

О. И. Николаева, Т. С. Усачёва, Т. А. Агеева,  
О. И. Койфман

## ВЛИЯНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ПОРФИРИНА В ПОЛИМЕРНУЮ ЦЕПЬ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА НА СВОЙСТВА ЕЁ РАСТВОРОВ

Ключевые слова: сополимеры, растворы, реологические свойства.

Исследованы свойства разбавленных растворов сополимеров стирола и глицидилметакрилата, а также полученных на их основе по реакции полимераналогичных превращений порфиринопolyмеров в ДМФА и толуоле в интервале температур 20-35°C. Показана зависимость характеристической вязкости, константы Хаггинса и размера макромолекулярного клубка от состава сополимера. Установлено, что природа и количественное соотношение функциональных групп в составе сополимера, их взаимное влияние приводит к изменению поведения макромолекулярного клубка в растворе. Введение порфиринового фрагмента в структуру макромолекулы полимера разрыхляет макромолекулярный клубок, что позволяет отнести исследованные сополимеры к системам с ВКТР.

Keywords: copolymers, solutions, rheological properties.

The properties of dilute solutions of styrene and glycidyl methacrylate copolymers and porphyrinopolymers of obtained of them base by the reaction of polymer-analogous transformations in DMF and in toluene in the temperature interval 20-35 ° C has been investigated. The dependence of the intrinsic viscosity, Huggins constant and the size of the macromolecular coil on the composition of the copolymer was shown. It is established that nature and quantitative ratio of functional groups in the copolymer, and their mutual influence of changing the behavior of a macromolecular coil in solution. The introduction of the porphyrin fragment in the macromolecular structure of the polymer loosens the macromolecular coil, that allows to refer the studied copolymers to systems with UCST.

### Введение

В настоящее время интерес к созданию новых функциональных полимерных материалов на основе различных тетрапиррольных макрогетероциклических соединений и их комплексов связан с тем, что такие соединения могут быть использованы в качестве катализаторов различных процессов [1-3], сенсоров [4], медицинских препаратов [5] и др. Поэтому исследование явлений, обусловленных взаимодействием порфиринов с активными группами (со)полимеров, участвующих в полимераналогичных превращениях, представляет собой одну из актуальных задач современной химии полимеров.

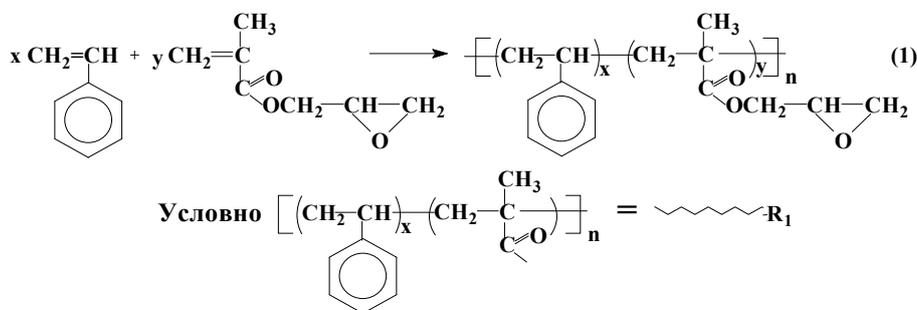
Вискозиметрия является одним из эффективных методов изучения закономерностей поведения в растворе всех последовательно получаемых структурных единиц при синтезе функциональных материалов. Такие исследования в свою очередь позволяют регулировать в нужном направлении физико-механические,

координационные, каталитические и другие свойства новых материалов.

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований поведения сополимеров в растворе от полимера-носителя до порфиринопolyмера в процессе синтеза последнего путем полимераналогичных превращений и определения главных характеристик полимеров в разбавленных растворах: характеристической вязкости  $\langle[\eta]\rangle$ , константы Хаггинса ( $K_x$ ) и среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы полимера в растворе  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ .

