях: гомогенная капля раствора либо гетерогенная капля, в которой малорастворимый компонент образует новую фазу (например, кристалл) [12–13]. При такой мультистабильности процессы релаксации капель спрея к термодинамическому равновесию приводят к образованию бимодальных распределений. Схематический вид этих распределений показан на рис. 7.

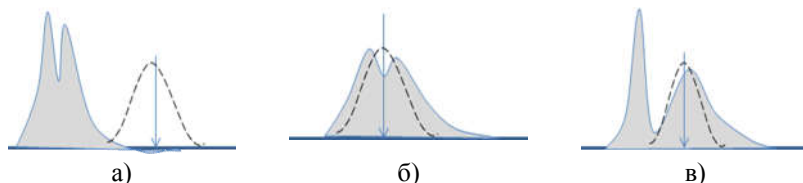


Рисунок 7. Результат эволюции исходного модельного распределения по размерам (пунктир) к равновесным с газовой фазой распределениям капель без кристалла (крупная фракция) и с кристаллом (мелкая фракция), в случае распыления а) разбавленного раствора ( $x_{ini}=0.25x_{sat}$  при  $P_{ex} = P_{sat}$ ), б) пересыщенного раствора ( $x_{ini}=1.25x_{sat}$  при  $P_{ex} = P_{sat}$ ), в) насыщенного раствора ( $x_{ini} = x_{sat}$  при  $P_{ex} \cong P_0$ ) малорастворимого нелетучего компонента.

Капли, содержащие твердую фазу, имеют меньшие размеры. Различие размеров определяется растворимостью нелетучего компонента и его количеством в капле.

Возможны и более сложные распределения. Для случая летучего растворителя и нелетучего малорастворимого компонента даже в пересыщенном паре соотношения (1)–(4) позволяют описать две стабильные фракции: мелких гетерогенных капель, содержащих твёрдую фазу и раствор, мелких гомогенных капель пересыщенного раствора и фракции термодинамически неустойчивых крупных капель, непрерывно растущих за счёт поглощения растворителя.

Таким образом, выбор температуры и парциальных давлений компонентов позволяет однозначно управлять распределением по размерам (включая получение монодисперсных систем) и фазовым составом капель спрея.

### 7. Самоформирование капель полимерного материала

Непосредственно наблюдать процесс эволюции спрея и зарождения новых капель практически невозможно. Для моделирования этого процесса мы использовали микроскопическое наблюдение поведения ансамбля сидячих капель растворов субстрата при их взаимодействии с летучими реагентами. В этих опытах формирование фракции вторичных капель наблюдалось экспериментально.

Опыты проводились в основном с водными растворами летучих (формальдегид, аммиак, перекись водорода, ацетон) и нелетучих (аминоуксусная кислота, резорцин) реагентов при изменении парциального давления компонентов во внешней среде.

При проведении реакций раствор субстрата распылялся на стеклянную подложку, которая каплями вниз размещалась на опорах на предметном столике микроскопа. Раствор летучего реагента помещался под подложкой с каплями субстрата. Таким образом, взаимодействие происходило через небольшую воздушную прослойку. В ряде опытов с водно-органическими растворами в опытах использовались стекла, гидрофобизированные обработкой хлорсиланом. Происходящие процессы фиксировались визуально и записывались в цифровом формате.

Наиболее нагляден эксперимент, в котором при взаимодействии летучих реагентов образуется нелетучий или малорастворимый продукт. Например, растворы формальдегида и аммиака по отдельности легко и полностью испаряются. Но если капли водного раствора формальдегида контактировали с парами аммиака, то при испарении на стеклянной подложке остаются кристаллы гексаметилентетрамина (уротропина). В тех же опытах зафиксировано быстрое формирование множества вторичных капель (рис. 6б), в каждой из которых затем также образовывался кристалл. Это доказывает, что оба летучих

реагента участвуют в обмене между исходными и вторичными каплями.

Та же картина воспроизводится при взаимодействии паров ацетона с ансамблем капель водного раствора пероксида водорода. Летучие реагенты присутствуют во всех каплях, поэтому во всех них, включая фракцию вторичных капель, образуются кристаллы перекиси ацетона.

Образование полимерных продуктов наблюдалось нами при взаимодействии капель водного раствора резорцина с парами формальдегида [32]. Длительность взаимодействия варьировалась от 15 секунд до 30 минут. О протекании реакции свидетельствовало изменение морфологии образований, остающихся на стекле. Это позволило по внешнему виду зафиксированных микроизображений дать общую оценку зависимости скорости реакции от радиуса капли-реактора. Было выявлено следующее:

- в холостом опыте при испарении капель образуются сростки прозрачных игольчатых кристаллов резорцина, которые с течением времени полностью возгораются;
- после обработки парами формальдегида в течение 15 с. образование кристаллов резорцина происходит при испарении крупных и средних капель, при испарении мелких капель на подложке остаются тонкие пленки, видимые как сплошные или кольцевидные пятна;
- с увеличением времени реакции плёночные структуры остаются и на месте более крупных капель. Если время взаимодействия превышает 10 минут, кристаллы резорцина не обнаруживаются вовсе;
- процесс сопровождается эффектом формирования множества мелких капель.

