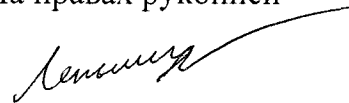


На правах рукописи



Леньшина Нина Александровна

**СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТЫХ И БЛОЧНЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ О-ХИНОНОВ В КАЧЕСТВЕ ФОТО-АКТИВНЫХ  
КОМПОНЕНТОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения  
(химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород

2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

**Научный** **Чесноков Сергей Артурович**

**руководитель:** доктор химических наук

**Официальные** **Ильин Александр Алексеевич**

**оппоненты:** доктор химических наук, профессор,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет», заведующий кафедрой химической технологии органических покрытий

**Курский Юрий Алексеевич**

доктор химических наук, профессор,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», профессор кафедры технологии электрохимических производств и химии органических веществ

**Ведущая** **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**

**организация:** «Институт проблем химической физики Российской академии наук»

Защита состоится «28» июня 2019 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 999.130.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина 23.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/files/2019/922/diss-Lenshina-922.pdf> и в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук



А.В. Гущин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Получение функционализированных полимеров и полимерных материалов является одним из активно развивающихся направлений полимерной химии, постоянно ищущей новые методы и приемы для решения разнообразных задач. Особый интерес представляют фотоактивные соединения, использование которых позволяет синтезировать новые функционализированные полимеры и осуществлять локальную оптически управляемую функционализацию полимерных материалов. Перспективными для использования в качестве таких фотоактивных соединений являются *o*-хиноны. *o*-Хиноны способны к фотовосстановлению до пирокатехинов. *o*-Хиноны и пирокатехины образуют металлокомплексы, о различных свойствах которых накоплен значительный объём информации, создающий задел для получения на их основе материалов с ценными свойствами (магнитными, оптическими, абсорбционными и др.). При этом механизмы образования металлокомплексов из *o*-хинонов и пирокатехинов принципиально различны. Это позволяет светом формировать в *o*-хинон-содержащем полимерном материале области с заданным соотношением *o*-хинона и пирокатехина и далее получать металлосодержащие, в том числе, градиентные гетерометаллические полимеры. Кроме того, в настоящее время распространенным способом вторичной функционализации поверхности полимерных материалов является прививочная полимеризация, инициируемая УФ-излучением. Это позволяет получать модифицированные поверхности с заданным рисунком различных функциональных зон, что является важной задачей при изготовлении устройств, применяемых в микробиологии и микрофлюидике. В то же время, УФ-инициирование определяет и недостатки данного метода: ограничение процесса фотополимеризации тонкими слоями (~ 0.1 мм), необходимость использования специального оборудования и УФ-прозрачных матриц; отсутствие поглощения реагентов в спектральной области УФ-диапазона, совпадающей с «рабочей» областью фотоинициатора, ограничение на использование метода в биомедицине и при использовании нестойких к УФ реагентов. Эти недостатки могут быть преодолены при использовании фотоинициаторов чувствительных к видимому излучению. Использование инициаторов видимого диапазона делает возможным полимеризацию в слоях толщиной несколько миллиметров, применение перестраиваемых

компьютерных масок, генерируемых стандартным проекционным оборудованием. Это же относится и к процессам получения металлсодержащих полимерных материалов. К настоящему времени в литературе имеется ограниченное число публикаций по иницируемым видимым излучением способам получения металлсодержащих полимеров и поверхностно-инициируемой полимеризации. Поэтому поиск фотоактивных соединений, способных инициировать эти процессы под действием видимого излучения, является актуальной задачей.

**Цель диссертационной работы.** Разработка методов получения функционализированных пористых и блочных полимерных матриц из диметакриловых олигомеров с использованием способности *o*-хинонов к фотохимическим превращениям под действием видимого излучения. Сравнение реакционной способности *o*-хинон- и катехолатсодержащих функциональных групп в составе молекул мономеров и полимеров в растворе, в полимерном блоке и на поверхности пор.

В связи с поставленной целью работы решались следующие задачи:

1. Исследование процесса одностадийного синтеза методом фотополимеризации иницируемой системой *o*-хинон - амин пористых полимеров с поверхностью функционализированной гидроксильными группами; исследование реакций вторичной функционализации поверхности *o*-хиноновыми фрагментами и затем катехолатными комплексами сурьмы.

2. Сравнительные исследования реакционной способности *o*-хиноновых фрагментов и катехолатных комплексов сурьмы на поверхности пор, в полимерном блоке и в молекулярном растворе соответствующих мономеров и полимеров.

3. Исследование условий избирательного введения металлов в *o*-хинонсодержащие сополимерные плёнки, основанное на реакции фотовосстановления *o*-хинонового фрагмента.

4. Исследование активности 9,10-фенантренхинона в реакции отрыва атома водорода под действием видимого излучения от пористых полимерных матриц из диметакриловых олигомеров различной природы.

5. Нахождение условий осуществления оптически управляемой гидрофобизации пористых полимерных матриц из диметакриловых олигомеров с использованием реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона.

**Объекты и предмет исследования.** Мономеры и полимеры: диметакрилаты ДМЭГ, ТГМ-3, ДМПЭГ-550, ОКМ-2 и МДФ-2; ГЭМА; *o*-хинонметакрилат и полихинонметакрилат; блочные и пористые полимерные монолиты на их основе. Фотоактивные компоненты: 9,10-фенантренхинон, *o*-бензохиноновые фрагменты в молекулах хинонметакрилата, полихинонметакрилата и сополимеров хинонметакрилата с ГЭМА, ДМПЭГ-550 и ОКМ-2.

**Научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость работы** заключается в следующем:

1. Впервые с использованием фотоинициирующей системы *o*-хинон - амин получен сурьмасодержащий пористый монолитный полимерный материал, в котором комплексы сурьмы на поверхности полимера обладают способностью к количественному обратимому присоединению молекулярного кислорода со скоростью, близкой к скорости процесса в растворе.

2. Установлено, что реакции фотовосстановления под действием видимого излучения 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноновых фрагментов на поверхности пор, в полимерном блоке и в растворах *o*-хинонсодержащего мономера и его полимера проходят с близкими по величине эффективными константами скоростей реакций.

3. Получен фоточувствительный сополимерный материал на основе *o*-хинонметакрилата, в объём которого введены комплексы молибдена и сурьмы в соотношении, задаваемом фотолитически.

4. Показано, что сшитые полимеры из ДМЭГ, ТГМ-3, ОКМ-2 и МДФ-2, образующие поверхность пор выступают донорами водорода для фотовозбуждённой видимым излучением молекулы 9,10-фенантренхинона. Установлено, что эффективная константа скорости фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в порах не зависит от природы диметакрилата и размера пор в пределах десятки - сотни нанометров.

5. Разработан способ локальной оптически управляемой гидрофобизации под действием видимого излучения поверхности пористых полидиметакрилатов с использованием 9,10-фенантренхинона в качестве фотоинициатора процесса. Получены полимеры, для которых краевой угол смачивания водой  $\theta = 150^\circ$ . В пористом материале с использованием стандартной проекционной аппаратуры

получена «решётка» с минимальной шириной гидрофобного и гидрофильного участков 30 мкм.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- Экспериментальные данные о получении с использованием метода фотополимеризации и иницирующей системы «*o*-хинон – амин» полимерных пористых монолитов с привитыми на поверхность пор комплексами катехолата трифенилсурьмы и изучении кинетики обратимого присоединяет молекулярного кислорода пористыми полимерами и комплексами катехолата трифенилсурьмы в растворе.

- Экспериментальные данные о сравнении кинетики прохождения реакции фотовосстановления 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноновых фрагментов в присутствии N,N-диметиланилинов на поверхности пор, в полимерном блоке и в растворах хинонсодержащего мономера и его полимера.

- Экспериментальные данные о кинетике фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в объёме пор сшитых полимеров из диметакрилатов ДМЗГ, ТГМ-3, ОКМ-2 и МДФ-2, размер которых варьируется от десятков до сотен нанометров.

- Экспериментальные данные о получении сополимерного материала на основе *o*-хинонметакрилата с оптически заданным соотношением металлокомплексов Mo(VI) и Sb(V).

- Экспериментальные данные о проведении локальной оптически управляемой гидрофобизация поверхности пор полидиметакрилатов на основе реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона.