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В данной работе были исследованы образцы сополимера стирола (Ст) и глицидилметакрилата (ГМА), полученные по двум вариантам: безэмульгаторной эмульсионной сополимеризацией и традиционной эмульсионной сополимеризацией (реакция 1).



В случае традиционной сополимеризации использовался эмульгатор ПВС, и поверхностно-активное вещество ОП-10. Для мономерной пары стирол-глицидилметакрилат константы сополимеризации близки и составляют  $r_{\text{ГМА}}=0,55$  и  $r_{\text{Ст}}=0,45$ ; это означает, что при любом составе мономерной смеси

состав сополимера не будет изменяться в ходе процесса и будет равен составу исходной смеси [6]. Состав сополимеров приведён в таблице 1.

**Таблица 1- Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов сополимеров стирола и глицидилметакрилата в**

## ДМФА и толуоле

№ образца	Состав сополимера Ст:ГМА, масс %	Молекулярная масса а.е.м.	Температура °С	Характеристическая вязкость $\langle[\eta]\rangle$ , дл/г	Константа Хаггинса, $K_x$	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$ , мкм
<b>ДМФА</b>						
Безэмульгаторная сополимеризация						
1	97:3	43000	20	0,071	7,08	0,154
			25	0,098	2,57	0,173
			30	0,099	1,08	0,174
			35	0,105	0,84	0,177
2	90:10	72000	20	0,188	7,38	0,337
			25	0,194	7,34	0,340
			30	0,217	3,71	0,353
			35	0,237	1,67	0,364
3	85:15	не растворяется				
4	80:20	не растворяется				
Традиционная сополимеризация						
5	97:3	56000	20	0,137	5,56	0,300
			25	0,169	4,88	0,321
			30	0,181	2,69	0,329
			35	0,231	0,97	0,357
6	90:10	85000	20	0,193	5,74	0,386
			25	0,208	3,65	0,396
			30	0,246	1,27	0,419
			35	0,297	1,11	0,446
<b>Толуол</b>						
Безэмульгаторная сополимеризация						
7	97:3	43000	20	0,245	7,62	0,333
			25	0,269	5,42	0,344
			30	0,284	4,41	0,350
			35	0,308	1,51	0,359
8	90:10	72000	20	0,344	7,59	0,443
			25	0,373	2,93	0,455
			30	0,424	2,07	0,475
			35	0,446	0,93	0,483
9	85:15	не растворяется				
10	80:20	не растворяется				
Традиционная сополимеризация						
11	97:3	56000	20	0,316	6,28	0,396
			25	0,319	4,93	0,397
			30	0,454	3,81	0,447
			35	0,502	1,49	0,462
12	90:10	85000	20	0,345	6,19	0,469
			25	0,427	2,08	0,503
			30	0,517	1,73	0,536
			35	0,572	0,19	0,555

Значения молекулярной массы для исследуемых соединений определяли по методу гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе LC-20 "Prominence" производителя "Shimadzu Corporation" (Япония), снабженном двумя колонками (GMH<sub>HR</sub>-L 30 см·7,8mm; G2500-HHR 30 см·7,8mm) при 40°C. В качестве растворителя использовали хлороформ, скорость течения растворителя 0,75 мл/мин. Система колонок калибровалась по ПС – стандартам с узким ММР ( $M_w/M_n \leq 1,05$ ).

Реологические характеристики растворов сополимеров Ст и ГМА приведены в таблице 1.

Значения  $\langle[\eta]\rangle$  и  $K_x$  являются усредненными по крайней мере трех определений. Ошибка эксперимента не превышала 3%.

Размер макромолекулярного клубка  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$  оценивали по уравнению Флори-Фокса [7].

Из данных таблицы 1 видно, что с ростом температуры у всех образцов характеристическая вязкость увеличивается, т.е. гидродинамическое сопротивление клубка макромолекул возрастает. Это является следствием того, что при увеличении температуры происходит разрыхление макромолекулярных клубков. Известно, что такое поведение характерно для систем с верхней критической температурой растворения (ВКТР), в отличие от чистого полистирола и сополимеров стирола и метилакрилата, имеющих НКТР, исследованных ранее [8,9].