По-видимому, пленка состоит из резорцинформальдегидной смолы. Отмечая, что при малых временах взаимодействия образование продукта фиксируется лишь в самых мелких каплях, можно предположить, что кинетика процесса имеет размерную зависимость.

Образование смолообразного продукта обнаружено в опытах с последовательным взаимодействием капель водного раствора перекиси водорода сначала с парами формальдегида, затем с парами аммиака. Продукт реакции (рис. ба) не испаряется с подложки и сохраняет свои вязкостные свойства уже в течение года.

Многие мономеры имеют достаточно высокую летучесть, чтобы участвовать в описанных процессах. Нелетучие мономеры могут вноситься в пары реагента в виде спрея растворенными в летучем растворителе. Приведённые выше соотношения (1)–(4) позволяют утверждать, что в спрее процессы полимеризации и переоконденсации будут определяться не только парциальными давлениями растворителя

и мономеров, но и качеством растворителя по отношению к образующемуся полимеру.

#### Заключение

В объектах пико- и фемтолитрового объема, в данном случае в каплях спрея, равновесный объём, химический и фазовый состав, состав окружающей их газовой фазы, исходное и конечное распределение капель по размерам оказываются взаимосвязанными параметрами. Термодинамическая интерпретация этих взаимосвязей раскрывает особые возможности использования спрей технологии в синтезе органических веществ и полимеров. В частности, при получении полимерных материалов со специфическими свойствами: моно- и полидисперсных полимерных порошков с различной морфологией (полые сферы, core-shell, core-shell-corona и др.) либо с гомогенными частицами из взаимно несмешивающихся компонентов.

К особенностям процессов с участием органических соединений можно отнести более существенное отклонение от идеальных растворов и роль поверхностной активности, которые согласно соотношениям (1)–(4) определяют размеры капель и их химически равновесный состав.

Экспериментально воспроизведён один из возможных вариантов эволюции спрея путём самоформирования в нём подмножества мелких капель при переконденсации крупных с участием компонентов газовой фазы. Эксперименты позволяют утверждать, что явление имеет более общую природу, чем основанная на экзотермическом эффекте химических реакций гипотеза, предложенная в [33].

Описанные закономерности представляют интерес при расширении области применения аддитивных технологий при производстве полимерных материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-520034-p\_поволжье\_a).

#### Литература

1. *Hergeth W., Jaeckle C., Krell M.* Industrial Process Monitoring of Polymerization and Spray Drying Processes // *Polym. React. Eng.* 2003. V. 11. № 4. P. 663.
2. *Sinha-Ray S.* Spray in Polymer Processing. // *Droplet and Spray Transport: Paradigms and Applications.* 2018. P. 31.
3. *Wanning S., Süverkrüp R., Lamprecht A.* Pharmaceutical spray freeze drying // *Int. J. Pharm.* 2015. V. 488. № 1–2. P. 136.
4. *Zhang Y., Suslick K.S.* Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)



- Microspheres by Ultrasonic Spray Polymerization (USPO) // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 22. P. 7559.
5. *Akgün E., Hubbuch J., Wörner M.* Perspectives of Aerosol-Photopolymerization: Nanostructured Polymeric Particles // *Macromol. Mater. Eng.* 2014. V. 299. № 11. P. 1316.
  6. *Akgün E. et al.* Cationic Aerosol Photopolymerization // *Macromol. Mater. Eng.* 2015. V. 300. № 2. P. 136.
  7. *Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н., Тумаева Е.К.* Поведение пересыщенного раствора в многокомпонентных дисперсных системах с субмикронными размерами частиц // *Прикладная механика и технологии машиностроения.* 2013. № 1(22). С. 96.
  8. *Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н.* Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера // *Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики.* 2013. Т. 97. № 7. С. 473.
  9. *Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н.* Размерные эффекты при фазовых превращениях в расслаивающихся системах // *Журн. физ. химии.* 2014. Т. 88. № 3. С. 446.
  10. *Тумаева Е.К., Федосеев В.Б.* Особенности кристаллизации пересыщенного раствора в системах фемтолитрового объема // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. № 3. С. 484.
  11. *Тумаева Е.К., Тумаев Д.Н., Федосеев В.Б.* Эффект неоствальдовского поведения и размерная зависимость пересыщения в системах раствор – кристалл пико- и фемтолитрового объема // *Вестник научно-технического развития.* 2016. № 12(112). P. 28.
  12. *Федосеев В.Б., Максимов М.В.* Осциллирующие фазовые превращения раствор – кристалл – раствор в системе состава  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  // *Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики.* 2015. Т. 101. № 6. С. 424.
  13. *Федосеев В.Б.* Осциллирующие фазовые переходы раствор – газ и раствор – кристалл в каплях растворов с одним кристаллизующимся компонентом // *Нелинейная динамика.* 2017. Т. 13. № 2. С. 195.
  14. *Федосеев В.Б. и др.* О возможности образования кристалла твердого раствора  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  из водного раствора при нормальной температуре в системах малого объема // *Физика тв. тела.* 2016. Т. 58. № 10. С. 2020.
  15. *Shishulin A. V., Fedoseev V.B.* On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 278. P. 363.
  16. *Shishulin A. V., Potapov A.A., Fedoseev V.B.* Phase Equilibria in Fractal Core-Shell Nanoparticles of the  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}-\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  System: The