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие во всех этапах диссертационной работы, включая постановку целей и задач исследования, планирование и выполнение экспериментов, анализ и интерпретацию полученных данных, оформление и подготовку публикаций по результатам исследований. Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам ИМХ РАН, принимавшим участие в работе и обсуждении результатов: Арсеньеву М.В. (регистрация спектров ЯМР), к.х.н. Батенькину М.А. (АСМ-исследования), к.х.н. Куликовой Т.И. (определению величин удельных поверхностей), к.ф.-м. н. Полуштайцеву Ю.В. (оптические эксперименты), к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (регистрация ИК-спектров), Чулковой Т.И. (элементный анализ).

**Методы исследования.** Электронная спектроскопия (кинетические и фотохимические исследования); атомно-силовая микроскопия (качественная и количественная оценка пористой структуры полимеров); тепловая десорбция азота в рамках метода БЭТ (определение удельной поверхности пористых полимеров); метод лежащей капли (определение углов смачивания); ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия и элементный анализ (подтверждение строения полученных соединений).

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 7 тезисах докладов. Результаты исследований были представлены на международных конференциях: Шестая всероссийская Каргинская конференции «Полимеры - 2014» (г. Москва, 2014); X, XI и XII Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Санкт-Петербург, 2014, 2015 и 2016), V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2015» (г. Волгоград, 2015), на XVIII и XIX Нижегородских сессиях молодых ученых (2013 и 2014 гг.), а также на семинарах в ИМХ РАН.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 234 наименований. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста и включает 5 таблиц, 34 схем и 47 рисунков.

Изложенный материал и полученные результаты соответствуют пунктам 2, 4, 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

**Работа выполнена** при финансовой поддержке грантов РФФИ: 13-03-97064-р-поволжье-а, 13-03-12225-офи-м, 14-03-31256-мол-а, 15-43-02603-р-поволжье-а, 15-33-20858-мол\_а\_вед.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

На Рисунке 1 приведенные формулы соединений, являющихся объектами исследования в данной работе: *о*-хиноны – 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (3,6-БХ), хинонметакрилат 2,5-ди-*трет*-бутил-3,4-диоксициклогекса-1,5-диенил метакрилат (ХМ), его полимер (поли-ХМ), 9,10-фенантренхинон (ФХ); олигоэфиракрилаты: диметакрилаты этиленгликоля (ДМЭГ), триэтиленгликоля (ТГМ-3) и полиэтиленгликоля (ДМПЭГ-550);  $\alpha,\omega$ -бис-(метакрилоилоксиэтилен-

оксикарбонилокси)этиленоксиэтилен (ОКМ-2),  $\alpha$ -метакрилоил- $\omega$ -метакрилоил-диэтиленгликольокси-олиг(диэтиленгликольфталат) (МДФ-2); функционализирующие мономеры: изодecilметакрилат (ИДМА) и 2-гидроксиэтил метакрилат (ГЭМА).

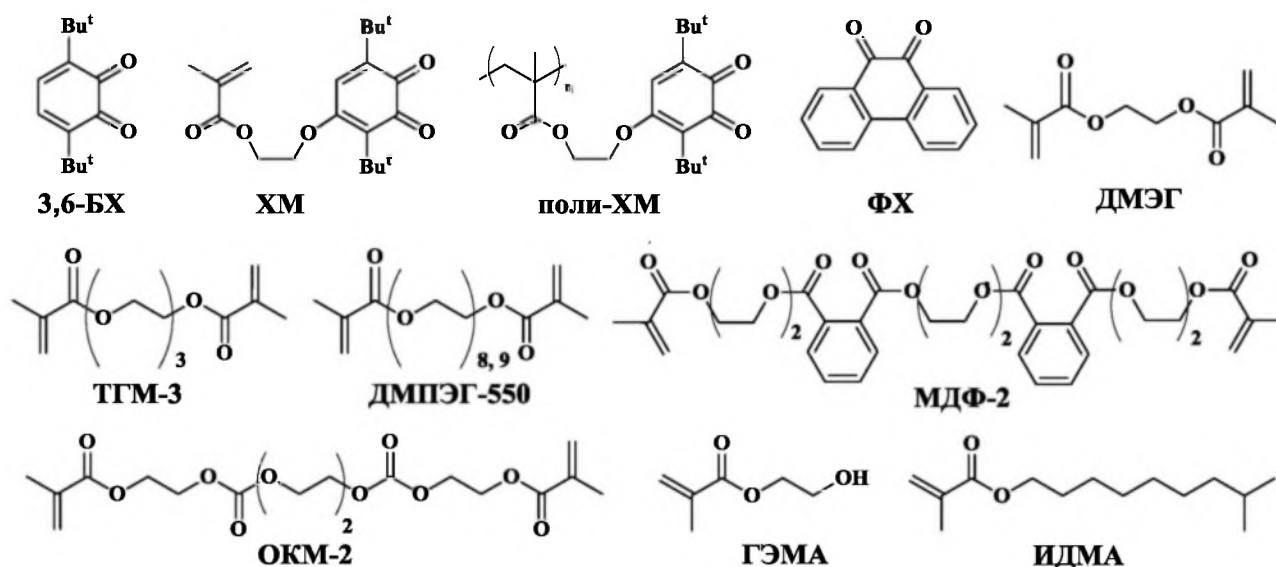


Рисунок 1. Объекты исследования.

## 1. Синтез и модификация полимерных материалов, содержащих 3,6-ди-*т*ерц-бутил-*о*-бензохиноновый фрагмент

Для синтеза пористых полимеров с поверхностью пор, функционализированной хиноновыми фрагментами, использовали двухстадийный метод (Схема 1).

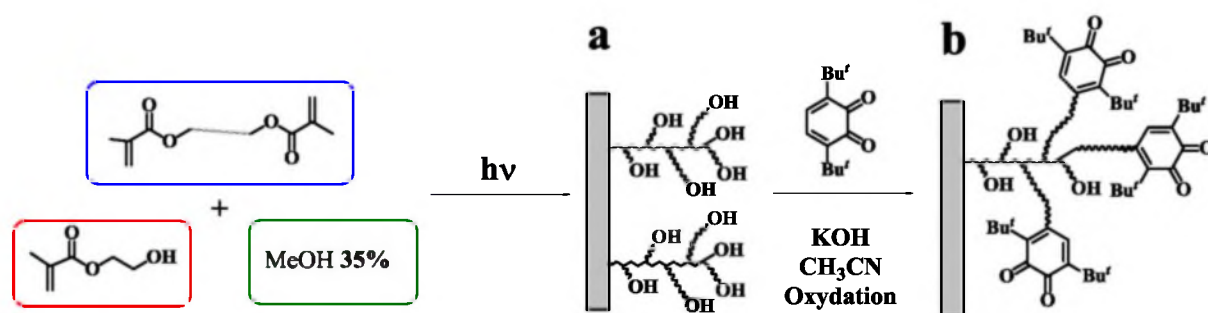
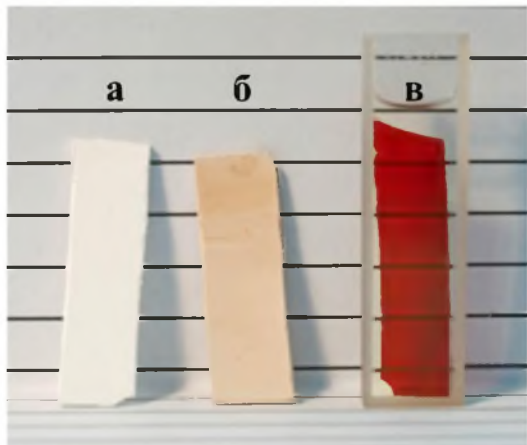


Схема 1.

Первая стадия – формирование пористой матрицы с этилгидроксильными группами на поверхности (Схема 1-а) фотополимеризацией видимым излучением смеси диметакрилата ОКМ-2, ГЭМА и метанола с фотоиницирующей системой «хинон – амин». Облучение видимым светом исходно прозрачной композиции

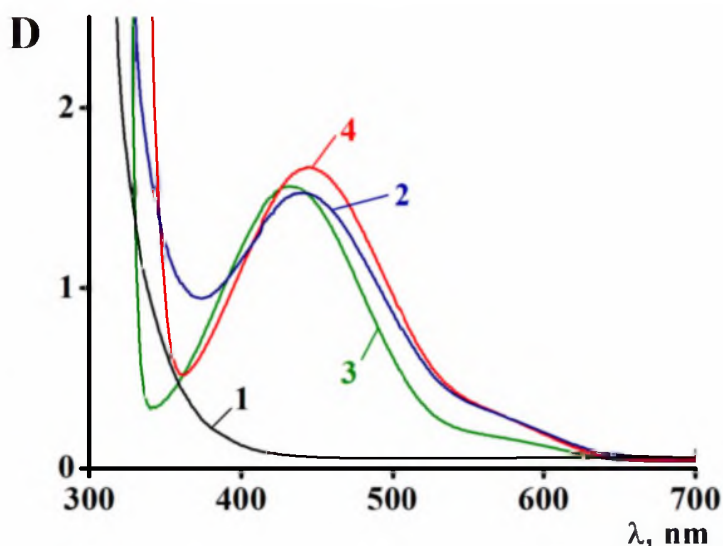
зелёного цвета в форме из двух силикатных стёкол с демпфирующей прокладкой между ними приводит к отверждению композиции, сопровождающемуся её обесцвечиванием и помутнением. Удаление из полученного полимерного монолитного образца метанола приводит к образованию белого пористого сополимера.