Изменения  $K_x$  с ростом температуры согласуются со значениями характеристической вязкости, а именно: чем более разрыхлен клубок, т.е. чем меньше  $\langle[\eta]\rangle$ , тем больше взаимодействие между сегментами полимера, тем больше значение  $K_x$ , и наоборот, большему значению  $\langle[\eta]\rangle$  соответствует меньшее значение  $K_x$  (рис.1).

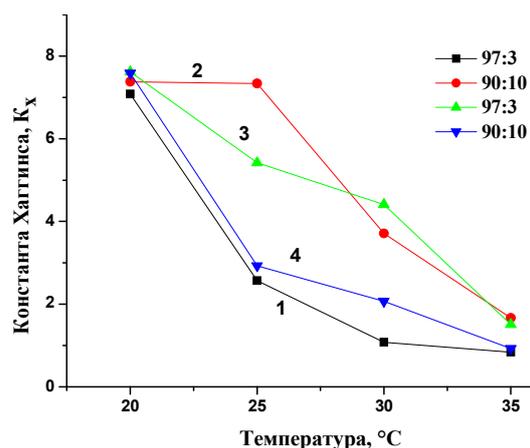


Рис. 1 - Зависимость константы Хаггинса  $K_x$  от температуры для сополимера Ст:ГМА 97:3 и 90:10 в ДМФА (1), (2) и в толуоле (3), (4) (безэмульгаторная сополимеризация)

С точки зрения термодинамического качества лучшим растворителем для исследуемых сополимеров является толуол, т.к. большие значения характеристической вязкости соответствуют образцам, которые были растворены в толуоле.

Оценка удельного показателя, т.е. отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи к молекулярной массе, показала, что единственный фрагмент макромолекулярного клубка увеличивается в размерах с увеличением в сополимере доли фрагментов глицидилметакрилата при растворении образца в толуоле и в ДМФА (рис.2).

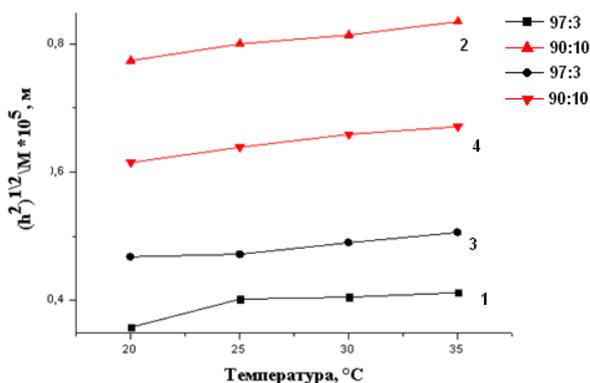


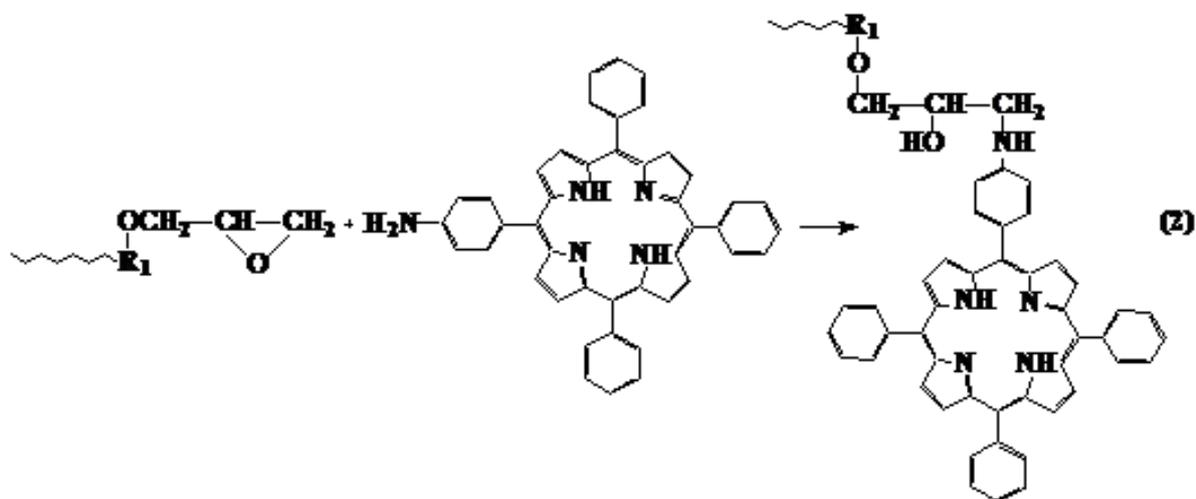
Рис. 2- Зависимость  $\langle h^2 \rangle^{1/2} / M$  от температуры для сополимера Ст:ГМА 97:3 и 90:10 в толуоле (1), (2) и в ДМФА (3), (4) (безмульгаторная сополимеризация)

