

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 $[\eta]$, константы Хаггинса (K_h) и среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы полимера в растворе

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

$r_{ГМА}=0,55$ и $r_{Ст} = 0,45$; 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 $[\eta]$, дл/г	Константа Хаггинса, $Kx \cdot \eta^{1/2}$, мкм
ДМФА Безэмульгаторная сополимеризация					
1	97:3	43000	20	0,071	7,08
			25	0,098	2,57
			30	0,099	1,08
			35	0,105	0,84
2	90:10	72000	20	0,154	7,38
			25	0,173	7,34
			30	0,174	3,71
			35	0,177	1,67
3	85:15	не растворяется			
4	80:20	не растворяется			
Традиционная сополимеризация					
5	97:3	56000	20	0,137	5,56
			25	0,169	4,88
			30	0,181	2,69
			35	0,231	0,97
6	90:10	85000	20	0,300	5,74
			25	0,321	3,65
			30	0,329	1,27
			35	0,357	1,11
Толуол Безэмульгаторная сополимеризация					
7	97:3	43000	20	0,245	7,62
			25	0,269	5,42
			30	0,284	4,41
			35	0,308	1,51
8	90:10	72000	20	0,333	7,59
			25	0,344	2,93
			30	0,350	2,07
			35	0,359	0,93
				0,443	0,455
				0,475	

0,483 9 85:15 не растворяется 10 80:20 не
 растворяется Традиционная сополимеризация 11
 97:3 56000 20 25 30 35 0,316 0,319 0,454 0,502
 6,28 4,93 3,81 1,49 0,396 0,397 0,447 0,462 12
 90:10 85000 20 25 30 35 0,345 0,427 0,517 0,572
 6,19 2,08 1,73 0,19 0,469 0,503 0,536 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 (GMHHR-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 $[\eta]$ и Кх являются усредненными по крайней мере трех определений. Ошибка эксперимента не превышала 3%. Размер макромолекулярного клубка

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_h с ростом температуры согласуются со значениями характеристической вязкости, а именно: чем более разрыхлен клубок, т. е. чем меньше $[\eta]$, тем больше взаимодействие между сегментами полимера, тем больше значение K_h , и наоборот, большему значению $[\eta]$ соответствует меньшее значение K_h (рис.1). Рис. 1 - Зависимость константы Хаггинса

**Кх 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 единичный
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**

**$1/2 / M$ от
температуры для
сополимера Ст:ГМА**

**97:3 и 90:10 в
толуоле (1), (2) и в
ДМФА (3), (4)
(безэмульгаторная
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-
аминофенилпорфирино
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°С за 8-10 часов
(реакция 2).
Исследование
разбавленных**

**растворов
порфиринопolyмеров
на основе сополимера
Ст:ГМА, полученного
безэмульгаторной
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**

**$1/2$, 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)порф
в толуоле
(рис.3,4).

Таблица 2 -
Влияние
температуры

**на
реологические
характеристики
разбавленных
растворов
порфиринопалим**

в толуоле и

ДМФА №

Состав сопо-

лимера, мас. %

Ст:ГМА:П Тем-

пера-тура, 0С

$[\eta] >$, дл/г Кх

1/2, МКМ

ДМФА 1

97:2:1 20

25 30 35

0,186

0,191

0,192

0,244

2,04 0,94

0,47 0,35

0,304

0,306

0,307

0,333 2

90:9:1 20

25 30 35

0,314

0,327

0,378

0,469

0,52 0,25

0,17 0,15

0,430

0,436

0,457

0,491

Толуол 3

97:2:1 20

25 30 35

0,342

0,385

0,475

0,573

0,69 0,41

0,29 0,11

0,372

0,383

0,415

0,442 4

90:9:1 20

25 30 35

0,461

0,482

0,640

0,719

0,33 0,21

0,19 0,14

0,488

0,496

0,545

0,566

Рис. 3 - Зависимость размера

молекулы

сополимер

Ст:ГМА:П

соотношен

97:2:1и

90:9:1

ДМФА

(1), (2) и

толуоле

(3), (4)

Рис. 4 -

Зависимост

$$K_x = f(T)$$

для

растворов

сополимер

Ст:ГМА:П

соотношен

97:2:1и

90:9:1 в

толуоле

(1), (2) и

ДМФА

(3), (4)

**Таким
образом,
проведенн**

**ИССЛЕДОВА
ПОКАЗАЛИ,
ЧТО**

**поведение
макромол
клубков**

**сополимер
стирола и
глицидилм**

определяе

как

ТИПОМ

**растворите
молекуляр
массой**

**полимерно
образца,
так и**

температу

Введение

порфирино

фрагмента

В

структуру

**макромоле
сополимер
приводит**

К

разрыхлен

клубка,

ЧТО

ПОКАЗЫВАЮ

ЗНАЧЕНИЯ

характери

вязкости

[η] и

рассчитани

на их

основе

1/2.

Показа

ЧТО

ВСЕ

**исслед
сополи**

**предст
собой**

**ИНДИВИ
ХИМИЧЕ**

соедин

характо

опреде

значени

характер

вязкости

$[\eta] >$ и

конста

Хаггинс

Кх