Предложен механизм процесса, в соответствии с которым при фотополимеризации композиции менее активный мономер ГЭМА в процессе микрофазового расслоения при образовании пор преимущественно вытесняется из полимерной трёхмерной сетки на границу «полимер – растворитель». Соответственно, на поверхности пор образуется сополимер ОКМ-2 и ГЭМА и полиГЭМА, которые функционализируют, таким образом, поверхность пор этилгидроксильными группами. Вторая стадия – присоединение к этим этилгидроксильным группам *о*-хиноновых фрагментов (Схема 1-б) по реакции алкоксилирования молекул 3,6-БХ и функционализация, таким образом, *о*-хиноновыми фрагментами поверхности пор. Установлено, что оптимальное содержание ГЭМА в композиции составляет 15 мас. %.



**Рисунок 2.** Фотографии пористых образцов: (а) сразу после изготовления; (б) после прививки на поверхность пор *о*-хиноновых фрагментов на воздухе и (в) в толуоле.

Показатель преломления ( $n_D$ ) полиОКМ-2 равен 1.501. Помещение полученных пористых сополимерных образцов ( $h = 200$  мкм) в толуол ( $n_D = 1.497$ ) делает их прозрачными (Рисунок 2-в). Сопоставление спектров поглощения модифицированного пористого сополимера со спектрами поглощения раствора ХМ и плёнки сополимера ХМ с ГЭМА и ДМПЭГ-550 (Рисунок 3) показывает, что образующийся после вторичной функционализации пористый полимер содержит 4-алкокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноновые фрагменты (как и ХМ и его сополимер).

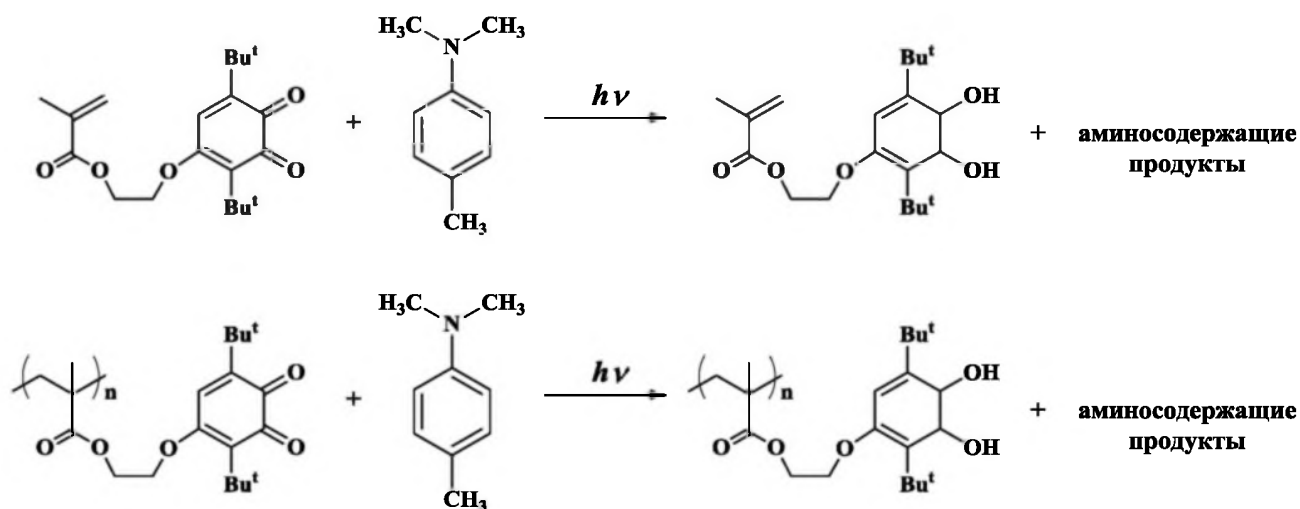


**Рисунок 3.** Электронные спектры поглощения: пористый полимер из композиции ОКМ-2 – метанол – ГЭМА до (1) и после функционализации *o*-хиноном (2) ( $h = 200$  мкм, толуол); хинонметакрилат (3) ( $8 \times 10^{-4}$  моль/л,  $l = 1$  см, толуол) и сополимер хинонметакрилата с ГЭМА и ДМПЭГ-550 (4) (плёнка,  $h = 200$  мкм).

Наличие мономера, полимера, плёночного и пористого полимерных материалов, содержащих одинаковый *o*-бензохиноновый фрагмент, позволяет провести сравнение реакционной способности *o*-бензохинонового фрагмента в растворе, полимерной матрице и в привитом слое на поверхности пор.

***Фотовосстановление *o*-бензохинонового фрагмента в ХМ, поли-ХМ и на поверхности пор полимерной матрицы***

Облучение видимым светом растворов ХМ и поли-ХМ в органических растворителях (толуол, ТГФ, 1,2-дихлорбензол) в присутствии третичных аминов приводит к обесцвечиванию растворов. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что ХМ и поли-ХМ фотовосстанавливаются до пирокатехина и полипирокатехина, соответственно (Схема 2).



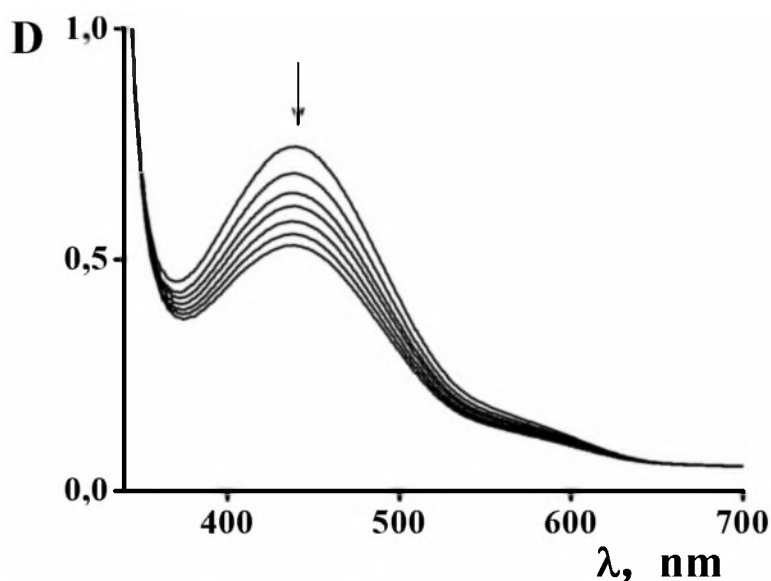
**Схема 2**

Для получения в одинаковых условиях величин констант скорости фотовосстановления  $k_H$  *o*-хиноновых фрагментов в мономере ХМ, в поли-ХМ и на

поверхности пор в качестве растворителя использовали смесь ТГФ с 1,2-ДХБ в соотношении 40 : 60 (об.%). В такой смеси растворимы мономер и полимер, и она является иммерсионной жидкостью для пористого полимера, что позволяет спектрофотометрически исследовать кинетику фотовосстановления *o*-бензохионовых фрагментов на поверхности пор.

При переходе от мономера ХМ к полимеру поли-ХМ скорость реакции фотовосстановления *o*-бензохионовых фрагментов в присутствии аминов уменьшается. Так, при фотовосстановлении ХМ в смеси ТГФ – 1,2-ДХБ в присутствии *p*-CH<sub>3</sub>-DMA (мольное соотношение 1 : 50) величина  $k_H$  составляет  $17.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , для поли-ХМ ( $M_n \sim 32 \times 10^3$ )  $k_H = 7.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Уменьшение величины  $k_H$  более чем в 2 раза при переходе от раствора мономера к раствору полимера, вероятно, связано с затруднением подхода молекул амина к фотовозбуждённым *o*-хионовым фрагментам в полимерной макромолекуле.