Экспериментальные данные показали, что изменение состава реакционной системы оказывает

влияние на молекулярную массу получаемого сополимера (табл. 1).

Для перехода к порфиринопolyмерным системам был использован 5-(4'-аминофенил)-(трифенил)порфин (П). Выбор последнего обусловлен тем, что аминогруппа мезо-аминофенилпорфиринов очень активна и легко может быть использован для ковалентной иммобилизации их на полимеры-носители. Полимераналогичные превращения – один из путей ковалентной иммобилизации порфиринов на полимеры-носители [10]. Иммобилизованные порфирины являются наиболее распространенной группой порфиринопolyмеров [10, 11].

Иммобилизаты 5-(4'-аминофенил)-(трифенил)порфина были получены путем химического взаимодействия синтезированных сополимеров стирола и глицидилметакрилата с порфирином в растворе ДМФА при 50°C за 8-10 часов (реакция 2).



Исследование разбавленных растворов порфиринопolyмеров на основе сополимера Ст:ГМА, полученного безмульгаторной эмульсионной сополимеризацией, осуществлялось в тех же условиях и по аналогичной методике, что и образцов самих сополимеров Ст:ГМА. Реологические характеристики растворов порфиринопolyмеров представлены в таблице 2.

С термодинамической точки зрения лучшим растворителем для данных образцов порфиринопolyмеров является толуол.

По данным, представленным в таблице 2, можно сделать вывод о том, что в случае порфиринопolyмеров, растворенных в толуоле, характерны более высокие значения  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ , чем для образцов, которые были растворены в ДМФА. Это говорит о том, что клубок макромолекулы больше разрыхлен в образцах с включением 5-(4'-аминофенил)-(трифенил)порфина в толуоле (рис.3,4).

№	Состав сополимера, мас. % Ст:ГМА:П	Температура, °C	$\langle [\eta] \rangle$ , дл/г	$K_x$	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$ , м
<b>ДМФА</b>					
1	97:2:1	20	0,186	2,04	0,304
		25	0,191	0,94	0,306
		30	0,192	0,47	0,307
		35	0,244	0,35	0,333
2	90:9:1	20	0,314	0,52	0,430
		25	0,327	0,25	0,436
		30	0,378	0,17	0,457
		35	0,469	0,15	0,491
<b>Толуол</b>					
3	97:2:1	20	0,342	0,69	0,372
		25	0,385	0,41	0,383
		30	0,475	0,29	0,415
		35	0,573	0,11	0,442
4	90:9:1	20	0,461	0,33	0,488
		25	0,482	0,21	0,496
		30	0,640	0,19	0,545
		35	0,719	0,14	0,566

Таблица 2 - Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов порфиринопolyмеров в толуоле и ДМФА