- Influence of Size and Shape / ed. Hu Z., Petoukhov S. V., He M. Cham: Springer International Publishing, 2020. V. 902. P. 405.
17. Федосеев В.Б. Расщепление фазовой диаграммы расслаивающегося твердого раствора в микро- и наноразмерных системах // Физика тв. тела. 2015. Т. 57. № 3. С. 585.
  18. Федосеев В.Б., Шишулин А.В. Эффект формы при расслаивании твердых растворов в малом объеме на примере сплава Bi--Sb // Физика тв. тела. 2018. Т. 60. № 7. С. 1382.
  19. Шишулин А.В., Федосеев В.Б. Влияние исходного состава на переход жидкость–твердое тело в наночастицах сплава Cr–W // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 1. С. 16.
  20. Шишулин А.В., Федосеев В.Б. Размерный эффект при расслаивании твердого раствора Cr–W // Неорг. матер. 2018. V. 54. № 6. С. 574.
  21. Fedoseev V.B. et al. Size and shape effect on the phase transitions in a small system // Eurasian Phys. Tech. Journal. 2017. V. 14. № 1. P. 18.
  22. Шишулин А.В., Федосеев В.Б. Особенности фазовых превращений растворов полимеров в деформируемых пористых матрицах // Письма в Журнал техн. физики. 2019. Т. 45. № 14. С. 10.
  23. Dai F. et al. Liquid–liquid equilibria for the ternary system containing 1-Butanol + methoxy(methoxymethoxy)methane + water at temperatures of 303.15, 323.15 and 343.15 K // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 409. P. 466.
  24. Rogošić M., Bakula M. Liquid-liquid Equilibria in the Ternary Systems H<sub>2</sub>O – Phenol – 2-Butanone and H<sub>2</sub>O – Phenol – 2-Propanol // Chem. Biochem. Eng. Q. 2012. V. 26. № 3. P. 155.
  25. Шишулин А.В., Федосеев В.Б. Об особенностях фазовых диаграмм растворов полимеров в системах ограниченного объема // I Коршаковская Всерос. конф. с международным участием «Поликонденсационные процессы и полимеры» Программа и тезисы докладов. Москва, 2019. С. 58.
  26. Li Y.C., Wang C.P., Liu X.J. Thermodynamic assessments of binary phase diagrams in organic and polymeric systems // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2009. V. 33. № 2. P. 415.
  27. Павлюкевич Н.В., Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. Коалесценция и диффузионный рост наночастиц в замкнутом микрообъеме пересыщенного раствора // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. № 6. С. 817.
  28. Littringer E.M.M. et al. The morphology of spray dried mannitol particles — The vital importance of droplet size // Powder Technol. 2013. V. 239. P. 162.
  29. Burlakov V., Goriely A. Thermodynamic limit for particle

- monodispersity: How narrow can a particle size distribution be? // *Europhysics Lett.* 2017. V. 119. № 5. P. 50001.
30. *Okuyama K., Wuled Lenggoro I.* Preparation of nanoparticles via spray route // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. № 3–6. P. 537.
  31. *Lenggoro I.W. et al.* Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure spray pyrolysis // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. № 14. P. 1819.
  32. *Рагузина Ю.С., Федосеева Е.Н.* Получение резорцинформальдегидного олигомера и полимера в дисперсных частицах // XI Всерос. shk.- конф. мол. ученых. Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем. (Крестовские чтения). Иваново, 2017. С. 163.
  33. *Djikaev Y.S., Ruckenstein E.* Does the Enthalpy of Heterogeneous Chemical Reactions Affect the Formation of Aqueous Secondary Organic Aerosols? // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. № 18. P. 5311.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**ОЛИГОМЕРЫ-2019**

**Сборник трудов  
XVIII Международной конференции  
по химии и физикохимии олигомеров**

**Нижегород, 16 – 21 сентября 2019 г.**

**ТОМ 1**

*Ответственный за выпуск М.П. Березин*

Подписано в печать 02.09.2019 г. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитура Times NR.  
Уч.-изд. л. 16,3. Усл. печ. л. 13,7. Заказ № 558. Тираж 200 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.  
603000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37  
Тел. (831) 433-83-25, 433-53-02