Показатель преломления смеси ТГФ – 1,2-ДХБ (40 : 60 об.%) близок к показателю преломления полимерной матрицы ( $n_D \sim 1.5$ ). Поэтому при заполнении пор указанной смесью растворителей пористый полимер становится прозрачным, и это позволяет также спектрофотометрически исследовать кинетику фотовосстановления *o*-бензохионовых фрагментов в поверхностном слое пор. На Рисунке 4 приведены изменения спектра поглощения *o*-хионсодержащего пористого полимера в растворе *p*-CH<sub>3</sub>-DMA в смеси ТГФ – 1,2-ДХБ. Как и в растворах ХМ и поли-ХМ, наблюдается убывание интенсивности полосы поглощения *o*-хионового фрагмента в области 435 нм по мере увеличения времени облучения.



**Рисунок 4.** Спектральные изменения, наблюдаемые при облучении *o*-бензохионсодержащего пористого полимера ( $h = 200 \text{ мкм}$ ) в растворе в смеси ТГФ – 1,2-ДХБ (40 : 60 об.%) в присутствии *p*-CH<sub>3</sub>-DMA (воздух, лампа КГМ-24-150, облучение через равные промежутки времени 180 с).

Для исследования кинетики фотовосстановления *o*-бензохиноновых фрагментов в плёночных сополимерах термополимеризацией были получены полимерные плёнки двух композиций: (I) – 1.6 весовые части (в.ч.) ХМ на 50 в.ч. ДМПЭГ-550 и 50 в.ч. ГЭМА; (II) – 1.6 в.ч. ХМ на 50 в.ч. ОКМ-2 и 50 в.ч. ГЭМА ( $h = 200$  мкм). Плёнки помещали в раствор ТГФ в присутствии аминов, облучали их на воздухе светом лампы КГМ-24-150. В Таблице 1 приведены сравнительные значения  $k_H$  *o*-бензохиноновых фрагментов в мономере, сополимерных плёнках и на поверхности пор.

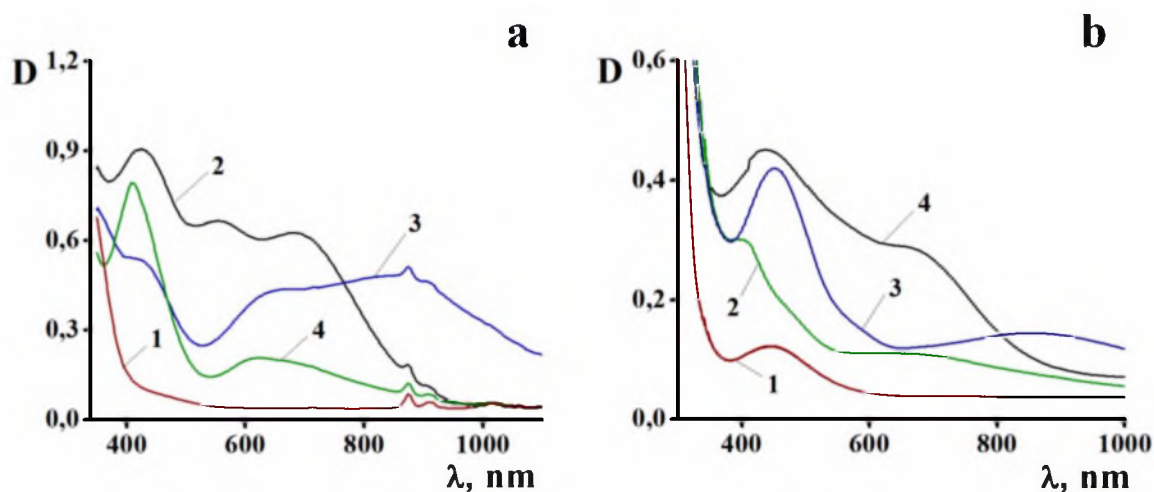
**Таблица 1.** Величины  $k_H$  при фотовосстановлении *o*-бензохиноновых фрагментов в мономере, сополимерных плёнках и на поверхности пор в присутствии DMA и *p*-CH<sub>3</sub>-DMA в мольном соотношении «хинон / амин» = 1 : 50.

| Амин                           | $k_H \times 10^4, \text{с}^{-1}$        |                         |                 |                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------------|
|                                | Раствор ХМ<br>(ТГФ/1,2-<br>ДХБ = 2 : 3) | Плёнка сополимера (ТГФ) |                 | Поры<br>(ТГФ/1,2-<br>ДХБ = 2 : 3) |
|                                |                                         | композиция (I)          | композиция (II) |                                   |
| <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -DMA | 17.6                                    | 3.4                     | 0.5             | 11.0                              |
| DMA                            | 3.3                                     | 3.0                     | 0.6             | 10.0                              |

Видно, что в плёнках сополимеров и на поверхности пор влияние природы амина незначительно. Нивелирование влияния природы амина на  $k_H$  может быть связано с ограничением диффузии молекул амина к фотовозбуждённым фрагментам *o*-бензохинона и увеличением вероятности протекания реакции фотовосстановления за счёт атомов водорода полимерной матрицы. Для эффективного переноса протона реагирующие молекулы должны расположиться в ион-радикальной паре так, чтобы карбонильная группа находилась под аминогруппой на минимальном расстоянии. Наблюдаемая низкая эффективность фотовосстановления *o*-хиноновых фрагментов в плёнке может быть связана как с уменьшением времени жизни возбужденной молекулы *o*-хинона, так и с менее выгодной конфигурацией переходного состояния. Наблюдаемое в пористом полимере быстрое фотовосстановление хиноновых фрагментов может быть связано с сорбцией полярных молекул амина на полярной поверхности пор (фрагменты ХМ и гидроксипропиловые фрагменты).

### Синтез сурьма- и молибденсодержащих полимеров

Известно, что при обработке толуольных растворов 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина водными растворами некоторых солей металлов в органической фазе образуются металлокомплексы соответствующих катехолатов или семихинонов. Сопоставление спектров комплексов солей  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  с продуктами фотовосстановления ХМ в толуоле (Рисунок 5-а) и спектров поглощения плёнки, полученной из композиции (II), после фотовосстановления в ней *о*-хиноновых фрагментов и обработки водными растворами тех же солей в течение 1 часа (Рисунок 5-б) говорит об образовании металлокомплексов в плёнке.

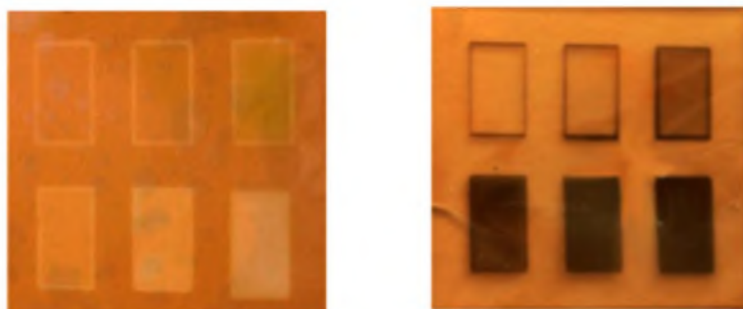


**Рисунок 5.** Спектры поглощения раствора ХМ в толуоле (а) и полимерных плёнок (сополимер ХМ – ДМПЭГ-550 – ГЭМА,  $h = 200$  мкм) (б): после облучения (в присутствии DMA, лампа КГМ-24-150, воздух) (1); после обработки облучённых образцов водными растворами  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (2),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (3),  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (4).

Не полная идентичность спектров может объясняться тем, что по реакции пирокатехина с солями металлов возможно образование сразу нескольких комплексов, различающихся числом атомов кислорода, наличием в координационной сфере молекул растворителя, амина, а также катехолатной или семихиноновой формой восстановленного *о*-бензохинонового фрагмента. Очевидно, что в растворе и в полимерной плёнке соотношение между металлокомплексами разного строения будет различным. Наблюдаемое при этом нарастание полосы поглощения *о*-бензохинонового фрагмента ( $\lambda_{\text{max}} = 435$  нм), возможно, связано с частичным окислением пирокатехина при проведении процессов на воздухе.

При облучении полимерной плёнки через фотошаблон с набором «окон», в которых интенсивность актиничного излучения, проходящего через каждое,

увеличивается в последовательности: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 видно, что с ростом интенсивности света увеличивается степень «выгорания» окраски полимера, связанной с наличием *o*-бензохиноновых фрагментов в полимере (Рисунок 6-а).