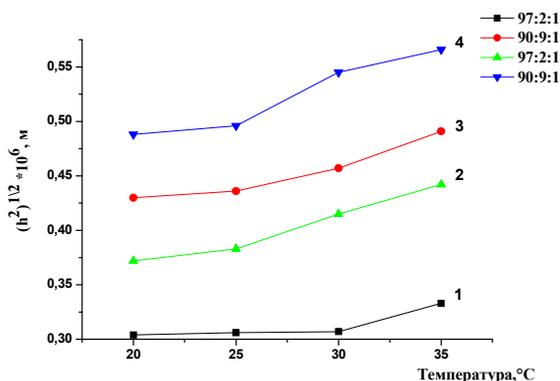


Рис. 3 - Зависимость размера молекулы сополимера Ст:ГМА:П соотношений 97:2:1 и 90:9:1 ДМФА (1), (2) и толуоле (3), (4)

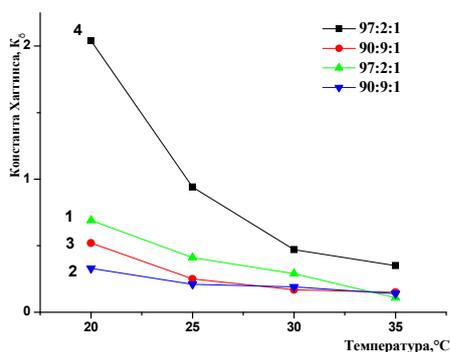


Рис. 4 - Зависимость  $K_h=f(T)$  для растворов сополимеров Ст:ГМА:П соотношений 97:2:1 и 90:9:1 в толуоле (1), (2) и ДМФА (3), (4)

Таким образом, проведенные исследования показали, что поведение макромолекулярных клубков сополимеров стирола и глицидилметакрилата определяется как типом растворителя, молекулярной массой полимерного образца, так и температурой. Введение порфиринового фрагмента в структуру

макромолекулы сополимера приводит к разрыхлению клубка, что показывают значения характеристической вязкости  $[\eta]$  и рассчитанные на их основе  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ . Показано, что все исследуемые сополимеры представляют собой индивидуальные химические соединения, характеризующиеся определенными значениями характеристической вязкости  $\langle [\eta] \rangle$  и константы Хаггинса  $K_h$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01000, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0840.

#### Литература

- [1] Т.А. Ageeva, S.A. Syrbu, O.I. Koifman, *Macroheterocycles*, **2**, 139-150 (2009).
- [2] S.M. Ribeiro, A.C. Serra, A.M.d'A. Rocha Gonsalves, *J. Molec. Cat. A, Chemical*, **326**, 121-127 (2010).
- [3] Yu.-J. Ye, X.- T. Zhou, J.-W. Huang, J.-H. Cai et. al., *J. Molec. Cat. A, Chemical*, **331**, 29-34 (2010).
- [4] Yu.-Yu. Lv, J. Wu, Zh.-K. Xu, *Sensors and Actuators B, Chemical*. **148**, 233-239 (2010).
- [5] J.-G. Shiah, Yo. Sun, C.M. Peterson, J. Kopeček. *J. Controlled Release*, **61**, 145-157 (1999).
- [6] Д. Хэм, *Сополимеризация*. Химия, Москва, 1971. 616 с.
- [7] Ю.Д. Семчиков, *Высокомолекулярные соединения*.: Издательство Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, Н. Новгород, 2003. 368 с.
- [8] О.И. Николаева, Т.С. Усачева, Т.А. Агеева, О.И. Койфман, *Пластические массы*, **2**, 19-21 (2011).
- [9] Т.С. Усачева, М.В. Карлюк, Т.А. Агеева, О.И. Койфман, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* **55**, 3, 76-79 (2012).
- [10] О.И. Койфман, Т.А. Агеева, *Порфиринопolyмеры*. Издательство физико-математической литературы, Москва, 2006. 194 с.
- [11] О.И. Койфман, Т.А. Агеева, *Высокомол. Соединения, Серия С.*, **46**, 12, 2187-2215 (2004).