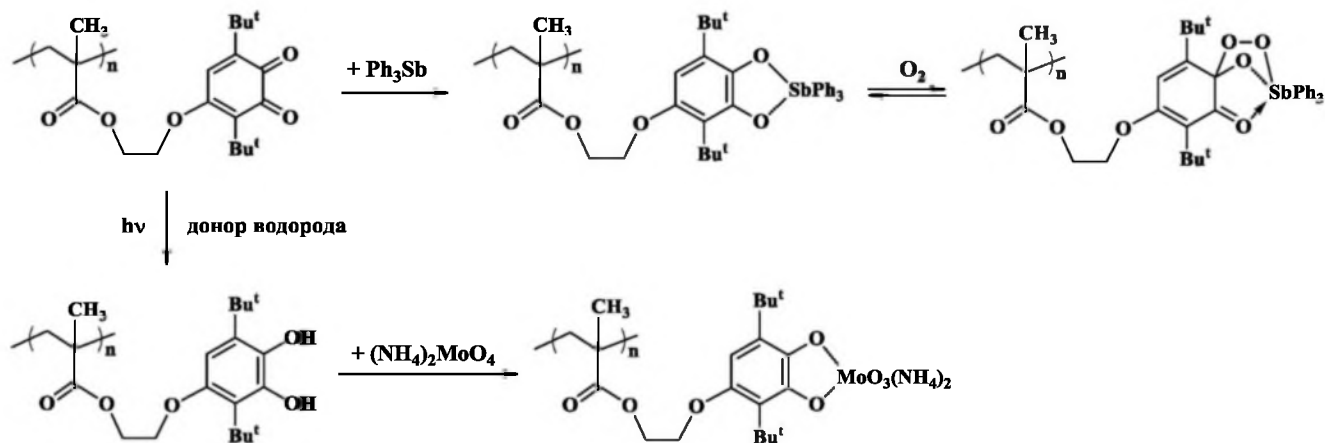
**а**

**б**

**Рисунок 6.** Фотографии плёнки ХМ – ДМПЭГ-550 – ГЭМА после облучения через фотошаблон (а) и после обработки водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (б).

При обработке экспонированной плёнки в растворе молибдата аммония происходит последовательное увеличение оптической плотности изображения. Рост дозы актиничного излучения соответствует росту содержания металлокомплекса в облучённом участке полимерного слоя (Рисунок 6-б).

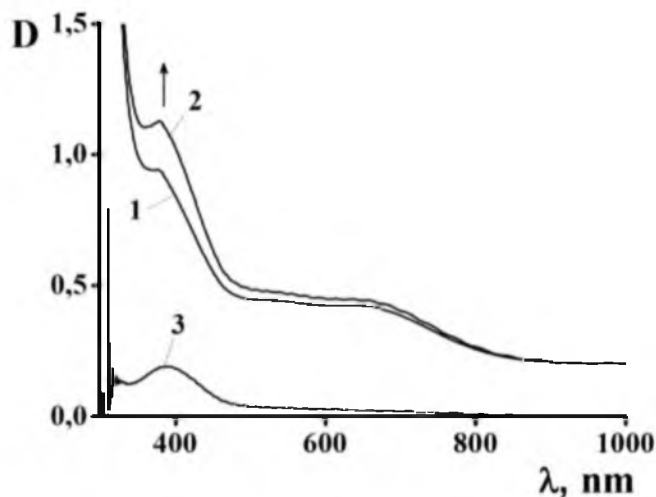
Фотовосстановлением половины *o*-бензохиноновых фрагментов на одном участке плёнки сополимера ХМ – ДМПЭГ-550 – ГЭМА и дальнейшей её обработке в водном растворе соли молибдата аммония и затем в деаэрированном растворе  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  в ТГФ было реализовано введение в полимерную матрицу двух металлов – сурьмы и молибдена (Схема 3).



**Схема 3.**

Спектр поглощения плёнки сразу после обработки в растворе  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  содержит полосу поглощения молибденового комплекса в области 650 - 700 нм (Рисунок 7, спектр 1). Выдержка плёнки на воздухе приводит к нарастанию поглощения в синей и УФ-областях спектра (Рисунок 7, спектр 2). Вычитание спектра 1 из спектра 2 даёт

спектр 3, содержащий одну полосу поглощения с максимумом в области 380 - 390 нм, что соответствует спектру поглощения пероксидного комплекса трифенилсурьмы в полимере. После прогрева такой плёнки в инертной атмосфере в спектре поглощения плёнки спектр 2 превращается в спектр 1. После повторной выдержки плёнки на воздухе в спектре поглощения полимера спектр 1 снова меняется на спектр 2.

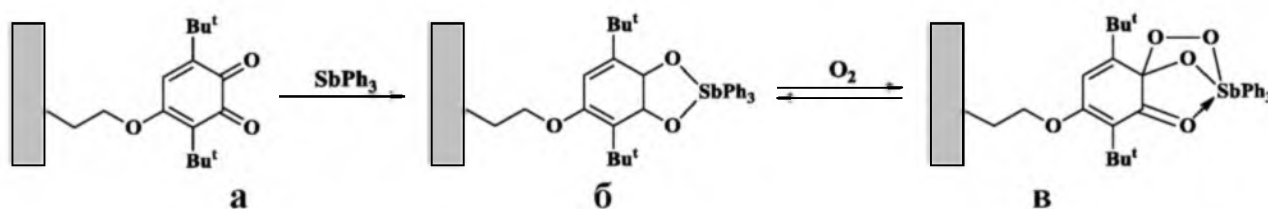


**Рисунок 7.** Спектры поглощения облучённой и обработанной водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  плёнки ХМ – ДМПЭГ-550 – ГЭМА ( $h = 200$  мкм): 1) после взаимодействия с  $\text{Ph}_3\text{Sb}$ ; 2) после выдержки материала на воздухе, 3) «расчетный» спектр, полученный вычитанием спектра 1 из спектра 2.

Такой подход дает принципиальную возможность получения полимерных материалов с оптически заданным распределением содержания одного или нескольких металлов.

#### *Получение кислородактивных полимерных катехолатных комплексов сурьмы на поверхности пор*

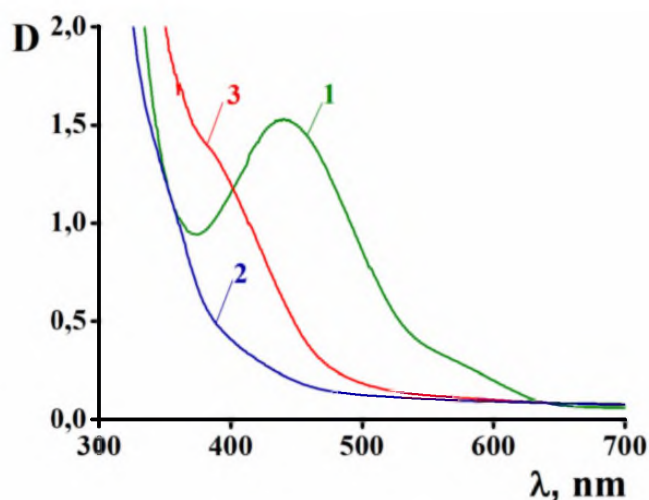
Сурьмасодержащий пористый полимер (Схема 4-б) был получен обработкой хинонсодержащего пористого полимера раствором трифенилсурьмы в толуоле в инертной атмосфере.



**Схема 4.**

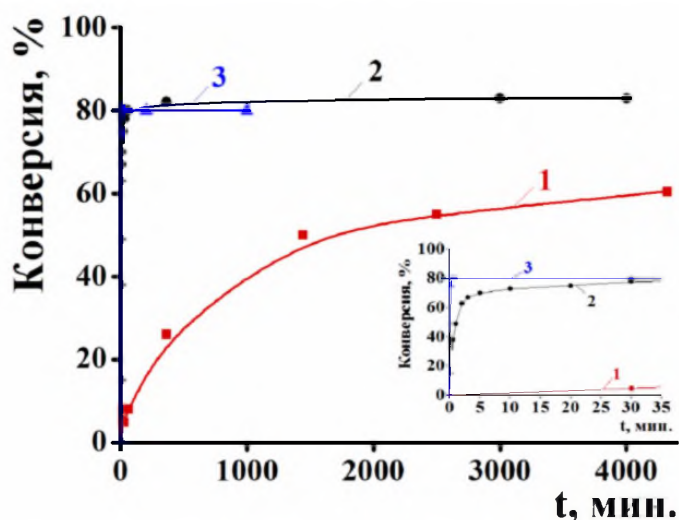
В спектре поглощения наблюдается исчезновение полосы поглощения *o*-хинонового фрагмента  $\lambda_{\text{макс}} = 435$  нм (Рисунок 8, спектры 1 и 2). Введение в систему воздуха приводит к пожелтению полимера. В УФ-спектре появляется полоса

поглощения  $\lambda_{\text{макс}} = 390$  нм (Рисунок 8, спектр 3) спироэндопероксида трифенилсурьмы (Схема 5-в).



**Рисунок 8.** Спектры поглощения: 1) *o*-хинонсодержащего пористого полимера; 2) сурьмасодержащего полимера в инертной атмосфере; 3) сурьмасодержащего полимера через 5 мин выдержки на воздухе.

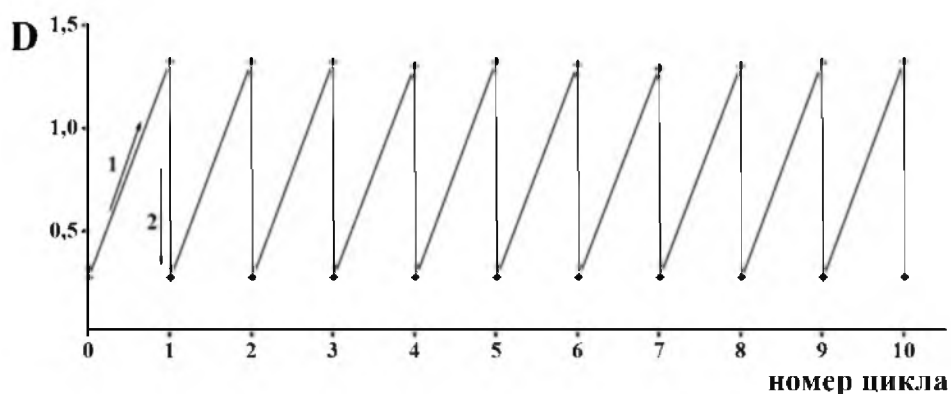
Кинетические кривые поглощения кислорода комплексом сурьмы, привитым на поверхность пор (Рисунок 9, кривая 2), и молекулярным комплексом в растворе толуола (Рисунок 9, кривая 3) близки между собой.



**Рисунок 9.** Кинетические кривые поглощения кислорода воздуха катехолатным комплексом трифенилсурьмы (V) в объёме полимерной матрицы (плёнка  $h = 200$  мкм) (кривая 1), на поверхности пор (кривая 2) и в толуольном растворе (кривая 3).

В обоих случаях предельная конверсия  $\sim 80\%$ . В растворе процесс поглощения кислорода молекулами комплекса завершается к 80 секунде. В пористом материале конверсия 80% достигается за 30 мин. Поглощение кислорода комплексом, встроенным в полимерную 3-х мерную сетку (Рисунок 9, кривая 1) идёт существенно медленнее. Конверсия 15 % в пористом и плёночном материалах достигается за 10 с и 150 минут, соответственно, т.е. различаются в 900 раз. Прогревание полимера при температуре  $90^\circ\text{C}$  с откачиванием в течении 30 мин приводит к обесцвечиванию полимера. На воздухе снова появляется полоса поглощения  $\lambda_{\text{макс}} = 390$  нм и т.д., что говорит об обратимости реакции присоединения кислорода. Для полученного

материала было проведено 10 циклов присоединения кислорода – деоксигенирования. Реакционная способность находящихся на поверхности пор полимера катехолатных комплексов сурьмы между первым и десятым циклом не изменяется (Рисунок 10).



**Рисунок 10.** Изменение оптической плотности пористого сурьмасодержащего полимера при  $\lambda=390$  нм в цикле сорбции (1) – десорбции (2) кислорода в атмосфере воздуха.

Эти результаты означают, что в синтезированных полимерах соединения, привитые к поверхности пор, обладают реакционной способностью, сопоставимой с реакционной способностью данных соединений в растворах.

## 2. Синтез и фотогидрофобизация пористых полимеров с использованием реакции фотовосстановления 9,10-фенантренина.

Под действием видимого света в присутствии метакрилатов и диметакрилатов ФХ способен фотовосстанавливаться и инициировать их свободнорадикальную полимеризацию. Инициирование происходит за счет радикалов, образующихся в результате реакции фотовосстановления ФХ, в соответствии с механизмом фотополимеризации виниловых мономеров бинарной иницирующей системой «карбонилсодержащее соединение – донор водорода». Было предположено, что облучение раствора ФХ в смеси диметакрилата с порообразующим компонентом должно приводить к образованию пористой полимерной структуры. Кроме того, проведение фотовосстановления ФХ в растворе в объёме пор должно сопровождаться возникновением углерод-центрированных радикалов, способных инициировать привитую полимеризацию на поверхности пор. При наличии в такой системе функционализирующего мономера он будет полимеризоваться и обеспечит заданную функционализацию поверхности пористого полимера (Схема 5).

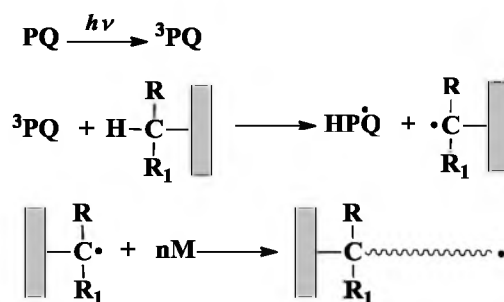


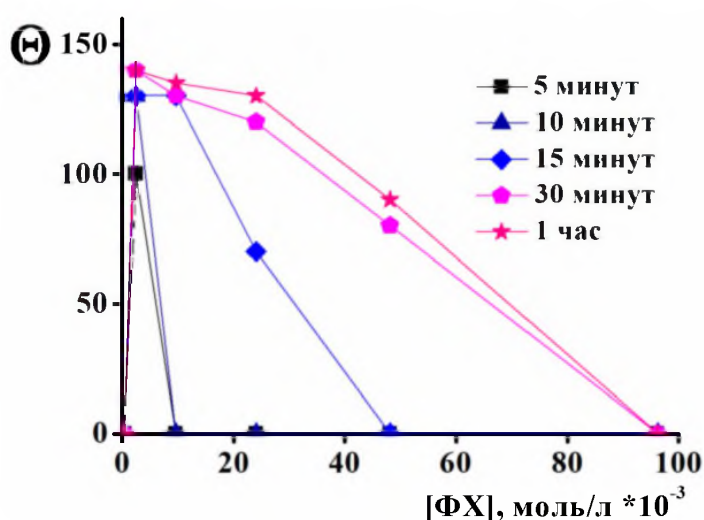
Схема 5

Экспериментально с использованием ФХ как фотоинициатора были получены серии пористых полимерных монолитов толщиной 2 и 4 мм из композиций на основе диметакрилатов МДФ-2, ДМЭГ, ТГМ-3 и ОКМ-2 с метанолом, *n*-бутанолом, *n*-гексанолом и *n*-октанолом в качестве порогенов. Для нахождения условий реализации процесса фотофункционализации поверхности пор в качестве модельного процесса была исследована фотогидрофобизация пористой матрицы за счёт образования полиалкилметакрилата в объёме и на поверхности пор, что проявляется, в частности, в изменении краевого угла смачивания полимера водой. Для нахождения условий функционализации поверхности пор исследована кинетика фотовосстановления ФХ (и, соответственно, фотогенерации свободнорадикальных центров на поверхности пор) в пористой матрице, насыщенной инертным растворителем. Процессы фотовосстановления ФХ и фотофункционализации в объёме пор полимерных монолитов проводили в среде иммерсионных жидкостей, состав которых был подобран в ходе специально выполненных экспериментов. При исследовании реакции фотовосстановления ФХ пористыми матрицами использовали смеси бензол – 1,2-ДХБ при следующих соотношениях (об.%): для полиДМЭГ и полиТГМ-3 – 60 : 40; для полиОКМ-2 – 90 : 10; для полиМДФ-2 – 23 : 77, соответственно. При исследовании фотогидрофобизации пористых матриц использовали смеси ИДМА и 1,2-ДХБ при следующих соотношениях (об.%): для полиДМЭГ и полиТГМ-3 – 25 : 75; для полиОКМ-2 – 45 : 55; для полиМДФ-2 – 5 : 95, соответственно.

Для определения влияния на  $k_H$  природы полимерной цепи и характеристик пористых полимеров использованы пористые полимерные матрицы с размером пор от десятков до сотен нанометров. Установлено, что в порах полиДМЭГ, полиТГМ-3, полиОКМ-2 и полиМДФ-2 величина  $k_H$  не зависит от природы диметакрилата, образующего стенки поры. Средние значения  $k_H$  равны для полиДМЭГ –  $1.1 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ ; для полиТГМ-3 –  $1.2 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ ; для полиОКМ-2 –  $1.3 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ ; для полиМДФ-2 –  $1.3 \times$

$10^3 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, в отличие от жидких мономеров и их растворов, на поверхности пор доступность  $-\text{CH}_2-$  фрагментов всех четырёх мономеров одинакова. Кроме того, увеличение размера пор от десятков до сотен нанометров не оказывает влияния на величину  $k_{\text{H}}$ . Время жизни возбуждённого триплетного состояния ФХ  $\tau \sim 5 \times 10^{-4} \text{ с}$ . За это время молекула должна успеть встретиться с молекулой донора водорода и прореагировать с ней. Из уравнения Эйнштейна – Смолуховского следует, что за  $\tau \sim 5 \times 10^{-4} \text{ с}$  среднее смещение молекулы ФХ  $\Delta \sim 1200 \text{ нм}$  (принято, что коэффициент диффузии молекулы ФХ в растворителе  $D = 1.5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Это означает, что в порах размером  $\sim 100 \text{ нм}$  все фотовозбуждённые молекулы ФХ за время  $\tau$  успевают достичь стенки поры и вступить в реакцию фотовосстановления. Таким образом, пористые полимеры на основе ДМЭГ, ТГМ-3, ОКМ-2 и МДФ-2 являются донорами водорода для фотовозбуждённой молекулы ФХ, что может быть использовано для фотогидрофобизации полимеров.

Для проведения фотогидрофобизации пластинку пористого полимера помещали в спектрофотометрическую кювету, заполненную гидрофобизирующим раствором, и экспонировали при освещённости  $150 \text{ кЛк}$  светом лампы КГМ-24-150. Далее образцы промывали ацетоном и хлороформом, сушили при  $70^\circ\text{C}$  и определяли краевой угол смачивания полимера водой ( $\theta$ ). На Рисунке 11 приведена зависимость  $\theta$  образца из ФПК состава МДФ-2 (50 мас.%) – *n*-октанол (50 мас.%) от концентрации ФХ в гидрофобизирующем растворе при различных временах экспонирования.

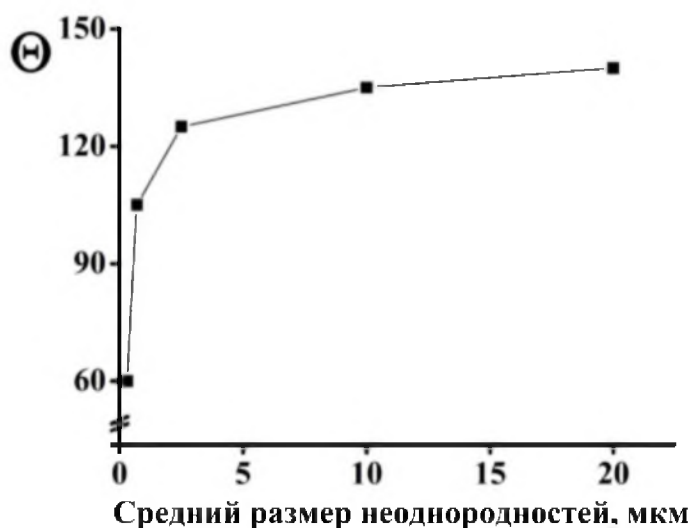


**Рисунок 11.** Зависимость краевого угла смачивания пористого полиМДФ-2 водой от концентрации ФХ в модифицирующем растворе при различном времени облучения полимера (мин): 1) 5; 2) 10; 3) 15; 4) 30 и 5) 60.

При  $[\text{ФХ}] = 4.8 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$  вода впитывается в полимер, т.е. полимер не гидрофобен; при  $[\text{ФХ}] = 2.4 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$  после 5 минут облучения  $\theta = 100^\circ$  и  $\theta = 135^\circ$

при облучении 30 минут. С увеличением концентрации ФХ эффект уменьшается, что свидетельствует об ингибировании процесса избытком ФХ, и при  $[ФХ] = 96 \times 10^{-3}$  моль/л гидрофобизации поверхности образца не происходит. Аналогичные зависимости  $\theta = f([ФХ])$  наблюдаются и для образцов из ОКМ-2, ДМЭГ и ТГМ-3.

Известно, что смачиваемость поверхности зависит не только от её химических свойств, но и от рельефа: для полимеров одного химического состава гидрофобные свойства увеличиваются при переходе от гладкой поверхности к пористым структурам. На Рисунке 12 приведена зависимость  $\theta$  фотогидрофобизированных образцов полимера на основе МДФ-2 от среднего размера неоднородностей на поверхности образцов. При увеличении размера неоднородностей от 0.3 до 0.7, 10 и 20 мкм величина  $\theta$  возрастает с  $60^\circ$  до  $105^\circ$ ,  $135^\circ$  и  $148^\circ$ , соответственно.

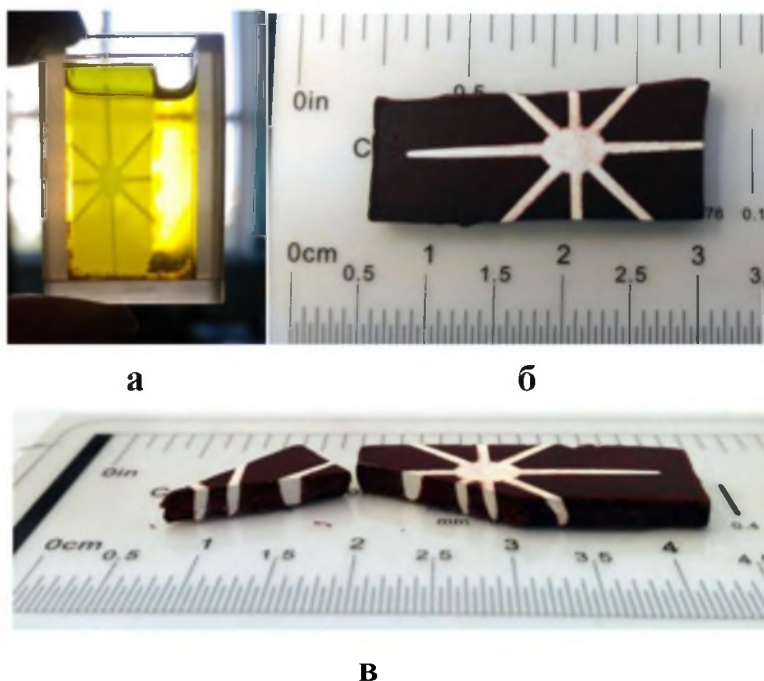


**Рисунок 12.** Зависимость угла смачивания поверхности гидрофобизированных пористых полимеров из полиМДФ-2 от среднего размера пор.

#### *Локальная фотолитическая гидрофобизация пористых монолитов*

Возможность осуществления фотогидрофобизации толстых пористых материалов видимым излучением делает возможной локальную гидрофобизацию образца с помощью стандартной проекционной аппаратуры. На Рисунке 13-а представлена фотография образца полиТГМ-3, толщиной 2 мм, в кювете сразу после облучения через фотошаблон в форме восьмиконечной звезды с толщиной луча 1 мм; облученная область полимера непрозрачна. На Рисунке 13-б – фотография образца после промывки в хлороформе, высушивания и обработки водным раствором тиоцианата железа(III). Необлученная часть образца осталась гидрофильной и окрасилась водорастворимым красителем. Облученная часть образца не окрасилась, следовательно, полимер в этой части образца стал гидрофобным, при этом форма

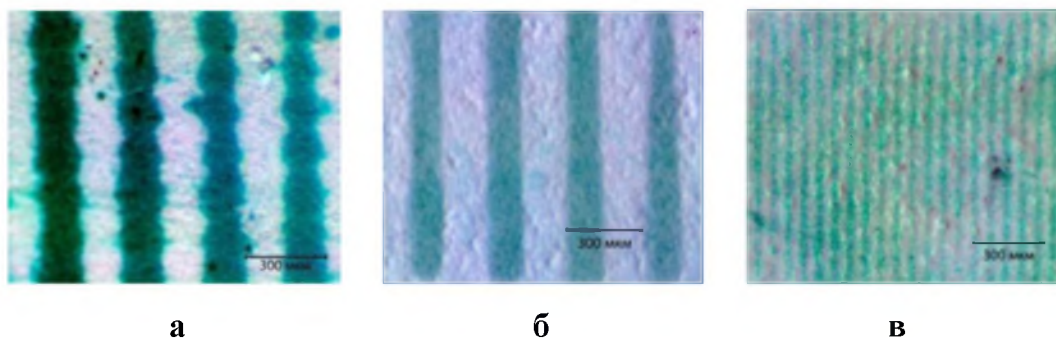
данной области на образце точно повторяет фотошаблон. На срезе образца видно, что функционализация проходит по всей его толщине (Рисунке 13-в).



**Рисунок 13.** Фотогидрофобизация образца полиТГМ-3 толщиной 2 мм: (а) после экспонирования через маску в иммерсионной жидкости состава 1,2-ДХБ (75 об.%) – ИДМА (25 об.%),  $[ФХ] = 2.4 \times 10^{-3}$  моль/л (проектор BenQ MP622с,  $I = 100$  кЛк, 30 мин); (б) после пропитки в водном растворе тиоцианата железа(III); (в) разрезанный образец.

**В**

Для экспериментального определения разрешающей способности пористых полимерных монолитов при их локальной фотогидрофобизации на образец с помощью DLP проектора проецировали изображение решётки с чередующимися пробельными и чёрными полями заданной ширины. Использовали систему дополнительной фокусировки, которая обеспечивала разрешение по полю изображения  $5 \times 5$  мм не хуже 900 лин/мм. Пористый образец помещали в кювету с раствором для гидрофобизации, экспонировали, промывали, сушили и обрабатывали в растворе бриллиантового зелёного. Фотографии образцов приведены на Рисунке 14. Образец на Рисунке 14-а получен с помощью проектора без дополнительной фокусировки. Минимальная ширина гидрофобизированной области, которая была получена – 30 мкм (Рисунок 14-в).



**Рисунок 14.** Фотографии образцов, полученных экспонированием через фотошаблоны с чередующимися освещенными и темными полосами с шириной полос 150 (а, б) и 30 (в) мкм и обработанных водным раствором бриллиантового зеленого.

## Выводы

1. Предложен метод одностадийного синтеза под действием видимого излучения пористых полимерных монолитов с функционализированной поверхностью пор. Фотополимеризацией композиции диметакрилат ОКМ-2 – метанол – ГЭМА (инициатор *o*-хинон – амин) получены пористые полимерные монолиты функционализированные алкоксигруппами. Из них синтезированы полимеры с *o*-хиноновыми фрагментами на поверхности пор и далее с комплексами катехолата трифенилсурьмы. Материал количественно и обратимо присоединяет кислород. Скорость абсорбции O<sub>2</sub> пористым материалом в 900 раз выше, чем аналогичным плёночным материалом и сопоставима со скоростью процесса в растворе. Предельная конверсия комплекса в порах, как и в растворе, составляет 80%.

2. Показано, что *o*-хиноновые фрагменты в хинонметакрилате и полихинонметакрилате под действием видимого излучения в присутствии аминов восстанавливаются до моно- и полипирокатехинов. Установлено, что в присутствии *N,N*-диметилаанилинов эффективная константа скорости фотовосстановления  $k_H$  *o*-хиноновых фрагментов на поверхности пор полиОКМ-2 увеличивается с ростом электронодонорной способности амина. При этом, константы скорости фотовосстановления *o*-хиноновых фрагментов на поверхности пор полиОКМ-2 сопоставимы с константами скорости фотовосстановления *o*-хиноновых фрагментов в хинонметакрилате и полихинонметакрилате в растворах.

3. В плёнку сополимеров хинонметакрилата за счёт реакции фотовосстановления *o*-хинонового фрагмента введены Mo(VI), Fe(II), V(V). Получены молибденсодержащие полимерные плёнки, в которых содержание металлокомплекса определяется степенью фотовосстановления *o*-хинона. В объём сополимерного материала введены комплексы молибдена и сурьмы, соотношение между которыми задаётся фотолитически.

4. Установлено, что пористые полимеры на основе диметакрилатов ДМЭГ, ТГМ-3, ОКМ-2, МДФ-2 являются донорами водорода для фотовозбуждённой молекулы 9,10-фенантренхинона. В исследованном ряду полимеров эффективная константа скорости фотовосстановления 9,10-фенантренхинона в объёме пор не зависит от природы мономера и остаётся постоянной при изменении размера пор от десятков до сотен нанометров.

5. На основе реакции фотовосстановления 9,10-фенантренхинона впервые осуществлена локальная оптически управляемая объёмная гидрофобизация пористых полимерных монолитов толщиной до 4 мм. Прививочной фотополимеризацией *изо*-децилметакрилата проведена гидрофобизация полиДМЭГ, полиТГМ-3, полиОКМ-2 и полиМДФ-2. Эффект максимален для полиМДФ-2; краевой угол смачивания водой  $\theta = 135^\circ$ . При использовании фторированных метакрилатов  $\theta = 150^\circ$ . В пористом материале с использованием стандартной проекционной аппаратуры сформирована «решётка» с минимальной шириной гидрофобного и гидрофильного участков 30 мкм.

#### Список публикаций по теме диссертации

1. **Lenshina N.A.** Optically controlled distribution of o-quinonemethacrylate metal complexes in polymer material / M.P.Shurygina, M.V. Arsenyev, Lenshina N.A. A.I. Poddel'sky, S.D. Zaitsev, S.A. Chesnokov, G.A. Abakumov // J. Coord. Chem. – 2015. – V. 68. – I. 23. – P. 4159–4169.

2. **Lenshina N.A.** Preparation of new dioxygenactive triphenylantimony(V) catecholate-containing porous polymer / S.A. Chesnokov, **N.A. Lenshina**, M.V. Arsenyev, R.S.K ovylin, M.A. Baten'kin, A.I. Poddel'sky, G.A. Abakumov // Appl. Organometal. Chem. – DOI: 10.1002/aoc.3553.

3. **Леньшина Н.А.** Фотовосстановление *o*-бензохинонового фрагмента в моно- и полихинометакрилате и на поверхности пор полимерной матрицы / **Н.А. Леньшина**, М.П. Шурыгина, М.В. Арсеньев // Химия Высоких Энергий. – 2017. – Т.51. – № 3. – С. 224-229.

4. **Леньшина Н.А.** Фотовосстановление 9,10-фенантренхинона в присутствии диметакриловых олигомеров и их полимеров / **Н. А. Леньшина**, М. Ю. Захарина, Р. С. Ковылин, М. А. Батенькин, Т. И. Куликова, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // Химия Высоких Энергий. – 2018. – Т.52. – № 5. – С. 1-6.

5. **Леньшина Н.А.** Избирательное введение металлов в полимерную матрицу на основе *o*-хинонметакрилатов / **Н.А. Леньшина**, М.П. Шурыгина // Шестая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014». Том II. Сборник тезисов стендовых докладов в 2 частях. Часть первая, Москва. – 2014. – С. 458.

6. **Леньшина Н.А.** Фотовосстановление *o*-хиноновых фрагментов в гомогенных и гетерогенных средах / **Н.А. Леньшина**, М.П. Шурыгина, Арсеньев

М.В., Чесноков С.А. // Сборник тезисов докладов XIX Нижегородской сессии молодых ученых, Нижний Новгород. – 2014. – С. 86.

7. **Lenshina N.A.** Photoinduced reduction of *o*-benzoquinone fragments in solution, polymer, matrix and in the grafted layer / **N.A. Lenshina**, M.P. Shurygina, R.S. Covylin, M.A. Arsenyev, S.A. Chesnokov // X International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science». Program and Abstract Book, Saint Petersburg. – 2014. – С. 79.

8. **Леньшина Н.А.** Кислородактивные сурьмусодержащие пористые полимеры / **Н.А. Леньшина**, М.А. Арсеньев, Р.С. Ковылин, С.А. Чесноков // V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2015». Тезисы докладов, Волгоград. – 2015. – С. 154.

9. **Lenshina N.A.** Optically controlled distribution of *o*-quinonemethacrylate metal complexes in polymer material / **N.A. Lenshina**, M.A. Arsenyev, M.P. Shurygina, Poddel'sky A.I., S.A. Chesnokov // XII International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science». Program and Abstract Book, Saint Petersburg. – 2016. – Р. 49.

10. **Леньшина Н.А.** Фотогидрофобизация пористых полимерных материалов с использованием 9,10-фенантренхинона в качестве фото-активного компонента / **Н.А. Леньшина**, М.А. Арсеньев, Ю.В. Полуштайцев, С.А. Чесноков // Олигомеры-2017: сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Т.2, Черногловка. – 2017. – С. 150.

11. **Lenshina N.A.** Photoreduction of 9,10-phenanthrenequinone in the presence of dimethacrylic oligomers and their porous polymers / **N.A. Lenshina**, E.R. Zhiganshina, M.Yu. Zakharina, M.A. Baten'kin, M.V. Arsenyev, S.A. Chesnokov // XIV International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists. «Modern problems of polymer science». Program and Abstract Book, Saint Petersburg. – 2018. – С. 47.